DÉCIO LIVRARI JUNIOR

**Estudo de Propostas de Modelagem Cinética para a Degradação de Espécies
Fenólicas via Processos Oxidativos Avançados do tipo UV-H₂O₂, Fenton, foto-
Fenton e eletro-Fenton**

São Paulo

2021

DÉCIO LIVRARI JUNIOR

**Estudo de Propostas de Modelagem Cinética para a Degradação de Espécies
Fenólicas via Processos Oxidativos Avançados do tipo UV-H₂O₂, Fenton, foto-
Fenton e eletro-Fenton**

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

São Paulo

2021

DÉCIO LIVRARI JUNIOR

**Estudo de Propostas de Modelagem Cinética para a Degradação de Espécies
Fenólicas via Processos Oxidativos Avançados do tipo UV-H₂O₂, Fenton, foto-
Fenton e eletro-Fenton**

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Professor Dr. Roberto Guardani

São Paulo

2021

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Livrari Junior, Décio

Estudo de Propostas de Modelagem Cinética para a Degradação de Espécies Fenólicas via Processos Oxidativos Avançados do tipo UV-H₂O₂, Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton / D. Livrari Junior -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

246 p.

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

1.Modelagem Cinética 2.Tratamento de Efluentes 3.Fenol e Derivados Fenólicos 4.Processos Oxidativos Avançados 5.Processos do Tipo Fenton
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

A todos aqueles que persistem de alguma forma, mesmo cientes das inúmeras adversidades e dúvidas ao longo de suas jornadas.

“Alegrai-vos na esperança, sede pacientes na tribulação, perseverai na oração.” – Romanos 12:12

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente ao Professor Dr. Roberto Guardani, por ter me aceitado como orientando, pelo compartilhamento de conhecimento, pelas discussões, sugestões e, acima de tudo, pela paciência diante de meu concílio entre vida profissional empresarial e desenvolvimento do projeto de mestrado.

Sou da mesma forma grato ao Professor Dr. Antônio Carlos pelos fundamentos em processos oxidativos avançados e introdução aos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa AdOx.

Meus sinceros agradecimentos aos poucos, porém marcantes profissionais com quem tive a oportunidade de estudar, trabalhar e dividir aprendizados ao longo dos últimos anos. Ao engenheiro Dr. Bruno Ramos, pelos estudos, estímulo, mútua admiração, encorajamento e paixão pelo binômio nem sempre em sincronia constituído pela arte da pesquisa e didática no ensino. À engenheira Dra. Maria Adelfa, pelas acaloradas discussões acerca de otimização de parâmetros e métodos numéricos, pelo exemplo de sagacidade em desbravar as fronteiras de seu país de origem e brilhar em terras brasileiras. À engenheira Patrícia Metolina pelo exemplo de metodologia e disciplina, pelo esforço no qual me espelhei nessa jornada. À geóloga Lélia Cristina, pela amizade, palavras de ânimo e pela companhia nas disciplinas cursadas. À engenheira Beatriz Cassens, que me estimulou a ingressar e a concluir o mestrado, cuja sagacidade sempre me foi referência primordial.

Acima de tudo, minha eterna gratidão a meus pais, que sacrificaram suas próprias jornadas de vida em prol da educação de seus três filhos e em meio a tantas dificuldades e adversidades de nosso país, tiveram o êxito de constituir uma família letrada.

Aos meus animais, em vida e aos que já foram, que em tempos de exacerbada reclusão humana em busca de nossas ambições, foram, muitas vezes, os únicos portadores de afeto que me permitiram continuar e a me levantar a cada vez que eu caía.

Às terras israelenses, das quais sinto tanta falta e que muito me ensinaram sobre a perseverança da alma.

“Even if there is only one possible unified theory, it is just a set of rules and equations.

What is it that breathes fire into the equations and makes a universe for them to describe? The usual approach of science of constructing a mathematical model cannot answer the questions of why there should be a universe for the model to describe. Why does the universe go to all the bother of existing?”

Stephen Hawking

RESUMO

Fenóis e derivados fenólicos têm sido utilizados como contaminantes alvo em uma série de estudos experimentais envolvendo Processos Oxidativos Avançados, uma vez que podem ser apontados como compostos tóxicos e recalcitrantes a métodos convencionais de tratamento, como aos processos biológicos. Todavia, poucas ainda são as publicações focadas na modelagem matemática de efluentes submetidos aos diferentes tipos de POA. Nesse âmbito, esse trabalho visou estudar a formulação e aplicação de 5 modelos cinéticos distintos para a degradação de espécies fenólicas por meio de 4 diferentes tipos de configurações de POA: processo UV/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton solar e eletro-Fenton. Os modelos foram testados em relação a dados experimentais provenientes de estudos identificados na literatura, englobando a estimativa de parâmetros cinéticos pouco conhecidos, principalmente de reações entre o radical hidroxila e intermediários oxidativos orgânicos e parâmetros característicos de reações de fotólise, como rendimento quântico e coeficiente de absorção molar. Os ajustes entre dados experimentais e resultados preditos pelo modelo foram realizados através do algoritmo *Trust Region Reflective*, implementado em rotinas de regressão não linear no pacote computacional MATLAB®. Critérios de estruturação de funções objetivo de otimização e de convergência foram discutidos ao longo do estudo. Houve adequada concordância para os modelos representados pelos processos UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton solar, embora os dois modelos apresentados para o processo eletro-Fenton tenham apontado menor conformidade, levando a questionamentos sobre os fatores chave envolvidos nas características fenomenológicas desse tipo de POA. Uma vez estimadas as constantes cinéticas, os modelos foram empregados para a simulação dos processos, objetivando avaliar as variáveis críticas das diferentes configurações de POA analisadas. Foram verificadas as influências da razão oxidante/contaminante, da taxa fotônica para os processos fotoassistidos, da concentração de catalisador de ferro para os processos do tipo Fenton e da concentração de oxigênio dissolvido e corrente elétrica aplicada para o tratamento do tipo eletro-Fenton.

Palavras-Chave: Processos oxidativos avançados (POA), Modelagem matemática e cinética, Estimativa de parâmetros cinéticos, Processo UV/H₂O₂, Processo foto-Fenton, Processo eletro-Fenton, Reator de lâmpada UV-C, Reator solar, Fenol, Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Phenols and phenolic derivatives have been used as target contaminants in a number of experimental studies concerning Advanced Oxidation Processes (AOP), since they can be pointed as toxic compounds and recalcitrant to conventional methods of treatment, such as biological processes. Nevertheless, the amount of publications focused on mathematical modeling of effluents submitted to the different kinds of AOP is still sparse. In this context, this work aimed at studying the formulation and application of five distinct kinetic models for the degradation of phenolic species through four different kinds of AOP configurations: UV/H₂O₂ process, Fenton, solar photo-Fenton and electro-Fenton. The models have been tested using experimental data from studies which were identified in the literature and hardly known kinetic parameters have been estimated, mainly concerning reactions between hydroxyl radical and organic oxidative intermediates and also characteristic parameters of the photolysis reactions, such as quantum yield and molar absorption coefficient. The adjustments between experimental data and model-predicted results were obtained by means of the *Trust Region Reflective* algorithm, which has been inserted in non-linear regression routines of MATLAB® computational tool. The structuring criteria of the optimization objective functions and convergences have been discussed along the study. There was adequate agreement for the models representing UV/H₂O₂, Fenton and solar photo-Fenton processes, although less conformance was evidenced in both electro-Fenton models, leading to questions about the key factors linked to phenomenological characteristics of this kind of AOP. Once the kinetic constants were estimated, the models were used to simulate the processes in order to evaluate critical variables of the different configurations of AOP. Influences of oxidant/contaminant ratio, photonic rate in the photoassisted processes, iron catalyst concentration in the Fenton-like treatments and concentration of dissolved oxygen and applied electric current in the electro-Fenton process were all verified.

Keywords: Advanced oxidative processes (AOP), Mathematical and kinetic modeling, Kinetic parameters estimation, UV/H₂O₂ process, Photo-Fenton process, Electro-Fenton process, UV-C Lamp reactor, Solar reactor, Phenol, Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação estrutural de compostos fenólicos: fármacos paracetamol e 4-hexilresorcinol; resina polifenólica baquelite; biopolímero lignina e agrotóxicos orto-fenilfenol, 2,4,6-triclorofenol e pentaclorofenol.....	33
Figura 2 - Principais configurações de processos oxidativos avançados.....	40
Figura 3 – Critério de decisão sumarizado para a associação de POAs a tratamentos biológicos.....	51
Figura 4 – Especiação de Fe^{2+} em meio aquoso como função do pH em força iônica de 1 mol L ⁻¹	54
Figura 5 – Dependência de pH para a formação de espécies hidrolisadas de Fe^{3+} , em solução com concentração total de ferro 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , força iônica de 0,1 mol L ⁻¹ e 25°C.....	55
Figura 6 – Rota reacional proposta por Devi et al. (2009) para a degradação do corante fenólico vermelho de alizarina S.....	68
Figura 7 - Rota reacional proposta por Almeida, Garcia-segura, Bocchi e Brillas (2011) para a degradação de paracetamol via combinação de POAs foto e eletro-Fenton.....	70
Figura 8 - Algoritmo geral adotado para a estimativa de parâmetros cinéticos.....	79
Figura 9 – Esquematização para as considerações de balanço material entre o tanque de mistura e o reator fotoquímico UV-C.....	87
Figura 10 – Distribuição de espécies de Fe^{3+} em função do pH, em meio a 298 K e força iônica de 0,03 mol L ⁻¹	107
Figura 11 – Espectros de absorção de espécies de Fe^{3+} em função do comprimento de onda.....	107
Figura 12 – Esquematização para as considerações de balanço material entre o tanque de mistura e o reator solar.....	111
Figura 13 – Variação do coeficiente de absorção molar do aquaferrocomposto $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em função do comprimento de onda.....	122

Figura 14 – Variação do coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda para o ferrioxalato.....	126
Figura 15 – Rendimento quântico de ferrioxalato em função do comprimento de onda.....	126
Figura 16 – Rota reacional completa para a oxidação do fenol até a mineralização total.....	129
Figura 17 – Volume de controle em batelada para o processo eletro Fenton.....	136
Figura 18 – Representação esquemática da geração de ROS em processo eletro-Fenton, atacando a molécula orgânica.....	141
Figura 19 - Rota reacional completa para a oxidação do p-nitrofenol até a mineralização total.....	146
Figura 20 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A1 (reator UV-C).....	155
Figura 21 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A2 (reator UV-C).....	156
Figura 22 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A3 (reator UV-C).....	156
Figura 23 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A4 (reator UV-C).....	157
Figura 24 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A5 (reator UV-C).....	157
Figura 25 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A6 (reator UV-C).....	158
Figura 26 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A7 (reator UV-C).....	158
Figura 27 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A8 (reator UV-C).....	159
Figura 28 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A9 (reator UV-C).....	159

Figura 29 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A10 (reator UV-C).....	160
Figura 30 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A11 (reator UV-C).....	160
Figura 31 – Comparação entre concentrações de H_2O_2 no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	166
Figura 32 – Concentração de radicais $\cdot OH$ no tanque de mistura no experimento A1.....	167
Figura 33 – Concentração de radicais $\cdot OH$ no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	167
Figura 34 – Comparação entre concentrações de $HO_2\cdot$ no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	168
Figura 35 – Comparação entre concentrações de HO_2^- no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	168
Figura 36 – Comparação entre concentrações de $O_2^{\cdot -}$ no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	169
Figura 37 – Concentração de radicais $\cdot DHCD$ no tanque de mistura no experimento A1.....	169
Figura 38 – Concentração de radicais $\cdot DHCD$ no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	170
Figura 39 – Comparação entre concentrações de radical fenila no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	170
Figura 40 – Comparação entre concentrações de benzoquinona no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1.....	171
Figura 41 – Perfil da concentração de fenol de acordo com a razão inicial $R\ H_2O_2/PH$, com base no experimento A5.....	172
Figura 42 – Perfil da concentração de fenol de acordo com a variação de radiação UV-C incidente, com base no experimento A5.....	174

Figura 43 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para H_2O_2 , p-clorofenol, dióis e Fe^{2+} no experimento B1.....	175
Figura 44 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para dióis no experimento B1.....	176
Figura 45 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para Fe^{2+} no experimento B1.....	176
Figura 46 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para H_2O_2 , p-clorofenol, dióis e Fe^{2+} no experimento B2.....	177
Figura 47 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para dióis no experimento B2.....	178
Figura 48 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para Fe^{2+} no experimento B2.....	178
Figura 49 – Concentração prevista para Fe^{3+} no experimento B2.....	180
Figura 50 – Concentração prevista para complexos orgânicos de Fe^{3+} no experimento B2.....	181
Figura 51 – Concentração prevista para ácidos alifáticos no experimento B2.....	182
Figura 52 – Concentração prevista de radical $\text{CLHP}\cdot$ no experimento B2.....	182
Figura 53 – Concentração prevista de radical $\text{CLPP}\cdot$ no experimento B2.....	183
Figura 54 – Comportamento da degradação de p-clorofenol de acordo com alteração da razão entre oxidante e substrato orgânico.....	184
Figura 55 – Comportamento da degradação de p-clorofenol de acordo com alteração da concentração de Fe^{2+} utilizado no processo.....	184
Figura 56 – Comparação entre COT experimental e previsto pelo modelo cinético proposto - experimento C1.....	185
Figura 57 – Comparação entre COT experimental e previsto pelo modelo cinético proposto - experimento C2.....	186
Figura 58 – Comparação entre COT experimental e previsto pelo modelo cinético proposto - experimento C3.....	186

Figura 59 – Comparação entre COT experimental e predito pelo modelo cinético proposto - experimento C4.....	187
Figura 60 – Comparação entre COT experimental e predito pelo modelo cinético proposto - experimento C5.....	187
Figura 61 – Concentração de H_2O_2 no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	189
Figura 62 – Concentração de radical $\cdot\text{OH}$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	190
Figura 63 – Concentração de radical $\text{HO}_2\cdot$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	191
Figura 64 – Concentração de ânion HO_2^- no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	191
Figura 65 – Concentração de radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	192
Figura 66 – Concentração de Fe^{2+} no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	193
Figura 67 – Concentração de Fe^{3+} no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	193
Figura 68 – Concentração de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	194
Figura 69 – Concentração de complexos de Fe^{3+} no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1.....	194
Figura 70 – Influência da variação da radiação incidente no sistema sobre o decaimento de COT – experimento C1.....	195
Figura 71 – Representação do modelo de decaimento de COT na ausência de radiação para o experimento C1.....	196
Figura 72 – Influência da variação de catalisador Fe^{2+} inicial sobre a degradação de COT – experimento C1.....	197

Figura 73 – Influência da concentração da corrente de alimentação de H_2O_2 – experimento C1.....	198
Figura 74 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona – processo eletro-Fenton.....	200
Figura 75 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo eletro-Fenton para a espécie hidroquinona.....	200
Figura 76 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo eletro-Fenton para a espécie resorcinol.....	201
Figura 77 – Concentração de peróxido de hidrogênio no processo eletro-Fenton.....	206
Figura 78 – Variação da degradação de fenol em função da corrente elétrica aplicada.....	207
Figura 79 – Variação da concentração de H_2O_2 em função da corrente elétrica aplicada.....	208
Figura 80 – Variação da degradação de fenol em função da concentração de O_2 dissolvido no meio reacional.....	208
Figura 81 – Variação da concentração de H_2O_2 em função da concentração de O_2 (mol L^{-1}) dissolvido no meio reacional.....	209
Figura 82 – Variação da degradação de fenol em função da concentração de Fe^{2+} inicial.....	210
Figura 83 – Variação da concentração de H_2O_2 em função da concentração de Fe^{2+} inicial.....	210
Figura 84 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo para p-nitrofenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, pirogallol e ácido succínico para o experimento E1.....	214
Figura 85 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo para p-nitrofenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, pirogallol e ácido succínico para o experimento E2.....	215

Figura I-1 – Sistema de reator de radiação artificial UV-C utilizado nos experimentos de Tambani (2011) para a degradação de fenol.....	233
Figura I-2 – Representação esquemática do sistema de reator UVC descrito.....	234
Figura I-3 – Sistema de reator solar CPC utilizado nos experimentos de Ribeiro (2009).....	236
Figura I-4 – Representação esquemática do sistema de reator solar descrito.....	237
Figura I-5 – Disposição de um dos tubos do reator solar sobre o coletor parabólico composto.....	237
Figura I-6 – Aparato de reator eletroquímico em batelada.....	239
Figura I-7 – Montagem laboratorial para experimentos de eletro-Fenton, em que a representação à direita demonstra a saturação com gás O ₂	239

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos nocivos reportados para alguns dos principais compostos fenólicos industriais.....	32
Tabela 2 – Principais processos e técnicas existentes para a remoção de fenol e derivados fenólicos de efluentes aquosos.....	35
Tabela 3 – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos.....	42
Tabela 4 - Parâmetros experimentais fixos na modelagem do sistema tanque-reator fotoquímico UV-C.....	96
Tabela 5 – Parâmetros experimentais variáveis na modelagem do sistema tanque-reator fotoquímico UV-C.....	97
Tabela 6 – Estimativas iniciais para o vetor de constantes cinéticas a serem estimadas.....	98
Tabela 7 – Parâmetros experimentais fixos do modelo de <i>dark</i> Fenton.....	104
Tabela 8 – Arbitragem inicial das constantes cinéticas a serem estimadas no modelo de <i>dark</i> Fenton.....	105
Tabela 9 - Parâmetros experimentais fixos na modelagem do sistema tanque-reator fotoquímico solar.....	123
Tabela 10 – Parâmetros experimentais variáveis na modelagem do sistema tanque-reator solar.....	124
Tabela 11 – Estimativas iniciais para o vetor de constantes cinéticas do modelo POA foto-Fenton solar.....	127
Tabela 12 – Valores da arbitragem inicial para o vetor de parâmetros a serem estimados no tratamento de fenol via eletro-Fenton.....	143
Tabela 13 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A1 e A2 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C.....	161

Tabela 14 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A3 e A4 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C.....	162
Tabela 15 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A5 e A6 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C.....	162
Tabela 16 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A7 e A8 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C.....	163
Tabela 17 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A9 e A10 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C.....	163
Tabela 18 – Valores das constantes cinéticas estimadas para o experimento A11 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C.....	164
Tabela 19 – Valores de RMSE dos experimentos vinculados ao modelo UV/H ₂ O ₂	165
Tabela 20 – Valores dos parâmetros estimados para o modelo de <i>dark</i> Fenton.....	179
Tabela 21 – Valores de RMSE para os experimentos de <i>dark</i> Fenton.....	180
Tabela 22 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos nos ensaios envolvendo reator fotoquímico solar.....	188
Tabela 23 – Valores de RMSE para os experimentos vinculados ao modelo foto-Fenton.....	189
Tabela 24 – Valores obtidos para os parâmetros cinéticos estimados.....	202
Tabela 25 – Valores simulados para os parâmetros cinéticos - modelo E.....	212
Tabela 26 – Comparação de constantes cinéticas para os modelos de degradação de fenol e p-nitrofenol em relação a reações de oxidação dos intermediários cíclicos.....	213

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACE Ácido acético

ACRac Ácido acrílico

BCR Bomba centrífuga de recirculação

BEN 1,2,4-benzenetriol

CAS Chemical Abstracts Service

CESQ-EPUSP Centro de Engenharia de Sistemas Químicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT Carbono orgânico total

CPC Coletores parabólicos compostos

CT Catecol

DBO Demanda bioquímica de oxigênio

DHDac Ácido 2,5-dioxo-3-hexenodioico

DHOac Ácido 2,5-dioxo-6-hidroxi-3-hexenoico

DHpBQ 2,3-dihidroxi-1,4-benzoquinona

DHsBQ 2,3-dihidroxi-semibenzoquinona

DOB 1,4-dioxo-2-butenos

DQO Demanda química de oxigênio

ECHA European Chemicals Agency

EDO Equações diferenciais ordinárias

EEA European Environmental Agency

ETE Estação de tratamento de efluentes

EPA Environmental Protection Agency

FeC Complexos orgânicos de Fe^{3+}

FOR Ácido fórmico

FUM Ácido fumárico

IMO International Maritime Organization

GDE Gas diffusion electrodes

GLYOX Ácido glioxílico

HPac Ácido 3-hidroxi-propanoico

HQ Hidroquinona

KETO Ácido cetomalônico

MLE Ácido maleico

MLO Ácido malônico

MTBE Éter metil-tercio-butílico

MUC Ácido mucônico

MV Maior Valor Experimental

MTBE Éter metil-tercio-butílico

NOM Natural organic matter

OBac Ácido 4-oxo-3-butenóico

oBQ Orto-benzoquinona

OPac Ácido 3-oxo-propanoico

OXA Ácido oxálico

pBQ Para-benzoquinona

PCD Pulsed corona discharge

PG Pirogalol

PH Fenol

P-NP Para-nitrofenol

p-NTC Para-nitrocatecol

POA Processos oxidativos avançados

POP Poluentes orgânicos persistentes

PROP Ácido propanoico

PTFE Politetrafluoretileno

MLS Membranas líquidas suportadas

ROS Reactive oxygen species

RPR Raceway pond reactor

RMSE Root mean square error

RS Resorcinol

SUC Ácido succínico

TBP Fosfina butílica terciária

TQA Tanque de alimentação

TQC Tanque de coleta

TQM Tanque de mistura

UV Ultravioleta

2-MUC Ácido 2-hidroximucônico

3-MUC Ácido 3-hidroximucônico

4-CP 4-clorofenol

· OH Radical hidroxila

HO₂ · Radical hidroperoxila

O₂⁻ Radical ânion superóxido

· DHCD Radical dihidroxiciclohexacienila

· PH Radical fenila

· HPH Radical hidroxifenila

LISTA DE SÍMBOLOS

A Absorbância

A_{cat} Área catódica

B Aproximação da matriz hessiana

C_{exp} Concentração experimental

C_{pred} Concentração predita

C_{i1} Concentração de contaminante i no tanque de mistura

C_{i2} Concentração de contaminante i no reator fotoquímico

c Velocidade da luz

$E_{p,0}$ Taxa de radiação incidente

f_s Relação de competição entre espécies fotolisadas

g Gradiente da função de otimização

H Matriz hessiana

h Constante de Planck

I Corrente Elétrica

l Caminho óptico

$L_{s,\lambda}$ Distribuição espectral de irradiância solar

MV Maior valor experimental

$N_{f,\lambda}$ Número de fótons em determinado comprimento de onda

k_i Constante cinética da reação i

K_i Constante de equilíbrio da reação i

$P_{\text{abs},\lambda}$ Taxa de absorção de fótons em determinado comprimento de onda

Q Vazão volumétrica

$r_{A,\text{tan}}$ Taxa de reação no tanque de mistura

$r_{A,\text{reat}}$ Taxa de reação no reator irradiado

S Substrato orgânico

T Transmitância

v_o vazão da alimentação na batelada alimentada

V_{tan} Volume do tanque de mistura

V_{reat} Volume do reator

Letras Gregas

α fração de Fe^{2+} no sistema

β fração de ácidos alifáticos que complexam íons Fe^{3+}

δ mínimo irrestrito da função de otimização

ε coeficiente de absorção molar

θ vetor de parâmetros estimados

λ comprimento de onda

μ fator multiplicativo de otimização

ν coeficiente estequiométrico

ρ relação de absorbância

τ influência da transferência de massa de O_2 no cátodo

υ aproximação quadrática da função de aproximação

Φ rendimento quântico

ω fração da luz refletida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	24
2 OBJETIVOS.....	28
2.1 OBJETIVO GERAL.....	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1 FENOL E POLUIÇÃO AMBIENTAL.....	29
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	39
3.2.1 Processo UV H ₂ O ₂	51
3.2.2 Processo Fenton e foto-Fenton.....	52
3.2.3 Processo eletro-Fenton.....	56
3.3 MODELAGEM CINÉTICA EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	60
4 MODELOS CINÉTICOS.....	77
4.1 MODELO A - REATOR UV/H ₂ O ₂	83
4.1.1 Conjunto de Reações.....	83
4.1.2 Balanços Materiais.....	87
4.2 MODELO B - REATOR <i>DARK FENTON</i>	99
4.2.1 Conjunto de Reações.....	99
4.2.2 Balanços Materiais.....	101
4.3 MODELO C - REATOR FOTO-FENTON SOLAR.....	106
4.3.1 Conjunto de Reações.....	106
4.3.2 Balanços Materiais.....	111
4.4 MODELO D - REATOR ELETRO-FENTON FENOL.....	127
4.4.1 Conjunto de Reações.....	127
4.4.2 Balanços Materiais.....	136
4.5 MODELO E - REATOR ELETRO-FENTON P-NITROFENOL.....	144
4.5.1 Conjunto de Reações.....	144
4.5.2 Balanços Materiais.....	150
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	155
5.1 REATOR UV/H ₂ O ₂	155

5.2 REATOR <i>DARK FENTON</i>	174
5.3 REATOR FOTO-FENTON SOLAR.....	185
5.4 REATOR ELETRO-FENTON FENOL.....	199
5.5 REATOR ELETRO-FENTON NITROFENOL.....	211
6 CONCLUSÕES.....	216
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	221
APÊNDICE I - DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA.....	233
I.A REATOR UV/H ₂ O ₂	233
I.B REATOR FENTON.....	235
I.C REATOR FOTO-FENTON SOLAR.....	235
I.D REATOR ELETRO-FENTON FENOL.....	238
I.E REATOR ELETRO-FENTON P-NITROFENOL.....	240
APÊNDICE II - Constantes cinéticas consultadas para as reações selecionadas de espécies reativas de oxigênio e espécies de ferro.....	241

1 INTRODUÇÃO

A preservação dos recursos hídricos aponta-se como um dos desafios ambientais contemporâneos de maior importância para a sociedade do século XXI. Os patamares alcançados pelo desenvolvimento da indústria introduziram, em uma curta amostragem temporal quando se leva em consideração os períodos evolutivos terrestres, uma agressiva dinâmica quanto à geração, prevalência e persistência de fontes poluentes, sejam elas direcionadas à água, atmosfera, solo e consequentemente aos ecossistemas expandidos e interligados.

Nesse contexto, as indústrias baseadas em síntese de compostos orgânicos e na combinação destes para a formulação de produtos que atendam às novas demandas dos quase 8 bilhões de habitantes do planeta inserem continuamente na biosfera substâncias de origem antrópica até então inéditas ao longo do curso de evolução, para as quais a natureza cronológica e originalmente não dispôs de familiaridade química e biológica a fim de concatenar mecanismos enzimáticos específicos de degradação. Esses compostos são principalmente representados por fármacos, defensivos agrícolas, surfactantes, polímeros, produtos de refinarias petrolíferas e corantes da indústria têxtil, caracterizando exemplos das chamadas espécies químicas recalcitrantes.

Devido à sua complexidade estrutural, estérica e funcional, essas substâncias são frequentemente inadaptadas ao metabolismo bio-oxidativo de microrganismos, além de poderem ocasionar efeito tóxico em baixas concentrações, como $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Além disso, em estações convencionais de tratamento de água, esses compostos normalmente são biopersistentes e magnificam-se ao longo dos níveis tróficos ecológicos uma vez dispensadas nos aquíferos e águas oceânicas, atuando como disruptores endócrinos para uma variedade de espécies, incluindo a humana (TEODOSIU et al., 2018).

No cenário industrial, metodologias de tratamento regular historicamente têm sido aplicadas com base em tecnologias de retenção e transferência de fase, em que poluentes de um dado efluente passam a fazer parte de um sistema de aprisionamento, o qual por sua vez também necessita de estratégias para a disposição final, como ocorre com tortas de meios filtrantes e colunas de carvão ativado, bastante frequentes em processos escalonados (NITOI; ONCESCU; OANCEA, 2013).

Tendo em vista espécies resistentes à degradação biológica e quimicamente intactas em barreiras de contenção física, a aplicação dos chamados processos oxidativos avançados (POA) constitui uma alternativa de grande interesse como estratégia para a manipulação dessas substâncias em efluentes industriais (CHENG et al., 2016). Os POA são capazes de gerar espécies radicalares que oxidam parcial ou totalmente substratos orgânicos de modo não seletivo, desestruturando cadeias orgânicas complexas através da propagação de radicais livres.

Em suas diversas possíveis configurações, os POA têm sido empregados em diferentes níveis de escalonamento para remoção de COT, destruição específica de micropoluentes e fármacos (RIZZO et al., 2018), tratamento de lodo e aumento da biodegradabilidade de matrizes orgânicas recalcitrantes (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018), remoção de coloração (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018), entre outras aplicações.

Nas últimas décadas, foram massivas as pesquisas que abordaram a interação entre as configurações mais clássicas de POA (UV, UV-peróxido, ozonização, Fenton e foto-Fenton) e uma diversidade de compostos orgânicos refratários, obtendo resultados pautados na determinação das variáveis críticas de processo, como tempo de tratamento; aspectos quantitativos de poluente alvo e oxidante e, quando aplicável, catalisador; no comportamento em diferentes tipos de reatores; na identificação de subprodutos e na aplicação de técnicas de planejamento experimental.

No entanto, apesar da exaustiva variedade de trabalhos focados na análise individual de substâncias emergentes submetidas aos POA, são relativamente poucos os estudos que abordam características tais como dimensionamento industrial, verificando até que ponto as conclusões laboratoriais de bancada replicam-se em equipamentos típicos de ETE; considerações sinérgicas de misturas de poluentes recalcitrantes, visando simular processos típicos da indústria; avaliações econômicas e a modelagem matemática aplicada à configuração de tratamento adotada.

Sob esse estímulo, o vigente trabalho engaja-se a discutir propostas de modelagem cinética aplicadas a diferentes tipos de configuração de POA, integrando conceitos explorados na literatura ao detalhamento das hipóteses para a caracterização de modelos, além de tecer discussões sobre algoritmos, estratégias numéricas de simulação e otimização.

Como poluentes alvo, o fenol e algumas de suas variantes (p-clorofenol e p-nitrofenol) foram adotados, tendo em vista a participação do anel fenólico em uma série de compostos emergentes, tais como aqueles existentes na composição de corantes, fertilizantes, surfactantes, borrachas, plásticos, agentes de cura, conservantes e solventes. Particularmente muito frequente na indústria de polímeros, o fenol é empregado na fabricação de baquelite, polióis e poliésteres. Monômeros de resina epóxi, como por exemplo o bisfenol A, são produzidos pela reação de hidroxialquilação de Friedel-Crafts a partir de fenol e acetona (RAZA et al., 2019).

Em misturas de efluentes, o fenol pode sofrer substituições eletrofílicas aromáticas, gerando compostos de elevada toxicidade, como o clorofenol e nitrofenol, que desde baixas concentrações estão relacionados a aspectos mutagênicos e carcinogênicos (ZHONG; WANG; WANG, 2018). O fenol possui elevada solubilidade (8,28 g / 100 mL) e pode persistir por muito tempo em ambientes aquáticos naturais, fazendo parte de listas mundialmente conhecidas sobre poluentes prioritários tais como a International Maritime Organization (IMO), Environmental Protection Agency (EPA), European Environmental Agency (EEA), European Chemicals Agency (ECHA) e China Environmental Priority Monitoring Research Group (DUAN et al., 2018).

Assim, o conhecimento acerca das rotas reacionais de degradação do fenol e compostos fenólicos em processos oxidativos avançados é de interesse para o aprimoramento dos métodos estudados de tratamento, ainda mais levando-se em consideração a óptica de compreender e melhor predizer as suposições de caráter fenomenológico ligadas à formulação de modelos matemáticos coerentes que possam direcionar as pesquisas laboratoriais e industriais de modo mais eficiente.

Em meio a esse panorama, esse trabalho utilizou dados experimentais da literatura para estabelecer diferentes tipos de modelagem cinética, aplicados a quatro categorias distintas de degradação de fenol e derivados fenólicos em meio aquoso: tratamento em reator sob radiação artificial submetido ao processo UV-C/H₂O₂; tratamento Fenton clássico em reator batelada, tratamento foto-Fenton em reator solar com coletores parabólicos compostos (CPC) e tratamento do tipo eletro-Fenton. Cada configuração contou com seu leque de argumentações para modelagem, otimização e simulação, visando exemplificar o aspecto multifatorial ao formular caracterizações e hipóteses como rotina da proposição de modelos.

Visando aproximar os dados experimentais daqueles preditos pelos conjuntos de equações diferenciais adotados, resultantes dos balanços materiais, constantes cinéticas pouco exploradas na literatura foram estimadas, concedendo uma ferramenta inicial para a validação dos modelos. É muito comum encontrar em publicações a obtenção da constante cinética de pseudo primeira ordem em trabalhos de degradação de poluentes via POA, analisando o decaimento do contaminante alvo de modo isolado, sem maiores minuciosidades sobre a influência conjunta das espécies químicas contribuintes para a degradação, o que motivou o estudo em questão no aprofundamento de questões reacionais de maior complexidade ao realizar a estimativa de parâmetros cinéticos.

As discussões acerca das considerações adotadas englobaram fatores tais como influência da função objetivo a ser minimizada (concentração de poluente e/ou concentração de espécies intermediárias ou decréscimo de COT); influência da radiação incidente em reatores fotoquímicos; avaliação de coerência das reações globais adotadas; avaliação das espécies passíveis de fotólise em reatores fotoquímicos; constatações de espécies em equilíbrio, de espécies radicalares orgânicas e espécies reativas de oxigênio além do radical $\cdot\text{OH}$; influência da densidade de corrente em reator eletroquímico, assim como as simplificações e limitações arbitradas para a seleção das reações e fatores chave de cada processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho fundamenta-se na caracterização de modelos cinéticos comparativos da degradação de fenol e derivados fenólicos (p-clorofenol e p-nitrofenol) em solução aquosa para os processos UV-C/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton, utilizando dados da literatura e estimando parâmetros cinéticos desconhecidos através da otimização de ajuste entre dados experimentais obtidos e preditos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a validação dos modelos propostos em relação às características fenomenológicas presentes nos sistemas de reações químicas adotados, discutindo criticamente as hipóteses utilizadas, assim como a abrangência e as limitações da modelagem cinética empregada;
- Detalhar de modo didático a construção de rotinas de simulação de processos e funções objetivo de otimização através de algoritmos aplicados ao software MATLAB®;
- Investigar os efeitos de variáveis de processo sob os modelos propostos, tais como concentração de substrato orgânico, radiação incidente, concentração de catalisador, intensidade de corrente elétrica e concentração de oxigênio dissolvido, comparando o comportamento dessas variáveis em diferentes modelos;
- Propor estratégias de abordagem para problemas de otimização e estimativa de parâmetros cinéticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FENOL E POLUIÇÃO AMBIENTAL

A regulamentação de lançamentos de efluentes em corpos hídricos e sistemas coletores sanitários na indústria química de síntese orgânica é tradicionalmente abordada por parâmetros tais como DQO, DBO e mais recentemente COT como fatores limitantes de carga orgânica tolerada. No Brasil, a Resolução CONAMA 430 de 2011 designa abordagens que expandem o conceito para avaliações de ecotoxicidade, níveis de letalidade, proibição de lançamento de POPs e definições máximas para alguns compostos particulares exaustivamente estudados pela comunidade científica. Como exemplo, o lançamento de fenóis totais (reagentes com 4-aminoantipirina) é delimitado em 0,5 mg L⁻¹.

As concentrações limite previstas pela Resolução especificam uma série de metais pesados, tais como arsênio, cádmio, chumbo, cromo, estanho, manganês e prata, além de alguns compostos orgânicos particulares, como benzeno, clorofórmio, dicloroetano, estireno, etilbenzeno, tolueno, xileno e a generalização para fenóis totais. Todavia, com exceção no que diz respeito aos POPs, uma infinidade de espécies orgânicas carece de menção na legislação, com destaque para as substâncias recalcitrantes da indústria farmacêutica, agrícola, polimérica e têxtil, que constituem as principais fontes de produção de compostos biorrecalcitrantes e resistentes aos métodos convencionais de tratamento (WILKINSON et al., 2017).

A aplicação de métodos analíticos práticos para a detecção e quantificação de substâncias emergentes depende da sensibilidade apurada de técnicas tais como a cromatografia líquida e espectrometria de massas (GONZALEZ-REY et al., 2015), mas poucas legislações ambientais em âmbito global caracterizam-se por já englobarem alguma abordagem em relação a tais compostos, principalmente por não se conhecer, a longo prazo, quais as consequências tóxicas da persistência de tais substâncias no meio ambiente e quais as concentrações que representam estado alarmante (TAHERAN et al., 2018). A magnitude do assunto pode ser representada pelo fato de que mais de 100 milhões de compostos químicos estão registrados no *Chemical Abstracts Service* (CAS) e cerca de 4000 novos registros são feitos diariamente (DULIO et al., 2018).

A predição espaço-temporal de distribuição das espécies emergentes constitui um dos desafios ambientais mais críticos do século. Siddique, Kubwabo e Harris (2016) apontam que a negligência populacional para esse tipo de microcontaminação é associada à ausência de consequências sintomáticas e tóxicas imediatas. Todavia, não é possível afirmar que a presença desses compostos em baixíssimas quantidades em sistemas de abastecimento não esteja relacionada a patologias crônicas contemporâneas, tais como alergias, distúrbios endócrinos, distúrbios nervosos e até mesmo a incidência de câncer. Como um dos diversos exemplos, estudos epidemiológicos correlacionam o aumento da incidência de câncer de mama com a contaminação ambiental local por substâncias como pesticidas organoclorados, dioxinas e bisfenol A (MAVADDAT et al., 2010).

Nesse cenário, Canadá, Suíça e políticas ambientais discutidas na União Europeia destacam-se como polos de implementação inicial de controle de alguns contaminantes emergentes em projetos de estações de tratamento. Desde 2004, a chamada NORMAN (*Network of References Laboratories, Research Centres and Related Organisations for Monitoring of Emerging Environmental Substances*) tem se instaurado como órgão consultivo da União Europeia, em apoio classificatório para o estreitamento jurídico quanto às tolerâncias de espécies emergentes em órgãos ambientais regionais (DULIO et al., 2018).

Como exemplo da preocupação gradativa com esse novo conceito de poluição por contaminantes emergentes, a Diretiva 2015/495 da União Europeia apontou uma listagem de substâncias alarmantes para monitoramento em corpos de água, tais como os antibióticos azitromicina, claritromicina e eritromicina, associados à resistência bacteriana por seleção natural, e fármacos de atuação hormonal como o 17 β -estradiol e o 17 α -etinilestradiol. A classe das espécies farmacêuticas é de crucial importância já que as substâncias ativas são parcialmente excretadas e eliminadas nas fezes, direcionando-as aos sistemas hídricos urbanos. No meio rural, as agressivas práticas agropecuárias compatíveis em atender o abastecimento populacional humano culminam na propagação de antibióticos e compostos hormonais aplicados à criação de animais, acelerando seu metabolismo e estimulando seu crescimento para suprir os atuais moldes da indústria frigorífica (GRENNI; ANCONA; CARACCILO, 2018).

Todavia, mesmo em nações de políticas ambientais mais severas, os custos apontados para que as estações de tratamento convencionais possam ser capazes de degradar esses compostos são elevados, sendo que muitos estudos têm sido aplicados em

duas vertentes de soluções, uma delas apontando para o desenvolvimento de membranas específicas de retenção e outra delas focando em processos oxidativos avançados. Dada à sua ausência de seletividade, os POAs têm se mostrado promissores, de modo que os custos possam ser contornados principalmente diante do aspecto sinérgico dessa configuração tecnológica com tratamentos de refino subsequentes. Por exemplo, ao invés de focalizar a degradação total de compostos recalcitrantes em reatores de POA, pode-se estabelecer os como alternativas de tratamento em que o tempo de retenção seja suficiente para resultar em moléculas orgânicas mais adaptadas ao metabolismo microbiano, permitindo que sistemas aeróbios e anaeróbios de oxidação bioquímica completem o tratamento até o estágio de ácidos voláteis ou mineralização total, já que constituem soluções mais baratas. Nesse âmbito, uma série de incógnitas emergem, como a especificação do tipo de POA, ordem de configuração na planta de tratamento e tempo de aplicação, o que se torna mais complexo para matrizes aquosas contaminadas por simultâneas fontes de poluentes em diferentes concentrações (MARANHO et al., 2015).

No contexto de poluição ambiental, a influência de fenol e compostos fenólicos caracteriza-se como umas das substâncias chave resultantes do desenvolvimento da indústria de química orgânica em setores muito diversos, já que o anel fenólico é presente em moléculas que variam desde pesticidas de alta toxicidade até fármacos triviais na saúde pública, como o para-acetil-aminofenol (paracetamol). Apesar de constituir um composto alvo de diversos estudos nas últimas décadas, entender os mecanismos propulsores da degradação fenólica auxilia a compreender um estágio comum de tratamento residual para diversas substâncias, uma vez que no decorrer das reações oxidativas, o anel fenólico pode ser liberado, formado ou rompido.

Uma das organizações de referência para tratativas no campo de contaminação e poluição, a norte americana EPA, determina que a concentração máxima de fenol seja de 5 ppm se o efluente for descartado em sistemas públicos de esgoto e que não ultrapasse 1 ppm caso o efluente for descartado diretamente em corpos aquíferos. A EPA limita a concentração de fenol em 1 ppb para a água potável. A Tabela 1 sumariza alguns efeitos nocivos de poluentes fenólicos em humanos e organismos aquáticos.

Tabela 1 – Efeitos nocivos reportados para alguns dos principais compostos fenólicos industriais

Composto	Efeitos nocivos
Fenóis	Fadiga muscular, erupções cutâneas, diarreia, broncoconstrição em alvéolos, diminuição da vida útil de hemácias; toxicidade para biota de algas e microrganismos
Bisfenóis	Câncer nas mamas e na próstata, indução de mutação celular e disrupção reprodutiva em animais, anomalias na formação fetal e alterações metabólicas diversas
Clorofenóis	Distúrbios endócrinos, indução de mutação celular, estimulante asmático, doenças cardiovasculares, sarcoma, câncer de pulmão, danos ao DNA
Alquilfenóis	Distúrbios na formação de espermatozoides, alteração na secreção de progesterona e androstenediona
Triclosan	Distúrbios no sistema imunitário e cardiovascular, desacoplamento de mitocôndrias, apoptose precoce
Cresóis	Retardamento da formação de coágulos, alterações dérmicas e ósseas
Nitrofenóis	Distúrbios na formação de espermatozoides, distúrbios endócrinos, inibição do processo de transcrição celular, alterações tireoideas
Aminofenóis	Decréscimo de hemoglobina, distúrbios respiratórios, morte prematura de células hepáticas, insuficiência renal

Fonte: Adaptado de Alshabib e Onaizi (2019)

Os compostos fenólicos também estão presentes abundantemente na indústria polimérica, como por exemplo na fabricação de baquelite, um dos primeiros produtos plásticos introduzidos no ambiente, formado através de unidades monoméricas de fenol e formaldeído, constituindo um material de significativo interesse econômico por sua resistência ao calor e propriedades isolantes. A incorporação do anel fenólico à síntese de

macromoléculas complexas não é exclusiva das atividades humanas. A natureza, ao longo de seu curso evolutivo, também foi responsável pela produção de biopolímeros para os quais o fenol é contribuinte estrutural, como a própria lignina, uma substância que demora para ser decomposta pela atividade microbiana quando comparada às moléculas orgânicas naturalmente ocorrentes (ZANGRANDO et al., 2019). Ácidos fenólicos também ocorrem nos chamados óleos essenciais, substâncias de interesse terapêutico e cosmético.

A indústria farmacêutica também constitui um foco de produção de derivados fenólicos, tais como um dos analgésicos e antitérmicos mais utilizados no mundo, o paracetamol e anestésicos bactericidas tal como o 4-hexilresorcinol. No campo da indústria agrícola, muitos pesticidas englobam a função orgânica fenólica em sua estrutura, tais com o orto-fenilfenol; o 2,4,6-triclorofenol e o pentaclorofenol. A Figura 1 ilustra alguns dos compostos mencionados, visando exemplificar a variedade estrutural e funcional das espécies fenólicas.

Figura 1 – Representação estrutural de compostos fenólicos: fármacos paracetamol (A) e 4-hexilresorcinol (B); resina polifenólica baquelite (C); biopolímero lignina (D) e agrotóxicos orto-fenilfenol (E); 2,4,6-triclorofenol (F) e pentaclorofenol (G).

A ideia de contextualizar a diversidade da presença do fenol justifica-se sob a óptica de assimilação da significativa frequência do composto em rotas químicas naturais e sintéticas, embora cada substância mantenha sua individualidade quanto aos mecanismos de degradação, dependendo de grupos funcionais adjuntos e conformações estéricas. Todavia, é importante notar que mesmo as moléculas naturalmente produzidas possuem algum efeito na inatividade bacteriana saprófita, quanto mais as moléculas sintéticas para as quais a natureza não desenvolveu adaptações enzimáticas evolutivas específicas de degradação, dado o advento temporal pontual da industrialização humana, que passou a contribuir para um alarmante aumento das concentrações de derivados fenólicos na biosfera.

Os métodos de tratamento voltados à retenção e degradação de substâncias fenólicas identificam o cenário clássico para espécies orgânicas recalcitrantes, incluindo processos tais como adsorção, destilação, oxidação química e extração, com destaques mais contemporâneos voltados às tecnologias de membranas e POAs (LIU et al., 2018). A atividade biológica para a degradação de fenol depende da presença de oxidoredutases e pode ser feita pelo emprego de cepas específicas ou pela presença de enzimas isoladas. Se por um lado as culturas de microrganismos podem sofrer mutações e seleções para melhor se adaptarem um substrato, bruscas variações do meio, como falta de oxigenação e geração de intermediários tóxicos, podem provocar a diminuição populacional da cepa ou consórcio de microrganismos, o que tem estimulado o desenvolvimento de métodos de tratamento com enzimas isoladas (NAIDOO; OLANIRAN, 2013).

A Tabela 2 reúne algumas das principais tecnologias de tratamento de efluentes voltadas para a remoção de fenol, apresentando uma descrição sucinta dos processos e suas particularidades operacionais, iniciando pelos processos que isolam o fenol de um meio inicial através da separação, como adsorção, extração e destilação até processos que efetivamente destroem o fenol, como os processos biológicos e os processos oxidativos avançados em suas diferentes formas, como ozonização, associação UV/H₂O₂, oxidações eletroquímicas e descargas elétricas que visem a formação de radicais livres que promovam oxidações em série.

Tabela 2 – Principais processos e técnicas existentes para a remoção de fenol e derivados fenólicos de efluentes aquosos.

Processo de remoção ou separação	Aplicabilidade industrial contemporânea	Exemplo de material empregado	Requerimentos fundamentais	Observações
Adsorção em materiais naturais	Sim	Argila, suportes de sílica, zeólitas	Regeneração periódica das colunas empregadas	Constitui transferência de fase do poluente e necessidade de tratamento secundário
Adsorção em resinas	Sim	Amberlita XAD-2 [®] , serdolita, resinas poliméricas, resinas reticulares tridimensionais	Regeneração periódica das colunas empregadas	Constitui transferência de fase do poluente e necessidade de tratamento secundário
Adsorção em suportes biológicos	Parcial	Quitina, quitosana, turfas, biomassa, suportes de lodo ativado	Reposição periódica dos materiais degradados e monitoramento da atividade biológica	Inibições podem ocorrer com alta concentração fenólica; custos elevados de manutenção
Extração líquida	Sim	Hexano, 2-octanol, MTBE (éter metil-tercio-butílico), TBP (fosfina butílica terciária)	Sistema de membranas líquidas suportadas (MLS)	Processo aplicável para efluentes com alta concentração fenólica, constituindo transferência de fase do poluente

Fonte: Adaptado de Raza et al. (2019)

Tabela 2 (cont.) – Principais processos e técnicas existentes para a remoção de fenol e derivados fenólicos de efluentes aquosos.

Processo de remoção ou separação	Aplicabilidade industrial contemporânea	Exemplo de material empregado	Requerimentos fundamentais	Observações
Extração em ponto nuvem	Em desenvolvimento	Surfactantes, como o Triton X-100	Pré-tratamento, avaliações de retenção micelar	Aplicações em larga escala ainda em estágio inicial, mas pode constituir alternativa econômica e com grande interesse ambiental
Destilação	Bem elucidada, porém pouco aplicada	Por vezes, catalisadores	Pré-tratamento, preparação da coluna	Método de elevado custo para aplicações em larga escala
Pervaporação	Sim	Membranas seletivas	Monitoramento de saturação de membranas	Método de fácil aplicação e econômico
Jato de plasma	Não	Tocha de plasma	Preparação do jato de inserção no aparato gerador de tocha de plasma	Gás resultante com formas oxidadas de intermediários fenólicos, havendo formação de espécies reativas de oxigênio, bons resultados em escala laboratorial

Fonte: Adaptado de Raza et al. (2019)

Tabela 2 (cont.) – Principais processos e técnicas existentes para a remoção de fenol e derivados fenólicos de efluentes aquosos.

Processo de remoção ou separação	Aplicabilidade industrial contemporânea	Exemplo de material empregado	Requerimentos fundamentais	Observações
Oxidação eletroquímica	Parcial	Materiais anódicos, tais como platina e SnO_2	Fonte de energia para a óxido-redução	Materiais mais baratos precisam ser descobertos e testados para aplicação em escala industrial
POA Fenton em fase heterogênea	Estágios iniciais	H_2O_2 , catalisador fornecedor de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Manutenção dos suportes para a catálise heterogênea	Processos mais dinâmicos para a oxidação são caracterizados como foto-Fenton e necessitam de fonte de radiação, o que pode tornar a técnica mais custosa
Ozonização	Sim	O_3	Aparato para a geração contínua de O_3	Pode ser custoso se o objetivo for grande decaimento de COT ou mineralização total
POA UV/ H_2O_2	Sim	H_2O_2	Emissor de radiação UV	Relativamente fácil de operar, porém custoso para grandes volumes; solução cara para tratamentos completos até a mineralização total

Fonte: Adaptado de Raza et al. (2019)

Tabela 2 (cont.) – Principais processos e técnicas existentes para a remoção de fenol e derivados fenólicos de efluentes aquosos.

Processo de remoção ou separação	Aplicabilidade industrial contemporânea	Exemplo de material empregado	Requerimentos fundamentais	Observações
Tratamento enzimático	Sim	Tirosinases, peroxidases	Seleção de enzimas que não sejam inibidas pelos compostos fenólicos	Pode ocorrer inativação enzimática, necessidade de aditivos
PCD (Pulsed Corona Discharge)	Não	Materiais para eletrodos	Campo elétrico de alta tensão entre os eletrodos	Gastos operacionais elevados
GDE (Gas Diffusion Electrodes)	Não	Eletrodos de grafite	Estudo da difusão para os eletrodos empregados	Acúmulo de H ₂ O ₂ em meios desprovidos de reagente de Fenton
Técnicas híbridas	Estágios iniciais	Diversos, como fotorreatores associados a reatores biológicos	Determinação exata do que se objetiva em cada etapa	Resultados diversos podem ser alcançados, podendo constituir uma solução econômica se as espécies não recalcitrantes forem tratadas em reatores biológicos secundários

Fonte: Adaptado de Raza et al. (2019)

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Oller, Malato e Sánchez-Pérez (2011) definem processos oxidativos avançados como processos não seletivos de tratamento de efluentes, em condições de temperatura e pressão normalmente próximas à ambiente, capazes de produzir espécies reativas as quais atacam a matéria orgânica, promovendo sua degradação em compostos mais oxidados até que a substância alvo seja degradada ou até que os níveis de carga orgânica sejam considerados aceitáveis ou até que a mineralização total seja alcançada, dependendo do propósito pré-estabelecido de tratamento.

A grande justificativa para a utilização de POA fundamenta-se na recalcitrância de algumas moléculas orgânicas, cuja degradação seja ineficaz pelos métodos convencionais de tratamento, muitas vezes apresentando baixa biodegradabilidade. Efluentes caracteristicamente refratários possuem elevada DQO e baixa DBO, dificultando seu processamento em sistemas biológicos (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010). Além disso, a toxicidade e efeito disruptor de alguns compostos orgânicos complexos estimulam o aumento da aplicação de POA e suas extensões para projetos mais aprimorados de tratamento de água para abastecimento. Em suas diversas possíveis configurações, os POA têm sido empregados em diferentes níveis de escalonamento para remoção de COT, destruição específica de poluentes, tratamento de lodo, aumento da biodegradabilidade de matrizes orgânicas recalcitrantes, destruição de micropoluentes e remoção de cor e odor (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Como estratégia para a geração de espécies reativas, os POA englobam uma variedade de processos que utilizam oxidantes, como o H_2O_2 e O_3 , podendo ser assistidos por irradiação UV; englobar catalisadores, como por exemplo, Fe^{2+} , Fe^{3+} e TiO_2 ; ou até mesmo recorrerem a tecnologias tais como irradiação por feixe de elétrons e cavitação ultrassônica, resultando na combinação desses fatores para caracterizar um tipo de configuração específica de tratamento, como o processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), o processo Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$), peroxidação combinada com radiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), perozonização ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), perozonização combinada com radiação UV ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), sistemas O_3/UV , sistemas de catálise heterogênea $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, entre outras possíveis combinações (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Mais recentemente, os POA têm sido estudados com a aplicação de uma grande variedade de suportes catalíticos heterogêneos e resinas como leito para óxido-reduções de espécies de ferro ou cobre e geração de ROS; de sistemas de geração radicalar via persulfato; além dos processos eletroquímicos, como oxidação anódica e eletro-Fenton (OTURAN et al., 2008). A Figura 2 ilustra as principais configurações de POA existentes.

Figura 2 - Principais configurações de processos oxidativos avançados.

Miklos et al. (2018) apresentaram uma divisão das tecnologias de POA de acordo com o gasto energético avaliado a partir de uma coletânea de estudos. Configurações combinadas entre oxidante e irradiação, como O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{UV}/\text{persulfato}$ e catálises homogêneas como o processo foto-Fenton despenderam menos de $2,6 \text{ kWh m}^{-3}$ para o contaminante alvo degradado, enquanto processos eletroquímicos demandaram cerca de $38,1 \text{ kWh m}^{-3}$ para a obtenção do mesmo resultado de tratamento. Por fim, processos deficientes de carga oxidante inicial, tais como catálise heterogênea irradiada (TiO_2 sem adição de oxidante suplementar e provido de cavitação ultrassônica) demandaram mais de 100 kWh m^{-3} . Essa análise permite inferir a importância da fotólise do oxidante como fonte de espécies reativas radicalares capazes de impulsionar o tratamento. A comparação com os processos eletroquímicos deve ser cuidadosa, todavia, já que apesar do maior gasto energético, deve-se considerar que o oxidante pode ser continuamente gerado a partir de oxigênio saturado e corrente elétrica no cátodo. Como

exemplo, pode-se citar o processo eletro-Fenton, o qual pode gerar H_2O_2 in situ, reduzindo ou descartando insumos oxidantes iniciais.

A Tabela 3 compila vinte estudos em que diferentes configurações de POA são aplicadas à degradação de compostos fenólicos, visando demonstrar a pluralidade de processos existentes no campo de tratamento de contaminantes por estímulo geracional de espécies oxidativas. A cronologia aponta que os primeiros estudos em POA centralizaram-se no efeito Fenton isolado e UV/ H_2O_2 , posteriormente abordando processos de foto-Fenton e, mais recentemente, englobando a caracterização de meios catalíticos heterogêneos para o processo Fenton, o aproveitamento da energia solar para foto-Fenton, a degradação eletroquímica via oxidação anódica e eletro-Fenton, o escalonamento de plantas piloto e a combinação sinérgica entre POAs e tratamentos físico-químicos ou biológicos.

Os estudos compilados englobam questões críticas verificadas ao longo dos experimentos, muitas delas abordadas posteriormente nas considerações dos modelos cinéticos descritos nesse trabalho, tais como:

- A baixa eficiência de degradação da fotólise direta isolada do contaminante;
- Estratégias de geração de ROS estimuladas pela irradiação a espécies fotossensíveis;
- A influência de catalisador e oxidante no meio reacional, que não é proporcional ao efeito degradador do contaminante alvo, devido à predominância de reações sequestrantes, havendo, portanto, concentrações ótimas a serem determinadas;
- A recalcitrância de ácidos orgânicos de cadeia curta ao ataque de espécies oxidativas;
- A fotólise de ácidos carboxílicos associados a Fe^{3+} como estratégia para a mineralização total;
- Presença de variáveis de transferência de massa, como na ozonização e difusão de O_2 em processos eletro-Fenton;
- Consumo energético por unidade volumétrica de efluente processado;
- Aproveitamento da radiação solar como energia motriz para foto-Fenton;
- Influência do pH no meio reacional para manter ativo o fluxo redox $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$;
- O estudo de processo em meio batelada e contínuo.

Tabela 3 – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
Fenol	Fotólise direta e combinação UV/H ₂ O ₂	Solução inicial com 0,0032 mol L ⁻¹ de fenol, reator de batelada alimentada para H ₂ O ₂ (0,024 mol L ⁻¹) provido de lâmpada de mercúrio de 18 W disposta axialmente ao meio reacional	Na fotólise direta, em ausência de peróxido, 2h de reação degradaram 10% do fenol inicial, enquanto o processo UV peróxido degradou 50% do fenol em menos de 10 min de reação, necessitando de 30 min para a degradação completa. Todavia, em 2h de tratamento fotoassistido, houve apenas a remoção de 30% de DQO, indicando que ácidos orgânicos de cadeia curta são resistentes ao ataque de ROS	POULOPOULOS; ARVANITAKIS; PHILIPPOPOULOS, 2006
Fenol	UV/H ₂ O ₂ e catálises heterogêneas UV/TiO ₂ e UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	Reator de batelada de 1 L com lâmpada central de mercúrio de alta pressão, potência de 400 W, disposta em tubo de quartzo de 50 mm de diâmetro interno. As concentrações experimentais variaram de 0,13 a 1,01 mmol L ⁻¹ para o contaminante; 0 a 4 g L ⁻¹ para o pó de TiO ₂ e 1,77 a 88,2 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , visando avaliar a influência desses fatores na degradação fenólica e redução de COT	O estudo demonstrou a capacidade de melhora no tratamento através da adição de peróxido de hidrogênio, possibilitando uma maior taxa de geração de espécies radicalares oxidativas. Com 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ , a degradação fenólica aumentou de 56,4 para 94% ao se aplicar 1,77 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ . 3 h de tratamento reduziram a concentração do contaminante em 40 e 45% respectivamente utilizando UV/TiO ₂ e H ₂ O ₂ /UV isolados, mas esse número subiu para 93% havendo combinação de UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	CHIOU; WU; JUANG, 2008

Tabela 3 (cont.) – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
Mistura de 6 ácidos fenólicos: ácido protocatecuico (ácido 3,4-dihidroxibenzoico), ácido siríngico (ácido trihidroxibenzoico), ácido verátrico (ácido 3,4-dimetoxibenzoico), ácido vanílico (ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico), ácido 4-hidroxibenzoico e ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico	Fenton homogêneo	Mistura inicial com COT de 370 mg L ⁻¹ operada em reator batelada, com catalisador de FeSO ₄ ·7H ₂ O, havendo monitoramento de TOC, DQO, DBO e toxicidade via bioluminescência de <i>Vibrio fischeri</i>	Os experimentos avaliaram que a concentração de ferro constituiu o principal fator determinante para a degradação dos contaminantes e decréscimo de COT. O tratamento com 488 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e 271 mg de FeSO ₄ ·7H ₂ O em 300 mL de meio reacional resultou em remoção de TOC de 55,7%. Todavia o incremento da concentração de ferro acarretou menor decaimento de TOC, indicando que existe uma concentração experimental ótima tanto para o H ₂ O ₂ quanto para o catalisador de ferro, evitando a interferência de reações sequestrantes	MARTINS; ROSSI; QUINTA-FERREIRA, 2010
4-cloro-3-metil-fenol	Fenton heterogêneo	Utilização de nanopartículas de Fe ⁰ como sítios catalíticos para a geração de espécies radicalares na ausência de radiação, avaliando a influência da variação de pH (3 a 6); concentração do contaminante (0,35 a 1,05 mmol L ⁻¹); concentração de nanopartículas de ferro (0,1 a 0,6 g L ⁻¹) e concentração de H ₂ O ₂ (0,6 a 6 mmol L ⁻¹)	Completa degradação do contaminante em 15 min de tratamento, com concentração de nanopartículas de ferro em 0,5 g L ⁻¹ ; 0,7 mmol L ⁻¹ de 4-cloro-3-metil-fenol; 3 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e pH de 6,1, caracterizando uma condição ótima próxima ao pH neutro, diferentemente do comportamento ideal para sistemas Fenton homogêneos	XU; WANG, 2011

Tabela 3 (cont.) – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
Paracetamol	Foto-eleto-Fenton solar	Planta de 10 L de solução recirculante (157 mg L^{-1} de paracetamol, vazão de 180 L h^{-1}) com associação de um reator solar CPC e uma célula eletroquímica adjacente (ânodo de platina e cátodo difusor de O_2)	Condições ótimas estabelecidas através de análise de planejamento fatorial com aplicação de corrente de 5 A, $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ de catalisador FeSO_4 e pH 3. Em 120 min de tratamento, houve decréscimo de TOC de 75%, com gasto energético de 93 kWh kg^{-1} de TOC. O acoplamento de um sistema eletroquímico ao foto-tratamento, apesar de demandar maior energia, permitiu um decaimento mais rápido da carga orgânica. A importância do fotorreator justificou-se principalmente na fotólise dos ácidos carboxílicos associados a Fe^{3+} , tipicamente recalcitrantes ao ataque de radicais $\cdot \text{OH}$	ALMEIDA et al., 2011
Fenol	Fenton, eletro-Fenton, sono-eleto-Fenton e foto-eleto-Fenton	200 mg L^{-1} de fenol e até 8 mg L^{-1} de catalisador homogêneo Fe^{2+} em reator de batelada de 1 L, cátodo e ânodo de aço inoxidável (eletro-Fenton); reator batelada de 5 L com transdutor de ondas ultrassônicas em 34 kHz e gerador de 120 W (sono eletro-Fenton); reator de 1 L com lâmpada UV-C de 8 W (foto-Fenton)	Em condições passíveis de correlação direta, as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem foram comparadas, sendo 0,0067; 0,0286; 0,0683 e $0,0934 \text{ min}^{-1}$ respectivamente para os processos Fenton, eletro-Fenton, sono-eleto-Fenton e foto-eleto-Fenton. Considerações acerca do consumo energético todavia devem ser levadas em consideração	BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012

Tabela 3 (cont.) – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
Fenol	O ₃ + Fenton	Reator de leito recheado rotativo, em regime contínuo como alternativa para aumentar as típicas baixas transferências de massa em reatores convencionais. O efluente continha 100 mg L ⁻¹ de fenol; alimentação de O ₃ em 150 L h ⁻¹ ; alimentação de efluente + catalisador Fenton em 28 L h ⁻¹ e alimentação de H ₂ O ₂ em 2 L h ⁻¹	A degradação de fenol foi 20% superior em relação ao processo isolado de ozonização, alcançando 98% de remoção do contaminante com a concentração de H ₂ O ₂ em 1,4 mmol L ⁻¹ e Fe ²⁺ inicial em 0,1 mmol L ⁻¹ . A velocidade de 1000 rpm de rotação do reator aumentou a degradação de fenol de 5 a 10% em relação aos experimentos em 500 rpm, indicando que a velocidade angular é uma variável capaz de interferir diretamente no processo	ZENG et al., 2013
Fenol	Foto-Fenton solar	Emprego de reator de filme descendente em placa de 1,37 m X 0,82 m, utilizando componentes direto e difuso da radiação solar, em área iluminada de 0,98 m ² , sob recirculação com um tanque não irradiado	Degradação de 99% de fenol e 97% de DQO para a concentração de 200 mg L ⁻¹ de fenol inicial, razão mássica fenol/H ₂ O ₂ de 1,5 e razão molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ inicial de 7,5 em 240 min de tratamento	FREIRE et al., 2014
Fenol e bisfenol A	Perossónólise	Reator de batelada acoplado a um gerador ultrassônico de 35 kHz e 0,08 W mL ⁻¹ . Experimentos incluindo fenol ou bisfenol foram realizados separadamente, na concentração de 0,044 mmol L ⁻¹ . As concentrações de H ₂ O ₂ variaram entre 0,01; 0,1 e 1 mmol L ⁻¹	Em comparação à cavitação isolada, a degradação com adição de H ₂ O ₂ aumentou de 10% para 50% e de 30% para 50% no tratamento de fenol e bisfenol, respectivamente. O maior efeito da adição de H ₂ O ₂ deu-se na degradação do fenol devido à relativa hidrofobicidade do bisfenol A	LIM; SON; KHIM, 2014

Tabela 3 (cont.) – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
2,4-diclorofenol	Nanopartículas de ferro associadas a radicais persulfato	Nanopartículas zero valente de ferro em estudo comparativo em relação a Fe^{2+} e Fe_2O_3 , em reator batelada, na ausência e permanência de persulfato de sódio como fonte de radicais	2 g L^{-1} de nanopartículas zero valente de ferro em conjunto com 12,5 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, em pH 3, degradaram 92,5 % de 2,4-diclorofenol 30 mg L^{-1} em 150 min de tratamento, embora o decaimento de DQO tenha sido apenas por volta de 40% em 180 min de tratamento	LI et al., 2015
Mistura de fenol e formaldeído	Fenton e reator biológico aerado como tratamentos subsequentes	Mistura constituída por fenol em 1000 mg L^{-1} e formaldeído em 1200 mg L^{-1} , com reator de POA em batelada (800 mg L^{-1} H_2O_2 e 0,5 mg L^{-1} Fe^{2+}) e reator biológico contínuo com vazão de alimentação de 35 mL min^{-1} . A avaliação de toxicidade foi feita pelo teste de <i>Lemna nivor</i> . O efluente entre os dois reatores recebeu adição de catalase um pouco acima da quantidade estequiométrica de H_2O_2 remanescente, visando evitar interferências na etapa biológica	Após 2 h de tratamento em reator Fenton, a degradação de fenol e formaldeído foi de respectivamente 99% e 98%, mas a mineralização alcançou apenas cerca de 43% e a toxicidade reduziu em 28%. O tempo de retenção de 1 hora do efluente no reator aeróbio possibilitou o alcance de 76,5% de remoção de COT e redução de toda a toxicidade remanescente. O tratamento híbrido mostrou-se como exemplo em que o pré-tratamento com POA pode ser utilizado para remoção da carga mais recalcitrante, enquanto a remoção majoritária de COT ocorre no reator biológico, amparando assim, também, questões econômicas	MÉNDEZ et al., 2015

Tabela 3 (cont.) – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
Bisfenol A	Sistemas UV/H ₂ O ₂ e UV/S ₂ O ₈ ²⁻	Reator de batelada com cerca de 450 mL de bisfenol A 0,22 mmol L ⁻¹ , provido de uma rede de lâmpadas UV, totalizando 40 W e incidência fotônica de $1,26 \cdot 10^{-6}$ Einstein s ⁻¹ . As concentrações de H ₂ O ₂ variaram de 1,47 a 14,7 mmol L ⁻¹ , enquanto as concentrações de S ₂ O ₈ ²⁻ variaram de 0,21 a 1,68 mmol L ⁻¹	Em 350 min de tratamento, a razão molar S ₂ O ₈ ²⁻ /bisfenol de 5,7/1 removeu 95% do contaminante, enquanto a razão molar H ₂ O ₂ /bisfenol de 53,4/1 removeu 85% no mesmo tempo. O estudo reportou uma tolerância maior da faixa de pH para o tratamento envolvendo persulfato em relação ao tratamento com H ₂ O ₂ , além do consumo energético em condições ótimas ter sido menor para o processo UV/S ₂ O ₈ ²⁻ (307 kWh m ⁻³) em relação ao processo UV/H ₂ O ₂ (509 kWh m ⁻³)	SHARMA; MISHRA; KUMAR, 2015
4-clorofenol	Eletro-Fenton com catalisador de Fe e Cu	Reator eletroquímico de 1 L, com cátodo de grafite para eletrogeração local de H ₂ O ₂ e ânodo de sacrifício variando entre ferro e cobre metálicos, ambos com 50 cm ² de área superficial. A concentração de 4-clorofenol foi de 100 mg L ⁻¹ e o meio foi saturado com O ₂ gasoso	Foram avaliadas as influências das variáveis de processo densidade elétrica (mA cm ⁻²) e taxa de alimentação de O ₂ . Para 4 mA cm ⁻² e 50 mL de O ₂ min ⁻¹ , no tempo de tratamento de 2 h, houve 70% de degradação do contaminante para o processo eletro-Fenton com ferro e 98% de degradação para eletro-Fenton com cobre	SANTANA-MARTÍNEZ et al., 2016

Tabela 3 (cont.) – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
p-Nitrofenol	Fenton heterogêneo com coque-Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄	Reator de batelada com concentração inicial de p-nitrofenol em 100 mg L ⁻¹ , preparação e caracterização específica do agregado fotocatalítico em proporção mássica de Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ /coque de 3:4:2, com área superficial de 3,73 m ² g ⁻¹	1,3 g L ⁻¹ de catalisador e 11,3 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ degradaram 100% do composto após 120 min de reação, com decréscimo de DQO de 81%. Uma proposta mecanística simplificada da rota degradativa do p-nitrofenol foi enunciada, desde o substrato à mineralização	WAN et al., 2017
Fenol	Fenton heterogêneo com catalisador H ₂ O ₂ -CuOx estimulado por microondas	100 mg L ⁻¹ de fenol (DQO de 230 mg L ⁻¹) foram tratados em regime batelada em um frasco acoplado no interior de uma câmara emissora de microondas	Remoção de fenol em 99,9% e DQO em 88,6% através do emprego de microondas em 400 W, concentração de catalisador de 3g L ⁻¹ para Cu ₂ O, concentração de H ₂ O ₂ em 2 mL L ⁻¹ e tempo de 4 min de tratamento	LIU et al., 2018
Bisfenol A	Eletro-Fenton heterogêneo	Cátodo de difusão de gás e Fe ₃ O ₄ /N-rGO como catalisador heterogêneo, configuração de reator de batelada de 100 mL.	90 min de tratamento e 0,1 g L ⁻¹ de catalisador resultaram em 93 % de degradação de bisfenol A 20 mg L ⁻¹ e 60,5 % de decréscimo de COT. Os autores detectaram que o aumento da corrente não é proporcional à degradação do contaminante, sendo a densidade ótima por volta de 6 mA cm ⁻² , assumindo que o excesso de corrente pode converter o gás O ₂ fornecido em água ao invés de provocar a geração de H ₂ O ₂ , constituindo uma reação parasítica	ZHANG et al., 2019

Tabela 3 (cont.) – Compilação de estudos de POA aplicados à degradação de contaminantes-alvo fenólicos

Composto	Tipo de POA empregado	Menções sobre as principais condições experimentais	Alguns dos principais resultados e constatações	Estudo
Paracetamol	Foto-Fenton heterogêneo com catalisador argila de bentonita recheada com sítios Fe-Cu	100 ppm de paracetamol, lâmpada UV-C de 8 W, preparação da argila através de suplementação de sítios Fe-Cu disponíveis	80 % de remoção de TOC após 180 minutos de reação com 483 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e 0,5 mg L ⁻¹ de catalisador, um resultado duas vezes mais eficiente para a mineralização total em relação ao tratamento comparativo isolado UV/H ₂ O ₂	HURTADO et al., 2019
p-Nitrofenol	Eletro-Fenton homogêneo	Carbono reticulado vítreo como material de constituição do cátodo para aumento da taxa de difusão de O ₂ , 50 mg L ⁻¹ de concentração inicial de p-nitrofenol, 0,1 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ inicial	Condição ótima de degradação para a corrente aplicada de 50 mA, com vazão de O ₂ de 0,5 L min ⁻¹ , havendo degradação total do contaminante em 120 min de tempo reacional	COLADES et al., 2019
Pentaclorofenol	Foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato	Os experimentos analisaram o efeito da variação de concentrações de H ₂ O ₂ (0-2,5 mmol L ⁻¹), Fe ²⁺ (2-10 mg L ⁻¹), pH (3-9) e razão molar ferro / ácido oxálico (1:0 - 1:13,5) em volume de controle de 1 L irradiado por 40 W m ⁻²	97,5% de mineralização total em 120 min de tratamento para a concentração de 50 mg L ⁻¹ de contaminante, 5 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ , 1,5 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH 5 e razão molar ferro / ácido oxálico de 1:6	YE et al., 2019
Fenol	Foto-Fenton solar	Reator CPC de 50 L (batelada em recirculação interna de 4 L min ⁻¹ ou 7 L min ⁻¹), catalisador como mistura de FeSO ₄ + ferrioxalato na proporção mássica de 1/3; H ₂ O ₂ em 10, 30 e 50 mg L ⁻¹ ; fenol em 20 mg L ⁻¹	90% de remoção do contaminante em 120 min de tratamento a partir de 50 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ inicial e 4 L min ⁻¹ de recirculação interna. A adição de 3 mg L ⁻¹ de ferrioxalato ao tratamento aumentou de 20 a 30% da remoção de fenol em relação ao FeSO ₄ isolado	ABID; ABDULLA; KADHIM, 2019

Os radicais hidroxila gerados em POA reagem com a matéria orgânica principalmente abstraindo hidrogênio de ligações C-H, N-H e O-H; sendo adicionados a Ligações C=C ou atuando como substituinte eletrofílico em compostos aromáticos, conforme demonstram as reações:

Quando ar está presente no meio reacional, os radicais produzidos podem reagir com O_2 para gerar $\text{HO}_2 \cdot$ (O_2^-), radicais peroxila $\text{R-OO} \cdot$ ou radicais oxila $\text{R-O} \cdot$, em constantes cinéticas da ordem de 10^9 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006):

As espécies radicalares normalmente atacarão o substrato orgânico, podem sofrer desproporcionamento através da terminação ou reagirão com íons catalíticos, quando presentes.

O tratamento de um efluente via POA pode alcançar a mineralização total, mas normalmente representa notáveis custos até esse estágio (POYATOS et al., 2009; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011), o que justifica sua combinação a outros tratamentos associados, antes ou previamente à operação focada em POA, principalmente no que tange às oxidações biológicas. Os tratamentos prévios visam que compostos não biodegradáveis ou tóxicos formem espécies de maior assimilação a microrganismos, adaptadas a seu metabolismo, enquanto os tratamentos subsequentes, menos frequentes, focam na mineralização total a partir de espécies de peso molecular baixo que sejam recalcitrantes à atividade biológica (RAZA et al., 2019). A Figura 3 sintetiza alguns dos critérios de decisão para escolha dos tipos de tratamento, incluindo a associação entre oxidação avançada e biológica.

Figura 3 – Critério de decisão sumarizado para a associação de POAs a tratamentos biológicos, adaptado de RAZA et al., 2019.

3.2.1 Processo UV H₂O₂

A combinação entre radiação UV-C e oxidante H₂O₂ resulta na ruptura fotolítica do H₂O₂ em radicais $\cdot\text{OH}$ para $\lambda < 310\text{ nm}$. É sabido que o coeficiente de absorção molar do H₂O₂ em $\lambda = 254\text{ nm}$, comprimento de onda característico de lâmpadas UV-C, é apenas de $\epsilon = 18,6\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, o que faz com que concentrações expressivas de H₂O₂ sejam empregadas para a geração radicalar satisfatória (MIKLOS et al., 2018).

Todavia, de acordo com Alnaizy e Akgerman (2000), razões molares elevadas de H₂O₂/substrato provocam o chamado “*scavenging effect*”, sequestrando o radical hidroxila para o consumo de peróxido de hidrogênio de acordo com a reação:

Esses autores estudaram a degradação fenólica via UV-C/ H₂O₂ e constataram que ácidos orgânicos de cadeia curta são recalcitrantes ao ataque de radicais $\cdot\text{OH}$, detectando

que algumas espécies impediam o curso oxidativo até a mineralização total, tais como os ácidos oxálico, maleico, fumárico, mucônico e fórmico. Quando o pH do meio tratado passava a apresentar decréscimo, a degradação de intermediários fenólicos diminuía consideravelmente, indicando a presença desses ácidos carboxílicos.

Configurações de POA UV/ H_2O_2 já possuem aplicabilidade escalonada em plantas de tratamento de efluentes, principalmente em nações mais desenvolvidas, visando objetivos desde a descontaminação microbiana até a degradação de cargas orgânicas recalcitrantes, embora o custo de operação seja um critério crítico no projeto da planta (AUDENAERT et al., 2011). Os processos mais frequentes em plantas industriais baseiam-se nas configurações de POA UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 . As tecnologias de ozonização possuem a vantagem de que o ozônio possui elevado potencial de oxidação, além de que o O_3 ultrapassa, em 254 nm, mais de 150 vezes a absorção do UV em comparação com o H_2O_2 . O fator limitante para a utilização da ozonização, todavia, fundamenta-se nos elevados custos de geração de O_3 , cerca de 12 kWh para 1 kg de O_3 produzido (ZIMMERMANN et al., 2011).

Além disso, deve-se ter em mente que a capacidade de oxidação da maior parte dos POAs diminui consideravelmente em altas concentrações de conteúdo orgânico ($> 5 \text{ g L}^{-1}$), requerendo o consumo excessivo de reagentes, o que por vezes pode inviabilizar o processo por questões econômicas (PERA-TITUS et al., 2004).

3.2.2 Processo Fenton e foto-Fenton

As reações do ciclo de Fenton englobam a interação entre peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , e íons de ferro com o interesse de geração de espécies ativas de oxigênio capazes de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos. O primeiro registro da reação de Fenton data de 1894, ano em que Henry J. Fenton constatou que H_2O_2 poderia ser ativado por sais de Fe^{2+} para a oxidação de ácido tartárico. Todavia, somente décadas mais tarde esse processo foi tratado com significativa relevância para o meio acadêmico e industrial, principalmente a partir do final da década de 1940, o que foi ainda mais acentuado nas décadas posteriores à medida que o panorama ambiental se caracterizava como uma preocupação crescente no campo industrial (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Comparado a outros oxidantes, o peróxido de hidrogênio possui um custo razoável, é seguro e ambientalmente amigável uma vez que se decompõe rapidamente em água e oxigênio. Características similares são atribuídas a sais de ferro, que também são de segura manipulação e suas consequências ambientais são normalmente bem controladas (ZENG et al., 2013).

Nas três últimas décadas, a utilização da reação de Fenton como POA demonstrou novas aplicações tecnológicas, englobando a reação de Fenton fotoassistida, utilização de formas queladas de ferro como catalisador, o processo eletro-Fenton, o emprego de formas heterogêneas de catalisadores, além da combinação dessas variantes com métodos físico-químicos e biológicos de tratamento de efluentes industriais e remediações locais (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

Pignatello, Oliveros e Mackay (2006) apontaram que a primeira sequência teórica de reações características do ciclo de Fenton foi proposta na década de 1950, envolvendo espécies ativas de oxigênio e íons de ferro, constituindo uma definição inicial das chamadas reações térmicas de Fenton (*dark Fenton*):

À medida que novos estudos passaram a abordar os possíveis mecanismos do processo Fenton, outras reações complementaram essa sequência, envolvendo interações com a espécie radical ânion superóxido e aquacomplexos de ferro.

A constante cinética da reação entre H_2O_2 e Fe^{3+} é consideravelmente menor que a constante cinética da reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} (diferença de magnitude de 10^3), definindo uma das etapas limitantes do processo de *dark Fenton*. Assim, ocorre o reciclo da espécie catalítica capaz de promover a geração de radicais hidroxila, mas com velocidade baixa e o processo sempre é deslocado no sentido de haver mais Fe^{3+} no meio reacional.

Os catalisadores homogêneos de Fenton normalmente são representados por sais de ferro II, mas sais férricos também podem ser utilizados, uma vez que a oxido-redução dos íons de ferro é característica do ciclo, coexistindo no sistema. Na prática, estudos apontam que processos iniciados com catalisadores de Fe^{2+} possuem uma taxa de degradação inicial mais acentuada, já que a geração de radicais hidroxila é estimulada abruptamente (GALLARD e DE LAAT, 2000). Como consequência, espera-se uma fase *lag* maior para experimentos cujo catalisador inicial for um sal de Fe^{3+} .

Em solução ácida, típica dos tratamentos Fenton, e na ausência de ligantes de complexação, a espécie Fe^{2+} pode formar aquacomplexos, tais como descritos nas reações:

A Figura 4 indica que em pH próximo a 3 a espécie predominante em solução aquosa é a espécie livre de Fe^{2+} .

Figura 4 – Especificação de Fe^{2+} em meio aquoso como função do pH em força iônica de 1 mol L^{-1} . Fonte: PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006.

Da mesma forma, em soluções ácidas, Fe^{3+} assume a forma de aquacomplexo. À medida que o pH aumenta, o íon passa por sucessivas hidrólises, dependendo da presença de contra-íons, força iônica e concentração total de ferro, até sua precipitação na forma de hidróxido férrico amorfo, como demonstra a reação:

Soluções não acidificadas de Fe^{3+} imediatamente provocam a hidrólise desse íon e as espécies eventualmente precipitadas não se redissolvem prontamente e mostram-se, portanto, menos reativas para o processo Fenton. A formação de espécies hidrolisadas é verificada visualmente através do aumento de turbidez e a presença de coloração alaranjada-amarelada.

Gallard e De Laat (2000) correlacionaram a dependência de espécies hidrolisadas de ferro de acordo com o pH do meio, em solução de força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme demonstra a Figura 5.

Figura 5 – Dependência de pH para a formação de espécies hidrolisadas de Fe^{3+} , em solução com concentração total de ferro $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 25°C .

Fonte: (GALLARD e DE LAAT, 2000).

A taxa das reações envolvendo Fe^{3+} no processo catalítico de Fenton atinge geralmente seu máximo em pH ligeiramente menor que 3. Isso ocorre primeiramente porque, a menos que agentes quelantes estejam presentes, íons de Fe^{3+} começam a precipitar em pH maior que 3 na forma de hidróxidos cataliticamente inativos e também pela máxima concentração de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ além desse pH.

A razão $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ em um processo Fenton depende da concentração de H_2O_2 , da concentração de intermediários orgânicos capazes de oxidar ou reduzir o ferro e da intensidade de radiação quando a reação é fotoassistida. Quando a razão molar de H_2O_2 em relação ao ferro total é grande, Fe^{3+} é predominante sobre Fe^{2+} , já que nessas condições

a oxidação de ferro por $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ é mais favorecida (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Já no processo foto-Fenton, a radiação eletromagnética em forma de luz é responsável pela fotólise de ferro-aquacomplexos e intermediários orgânicos de Fe^{3+} , acelerando a taxa de retorno de íons Fe^{2+} ao meio reacional e possibilitando uma melhor dinâmica do ciclo catalítico, uma vez que radicais $\cdot\text{OH}$ são estimulados continuamente por ação da reação descrita na equação 7. No entanto, cada substância alvo deve ser estudada individualmente, pois o desempenho do processo depende de parâmetros cinéticos fotoquímicos tais como o rendimento quântico e o coeficiente de absorção molar em um dado comprimento de onda ou faixa de comprimento de onda. Essa análise possibilita prever o desempenho em reatores fotoassistidos estimulados por radiação UV-C, radiação solar (contribuição de UV-A e UV-B) assim como lâmpadas que simulem o espectro solar (ALMEIDA et al., 2011; FREIRE et al., 2014).

Reações de Fenton e foto-Fenton são inibidas por diversos íons inorgânicos, como por exemplo, sulfatos, fosfatos, fluoretos, brometos e cloretos, atuando como espécies sequestrantes de radicais, como agentes precipitantes ou estabelecimento de coordenação para o sequestro de Fe^{3+} (FREIRE et al., 2014).

3.2.3 Processo eletro-Fenton

O POA eletro-Fenton caracteriza-se como um conjunto de métodos de geração de espécies oxidativas radicalares a partir de reações de cunho eletroquímico, utilizando fonte energética externa que abasteça corrente aos eletrodos imersos em meio reacional.

O campo da eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes vem ganhando destaque em virtude de sua versatilidade, eficiência energética e condições de operação seguras. Métodos utilizados anteriormente à combinação da eletroquímica com POAs, tais como eletrocoagulação, eletroflotação e eletrofloculação, apenas removem parcialmente poluentes emergentes, além de raramente resultarem em um efluente totalmente livre dos contaminantes de interesse em curto período de tempo de tratamento (OTURAN; ZHOU; OTURAN, 2010).

Entre as tecnologias de POA, o processo eletro-Fenton constitui uma alternativa relativamente emergente, mas tem demonstrado ser promissor para o tratamento de efluentes industriais. O eletro-Fenton caracteriza-se como o principal tipo de POA eletroquímico empregado em tratamento de efluentes, sendo de maior custo benefício, porém também pode ser empregada a oxidação anódica (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; FERRAG-SIAGH et al., 2014; PLAKAS et al., 2016).

A oxidação anódica envolve a degradação de poluentes através da transferência direta de elétrons na superfície anódica M, participação de espécies reativas de oxigênio produzidas como intermediárias na oxidação de água à oxigênio, incluindo o radical $\cdot\text{OH}$ na superfície anódica $\text{M}(\cdot\text{OH})$, H_2O_2 gerado pela terminação entre radicais hidroxila e ozônio formado pela descarga em água na superfície do ânodo. A formação dessas espécies oxidantes é representada pelas equações:

Todavia, a presença dos radicais fica limitada à superfície de adsorção do material anódico, explicando a utilização do eletro-Fenton em seu detrimento. Algumas desvantagens do processo Fenton clássico baseiam-se nos custos de abastecimento, armazenamento e transporte de H_2O_2 , formação de lodo de ferro e sua devida disposição ao final do tratamento e também a necessidade de acidificação do meio e sua subsequente neutralização ao final do processo. Alguns desses fatores desvantajosos são contornados por processos oxidativos avançados eletroquímicos baseados nas reações de Fenton como tem sido amplamente estudado pelos grupos de pesquisa de Brillas e Oturan (MOREIRA et al., 2017).

No eletro-Fenton, a geração de radicais é dependente da oxigenação do meio, de acordo com as reações descritas:

A reação global dessas quatro semi-reações é definida como a geração in loco catódica de peróxido de hidrogênio através do fornecimento de oxigênio e corrente elétrica (MOUSSET et al., 2016):

Assim, borbulhando O_2 em solução ácida no compartimento catódico de uma célula eletrolítica, a produção de H_2O_2 é viabilizada. A geração local de H_2O_2 pode ser apontada como o notável diferencial dos processos eletroquímicos oxidativos avançados (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018). Se por um lado, essa configuração de POA demanda o consumo de energia elétrica, o custo com reagentes pode ser reduzido, caso não haja adição suplementar inicial de H_2O_2 ao meio reacional. Todavia, deve-se ter em mente que a concentração de peróxido de hidrogênio produzido é dependente do tempo de alimentação de corrente.

Na presença de catalisador de Fe^{2+} , o peróxido de hidrogênio gerado é convertido a radicais hidroxila de acordo com a reação de Fenton clássica:

Tendo em vista que a interação de H_2O_2 e radicais hidroxila gera espécies reativas de oxigênio e que estas interagem com o par redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, a regeneração de Fe^{2+} no processo eletro-Fenton em parte engloba as mesmas reações do processo Fenton por si só, tais como:

Esse conjunto de reações, em especial, a regeneração de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} e H_2O_2 constitui etapas lentas em relação às reações que geram Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} , retardando a geração de radicais hidroxila pela reação de Fenton. No processo eletro-Fenton, ocorre a redução de Fe^{3+} eletroquimicamente, acelerando assim a reciclagem de catalisador no meio (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018):

No âmbito de tratamento de efluentes, as espécies orgânicas podem ser degradadas a partir de radicais $\cdot\text{OH}$ gerados pela reação de Fenton e, em menor proporção, a partir de radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos na superfície do ânodo inerte formados a partir da oxidação da água:

Em oposição à utilização de ânodo inerte, como o de platina, é possível substituí-lo por eletrodo de sacrifício de Fe^0 , suprimindo o meio com íons Fe^{2+} , ativamente participantes da reação de Fenton. Estudos apontam cátodos constituídos a partir de diversos materiais, como grafite, carbono vítreo reticulado, feltro de carbono, fibra de carbono ativo, esponja carbonácea e nanotubos de carbono (ZHANG et al., 2019).

O carbono não é tóxico e apresenta baixa atividade catalítica para a decomposição de H_2O_2 , além de boa estabilidade, resistência química e condutividade. Devido à baixa solubilidade de O_2 em solução aquosa, eletrodos de difusão gasosa (GDE) são amplamente empregados em estudos eletroquímicos. GDE possuem uma estrutura delgada e porosa que permite a percolação do gás injetado através de seus poros até o alcance da solução aquosa na superfície imersa do eletrodo. Os eletrodos também podem ser revestidos por grãos de politetrafluoretileno (PTFE), conferindo caráter hidrofóbico que maximiza a redução do O_2 percolado no eletrodo antes de sua difusão no meio aquoso (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012).

A temperatura também é uma variável de processo importante em processos Fenton. Se por um lado o aumento da temperatura é capaz de aumentar as constantes cinéticas reacionais, por outro a decomposição térmica de H_2O_2 é acelerada. Em POAs eletroquímicos, o aumento da temperatura diminui a solubilidade de O_2 dissolvido, desfavorecendo sua redução e consequentemente prejudicando a formação de H_2O_2 disponível no meio reacional.

A corrente elétrica aplicada também constitui um dos parâmetros mais críticos de um POA regido por eletro-Fenton, mas seu excesso pode provocar reações sequestrantes tanto do oxigênio alimentado quanto do H_2O_2 gerado, conforme representado (GALLEGOS; GARCÍA; ZAMUDIO, 2005):

Oturan e Oturan (2018) mencionam três configurações mais frequentes da aplicação de eletro-Fenton nos estudos da última década:

- Geração local de peróxido de hidrogênio através da alimentação de gás oxigênio no cátodo em combinação com um ânodo de sacrifício para a liberação de íons Fe^{2+} ao meio reacional;
- Alimentação externa de peróxido de hidrogênio paralelamente à sua geração local, com ânodo de sacrifício que propulsione íons Fe^{2+} ao meio reacional;
- Geração local de peróxido de hidrogênio através da alimentação de gás oxigênio no cátodo e adição externa de catalisador de Fe^{2+} ;

Esses mesmos autores verificaram que distâncias muito curtas dos eletrodos no processo de eletro-Fenton podem interferir no desempenho do processo, já que o Fe^{2+} regenerado no cátodo pode ser rapidamente oxidado a Fe^{3+} no ânodo, afetando sua participação do ciclo catalítico de Fenton. Em contrapartida, distâncias excessivas podem limitar a transferência de íons Fe^{3+} ao cátodo.

As dificuldades do processo eletro-Fenton fundamentam-se principalmente na baixa solubilidade de oxigênio e nas baixas taxas da regeneração de ferro, o que ocorre até mesmo em consideráveis densidades elétricas (ZHANG et al., 2019).

3.3 MODELAGEM CINÉTICA EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A modelagem cinética de processos oxidativos avançados distingue-se como uma ferramenta para o estudo de variáveis de processo e, conseqüentemente, para promover a otimização e a determinação das melhores configurações de um sistema reacional. Ao longo das últimas décadas, diversos estudos têm se empenhado em pesquisar a degradação de micropoluentes e uma série de compostos orgânicos, utilizando diferentes configurações de POA. Entretanto, são ainda escassas abordagens rigorosas quanto à modelagem cinética fenomenológica das espécies envolvidas, dada a pluralidade de intermediários existentes na série de simultâneas reações oxidativas.

Nesse contexto, as pesquisas em POA tabularam e tabulam constantes cinéticas da interação de radicais $\cdot\text{OH}$ e uma gama de compostos orgânicos à medida que estudos

sobre a degradação de contaminantes orgânicos se desenvolvem, o que vem crescendo consideravelmente desde a década de 1980.

Staehelin e Hoigne (1982) foram um dos primeiros pesquisadores a registrarem rotas cinéticas do que mais tarde seria intitulado como campo dos processos oxidativos avançados, ao estudarem a decomposição do ozônio em água e constatarem algumas das espécies reativas geradas, além de observaram que, no caso da ozonização, as ROS preponderantes dependem fundamentalmente do pH do meio. Os mesmos autores, Staehelin e Hoigne (1985), expandiram o conhecimento do tema ao formularem reações em cadeia promovidas pelo radical $\cdot\text{OH}$ na degradação de substratos orgânicos tais como ácido húmico, ácido glioxílico e álcoois primários e secundários.

Alguns anos mais tarde, a terminologia processos oxidativos avançados é mencionada através do artigo de Glaze, Kang e Chapin (1987), que estudaram o rendimento da geração de radicais $\cdot\text{OH}$ através de combinações experimentais envolvendo as configurações $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, propondo a geração de espécies radicalares tais como $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_3\cdot$, $\text{HO}_4\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\text{O}_3^{\cdot-}$. Glaze e Kang (1989) ainda propuseram um modelo cinético geral para oxidação de micropoluentes em meio aquoso através da combinação das reações promovidas por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, além de questões envolvendo transferência de massa. Na rota cinética descrita, foram propostas reações de iniciação radicalar, propagação, terminação e reações de sequestro dos radicais gerados.

Para os processos fotoassistidos, Nowell e Hoigné (1992) foram um dos pioneiros no estudo do comportamento da reação de fotólise do ácido hipocloroso sob radiação artificial e radiação solar, caracterizando a cinética reacional por parâmetros cruciais da fotodegradação, como rendimento quântico, tempo de radiação, intensidade de fótons recebidos e coeficiente de absorção molar da espécie a ser fotolisada.

Glaze, Lay e Kang (1995) descreveram um modelo de degradação de 1,2-dibromo-3-cloro-propano pelo processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ através de um sistema de 14 reações, incluindo a fotólise de H_2O_2 , a fotólise do composto orgânico alvo e interações entre radicais $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\cdot\text{CO}_3^{\cdot-}$. Os autores consideraram estado quase estacionário para o balanço dos compostos radicalares em sistema batelada, assumindo que sua geração e consumo são muito rápidas. Além disso, propuseram uma relação geral para a degradação de determinada espécie orgânica submetida a um POA $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, através da oxidação de

radicais hidroxila e da fotólise da espécie, caso esta compita pela absorção de fótons juntamente com o H_2O_2 na faixa de comprimento de onda da radiação empregada:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_{s,\text{OH}}[S][\cdot\text{OH}] - \Phi_S f_S E_{p,0} (1 - e^{-2,303l(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2] + \epsilon_S[S])}) \quad (28)$$

Onde:

$$f_S = \frac{\epsilon_S[S]}{\epsilon_S[S] + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (29)$$

Nessa relação, Φ_S representa o rendimento quântico do composto orgânico, $E_{p,0}$ a taxa de radiação incidente, b o caminho óptico empregado e f_S a relação de competição entre as espécies fotolisadas através de seus coeficientes de absorção molar.

Crittenden et al. (1999) estabelecem uma crítica ao emprego do estado pseudo estacionário para o balanço estequiométrico das espécies radicalares, retomando o modelo de Glaze, Lay e Kang (1995) na ausência dessa hipótese. Os autores relataram a necessidade de um adequado solver computacional para a resolução de um sistema de equações diferenciais do tipo *stiff*, em que as ordens de grandeza das incógnitas apresentam extensa variação de magnitude, tendo utilizado o método de Gear aplicado ao pacote computacional DGEAR®. Para a constante cinética de ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ ao 1,2-dibromo-3-cloro-propano, os autores empregaram dado disponível em literatura, não havendo estimativa de parâmetros. O modelo concretizado pôde representar melhor os dados experimentais em relação ao modelo que adotava o estado pseudo estacionário radicalar. Além disso, os pesquisadores concluíram que existe uma dosagem ótima de H_2O_2 no tratamento UV/ H_2O_2 para cada configuração de reator e que íons carbonato podem atuar drasticamente na redução do desempenho do processo, pois constituírem *scavengers* de radicais livres.

Um dos compostos alvo de muitos estudos experimentais que também passou a ser utilizado como contaminante piloto em estudos de modelagem é o herbicida atrazina. Nesse contexto, Beltrán et al. (2000) desenvolveram um modelo que retratou a degradação de atrazina por ozonização isolada, combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. Essas três configurações adotaram modelos derivados de um sistema reacional global aplicado ao POA UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, incluindo formação e degradação de compostos

intermediários da oxidação da atrazina, como a deetilatrastina, a deisopropilatrastina e a deetildeisopropilatrastina. O modelo considerou inclusive a fotólise desses intermediários, mas foi truncado nas primeiras etapas oxidativas, não abordando espécies subsequentes da cadeia de degradação. A abordagem detalhou todas as constantes cinéticas empregadas, utilizando algumas mais gerais de dados da literatura e outras, mais específicas, como a oxidação direta de O_3 à deetilatrastina e à deisopropilatrastina, foram determinadas experimentalmente. Os sistemas de EDOs resultantes foram resolvidos através do método numérico de Runge-Kutta, apresentando boa correspondência aos dados experimentais.

Heredia et al. (2001) aplicaram um modelo geral simplificado de POA Fenton para um composto orgânico geral, utilizando o ácido p-hidrobenczoico como exemplo. Esse estudo demonstra uma das primeiras abordagens em POA aplicada à modelagem fenomenológica com constante cinética desconhecida, que no caso, era a constante de ataque de radicais $\cdot OH$ ao ácido carboxílico. Para tanto, os autores consideraram um sistema de 7 reações químicas, englobando a reação clássica de Fenton, a oxidação do composto alvo tanto por ação direta de H_2O_2 como de radicais $\cdot OH$, a interação de $\cdot OH$ com H_2O_2 e íons Fe^{2+} e a interação de íons Fe^{3+} com H_2O_2 e radical $HO_2\cdot$:

No modelo proposto, o estado pseudo estacionário é adotado para o balanço de radicais $\cdot OH$, sob a justificativa de que as espécies radicalares possuem curto tempo de existência, levando à expressão algébrica:

$$[\cdot \text{OH}] = \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]}{k_3[\text{S}] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{Fe}^{2+}]}$$
(37)

Substituindo essa expressão no balanço do substrato orgânico, tem-se que:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{S}] + k_3[\text{S}] \cdot \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]}{k_3[\text{S}] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{Fe}^{2+}]}$$
(38)

Os autores estrategicamente reescreveram a equação acima na forma em que pudesse representar o traçado de uma reta na forma $Y = B + AX$:

$$\frac{[\text{S}]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{\left(-\frac{d[\text{S}]}{dt} - k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{S}]\right)_0} = \frac{k_5}{k_1 k_3} + [\text{S}]_0 \frac{k_3 + k_4 R}{k_1 k_3 + [\text{Fe}^{2+}]_0}$$
(39)

Em que $R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{S}]_0$

Para diferentes valores de R , traçou-se Y em função de X , em que o coeficiente angular da reta permitia a averiguação do valor da constante cinética desconhecida k_1 . Esse método, ainda que capaz de prever razoável ajuste, é limitado quando, em um mesmo modelo, não se conhecem diversas constantes cinéticas, dificultando a regressão linear.

É comum identificar na literatura as chamadas constantes de pseudo primeira ordem para caracterizar a degradação de um composto estudado. Obter-se essa constante de modo independente da rota reacional existente, adequando somente os pontos experimentais de decaimento, admitindo cinética de primeira ordem, é uma tarefa trivial, que não demanda a preocupação do conjunto de reações vinculadas ao processo de degradação.

Por outro lado, é desafiador e complexo caracterizar a degradação via POA de um composto levando em consideração as principais reações chave, justificando a influência e sensibilidade das reações participantes. Por exemplo, um sistema fotoquímico pode englobar diversas espécies oxidantes que interagem de modo específico com o substrato e intermediários formados. Esses compostos oxidantes podem reagir entre si ou com íons de catalisadores, como ocorre nas interações óxido-redutoras entre Fe^{2+} e Fe^{3+} nos

processos Fenton. A complexidade do estudo aumenta consideravelmente à medida que intermediários são levados em conta como novos substratos ao longo do tratamento, considerando que espécies radicalares podem sofrer recombinações, rearranjos moleculares e equilíbrios.

Constituindo um dos primeiros trabalhos de estimativa de parâmetros conjuntamente à proposição de modelo cinético fenomenológico, Kang, Lee e Yoon (2002) estabeleceram, a partir de vasta compilação de estudos, uma rota reacional simplificada para a degradação de para-clorofenol via processo Fenton, considerando 28 reações, incluindo intermediários tais como clorobenzoquinona, clorobenzenodióis e clorosemiquinonas, além de espécies orgânicas radicalares como tri e dihidroxiciclohexadienila. O trabalho dos autores visou estimar as constantes cinéticas das reações orgânicas, comparando os resultados do modelo com os dados experimentais. As variações experimentais ficaram em torno das condições centrais em que as respectivas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio, ferro II e para-clorofenol foram de 6, 0,3 e 2 mmol L⁻¹. O algoritmo utilizado para a resolução de EDOs baseou-se no método de Runge-Kutta de quarta ordem, sendo também realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos, em que a conclusão foi que as reações que governam os níveis de $\cdot\text{OH}$ e Fe^{2+} no sistema são as mais cruciais para o processo de degradação. O modelo apresentou uma generalização ampla para as espécies mais oxidadas, na forma de ácidos orgânicos alifáticos e a concordância com os dados experimentais foi substancialmente maior para os primeiros intermediários orgânicos do que para as espécies orgânicas mais oxidadas, o que pode indicar a supressão, no modelo de reações, de etapas importantes ao longo das oxidações em série e/ou consequência do acúmulo de erros experimentais. As conclusões ainda estabeleceram que as reações redox envolvendo espécies de ferro e intermediários orgânicos desempenham um importante papel no modelo e sua exclusão levou a resultados menos satisfatórios na obtenção de cenários solução para a estimativa paramétrica.

Na abordagem fenomenológica ligada à estimativa de multiparâmetros, o trabalho de Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007) destaca-se também como um dos pioneiros estudos a considerarem um sistema de reações entre espécies reativas de oxigênio para a degradação do fenol. Os autores investigaram o comportamento de um reator irradiado artificialmente para o tratamento da solução alvo de afluente, em que os ROS geraram-se primordialmente a partir da radiação UV com comprimento de onda menor que 280 nm,

capaz de decompor moléculas de H_2O_2 em radicais hidroxila com um rendimento quântico de dois radicais por quantum de radiação absorvida. Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007) propuseram um modelo cinético para a degradação do fenol via POA UV/ H_2O_2 , validando-o através de dados experimentais da literatura, mais precisamente de Alnaizy e Akgerman (2000), que conduziram uma série de experimentos em um fotorreator cilíndrico em regime batelada, usando intensidade luminosa de $1,516 \cdot 10^{-6}$ Einstein $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$ e com caminho óptico irradiado de 63,5 mm. Foram estimadas constantes cinéticas para reações envolvendo catecol e hidroquinona, intermediários da oxidação do fenol, assim como determinada a concentração inicial otimizada de H_2O_2 . Diferentemente de outras proposições na literatura, não se assumiu o estado pseudo-estacionário para o modelo de degradação do fenol, ou seja, os balanços molares das espécies radicalares presentes não foram considerados nulos. Os parâmetros cinéticos dos ROS foram fixados de acordo com estudos anteriores, visando estimar as quatro constantes cinéticas apontadas nas reações 40 e 41, referentes à conversão de fenol à catecol e hidroquinona, e a conversão destes a ácidos orgânicos oxidados.

Zazo et al. (2009) realizaram um estudo cinético sobre a degradação de 100 mg L^{-1} de fenol via processo Fenton em reator semicontínuo quanto à corrente de alimentação de peróxido de hidrogênio. A concentração de ferro variou entre 1 e 100 mg L^{-1} . Foi realizada comparação com o reator em batelada ao longo do tempo de tratamento de 4h, constatando que o decréscimo de TOC foi maior para o processo em semibatelada. As conclusões estabeleceram a importância estratégica de atenuar os efeitos das reações sequestrantes envolvendo H_2O_2 , radicais hidroxila e cátions Fe^{2+} . Dois modelos cinéticos distintos foram elaborados, um deles baseando-se nos compostos intermediários oxidados e o outro fundamentando-se na evolução de TOC, porém ambos adotando simplificação pela adoção de pseudo constantes de primeira ordem. A soma das concentrações dos intermediários aromáticos foi designada por uma única variável, assim como a soma das concentrações dos ácidos orgânicos após a abertura do anel, o que constitui uma abordagem de cunho generalista. As constantes cinéticas tidas como desconhecidas foram estimadas com auxílio da ferramenta computacional *Scientist 3.0 Software*. Nos resultados, foi identificado que o balanço de ferro resultou em curva razoavelmente

estacionária após alguns minutos do tratamento. Poucas informações sobre a função de otimização foram concedidas.

Kusic et al. (2009) construíram um modelo ampliado para a degradação de corantes comerciais do tipo Reativo Azul 49 e Reativo Azul 47 em processo *dark* Fenton e foto-Fenton, nas combinações catalíticas $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$. Diversas combinações de reações entre ROS e $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ foram consideradas, em semelhança ao estudo de Kusic et al. (2006), que será utilizado como uma das bases dos modelos apresentados nesse trabalho. Os autores descreveram duas propostas distintas para a modelagem, considerando as primeiras espécies orgânicas intermediárias resultantes da degradação do corante matriz ou realizando uma abordagem com base no decaimento de TOC. As reações de fotólise englobaram os corantes, TOC, aquacomplexo de Fe^{3+} e generalização para complexos orgânicos de Fe^{3+} . O método de Gear foi utilizado para a solução numérica do sistema resultante de EDOs, aplicado ao software *Wolfram Mathematica 5.0*. Foram estimadas as constantes cinéticas das reações orgânicas em conjunto com os rendimentos quânticos e coeficientes de absorção molar das espécies de informações escassas na literatura (corantes e TOC), obtendo boas correspondências entre as predições do modelo e as informações experimentais.

Devi et al. (2009) analisaram o modelo cinético para degradação via foto-Fenton UV-C do corante vermelho de alizarina S, constituído por molécula tricíclica, incluindo funções fenólica, carbonílica e sulfônica. A rota reacional foi elaborada com apoio de identificação por espectroscopia UV-visível e cromatografia espectrométrica de massa, incluindo 11 espécies orgânicas intermediárias ao longo das séries de oxidação pelo radical $\cdot\text{OH}$, conforme demonstra a Figura 6. A modelagem cinética realizada, todavia, não possui caráter fenomenológico, sendo que regressões não lineares foram realizadas para a obtenção de expressões estatísticas que mensurassem a influência da concentração de catalisador, de contaminante alvo e de H_2O_2 na expressão matemática para a determinação da constante de pseudo primeira ordem de decaimento do corante. No entanto, a rota reacional qualitativamente apoiada pelos métodos analíticos constituiu um importante feito para o amparo de outros trabalhos focados na área de modelagem.

Figura 6 – Rota reacional proposta por Devi et al. (2009) para a degradação do corante fenólico vermelho de alizarina S

Pontes et al., (2010) propuseram um modelo para a degradação de fenol através do POA Fenton, considerando reações entre espécies reativas de oxigênio do processo UV/ H_2O_2 e clássicas reações atribuídas ao processo Fenton, além de também terem empregado reações promovidas pela influência do ânion sulfato, obtido através do catalisador de ferro, listando uma sequência de reações promovidas pelo radical ânion sulfato. Nessa abordagem, reações orgânicas envolvendo diversas espécies intermediárias caracterizaram mais de 20 reações do modelo cinético, incluindo catecol, hidroquinona; 1,2-semiquinona, 1,4-semiquinona, 1,2-benzoquinona, 1,4-benzoquinona, tri-hidroxibenzeno, radical trihidroxíciclohexadienila, radical 1,2-dihidroxíciclohexadienila, radical 1,4- dihidroxíciclohexadienila, ácido mucônico, ácido maléico e ácido oxálico. Basicamente, as reações orgânicas consideradas, envolvendo esses compostos, fundamentaram-se na reação dessas espécies com o radical hidroxila e reações de óxido-redução com as espécies de ferro. Os autores inicialmente simularam o modelo com as

constantes cinéticas identificadas em literatura e, não tendo obtido uma boa concordância com os dados experimentais, selecionaram 23 constantes cinéticas para estimativa pelo recurso *lsqcurvefit* do MATLAB®, as quais são correspondentes às constantes das reações envolvendo os intermediários orgânicos, cujo registro em literatura é escasso. A função objetivo construída englobou concentrações de fenol, catecol e hidroquinona, utilizando o solver *ode23s* para a resolução do sistema de EDOs.

Grčić et al. (2010) propuseram um extenso modelo mecanístico do processo sono Fenton para a degradação de ácido fórmico, dividindo os grupos de reações em oxidações propulsionadas por radicais do tipo hidroxila, carbonato e sulfato; sonólise do ácido fórmico, de formato, de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, de H_2O_2 e de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; reações do ciclo catalítico de Fenton e reações envolvendo ROS, em um total de 42 reações. Para a solução do sistema de EDOs que descreveu o reator em batelada, foi utilizado um solver integrador do pacote *Wolfram Mathematica 7.0*, sendo o método de Gear aplicado à estimativa dos parâmetros cinéticos classificados como mais duvidosos, incluindo as constantes das reações de sonólise e algumas das reações radicalares. O mecanismo proposto permitiu testar variações experimentais combinando ou excluindo a presença de catalisador de ferro, a cavitação sonolítica e a presença de persulfato.

Audenaert et al. (2011) também aplicaram sistema de reações entre ROS obtidos a partir da fotólise do H_2O_2 , porém descrevendo um modelo para degradação de efluente composto por mistura de compostos orgânicos em uma planta piloto, onde havia um reator dotado de 4 tubos de aço inoxidável, cada qual com uma lâmpada UV-C de baixa pressão de 205 W e de 114,5 cm de comprimento paralelamente instalados à vazão de efluente (2000 L h^{-1}). Também foram considerados equilíbrios e geração de radicais a partir de carbonatos, como informações complementares ao modelo proposto. As fotólises de H_2O_2 e da matriz orgânica foram consideradas na modelagem, sendo estimada a constante cinética de ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ ao COT do efluente.

Almeida, Garcia-segura, Bocchi e Brillas (2011) realizaram um estudo de planejamento experimental aplicado à degradação de paracetamol em processo de combinação simultânea entre foto-Fenton solar e eletro-Fenton, tendo obtido equações que estabeleceram a influência das variáveis concentração de catalisador, corrente aplicada e pH do meio reacional. Apesar de ter sido um trabalho de cunho experimental, esse estudo englobou procedimentos analíticos capazes de monitorar alguns intermediários até a mineralização total, tendo possibilitado a proposição de uma rota

reacional, conforme descreve a Figura 7, importante para os estudos dos anos subsequentes que aliariam modelagem matemática e caracterização de modelos.

Figura 7 - Rota reacional proposta por Almeida, Garcia-segura, Bocchi e Brillas (2011) para a degradação de paracetamol via combinação de POAs foto e eletro-Fenton

Simunovic et al. (2011) detalharam um modelo de foto-Fenton UV-C aplicado à degradação de mistura de formatos e oxalatos, visando simular o comportamento de um efluente industrial. Foi proposta a participação de 50 reações, incluindo, além das reações entre ROS e espécies de ferro, a presença de reações do sistema ferri-oxalato, originárias da formação de complexos orgânicos de Fe^{3+} , os quais interagem com ROS. Foram

consideradas as reações de fotólise das espécies H_2O_2 , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ e $\text{Fe}(\text{HCO}_2)^{2+}$. Pelo fato de os contaminantes constituírem ácidos orgânicos de cadeia curta, a proposição do modelo até o estágio de mineralização total foi viabilizada, embora alguns intermediários orgânicos radiculares também tenham feito parte do modelo, tais como radicais $\text{HCOO}\cdot$ e $\text{COO}\cdot$. O sistema resultante de EDOs foi resolvido pelo solver integrador do software *Wolfram Mathematica 6.0* através do método de Gear. As constantes cinéticas do sistema ferrioxalato menos presentes na literatura foram passíveis de estimativa. Fizeram parte da função objetivo de minimização as concentrações de oxalato, formato, H_2O_2 e $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, havendo uma boa predição da modelagem com os dados experimentais mensurados. Esse estudo exemplificou a complexidade da dimensão do sistema reacional existente em processos oxidativos, indicando que todos os compostos cuja cascata oxidativa resulte em ácido oxálico e ácido fórmico são propensos à fenomenologia descrita, supondo uma dificuldade ainda maior no estudo dos intermediários de moléculas maiores, tais como representadas por recalcitrantes fármacos, corantes e polímeros.

Reina et al. (2012) aplicaram um modelo para prever a concentração de paracetamol via processo foto-Fenton através do monitoramento de TOC. As condições experimentais variaram entre 4 e 25 mmol L^{-1} para o TOC; entre 0,089 e 0,44 mmol L^{-1} para o catalisador de Fe^{2+} ; entre 9 e 45 mmol L^{-1} para a concentração inicial de H_2O_2 e radiação UV entre 13 e 46 W m^{-2} , simulando o espectro de radiação de solar, sob o qual somente a fotólise de aquacomplexo de Fe^{3+} ocorre, excluindo a fotólise do contaminante e de H_2O_2 . Um sistema de EDOs de 8 equações foi obtido através dos balanços em reator batelada. O estudo explicitou claramente a função objetivo utilizada e as circunstâncias a que foi submetida, sendo constituída das concentrações medidas de H_2O_2 e TOC. O algoritmo de busca direta de Monte Carlo foi empregado, visando minimizar a porcentagem de erro entre valores preditos e mensurados, aplicado à rotina do MATLAB®. Os autores comentaram que o problema pode não atingir soluções satisfatórias pois uma série de combinações de arbitragens iniciais para os parâmetros estimados resulta em aprisionamentos em mínimos locais, impedindo que o decréscimo da função objetivo continue.

Wols et al. (2014) estudaram a aplicação de um modelo voltado à análise do comportamento de fármacos submetidos ao processo UV-C/ H_2O_2 . Mais de 3 dezenas de fármacos foram testados individualmente, como paracetamol, atenolol, carbamazepina,

diclofenaco, fluoxetina e propranolol. Foram consideradas como responsáveis pela degradação as reações entre radical $\cdot\text{OH}$ e fármacos, entre estes e o radical $\text{CO}_3^{\cdot-}$, além das taxas de fotólise de cada fármaco, uma vez obtidos na literatura seus rendimentos quânticos e coeficientes de absorção molar. As mais de 40 reações consideradas foram organizadas em uma matriz estequiométrica que facilitou a inclusão ou supressão de reações de acordo com cada caso analisado. Os balanços foram todos determinados sem que se assumisse o estado pseudo estacionário para os radicais, havendo análise de sensibilidade para toda a sequência reacional proposta, mas o modelo limitou-se em estudar a degradação dos contaminantes alvos, não englobando informações sobre os intermediários orgânicos oxidados. Os parâmetros estimados foram representados pelas constantes cinéticas envolvendo o ataque de radicais hidroxila e carbonato, sendo o sistema de EDOs resolvido pelo pacote solver *ode15s* do MATLAB®, sob a justificativa de o problema envolver variáveis com grandes diferenças de ordem de grandeza.

Zhang et al. (2016) desenvolveram um modelo cinético para a degradação de p-cresol em reator de batelada irradiado por lâmpada UV-C (POA UV/H₂O₂), com monitoramento de intermediários aromáticos através de HPLC e detector UV/VIS em 280 nm e intermediários ácidos carboxílicos de cadeia curta através de cromatografia iônica. O modelo proposto considerou interações entre ROS, os intermediários aromáticos 4-metilcatecol e 4-metilbenzoquinona, além dos intermediários lineares ácido 3-metil-mucônico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido acético e ácido fórmico. Tanto a fotólise do H₂O₂ quanto a do p-cresol e a do 4-metilcatecol foram consideradas, sendo a abordagem reacional e calibração dos parâmetros cinéticos bastante semelhante ao que já havia sido proposto por Kusic et al. (2006) há uma década atrás, com a crucial diferença da sequência reacional atingir o estágio de mineralização total. Os autores reportaram dificuldades de ajuste à medida que mais de uma concentração de espécie passava a fazer parte da função objetivo de minimização (diferença quadrática entre valores experimentais e valores preditos pela resolução do sistema de EDOs). Um bom ajuste gráfico foi obtido incorporando a concentração de p-cresol, 4-metilcatecol e H₂O₂ como as três concentrações simultâneas computadas na função objetivo minimizada.

Nakagawa, Takagi e Maekawa (2016) analisaram a degradação do contaminante alvo 1,4 dioxano através de processo eletroquímico semelhante ao eletro-Fenton mas com adição de H₂O₂ inicial (ferred-Fenton), determinando um modelo cinético de 14 reações incluindo três espécies radicalares: $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2 \cdot$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$. As reações englobaram

interações envolvendo espécies reativas de oxigênio entre si, entre o par redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ e entre o radical sulfato, além da oxidação de radicais hidroxila ao composto alvo e a produtos orgânicos imediatos da oxidação. As constantes cinéticas participantes do vetor de parâmetros a serem estimados foram as constantes das reações orgânicas e da redução eletroquímica do ferro III. Nesse estudo, foi assumida a hipótese de estado pseudo-estacionário para os compostos radicalares, o que simplificou o equacionamento dos balanços em reator batelada, sendo o sistema de EDOs resultante resolvido numericamente pelo método RKG e, na construção da função objetivo, sendo utilizadas as concentrações de 1,4-dioxano e de H_2O_2 . Os resultados experimentais foram próximos aos resultados preditos pelo comportamento do modelo, com constantes da ordem de 10^8 a 10^9 para as reações entre espécies orgânicas e radical $\cdot\text{OH}$ e concentração de espécies radicalares entre 10^{-13} a 10^{-12} mol L^{-1} . O estudo demonstrou uma conclusão muito importante na elucidação do comportamento catalítico, uma vez que o modelo permitiu inferir que 40% da regeneração de Fe^{2+} é obtida das reações clássicas do sistema Fenton, sendo o restante regenerado eletroquimicamente.

Luo et al. (2018) estudaram a degradação do fármaco naproxeno através da simulação de um modelo cinético aplicado ao processo UV-C/ H_2O_2 , tendo propondo 26 reações participantes, envolvendo clássicas espécies reativas de oxigênio e radicais fosfato. 3 reações tiveram suas constantes estimadas, quanto ao ataque do radical $\cdot\text{OH}$ ao contaminante inicial e suas primeiras formas oxidadas. A modelagem passou por um estudo prévio que confirmou que apenas a fotólise de H_2O_2 era significativa para o processo, devido à baixa taxa fotolítica do naproxeno. A resolução numérica do sistema de EDOs foi realizada por um pacote integrador do software *Kintecus*, sendo que a rotina de otimização foi testada por 5 algoritmos diferentes (Mead & Nelder, Power II, Levenberg-Marquadt, Anelamento Simulado e Método Complexo), em três tipos de função objetivo distintas (mínimos quadrados clássico, mínimos quadrados ponderados e função de lanni).

Soriano-molina et al. (2018) desenvolveram um modelo para a degradação do pesticida acetomiprida via processo foto-Fenton solar em um reator *raceway pond* (RPR), incluindo a influência do balanço de fótons através da contribuição da radiação direta e difusa, descrita pelo conceito de taxa volumétrica local de absorção fotônica. O catalisador utilizado foi Fe^{3+} complexado na forma de um composto quelante, o ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico, o qual possui um rendimento quântico maior que o

aquacomposto $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, espécie que se forma pela interação dos íons Fe^{3+} em meio aquoso, além da variante quelante de Fe^{2+} possuir maior reatividade com H_2O_2 em relação a aquacomplexos de Fe^{2+} . O sistema de reações obtido englobou interações entre espécies queladas de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com H_2O_2 , radical $\cdot\text{OH}$ e contaminante, sendo resolvido no MATLAB® através do pacote integrador *ode23s*. A função objetivo foi nitidamente detalhada, sendo composta através do método dos mínimos quadrados ponderados aplicados às concentrações de acetomiprida, Fe^{3+} complexado e H_2O_2 , com recurso de otimização *fmincon*. Os resultados foram testados em diversas épocas do ano, apresentando boa concordância com os dados experimentais.

Wang et al. (2018) desenvolveram um modelo aplicado à degradação de ftalato de dibutila em processo UV/persulfato. A sequência reacional englobou a fotólise do persulfato para a geração de radicais sulfato, os quais interagem com o meio aquoso e geram radical hidroxila. Em conjunto, radicais sulfato e hidroxila foram responsáveis pela oxidação do composto orgânico. Os autores também apresentaram extensões do modelo base, ao considerarem presença de carbonato, bicarbonato, cloro e fosfato, acrescentando as reações adicionais correspondentes. As concentrações das espécies radicalares assumiram o pseudo estado estacionário, como estratégia para a simplificação do problema de simulação. As arbitragens iniciais das constantes cinéticas estimadas foram realizadas com base em procedimentos analíticos de cinética competitiva, o que facilitou a convergência para os mínimos locais esperados quando a rotina de otimização foi implementada.

Zhang et al. (2019) também analisaram a degradação de p-cresol, cafeína, bisfenol-A e carbamazepina através de um sistema de equações diferenciais baseado na simplificação dos balanços para H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$ e contaminante alvo. A avaliação da degradação do contaminante alvo S obedeceu à generalização da fotólise competitiva para sistemas UV- H_2O_2 , representada pela relação:

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -\Phi_T \frac{\epsilon_s[\text{S}]}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2] + \epsilon_s[\text{S}]} E_{p,0\text{UV-C}} \left(\frac{1 - e^{-2\rho l}}{1 - (1 - \omega)e^{-2\rho l}} \right) - k_s[\text{S}][\cdot\text{OH}] \quad (42)$$

Essa equação, no entanto, foi incrementada, considerando a influência óptica do invólucro de quartzo ao redor da lâmpada concêntrica UV-C, incorporando os parâmetros ρ ($\rho = -2,303A$, em que A corresponde à absorbância da solução) e ω como fração da luz refletida pelo quartzo. O termo multiplicador à radiação incidente corrige assim a radiação efetivamente aplicada à fotólise.

Matyszczyk, Sędkowska e Kuś (2020) aplicaram um modelo cinético simplificado para analisar o comportamento da degradação do azocorante amarelo metanil pelo processo de eletro-Fenton, de modo que diferentes tipos de catalisadores fossem testados, de acordo com as relações:

Onde M denota o símbolo de catalisadores de Fenton (Fe, Co, Ni, Mn, Ce) e n corresponde à carga. X é um valor que indica quantos radicais hidroxila são necessários para a degradação do contaminante, sendo que há muitas regiões da molécula capazes de serem atacadas por $\cdot\text{OH}$. O modelo engloba duas reações catódicas (geração in loco de H_2O_2 e redução do catalisador de Fenton) e uma reação anódica (oxidação da água). O balanço de oxigênio e cátions H^+ foi considerado constante, assumindo o estado pseudo estacionário e a corrente elétrica aplicada foi considerada diretamente proporcional à geração de H_2O_2 . As constantes cinéticas das duas reações envolvendo os metais catalisadores foram estimadas, juntamente com a variável X , enquanto dados da literatura mantiveram as demais constantes como fixas. Os dados experimentais foram confrontados com o modelo proposto para a utilização dos 5 diferentes tipos de catalisadores, havendo mais concordância para o Ni e Ce.

No que tange aos estudos de modelagem para o processo eletro-Fenton, poucas abordagens foram efetuadas, destacando-se inicialmente o trabalho de Liu et al., 2007, os quais enunciaram os mecanismos-chave para a degradação orgânica por esse método, estabelecendo a suposta proporcionalidade da densidade de corrente em relação à geração

catódica de H_2O_2 . Os autores também verificaram a curva característica de produção do peróxido de hidrogênio e da manutenção das espécies redox de Fe^{2+} e Fe^{3+} , estimando a fração de íons ferro que permanece em cada número de oxidação. As particularidades desse modelo serão confrontadas em um dos estudos de caso desse trabalho e foram utilizadas para a realização de outros projetos, como o de Alejandro, Ever e Miguel (2010), que estudaram a influência da concentração de oxigênio, catalisador Fe^{2+} e intensidade da corrente elétrica no comportamento da degradação de fenol em reator CSTR. Ambos os estudos supracitados nesse parágrafo consideraram na modelagem a influência da adsorção do gás oxigênio na superfície do cátodo, sinalizando que o processo eletro-Fenton é dependente de transferência de massa, que pode ser crucial no desempenho do tratamento.

Estudos mais contemporâneos como o de Mousset et al. (2016) e Meijide et al. (2017) propuseram mecanismos para a rota reacional da degradação respectivamente de fenol e p-nitrofenol através do processo eletro-Fenton. Ambos estimaram parâmetros cinéticos para as reações orgânicas de oxidação, envolvendo o ataque de radicais $\cdot\text{OH}$ a uma série de intermediários orgânicos até que a mineralização total fosse atingida. Os estudos construíram suas funções objetivo de minimização através do método dos mínimos quadrados aplicados às concentrações experimentais de alguns dos intermediários mensurados, sendo que Mousset et al. (2016) utilizou o recurso *fminsearch* para a otimização, enquanto Meijide et al. (2017) empregou o recurso *fmincon*, sendo ambos pacotes de otimização disponíveis no MATLAB® que resultam em uma função objetivo dada por um número escalar a ser minimizado.

Com base nas constatações de literatura e nas estratégias para a simulação de conjuntos de reações químicas assim como de estimativa de parâmetros cinéticos, 5 modelos cinéticos serão discutidos, incluindo 4 tipos distintos de processos oxidativos avançados. O trabalho buscou aprofundamento na caracterização dos modelos e descrição de suas hipóteses, sendo que os dados experimentais foram coletados de trabalhos já publicados, descritos no Apêndice I e que podem ser consultados a qualquer momento em que se mostrar necessário, de acordo com o equacionamento e discussão. O Apêndice I descreve a montagem dos aparatos experimentais dos estudos, caracterização de reatores e análises quantitativas das variáveis componentes das funções objetivos dos modelos (espécies reacionais e/ou intermediários orgânicos).

4 MODELOS CINÉTICOS

As propostas de modelo cinético detalhadas nesse trabalho visam apresentar um conjunto de reações e parâmetros de processo capazes de caracterizar quatro configurações distintas dos processos oxidativos avançados: UV-C/H₂O₂, *dark* Fenton, foto-Fenton solar e eletro-Fenton. Cada um dos modelos detém-se em uma abordagem particular, cujo foco varia entre os cinco modelos apresentados, seja pelas reações consideradas ou pela construção da função objetivo de otimização para a determinação de constantes cinéticas desconhecidas presentes nos equacionamentos.

Nesse âmbito, semelhanças e diferenças podem ser apontadas entre os modelos. Por exemplo, enquanto os modelos UV/H₂O₂ e eletro-Fenton incluem intermediários orgânicos provenientes da série oxidativa do fenol, o modelo foto-Fenton solar considera a generalização de COT para a representação global de carga orgânica. De forma análoga, enquanto os modelos UV/H₂O₂ e foto-Fenton solar minuciam as reações entre espécies oxidativas de oxigênio e reações redox, o modelo de eletro-Fenton adota simplificações para essas reações, mas por outro lado, possui maior complexidade ao considerar uma gama de intermediários orgânicos até a mineralização total.

Os dados de monitoramento experimental são responsáveis por delimitar o grau de complexidade da função objetivo de minimização entre concentrações obtidas pelos modelos e concentrações determinadas experimentalmente. Quanto maior a quantidade de espécies presentes na função objetivo, mais a consistência do modelo será confrontada, verificando sua capacidade de convergência para uma solução global adequada. Para os três primeiros modelos apresentados, as constantes cinéticas das reações entre ROS e reações redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ foram mantidas como fixas, diante de sua frequência disponível em literatura, constituindo a hipótese de que sejam dados bem esclarecidos no meio científico. Assim sendo, a referência adotada para essas constantes é demonstrada no apêndice II. Como premissa, os modelos são apresentados e sua formulação individual justificada, juntamente com os dados experimentais correspondentes. Posteriormente, os resultados são apresentados, etapa na qual é realizada uma análise crítica sobre validade e congruência da modelagem adotada. É importante mencionar que, acima do objetivo de se concluir um veredito sobre os mecanismos chave para cada processo, a principal abordagem do presente trabalho é testar a adequação de modelos propostos em literatura, tecendo argumentos simultaneamente sobre suas conformidades e limitações.

A função objetivo empregada nos modelos desse trabalho fundamenta-se através da diferença quadrática entre concentrações experimentalmente mensuradas e concentrações preditas pelo sistema de EDOs de cada modelo, resultantes do balanço material para as espécies envolvidas, abastecido das condições de contorno correspondentes. Mas a função objetivo pode encontrar maiores dificuldades de convergência quando os termos de diferença possuem ordem de magnitude muito contrastadas, o que ocorre no modelo de eletro-Fenton que será detalhado ao se considerar que as concentrações de resorcinol são três ordens de grandeza menores que as concentrações de fenol, catecol e hidroquinona. Para tanto, Bard (1974) recomenda a reparametrização da função objetivo através das divisões das diferenças de concentração pelo maior valor experimental da série em questão (MV). Essas duas formas de escrever a função objetivo são representadas pelas equações 47 e 48, em que θ distingue-se como o vetor de parâmetros a serem estimados, submetido a uma malha de busca delimitada entre *lowerbound* e *upperbound* quando a regressão não linear for invocada no problema.

$$\min \theta = \sum_{i=1}^{n_{\text{var}}} ([C_i]_{\text{exp}} - [C_i]_{\text{pred}}(\theta))^2$$

Ou

(47)

$$\min \theta = \sum_{i=1}^{n_{\text{var}}} \left(\frac{[C_i]_{\text{exp}} - [C_i]_{\text{pred}}(\theta)}{MV_{[C_i]_{\text{exp}}}} \right)^2$$

(48)

De tal forma que $\text{lowerbound} \leq \theta \leq \text{upperbound}$.

A composição da função objetivo pode variar de acordo com os dados experimentais disponíveis. Teoricamente, quanto mais variáveis são incluídas na função objetivo, mais preciso é o direcionamento de uma solução global do problema, porém mais difícil é a convergência devido à necessidade de ajuste simultâneo de multiparâmetros.

Detalhar a função objetivo é fundamental na descrição de um trabalho focado na estimativa de parâmetros, pois permite aos leitores reproduzirem o modelo apresentado de forma congruente e fidedigna. Muitos trabalhos de otimização suprimem essa informação, limitando revisores, pesquisadores e estudantes no entendimento completo das hipóteses adotadas.

O macro-algoritmo geral utilizado nas estimações de parâmetros pode ser visualizado na Figura 8. O solver *ode15s*, adaptado a sistemas *stiff*, é aplicado à resolução do sistema de EDOs de cada modelo, abastecido pelas condições de contorno e variáveis globais, resultando assim nas matrizes de concentrações preditas que alimentam a função objetivo. Através do recurso de regressão não linear *lsqnonlin*, o algoritmo *Trust Region Reflective* vai direcionando o problema para uma solução a cada iteração, de modo a diminuir o valor da função objetivo dentro dos limites de tolerância pré-estabelecidos, dependendo de um vetor de arbitragem inicial para os parâmetros a serem estimados. O solver é retroalimentado continuamente dentro da rotina da função objetivo até que se atinja o número máximo de iterações ou até que o problema apresente convergência para um mínimo local.

Figura 8 - Algoritmo geral adotado para a estimativa de parâmetros cinéticos.

O funcionamento do algoritmo de regressão não linear *Trust Region Reflective* baseia-se na busca por mínimos locais para uma gama de problemas matemáticos de otimização, constituindo um dos avanços computacionais do método numérico de Newton ao longo das últimas décadas. Ao se utilizar o recurso de regressão não linear *lsqnonlin*, este possui dois algoritmos de otimização pré-implementados: *Levenberg-Marquardt* e *Trust Region Reflective*. Sempre haverá preferência para o *Trust Region*, já que se trata de um aprimoramento das limitações encontradas no algoritmo de *Levenberg-Marquardt*, que só será utilizado se o usuário pré-configurá-lo como preferência ou se as condições do *Trust Region* não forem obedecidas. Um dos principais casos é quando o número de parâmetros a serem estimados é maior que a quantidade de pontos experimentais computados. Essa ação impede a otimização mais robusta do pacote *lsqnonlin* e tenta recorrer ao algoritmo de *Levenberg-Marquardt*. Uma breve descrição do conceito geral de funcionamento desses métodos será apresentada como forma de contextualização, conforme enunciado no estudo de Berghen e Bersini (2005).

Assume-se que se queira encontrar θ^* , o mínimo da função objetivo $F(\theta)$.

Admitindo o desenvolvimento do polinômio de Taylor truncado no grau 2 para descrever $F(\theta)$ ao redor de θ_k :

$$F(\theta_k + \delta) \approx \vartheta_k(\delta) = F(\theta_k) + g_k^T \delta + \frac{1}{2} \delta^T B_k \delta \quad (49)$$

Sendo: $\vartheta_k(\delta)$ a aproximação quadrática de $F(\theta)$ ao redor de θ_k ; g_k o gradiente de $F(\theta)$ computado em θ_k e B_k uma aproximação da matriz Hessiana H_k de $F(\theta)$ em θ_k .

O mínimo irrestrito δ_k de $\vartheta_k(\delta)$ é dado pela expressão:

$$\nabla \vartheta_k(\delta_k) = g_k + B_k \delta_k = 0 \Leftrightarrow B_k \delta_k = -g_k \quad (50)$$

A equação 50 é chamada de equação do passo de Newton.

Assim, o método numérico de Newton apresenta as seguintes etapas para encontrar o mínimo θ^* de $F(\theta)$:

1. Definir $k = 0$, então $\theta_0 = \theta_{\text{início}}$;
2. Resolver $B_k \delta_k = -g_k$ (ir para o mínimo da aproximação quadrática vigente de F);
3. Definir $\theta_{k+1} = \theta_k + \delta_k$;
4. Incrementar k . Parar se $g_k \approx 0$. Do contrário, retornar ao passo 2.

O método de Newton é rápido quando θ_k está próximo de θ^* . Quando se está perto do ponto ótimo, o método apresenta velocidade quadrática de convergência, com erro $\epsilon < 1$.

$$\|\theta_{k+1} - \theta^*\| < \epsilon \|\theta_k - \theta^*\|^2 \quad (51)$$

No entanto, o método de Newton não converge sempre para o mínimo θ^* de $F(\theta)$. Para se atingir tal convergência, há necessidade de que B_k seja sempre positiva e definida, ou seja, que a curvatura de $F(\theta)$ seja sempre positiva. Isto é, para se atingir o mínimo, a direção de δ_k precisa ser descendente: $\delta^T g < 0$. Da equação 50, tem-se que $-\delta^T B \delta < 0$, ou seja, $\delta^T B \delta > 0$, indicando que B_k precisa ser sempre positivo e definido para a convergência ideal.

Dessa forma, a construção da matriz B_k deve ser feita de modo que estabeleça uma aproximação definida positiva da matriz H_k . A alternativa mais simples de resolver essa questão é supor, no início do algoritmo, que B_k seja igual à matriz identidade, o que é uma aproximação ruim da matriz hessiana, mas é sempre definida e positiva. No entanto, a convergência é lenta.

Uma outra alternativa reside em aproximar $B_k = H_k + \mu I$, onde μ é um fator inteiro elevado, garantindo que B_k da iteração inicial seja positiva definida. Então o método de Newton é reescrito como:

$$(H_k + \mu I)\delta_k = -g_k \quad (52)$$

Com elevado valor de μ , δ_k é reduzido. Impondo uma limitação no passo de forma que $\|\delta_k\| < \Delta_k$, a convergência global é mantida mesmo se B_k for uma matriz indefinida. Os algoritmos *Trust Region* são baseados nesse princípio, em que Δ_k é chamado “o raio da região de confiança.” Formalizando o objetivo de algoritmo *Trust Region*:

$$\delta_k = \min_{\theta} \vartheta(\delta) \text{ submetido a } \|\delta\| < \Delta_k \quad (53)$$

O algoritmo *Levenberg-Marquardt* utiliza uma técnica que adapta o valor de μ durante a otimização. Se a iteração tiver sucesso, ou seja, se $F(\theta_k + \delta_k) < F(\delta_k)$, o valor de μ é reduzido a fim de que a curvatura local da informação de H_k seja explorada. Se a iteração não tiver sucesso, ou seja, se $F(\theta_k + \delta_k) > F(\delta_k)$, o modelo quadrático não se adequa à função real, fazendo que o problema utilize, nessa iteração, somente a informação básica do gradiente. Dessa forma, verifica-se que o algoritmo necessita estabelecer valores de μ de modo que a direção de convergência seja baseada na perturbação da matriz hessiana. De forma análoga, quando uma curvatura negativa é

encontrada, o algoritmo dará um passo maior, $\|\delta_k\| = \Delta_k$, com o objetivo de mover-se para uma região mais interessante. Todavia, ao encontrar uma curvatura negativa, o algoritmo de *Levenberg-Marquadt* perde consideravelmente sua velocidade. Já os algoritmos do tipo *Trust Reflective* possuem maior desempenho em aumentar o passo de δ_k , movendo-se rapidamente para uma região de maior interesse.

Esse embasamento é importante para a discussão acerca das questões de convergência pertinentes aos modelos apresentados. Nas próximas subseções, são apresentadas as propostas de modelagem para quatro configurações de POA em cinco modelos cinéticos distintos, aplicados à degradação de fenol ou derivados fenólicos, com o intuito de caracteriza-los, explanar as hipóteses adotadas, generalizações e simplificações utilizadas e permitir ao leitor a assimilação de conceitos que possam ser eventualmente aplicados a modelos para outros compostos baseados em tipos similares de tratamento.

Para fins didáticos, os modelos apresentados serão identificados em A, B, C, D e E. O encadeamento das propostas baseia-se, respectivamente, na apresentação dos seguintes tópicos:

- Conjunto de reações consideradas,
- Balanços materiais das espécies nos meios reacionais caracterizados pelos volumes de controle adotados;
- Apresentação dos parâmetros fixos de cada configuração reacional;
- Detalhamento das variações experimentais,
- Especificação das hipóteses consideradas;
- Menção do vetor de arbitragem inicial para as etapas de estimativa de constantes cinéticas.

Como ferramenta diagnóstica complementar, foi calculado o parâmetro *Root Mean Square Error* (RMSE) para as variáveis comparadas entre dados preditos pelo modelo e mensurados experimentalmente, para os quatro primeiros modelos, nos quais houve a estimativa de parâmetros cinéticos, de acordo com a relação:

$$\text{RMSE} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{(C_{\text{pred}} - C_{\text{exp}})^2}{N} \right]^{1/2} \quad (54)$$

4.1 MODELO A - REATOR UV/H₂O₂

4.1.1 Conjunto de Reações

Para modelar o meio reacional fenólico submetido à radiação artificial UV-C, foram consideradas 29 reações, que podem ser subdivididas em quatro categorias distintas: reações de fotólise das espécies sujeitas a esse fenômeno sob o comprimento de onda da radiação incidente; reações entre espécies reativas de oxigênio, reações de interação entre espécies reativas de oxigênio e compostos orgânicos e reações envolvendo interações entre espécies radicalares orgânicas, constituindo assim a seguinte sequência reacional:

RA1 corresponde à fotólise do peróxido de hidrogênio, constituindo uma das principais fontes geradoras de radicais $\cdot\text{OH}$ do tratamento. É importante frisar que a quebra homolítica do H_2O_2 é observada na faixa de comprimento de onda (λ) da radiação UV-C, com λ abaixo de 280 nm. A espécie orgânica competidora de absorção de radiação nessa mesma faixa de λ é diretamente representada por RA29, na qual ocorre a fotólise do fenol. Os balanços materiais posteriormente sustentados indicarão que íons HO_2^- também competem pela radiação incidente, embora não sofram fotólise. Poder-se-ia apontar a fotólise de alguns intermediários orgânicos formados ao longo das oxidações em série, mas por efeito de simplificação do modelo, apenas foi considerada a fotólise do fenol, já que outras espécies como o catecol, hidroquinona e benzoquinona apresentam rendimentos quânticos menores do que o fenol na faixa de λ englobada, como apontou Kusic et. al (2006).

As reações RA2 à RA12 foram embasadas no estudo de Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007), sumarizando as interações entre as espécies reativas de oxigênio, incluindo as espécies radical $\cdot\text{OH}$, radical $\text{HO}_2\cdot$, radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ e assim caracterizando as principais combinações reacionais em meio aquoso dessas espécies entre si e com o H_2O_2 .

RA13 constitui um equilíbrio também citado por Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007), gerando a espécie HO_2^- , influenciadora na taxa de fotólise.

As reações RA14 à RA28 remetem aos estudos de Kusic et. al (2006), considerando o ataque de radicais $\cdot\text{OH}$ ao fenol e a subsequente geração de espécies radicalares orgânicas. Se fossem consideradas todas as principais espécies orgânicas obtidas no processo de degradação do fenol até sua mineralização total, obter-se-ia no mínimo 27 substâncias, conforme descrito pelos mecanismos propostos por Mousset et al. (2016), que serão alvo da modelagem do quarto caso estudado nesse trabalho (POA eletro- Fenton).

No entanto, a função objetivo de aproximação numérica entre os dados experimentais e dados preditos desse primeiro modelo baseia-se em dados experimentais obtidos apenas para o monitoramento de fenol, catecol e hidroquinona. Sendo assim, o modelo é limitado até o estágio de produção de benzoquinona. A partir desse intermediário, outras diversas reações ocorrem até a mineralização total, as quais não são abordadas no estudo desse primeiro caso, pois as espécies subsequentes não foram satisfatoriamente monitoradas, embora algumas delas identificadas no estudo de Tambani (2011), como os ácidos oxálico, fórmico e malônico.

Apesar dessa limitação, foram inclusas três espécies radicalares orgânicas representadas pelos compostos $\cdot\text{DHCD}$ (radical dihidroxíciclohexacienila), $\cdot\text{PH}$ (radical fenila) e $\cdot\text{HPH}$ (radical hidroxifenila), não frequentemente reportadas na literatura. Incluíram-se no modelo reações de rearranjo molecular do radical $\cdot\text{DHCD}$ e propagação dos radicais livres (RA15, RA16, RA17 e RA18), assim como reações de sua terminação e consequente terminação radicalar (RA20 e RA21). Com exceção do que é mostrado em RA25, as interações entre ROS e intermediários orgânicos foram exemplificadas apenas pelo ataque de radicais $\cdot\text{OH}$, que é a ROS mais reativa possível, conforme conferido em RA26, RA27 e RA28. Nesse contexto, o modelo também não aplica a abordagem clássica de ataque em reações globais de $\cdot\text{OH}$ ao anel fenólico diretamente nas posições orto, meta e para, mas sim gerando o radical orgânico $\cdot\text{DHCD}$ a partir do qual são oriundos o catecol e a hidroquinona (RA15, RA16, RA17, RA19, RA20 e RA23), descartando a hidroxilação menos provável na posição meta, que teoricamente originaria resorcinol.

Como observação adicional ao conjunto de reações, deve-se ainda considerar que a benzoquinona constitui no modelo uma generalização para dois compostos passíveis de serem formados com as oxidações: a para-benzoquinona e a orto-benzoquinona.

RA2 a RA28 definem taxas de reação proporcionais às suas constantes cinéticas e às concentrações das espécies correspondentes, sendo a maior parte típicas de reações de segunda ordem em meio aquoso. Já RA1 e RA29 englobam taxas de fotólise. RA1 aplica o rendimento quântico de H_2O_2 sob a radiação UV-C e considera a contribuição de absorção resultante da soma das espécies de H_2O_2 e HO_2^- , através de suas concentrações instantâneas e coeficientes de absorção molar ϵ , conforme adotado por Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007), já que existe um equilíbrio químico entre esses dois contribuintes. RA29 corresponde à fotólise do fenol, cuja taxa engloba o rendimento quântico fenólico na faixa λ estudada, competindo na absorção com as espécies supracitadas H_2O_2 e HO_2^- .

$$r_{A1} = \Phi_{A1} \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + \epsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-]}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + \epsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-] + \epsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]} E_{p,0\text{UV-C}} (1 - 10^{-\left(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + \epsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-] + \epsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]\right)l}) \quad (84)$$

$$r_{A29} = \Phi_{A29} \frac{\epsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + \epsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-] + \epsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]} E_{p,0\text{UV-C}} (1 - 10^{-\left(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + \epsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-] + \epsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]\right)l}) \quad (85)$$

Para a modelagem matemática do sistema fotoquímico, considerar-se-á operação em regime batelada com recirculação em dois volumes de controle: o tanque de mistura e o reator tubular irradiado artificialmente, mediante as seguintes hipóteses:

- Ambos os volumes de controle são considerados como tanques de mistura perfeita;
- O efluente tratado continuamente durante o tempo de operação possui densidade constante;
- A operação é isotérmica;
- A taxa de recirculação entre os volumes de controle é considerada constante;
- A taxa de fótons incidente no reator tubular é considerada constante;

4.1.2 Balanços Materiais

Considerando que A seja a espécie de interesse para a qual se objetiva aplicar o balanço em um volume de controle e baseando-se na Figura 9, que demonstra as correntes existentes entre o tanque e o reator irradiado com vazão volumétrica Q , utilizar-se-á o índice (1) para referência às correntes que saem do tanque de mistura e o índice (2) para as correntes que saem do reator UV-C.

Figura 9 – Esquematização para as considerações de balanço material entre o tanque de mistura e o reator fotoquímico UV-C

Assim, para o tanque de mistura, aplica-se a relação fundamental de balanço molar, considerando as concentrações da espécie generalizável A no tanque de mistura (C_{A1}) e no reator (C_{A2}), além da taxa global de reação da espécie do tanque $r_{A,tan}$:

$$\frac{dN_{A1}(t)}{dt} = C_{A2}(t)Q - C_{A1}(t)Q + r_{A,tan}V_{tan}(t) \quad (86)$$

O balanço pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \frac{d(C_{A1}(t) \cdot V_{tan}(t))}{dt} &= V_{tan}(t) \frac{dC_{A1}(t)}{dt} + C_{A1}(t) \cdot \frac{dV_{tan}(t)}{dt} \\ &= C_{A2}(t)Q - C_{A1}(t)Q + r_{A,tan}V_{tan}(t) \end{aligned} \quad (87)$$

$$\text{Sendo } \frac{dV_{\text{tan}}(t)}{dt} = 0 \quad (88)$$

Não havendo variação de volume do tanque, tem-se que:

$$\frac{dC_{A1}(t)}{dt} = \frac{1}{V_{\text{tan}}(t)} [Q(C_{A2}(t) - C_{A1}(t))] + r_{A,\text{tan}} \quad (89)$$

Para o reator irradiado, tem-se uma relação análoga:

$$\frac{dC_{A2}(t)}{dt} = \frac{1}{V_{\text{reat}}(t)} [Q(C_{A1}(t) - C_{A2}(t))] + r_{A,\text{reat}} \quad (90)$$

As taxas de reação, por sua vez, representam a somatória das contribuições reativas de cada espécie de interesse, sendo ν o coeficiente estequiométrico do composto A na reação n, de acordo com as relações:

$$r_{A,\text{reat}} = \sum_n \nu_{A,n} r_{n,\text{reat}} \quad (91)$$

$$r_{A,\text{tan}} = \sum_n \nu_{A,n} r_{n,\text{tan}} \quad (92)$$

A maior parte das reações ocorrentes no tanque e no reator irradiado são semelhantes, com exceção de que as reações de fotólise do H_2O_2 e do fenol são exclusivas para o reator fotoquímico.

Aplicando então o balanço para todas as espécies de interesse:

No tanque de mistura:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_2 - [\text{H}_2\text{O}_2]_1)] - k_{A2}[\bullet\text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{A4}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\ & - k_{A5}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{A8}[\bullet\text{OH}]_1[\bullet\text{OH}]_1 + k_{A10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \end{aligned} \quad (93)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\bullet \text{OH}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\bullet \text{OH}]_2 - [\bullet \text{OH}]_1)] - k_{A2}[\bullet \text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{A3}[\bullet \text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 \\
& + k_{A4}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 + k_{A5}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - 2k_{A8}[\bullet \text{OH}]_1[\bullet \text{OH}]_1 \\
& - k_{A9}[\bullet \text{OH}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{A12}[\bullet \text{OH}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - k_{A14}[\text{PH}]_1[\bullet \text{OH}]_1 \\
& - k_{A26}[\text{CT}]_1[\bullet \text{OH}]_1 - k_{A27}[\text{HQ}]_1[\bullet \text{OH}]_1 - k_{A28}[\text{BQ}]_1[\bullet \text{OH}]_1
\end{aligned} \tag{94}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HO}_2^\bullet]_2 - [\text{HO}_2^\bullet]_1)] + k_{A2}[\bullet \text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 + k_{A3}[\bullet \text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 \\
& - k_{A4}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 + k_{A6}[\text{O}_2^{\bullet-}]_1[\text{H}^+]_1 - k_{A7}[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{A9}[\bullet \text{OH}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 - 2k_{A10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{A11}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& + k_{A16}[\bullet \text{DHCD}]_1 + k_{A17}[\bullet \text{DHCD}]_1 + k_{A18}[\bullet \text{DHCD}]_1
\end{aligned} \tag{95}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^-]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HO}_2^-]_2 - [\text{HO}_2^-]_1)] - k_{A3}[\bullet \text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 + k_{A11}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1
\end{aligned} \tag{96}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - [\text{O}_2^{\bullet-}]_1)] - k_{A5}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - k_{A6}[\text{O}_2^{\bullet-}]_1[\text{H}^+]_1 \\
& + k_{A7}[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{A11}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - k_{A12}[\bullet \text{OH}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& - k_{A25}[\text{BQ}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1
\end{aligned} \tag{97}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{PH}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{PH}]_2 - [\text{PH}]_1)] - k_{A14}[\text{PH}]_1[\bullet \text{OH}]_1 + k_{A20}[\bullet \text{DHCD}]_1[\bullet \text{DHCD}]_1 \\
& + k_{A23}[\bullet \text{DHCD}]_1[\text{PH}]_1
\end{aligned} \tag{98}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\bullet \text{DHCD}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\bullet \text{DHCD}]_2 - [\bullet \text{DHCD}]_1)] + k_{A14}[\text{PH}]_1[\bullet \text{OH}]_1 \\
& - k_{A15}[\bullet \text{DHCD}]_1[\text{H}^+]_1 - k_{A16}[\bullet \text{DHCD}]_1 - k_{A17}[\bullet \text{DHCD}]_1 \\
& - k_{A18}[\bullet \text{DHCD}]_1 - k_{A19}[\bullet \text{DHCD}]_1[\text{BQ}]_1 - 2k_{A20}[\bullet \text{DHCD}]_1[\bullet \text{DHCD}]_1 \\
& - 2k_{A21}[\bullet \text{DHCD}]_1[\bullet \text{DHCD}]_1 - k_{A22}[\bullet \text{DHCD}]_1[\text{PH}]_1 \\
& - k_{A23}[\bullet \text{DHCD}]_1[\text{PH}]_1
\end{aligned} \tag{99}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\cdot \text{PH}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\cdot \text{PH}]_2 - [\cdot \text{PH}]_1)] + k_{A15}[\cdot \text{DHCD}]_1[\text{H}^+]_1 + k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_1[\text{BQ}]_1 \\ & - k_{A22}[\cdot \text{DHCD}]_1[\cdot \text{PH}]_1 - k_{A23}[\cdot \text{DHCD}]_1[\cdot \text{PH}]_1 - 2k_{A24}[\cdot \text{PH}]_1[\cdot \text{PH}]_1 \end{aligned} \quad (100)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CT}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{CT}]_2 - [\text{CT}]_1)] + k_{A16}[\cdot \text{DHCD}]_1 + k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_1[\text{BQ}]_1 \\ & + k_{A20}[\cdot \text{DHCD}]_1[\cdot \text{DHCD}]_1 + k_{A23}[\cdot \text{DHCD}]_1[\cdot \text{PH}]_1 \\ & - k_{A26}[\text{CT}]_1[\cdot \text{OH}]_1 \end{aligned} \quad (101)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HQ}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HQ}]_2 - [\text{HQ}]_1)] + k_{A17}[\cdot \text{DHCD}]_1 + k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_1[\text{BQ}]_1 \\ & + k_{A20}[\cdot \text{DHCD}]_1[\cdot \text{DHCD}]_1 + k_{A23}[\cdot \text{DHCD}]_1[\cdot \text{PH}]_1 \\ & - k_{A27}[\text{HQ}]_1[\cdot \text{OH}]_1 \end{aligned} \quad (102)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{BQ}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{BQ}]_2 - [\text{BQ}]_1)] + k_{A18}[\cdot \text{DHCD}]_1 - k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_1[\text{BQ}]_1 \\ & - k_{A25}[\text{BQ}]_1[\text{O}_2^-]_1 - k_{A28}[\text{BQ}]_1[\cdot \text{OH}]_1 \end{aligned} \quad (103)$$

$$\frac{d[\cdot \text{HPH}]_1}{dt} = \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\cdot \text{HPH}]_2 - [\cdot \text{HPH}]_1)] + k_{A25}[\text{BQ}]_1[\text{O}_2^-]_1 \quad (104)$$

No reator irradiado, tem-se as seguintes relações de balanços materiais:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_2)] \\ & - \Phi_{A1} \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2 + \epsilon_{\text{PH}}[\text{PH}]_2} E_{\text{p.0UVc}} (1 \\ & - 10^{-(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2 + \epsilon_{\text{PH}}[\text{PH}]_2)l}) - k_{A2}[\cdot \text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\ & - k_{A4}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{A5}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{A8}[\cdot \text{OH}]_2[\cdot \text{OH}]_2 \\ & + k_{A10}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \end{aligned} \quad (105)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\bullet \text{OH}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\bullet \text{OH}]_1 - [\bullet \text{OH}]_2)] \\
& + 2\Phi_{A1} \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2 + \epsilon_{\text{PH}}[\text{PH}]_2} E_{\text{p},0\text{UVC}} \left(1 \right. \\
& \left. - 10^{-\left(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2 + \epsilon_{\text{PH}}[\text{PH}]_2 \right) l} \right) - k_{A2}[\bullet \text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& - k_{A3}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 + k_{A4}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 + k_{A5}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& - 2k_{A8}[\bullet \text{OH}]_2[\bullet \text{OH}]_2 - k_{A9}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{A12}[\bullet \text{OH}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& - k_{A14}[\text{PH}]_2[\bullet \text{OH}]_2 - k_{A26}[\text{CT}]_2[\bullet \text{OH}]_2 - k_{A27}[\text{HQ}]_2[\bullet \text{OH}]_2 \\
& - k_{A28}[\text{BQ}]_2[\bullet \text{OH}]_2
\end{aligned} \tag{106}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{HO}_2^\bullet]_1 - [\text{HO}_2^\bullet]_2)] + k_{A2}[\bullet \text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + k_{A3}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 \\
& - k_{A4}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 + k_{A6}[\text{O}_2^{\bullet-}]_2[\text{H}^+]_2 - k_{A7}[\text{HO}_2^\bullet]_2 \\
& - k_{A9}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - 2k_{A10}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{A11}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& + k_{A16}[\bullet \text{DHCD}]_2 + k_{A17}[\bullet \text{DHCD}]_2 + k_{A18}[\bullet \text{DHCD}]_2
\end{aligned} \tag{107}$$

$$\frac{d[\text{HO}_2^-]_2}{dt} = \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{HO}_2^-]_1 - [\text{HO}_2^-]_2)] - k_{A3}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 + k_{A11}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \tag{108}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - [\text{O}_2^{\bullet-}]_2)] - k_{A5}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - k_{A6}[\text{O}_2^{\bullet-}]_2[\text{H}^+]_2 \\
& + k_{A7}[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{A11}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - k_{A12}[\bullet \text{OH}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& - k_{A25}[\text{BQ}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2
\end{aligned} \tag{109}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{PH}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{PH}]_1 - [\text{PH}]_2)] \\
& - \Phi_{A29} \frac{\epsilon_{\text{PH}}[\text{PH}]_2}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2 + \epsilon_{\text{PH}}[\text{PH}]_2} E_{\text{p},0\text{UVC}} \left(1 \right. \\
& \left. - 10^{-\left(\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \epsilon_{\text{HO}_2^-}[\text{HO}_2^-]_2 + \epsilon_{\text{PH}}[\text{PH}]_2 \right) l} \right) - k_{A14}[\text{PH}]_2[\bullet \text{OH}]_2 \\
& + k_{A20}[\bullet \text{DHCD}]_2[\bullet \text{DHCD}]_2 + k_{A23}[\bullet \text{DHCD}]_2[\text{PH}]_2
\end{aligned} \tag{110}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\cdot \text{DHCD}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\cdot \text{DHCD}]_1 - [\cdot \text{DHCD}]_2)] + k_{A14}[\text{PH}]_2[\cdot \text{OH}]_2 \\
& - k_{A15}[\cdot \text{DHCD}]_2[\text{H}^+]_2 - k_{A16}[\cdot \text{DHCD}]_2 - k_{A17}[\cdot \text{DHCD}]_2 \\
& - k_{A18}[\cdot \text{DHCD}]_2 - k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_2[\text{BQ}]_2 - 2k_{A20}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{DHCD}]_2 \\
& - 2k_{A21}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{DHCD}]_2 - k_{A22}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{PH}]_2 \\
& - k_{A23}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{PH}]_2
\end{aligned} \tag{111}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\cdot \text{PH}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\cdot \text{PH}]_1 - [\cdot \text{PH}]_2)] + k_{A15}[\cdot \text{DHCD}]_2[\text{H}^+]_2 \\
& + k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_2[\text{BQ}]_2 - k_{A22}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{PH}]_2 \\
& - k_{A23}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{PH}]_2 - 2k_{A24}[\cdot \text{PH}]_2[\cdot \text{PH}]_2
\end{aligned} \tag{112}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{CT}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{CT}]_1 - [\text{CT}]_2)] + k_{A16}[\cdot \text{DHCD}]_2 + k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_2[\text{BQ}]_2 \\
& + k_{A20}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{DHCD}]_2 + k_{A23}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{PH}]_2 \\
& - k_{A26}[\text{CT}]_2[\cdot \text{OH}]_2
\end{aligned} \tag{113}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HQ}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{HQ}]_1 - [\text{HQ}]_2)] + k_{A17}[\cdot \text{DHCD}]_2 + k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_2[\text{BQ}]_2 \\
& + k_{A20}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{DHCD}]_2 + k_{A23}[\cdot \text{DHCD}]_2[\cdot \text{PH}]_2 \\
& - k_{A27}[\text{HQ}]_2[\cdot \text{OH}]_2
\end{aligned} \tag{114}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{BQ}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{BQ}]_1 - [\text{BQ}]_2)] + k_{A18}[\cdot \text{DHCD}]_2 - k_{A19}[\cdot \text{DHCD}]_2[\text{BQ}]_2 \\
& - k_{A25}[\text{BQ}]_2[\text{O}_2^-]_2 - k_{A28}[\text{BQ}]_2[\cdot \text{OH}]_2
\end{aligned} \tag{115}$$

$$\frac{d[\cdot \text{HPH}]_2}{dt} = \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\cdot \text{HPH}]_1 - [\cdot \text{HPH}]_2)] + k_{A25}[\text{BQ}]_2[\text{O}_2^-]_2 \tag{116}$$

Porém, considerando-se o equilíbrio representado por RA13, de acordo com as relações matemáticas descritas por Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007):

$$[C_{H_2O_2+HO_2^-}] = [H_2O_2] + [HO_2^-] \quad (117)$$

$$[H_2O_2] = \frac{[C_{H_2O_2+HO_2^-}]}{1 + [H^+]^{-1} K_{A13}} \quad (118)$$

$$[HO_2^-] = \frac{[C_{H_2O_2+HO_2^-}]}{1 + K_{A13}^{-1} [H^+]} \quad (119)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} + \frac{d[HO_2^-]}{dt} = \frac{d[C_{H_2O_2+HO_2^-}]}{dt} \quad (120)$$

Chega-se então às seguintes constatações que permitem reescrever o balanço para o H_2O_2 e ânion hidroperoxila:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{1}{1 + [H^+]^{-1} K_{A13}} \cdot \frac{d[C_{H_2O_2+HO_2^-}]}{dt} \quad (121)$$

$$\frac{d[HO_2^-]}{dt} = \frac{1}{1 + K_{A13}^{-1} [H^+]} \cdot \frac{d[C_{H_2O_2+HO_2^-}]}{dt} \quad (122)$$

Incluindo essas constatações de equilíbrio no balanço das espécies H_2O_2 e HO_2^- :

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O_2]_1}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + [H^+]_1^{-1} K_{A13}} \right) \left(\frac{1}{V_{tan}} [Q([H_2O_2]_2 - [H_2O_2]_1)] \right. \\ & - k_{A2}[\bullet OH]_1[H_2O_2]_1 - k_{A4}[H_2O_2]_1[HO_2^\bullet]_1 - k_{A5}[H_2O_2]_1[O_2^{\bullet-}]_1 \\ & + k_{A8}[\bullet OH]_1[\bullet OH]_1 + k_{A10}[HO_2^\bullet]_1[HO_2^\bullet]_1 \\ & + \frac{1}{V_{tan}} [Q([HO_2^-]_2 - [HO_2^-]_1)] - k_{A3}[\bullet OH]_1[HO_2^-]_1 \\ & \left. + k_{A11}[HO_2^\bullet]_1[O_2^{\bullet-}]_1 \right) \end{aligned} \quad (123)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_2}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+]_2^{-1} K_{A13}} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_2)] \right. \\
& - \Phi_{A1} \frac{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \varepsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-]_2}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \varepsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-]_2 + \varepsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]_2} E_{\text{p},0\text{UVC}} \left(1 \right. \\
& - 10^{-\left(\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \varepsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-]_2 + \varepsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]_2 \right) l} \left. \right) - k_{A2} [\bullet \text{OH}]_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& - k_{A4} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 [\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{A5} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 [\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{A8} [\bullet \text{OH}]_2 [\bullet \text{OH}]_2 \\
& + k_{A10} [\text{HO}_2^\bullet]_2 [\text{HO}_2^\bullet]_2 + \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{HO}_2^-]_1 - [\text{HO}_2^-]_2)] \\
& - k_{A3} [\bullet \text{OH}]_2 [\text{HO}_2^-]_2 + k_{A11} [\text{HO}_2^\bullet]_2 [\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \left. \right)
\end{aligned} \tag{124}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^-]_1}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + K_{A13}^{-1} [\text{H}^+]_1} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_2 - [\text{H}_2\text{O}_2]_1)] - k_{A2} [\bullet \text{OH}]_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_1 \right. \\
& - k_{A4} [\text{H}_2\text{O}_2]_1 [\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{A5} [\text{H}_2\text{O}_2]_1 [\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{A8} [\bullet \text{OH}]_1 [\bullet \text{OH}]_1 \\
& + k_{A10} [\text{HO}_2^\bullet]_1 [\text{HO}_2^\bullet]_1 + \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HO}_2^-]_2 - [\text{HO}_2^-]_1)] \\
& - k_{A3} [\bullet \text{OH}]_1 [\text{HO}_2^-]_1 + k_{A11} [\text{HO}_2^\bullet]_1 [\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \left. \right)
\end{aligned} \tag{125}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^-]_2}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + K_{A13}^{-1} [\text{H}^+]_2} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_2)] \right. \\
& - \Phi_{A1} \frac{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \varepsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-]_2}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \varepsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-]_2 + \varepsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]_2} E_{\text{p},0\text{UVC}} \left(1 \right. \\
& - 10^{-\left(\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 + \varepsilon_{\text{HO}_2^-} [\text{HO}_2^-]_2 + \varepsilon_{\text{PH}} [\text{PH}]_2 \right) l} \left. \right) - k_{A2} [\bullet \text{OH}]_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& - k_{A4} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 [\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{A5} [\text{H}_2\text{O}_2]_2 [\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{A8} [\bullet \text{OH}]_2 [\bullet \text{OH}]_2 \\
& + k_{A10} [\text{HO}_2^\bullet]_2 [\text{HO}_2^\bullet]_2 + \frac{1}{V_{\text{reat}}} [Q([\text{HO}_2^-]_1 - [\text{HO}_2^-]_2)] \\
& - k_{A3} [\bullet \text{OH}]_2 [\text{HO}_2^-]_2 + k_{A11} [\text{HO}_2^\bullet]_2 [\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \left. \right)
\end{aligned} \tag{126}$$

Os balanços descritos foram implementados em uma subrotina de sistema de equações diferenciais ordinárias no MATLAB ®. Essa subrotina foi utilizada para a determinação de 15 constantes cinéticas representadas pelas reações RA14 à RA28, que correspondem às reações orgânicas do sistema estudado, com a justificativa de que publicações sobre o valor de muitas dessas constantes não são tão frequentes na literatura, visando determiná-las para a adequação do modelo em máxima concordância estipulada com os dados experimentais.

O sistema de EDOs resultou em 24 equações, obtidas a partir das aplicações dos balanços molares descritos na seção anterior, havendo 12 espécies químicas, cada qual com seu balanço no tanque de mistura e no reator irradiado (peróxido de hidrogênio, radical hidroxila, radical hidroperoxila, ânion hidroperoxila, radical ânion superóxido, fenol, radical dihidroxíciclohexacienila, radical fenila, catecol, hidroquinona, benzoquina e radical hidroxifenila).

O ajuste das constantes estimadas é realizado através da minimização entre as concentrações inclusas na função objetivo e as concentrações previstas pelo comportamento do modelo. A função objetivo, por sua vez, implementada no código de otimização, computou a concentração de três espécies orgânicas: fenol, catecol e hidroquinona:

$$\min \theta = \sum_{i=1}^n ([PH]_{\text{exp}} - [PH]_{\text{pred}}(\theta))^2 + ([CT]_{\text{exp}} - [CT]_{\text{pred}}(\theta))^2 + ([HQ]_{\text{exp}} - [HQ]_{\text{pred}}(\theta))^2 \quad (127)$$

O sistema estruturado engloba diversas variáveis globais. Os parâmetros experimentais mantidos fixos foram representados pelo volume do tanque de recirculação V_{tan} , pela vazão volumétrica entre tanque e reator fotoquímico Q , pelo rendimento quântico das espécies passíveis de fotólise H_2O_2 e fenol (ϕ_{A1} e ϕ_{A29}), pelos coeficientes de absorção molar das espécies H_2O_2 , HO_2^- e fenol ($\epsilon_{H_2O_2}$, $\epsilon_{HO_2^-}$ e ϵ_{PH}) e pelas constantes cinéticas de RA2 a RA12.

Os valores dos rendimentos quânticos e dos coeficientes de absorção molar foram referenciados de Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007), enquanto as constantes cinéticas fixas foram obtidas dos valores de maior frequência em estudos da literatura,

demonstrados no Apêndice II. Dessa forma, a Tabela 4 apresenta os valores desses parâmetros tidos como fixos na estruturação do modelo.

Tabela 4 - Parâmetros experimentais fixos na modelagem do sistema tanque-reator fotoquímico UV-C

Parâmetros Experimentais Fixos	Valor Adotado	Unidade
V_{tan}	1,5	L
Q	72	L h^{-1}
ϕ_{A1}	0,5	-
ϕ_{A29}	0,12	-
$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$	1800	$\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$
$\epsilon_{\text{HO}_2^-}$	22800	$\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$
ϵ_{PH}	51600	$\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$
k_{A2}	$4,50 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A3}	$7,50 \cdot 10^9$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A4}	3,00	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A5}	0,13	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A6}	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A7}	$1,58 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A8}	$5,30 \cdot 10^9$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A9}	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A10}	$8,30 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A11}	$9,70 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{A12}	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$

Os parâmetros experimentais variáveis de acordo com os 11 experimentos realizados distinguiram-se como concentração inicial de fenol $[\text{PH}]_0$, concentração inicial de peróxido $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, volume do reator fotoquímico V_{reat} em função das diferentes potências de lâmpada utilizadas, taxa fotônica incidente $E_{p,0\text{UV-C}}$ e caminho óptico do feixe de luz no reator, l . A Tabela 5 demonstra os valores empregados em cada um dos experimentos selecionados. K_{A13} foi definido como dependente do pH, considerado constante e igual a 3 em todos os experimentos.

Tabela 5 – Parâmetros experimentais variáveis na modelagem do sistema tanque-reator fotoquímico UV-C

Parâmetros Experimentais Variáveis	[PH]₀	[H₂O₂]₀	V_{reat}	E_{p,0} UVC	l
Unidade	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	L	Einstein L ⁻¹ s ⁻¹	m
EXP A1	0,0025	0,1169	3,93	8,46 · 10 ⁻²	0,027
EXP A2	0,0052	0,156	3,93	8,46 · 10 ⁻²	0,027
EXP A3	0,0008	0,0117	3,93	8,46 · 10 ⁻²	0,027
EXP A4	0,0049	0,0687	3,93	8,46 · 10 ⁻²	0,027
EXP A5	0,0032	0,1129	3,24	1,00 · 10 ⁻⁵	0,035
EXP A6	0,0019	0,0697	3,93	4,40 · 10 ⁻²	0,027
EXP A7	0,004	0,0968	3,93	4,40 · 10 ⁻²	0,027
EXP A8	0,0031	0,0496	3,24	1,00 · 10 ⁻⁵	0,035
EXP A9	0,0013	0,0347	3,24	1,00 · 10 ⁻⁵	0,035
EXP A10	0,0024	0,0657	3,93	8,46 · 10 ⁻²	0,027
EXP A11	0,0026	0,0657	3,93	8,46 · 10 ⁻²	0,027

A função objetivo visa utilizar uma arbitragem inicial do vetor θ para começar a comparar os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais informados, variando as constantes cinéticas dos 15 pontos de θ de modo que o resíduo entre valores preditos e experimentais sejam minimizados a cada iteração do algoritmo *Trust Region Reflective*® implementado no pacote de regressão não linear *lsqnonlin*.

Como input de valores experimentais da função objetivo, foram utilizadas mensurações de fenol, catecol e hidroquinona na saída do reator fotoquímico em 10 intervalos de tempo dos 11 experimentos distintos. A inserção de dados foi estruturada de modo a obter informações individuais de estimativa de parâmetros para cada experimento. Poder-se-ia adotar a somatória do conjunto de dados dos 11 experimentos para a estruturação da função objetivo, mas nesse trabalho não foi feita essa opção com base na justificativa de evitar a interferência de eventuais experimentos com dados mais imprecisos em subconjuntos de dados mais acurados.

As condições iniciais para a resolução do sistema de EDOs foram representadas pelas concentrações de H₂O₂, HO₂⁻ e fenol, inicialmente idênticas no tanque de mistura e

no reator fotoquímico, uma vez que a solução a ser tratada foi homogeneizada no sistema antes da ativação da radiação UV-C. A condição inicial do ânion hidroperoxila justifica-se pelo equilíbrio químico adotado em RA13. O pH foi considerado como constante e igual a 3, pela rápida formação de ácidos orgânicos e mensurações verificadas por Tambani (2011). A Tabela 6 demonstra o vetor de arbitragem inicial utilizado na rotina de otimização, com base nos estudos de Kusic et. al (2006).

Tabela 6 – Estimativas iniciais para o vetor de constantes cinéticas a serem estimadas.

Reação	Estimativa Inicial de k_i
RA14	$7,30 \cdot 10^9$
RA15	$5,00 \cdot 10^8$
RA16	$1,50 \cdot 10^9$
RA17	$5,00 \cdot 10^8$
RA18	$5,00 \cdot 10^8$
RA19	$3,70 \cdot 10^9$
RA20	$5,00 \cdot 10^8$
RA21	$5,00 \cdot 10^8$
RA22	$5,00 \cdot 10^8$
RA23	$5,00 \cdot 10^8$
RA24	$1,00 \cdot 10^9$
RA25	$1,00 \cdot 10^9$
RA26	$1,10 \cdot 10^{10}$
RA27	$5,00 \cdot 10^9$
RA28	$1,20 \cdot 10^9$

Uma vez estimadas as constantes cinéticas, o estudo visou analisar as influências de algumas variáveis no processo UV-C H_2O_2 , tais como comportamento da degradação fenólica diante da variação de taxa de incidência fotônica e variação entre razão inicial H_2O_2 /fenol, utilizando para isso os resultados do experimento cujos dados foram mais concordantes com as predições do modelo (experimento A5). Testando-se a influência da razão inicial entre H_2O_2 e fenol, tomou-se o cuidado de também variar a concentração de ânions HO_2^- , uma vez que estão em equilíbrio com H_2O_2 desde o começo do processo.

4.2 MODELO B - REATOR *DARK FENTON*

4.2.1 Conjunto de Reações

O modelo fenomenológico descrito para a degradação de p-clorofenol englobou um sistema de 30 reações, incluindo a interação entre espécies reativas de oxigênio (RB1 a RB12) e as principais reações entre tais espécies e o par redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ (RB12 a RB19), não considerando a formação de aquacomplexos de ferro específicos. O modelo visou apresentar alguns dos intermediários orgânicos obtidos com a oxidação do contaminante, como os radicais orto-paraclorohidroxifenila (CIHP $\cdot$) e orto-paraclorofenolperoxila (CIPP $\cdot$). Todavia, simbolizando os compostos orgânicos aromáticos com dois grupos hidroxila, o problema generalizou a somatória dessas espécies pela nomenclatura dióis. Posteriormente, com a abertura dos anéis, a nomenclatura ácidos alifáticos (AAs) também foi empregada como generalização para o estudo do comportamento de concentração dessas espécies.

A abordagem do problema analisa duas variações experimentais fundamentais, ou seja, presença de corrente de gás N_2 saturado percorrendo o meio reacional e presença de corrente de O_2 saturado. O gás O_2 reage prontamente com os radicais orgânicos CIPP $\cdot$ e CIHP $\cdot$, acelerando a progressão da sequência de oxidações, como atestam RB23 e RB24. As espécies de ferro também participam de reações orgânicas conforme RB26 e RB29. Peculiarmente, RB30 define uma importante característica dos tratamentos do tipo Fenton, pois caracteriza as reações de parte dos ácidos alifáticos com ferro III, formando complexos orgânicos de ferro III, compostos recalcitrantes que podem estacionar a evolução do *dark Fenton*, impedindo a mineralização total, conforme o modelo verificou em seus resultados. Assim, esse modelo progride um pouco mais em relação ao modelo apresentado para a degradação UV-C/ H_2O_2 , mesmo que generalizações de grupo de espécies intermediárias tenham sido adotadas. Quanto à configuração reacional, o modelo é menos complexo do que o anterior uma vez que o processo ocorre em batelada e não há distinção das espécies em dois volumes de controle. As concentrações iniciais, aplicadas como condição de contorno à resolução do sistema de EDOs, foram aplicadas às espécies p-clorofenol, H_2O_2 e catalisador de Fe^{2+} . As hipóteses empregadas para o meio reacional foram de solução perfeitamente homogênea no reator batelada, temperatura constante a 25 °C, pH constante em 3, oxidação da matéria orgânica apenas pela influência de radicais

hidroxila, desconsiderando a atuação de ROS com menor potencial oxidativo (como $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$) e adotando concentração de O_2 em 8 mg L^{-1} quando considerada, sendo que quando houve alimentação da corrente pura de N_2 , a concentração de O_2 foi nula.

4.2.2 Balanços Materiais

As reações de degradação de p-clorofenol ocorreram em um único volume de controle com hipótese de mistura perfeita, onde os balanços obedecem a um sistema de batelada simples, conforme pode ser observado no conjunto de equações descritas:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = & -k_{B1}[\cdot \text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B3}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\bullet] - k_{B4}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^{\bullet-}] \\ & + k_{B7}[\cdot \text{OH}][\cdot \text{OH}] + k_{B9}[\text{HO}_2^\bullet][\text{HO}_2^\bullet] - k_{B13}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - k_{B14}[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{B17}[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2^{\bullet-}] \end{aligned} \quad (158)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\cdot \text{OH}]}{dt} = & -k_{B1}[\cdot \text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B2}[\cdot \text{OH}]_1[\text{HO}_2^-] + k_{B3}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\bullet] \\ & + k_{B4}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^{\bullet-}] - 2k_{B7}[\cdot \text{OH}][\cdot \text{OH}] - k_{B8}[\cdot \text{OH}][\text{HO}_2^\bullet] \\ & - k_{B11}[\cdot \text{OH}][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B13}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B18}[\text{Fe}^{2+}][\cdot \text{OH}] \\ & - k_{B20}[4 - \text{CP}][\cdot \text{OH}] - k_{B21}[4 - \text{CP}][\cdot \text{OH}] - k_{B22}[\text{ClHP} \cdot][\cdot \text{OH}] \\ & - k_{B24}[\text{ClPP} \cdot][\text{O}_2][\cdot \text{OH}] - k_{B25}[\text{diois}][\cdot \text{OH}] - k_{B27}[\text{BQ}][\cdot \text{OH}] \\ & - k_{B28}[\text{AAs}][\cdot \text{OH}] \end{aligned} \quad (159)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = & k_{B1}[\bullet \text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2] + k_{B2}[\bullet \text{OH}][\text{HO}_2^-] - k_{B3}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\bullet] + k_{B5}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{H}^+] \\
& - k_{B6}[\text{HO}_2^\bullet] - k_{B8}[\bullet \text{OH}][\text{HO}_2^\bullet] - 2k_{B9}[\text{HO}_2^\bullet][\text{HO}_2^\bullet] - k_{B10}[\text{HO}_2^\bullet][\text{O}_2^{\bullet-}] \\
& + k_{B14}[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B15}[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}_2^\bullet] - k_{B19}[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}_2^\bullet]
\end{aligned}
\tag{160}$$

$$\frac{d[\text{HO}_2^-]}{dt} = -k_{B2}[\bullet \text{OH}]_1[\text{HO}_2^-] + k_{B10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B19}[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}_2^\bullet]
\tag{161}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]}{dt} = & -k_{B4}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^{\bullet-}] - k_{B5}[\text{O}_2^{\bullet-}][\text{H}^+] + k_{B6}[\text{HO}_2^\bullet] - k_{B10}[\text{HO}_2^\bullet][\text{O}_2^{\bullet-}] \\
& - k_{B11}[\bullet \text{OH}][\text{O}_2^{\bullet-}] - k_{B16}[\text{Fe}^{3+}][\text{O}_2^{\bullet-}] - k_{B17}[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2^{\bullet-}]
\end{aligned}
\tag{162}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = & -k_{B13}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{B14}[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{B15}[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}_2^\bullet] \\
& + k_{B16}[\text{Fe}^{3+}][\text{O}_2^{\bullet-}] - k_{B17}[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2^{\bullet-}] - k_{B18}[\text{Fe}^{2+}][\bullet \text{OH}] \\
& - k_{B19}[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}_2^\bullet] + 2k_{B26}[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{diois}] + k_{B29}[\text{AAs}][\text{Fe}^{3+}]
\end{aligned}
\tag{163}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = & k_{B13}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B14}[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B15}[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}_2^\bullet] \\
& - k_{B16}[\text{Fe}^{3+}][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B17}[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B18}[\text{Fe}^{2+}][\bullet \text{OH}] \\
& + k_{B19}[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}_2^\bullet] - 2k_{B26}[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{diois}] - k_{B29}[\text{AAs}][\text{Fe}^{3+}] \\
& - k_{B30}[\alpha\text{AAs}][\text{Fe}^{3+}]
\end{aligned}
\tag{164}$$

$$\frac{d[4 - \text{CP}]}{dt} = -k_{B20}[4 - \text{CP}][\bullet \text{OH}] - k_{B21}[4 - \text{CP}][\bullet \text{OH}]
\tag{165}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{diois}]}{dt} = & k_{B21}[4 - \text{CP}][\bullet \text{OH}] + k_{B22}[\text{ClHP} \cdot][\bullet \text{OH}] - k_{B25}[\text{diois}][\bullet \text{OH}] \\
& - k_{B26}[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{diois}]
\end{aligned}
\tag{166}$$

$$\frac{d[\text{ClHP} \cdot]}{dt} = k_{B20}[4 - \text{CP}][\bullet \text{OH}] - k_{B22}[\text{ClHP} \cdot][\bullet \text{OH}] - k_{B23}[\text{ClHP} \cdot][\text{O}_2]
\tag{167}$$

$$\frac{d[\text{ClPP} \cdot]}{dt} = k_{B23}[\text{ClHP} \cdot][\text{O}_2] - k_{B24}[\text{ClPP} \cdot][\text{O}_2][\cdot\text{OH}] \quad (168)$$

$$\frac{d[\text{BQ}]}{dt} = k_{B25}[\text{diois}][\cdot\text{OH}] - k_{B27}[\text{BQ}][\cdot\text{OH}] + k_{B26}[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{diois}] \quad (169)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{AAs}]}{dt} = & 3k_{B24}[\text{ClPP} \cdot][\text{O}_2][\cdot\text{OH}] + 3k_{B27}[\text{BQ}][\cdot\text{OH}] - k_{B28}[\text{AAs}][\cdot\text{OH}] \\ & - k_{B30}[\alpha\text{AAs}][\text{Fe}^{3+}] \end{aligned} \quad (170)$$

$$\frac{d[\text{FeC}]}{dt} = k_{B30}[\beta\text{AAs}][\text{Fe}^{3+}] \quad (171)$$

Todavia, considerando-se novamente para esse modelo o equilíbrio representado por RB12, de acordo com as relações matemáticas descritas por Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007) explicitadas pela equação 139, é possível reescrever as relações de balanço para o H_2O_2 e ânion HO_2^- :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+]_1^{-1} K_{B12}} \right) (-k_{B1}[\cdot\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B3}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\bullet] \\ & - k_{B4}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B7}[\cdot\text{OH}][\cdot\text{OH}] + k_{B9}[\text{HO}_2^\bullet][\text{HO}_2^\bullet] \\ & - k_{B13}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B14}[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{B17}[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2^{\bullet-}] \\ & - k_{B2}[\cdot\text{OH}]_1[\text{HO}_2^-] + k_{B10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B19}[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}_2^\bullet]) \end{aligned} \quad (172)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}_2^-]_1}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + K_{B12}^{-1}[\text{H}^+]_1} \right) (-k_{B1}[\cdot\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B3}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\bullet] \\ & - k_{B4}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B7}[\cdot\text{OH}][\cdot\text{OH}] + k_{B9}[\text{HO}_2^\bullet][\text{HO}_2^\bullet] \\ & - k_{B13}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{B14}[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{B17}[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2^{\bullet-}] \\ & - k_{B2}[\cdot\text{OH}]_1[\text{HO}_2^-] + k_{B10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}] + k_{B19}[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}_2^\bullet]) \end{aligned} \quad (173)$$

Os balanços foram implementados em uma subrotina de sistema de equações diferenciais ordinárias no MATLAB ®. Essa subrotina foi utilizada para a determinação de 11 constantes cinéticas representadas pelas reações RB20 à RB29, que correspondem às reações orgânicas do estudo, juntamente com o fator beta, que discrimina a estequiometria de ácidos alifáticos responsáveis pela complexação de Fe^{3+} , interrompendo o processo Fenton. O sistema de EDOs resultou em 14 equações, as quais possibilitam a simulação do comportamento de concentração das espécies envolvidas. Foram mantidas fixas as constantes cinéticas das reações entre ROS e reações redox típicas do sistema Fenton, conforme atesta a Tabela 7, por serem mais abundantes em literatura. K_{B12} foi adotada como uma constante de equilíbrio em pH abordado como estável ao longo do tratamento para ambos os experimentos.

Tabela 7 – Parâmetros experimentais fixos do modelo de *dark* Fenton

Parâmetros Experimentais Fixos	Valor Adotado	Unidade
k_{B1}	$4,50 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B2}	$7,50 \cdot 10^9$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B3}	3	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B4}	0,13	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B5}	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B6}	$1,58 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B7}	$5,30 \cdot 10^9$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B8}	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B9}	$8,30 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B10}	$9,70 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B11}	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B13}	76	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B14}	0,02	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B15}	$3,10 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B16}	$5,00 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B17}	$1,00 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B18}	$3,20 \cdot 10^8$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
k_{B19}	$1,20 \cdot 10^6$	$\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

A função de otimização também foi caracterizada pelo recurso *lsqnonlin*, conforme abordagem do modelo UV-C/H₂O₂. Todavia, a função objetivo contou com a participação de 4 espécies: p-clorofenol, H₂O₂, dióis e ferro II. Assim, além de mais incrementada do que o modelo anterior, a função objetivo desse modelo demonstra que a concentração de oxidante e catalisador também podem ser utilizadas para realizar a estimativa de parâmetros em processos oxidativos avançados.

$$\min \theta = \sum_{i=1}^n ([4 - \text{CP}]_{\text{exp}} - [4 - \text{CP}]_{\text{pred}}(\theta))^2 + ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{pred}}(\theta))^2 + ([\text{diois}]_{\text{exp}} - [\text{diois}]_{\text{pred}}(\theta))^2 + ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{exp}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{pred}}(\theta))^2 \quad (174)$$

Como arbitragem inicial para a rotina de otimização, o vetor de parâmetros foi discriminado conforme Tabela 8, utilizando dados identificados na literatura e presentes no trabalho original de Du, Zhou e Lei (2007). Posteriormente à estimativa de parâmetros, também foram implementadas rotinas de simulação para análise da influência de variáveis de processo, tais como razão de contaminante e oxidante e concentração de catalisador, com base nos resultados do experimento com presença de O₂.

Tabela 8 – Arbitragem inicial das constantes cinéticas a serem estimadas no modelo de *dark* Fenton

Reação	Estimativa Inicial de k _i
RB20	1,00 · 10 ⁹
RB21	1,00 · 10 ⁸
RB22	1,00 · 10 ¹¹
RB23	1,00 · 10 ³
RB24	1,00 · 10 ¹²
RB25	1,00 · 10 ⁹
RB26	1,00 · 10 ⁷
RB27	1,00 · 10 ⁹
RB28	1,00 · 10 ⁶
RB29	400
RB30	50
fator β	0,3

4.3 MODELO C - REATOR FOTO-FENTON SOLAR

4.3.1 Conjunto de Reações

O estudo da modelagem aplicada ao POA foto-Fenton tomou como base 25 reações, divididas em reações entre espécies reativas de oxigênio, reações redox entre Fe^{2+} e Fe^{3+} e as espécies reativas de oxigênio, fotólise de uma das espécies de Fe^{3+} , ataque de radicais hidroxila à carga orgânica, complexação da carga orgânica por espécies livres de Fe^{3+} e fotólise desse último composto complexado.

As reações RC1 à RC12 representam as interações entre espécies reativas de oxigênio e o equilíbrio químico existente entre H_2O_2 e ânion hidroperoxila de acordo com o modelo adotado por Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007) e de acordo com parte do conjunto de equações abordadas na tratativa dos modelos anteriores. Nesse contexto, o modelo descrito para o processo foto-Fenton solar diferencia-se dos anteriores pela influência da fotólise sob o espectro de radiação solar, que compreende comprimentos de onda mais elevados em relação ao UV-C, através da atuação da radiação UV-A e UV-B.

As reações RC13 a RC19 representam as reações de oxidação e redução entre as espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} através de suas interações com as espécies reativas de oxigênio (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; KUSIC et. al 2006; PONTES et. al 2010; LI et. al, 2015). Embora RC13 seja frequentemente associada como a reação de Fenton, em que a espécie de Fe^{2+} interage com H_2O_2 , gerando radicais hidroxila e Fe^{3+} , pode-se afirmar que, na verdade, o processo Fenton não é limitado à influência dessa única reação, mas sim do sistema de reações de reciclagem de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Conforme abordado na revisão bibliográfica, as espécies de ferro podem ainda formar ferro-aquacomplexos dependentes do pH do meio. Para o pH ideal do processo Fenton, cerca de 3, a espécie de Fe^{2+} não associada na forma de aquacomplexos é preponderante. Já quanto ao Fe^{3+} , a espécie predominante refere-se ao aquacomposto $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, conforme demonstra a Figura 10, o que foi negligenciado na estruturação do modelo de *dark* Fenton. Esse composto está em equilíbrio com o Fe^{3+} isolado, o que justifica a existência da reação de equilíbrio RC21 no modelo.

Figura 10 – Distribuição de espécies de Fe^{3+} em função do pH, em meio a 298 K e força iônica de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Fonte: (LOISELLE; DUAN; CAO, 2015)

Além disso, a espécie Fe(OH)^{2+} sofre fotólise na faixa de comprimento de onda entre 300 e 400 nm, sobrepondo-se ao espectro solar. A Figura 11 demonstra os espectros de absorção de diferentes espécies de Fe^{3+} no UV-visível e permite consolidar a consideração da fotólise de Fe(OH)^{2+} , representada em RC20.

Figura 11 – Espectros de absorção de espécies de Fe^{3+} em função do comprimento de onda. Fonte: (LOISELLE; DUAN; CAO, 2015)

RC20 auxilia no reciclo de Fe^{2+} ao sistema. Como o pH baixo evita a formação de precipitados de Fe^{3+} , estes interagem no meio reacional de modo a garantir que o Fe^{2+} reaja com H_2O_2 , gerando radicais $\cdot\text{OH}$ enquanto haja H_2O_2 no sistema.

Diferentemente do modelo anterior, em que o tratamento foi monitorado pela degradação de fenol, catecol e hidroquinona, no modelo de foto-Fenton solar o progresso do tratamento foi avaliado através da mensuração de COT. Dessa forma, o fenol inicial e as espécies oxidadas formadas ao longo da série de degradação foram generalizados pela terminologia de COT, cuja evolução corresponderá à matriz de função objetivo da estimativa de parâmetros a ser realizada. Considerou-se que a degradação de COT foi influenciada apenas pelo ataque de radicais $\cdot\text{OH}$ (RC22), muito embora outras ROS como o radical ânion superóxido e radical hidroperoxila também possam influenciar no decaimento de COT, porém em menor influência devido ao menor potencial de oxidação dessas espécies. Essa suposição foi originalmente utilizada nos modelos descritos por Kusic et. al 2006.

Um outro fenômeno que foi considerado no modelo refere-se à interação de Fe^{3+} com a carga orgânica existente, formando complexos orgânicos de Fe^{3+} . Essa constatação constitui a justificativa de que muitos tratamentos de Fenton não irradiados não conseguem atingir a mineralização total, já que os complexos orgânicos de Fe^{3+} passam a ser recalcitrantes ao ataque de radicais $\cdot\text{OH}$. Esse fenômeno, representado no modelo por RC23, ocorre principalmente entre Fe^{3+} e ácidos carboxílicos de cadeia curta, como ácidos maleico, oxálico e fórmico, conforme estudado por Alnaizy e Akgerman (2000).

Ainda assim, espécies aromáticas dificilmente formam esses compostos recalcitrantes, mas como nesse terceiro modelo a única abordagem de compostos orgânicos isolados está centrada na variável COT, optou-se por essa generalização. Para que essas espécies refratárias, representadas pela variável FeC, permitam a liberação de Fe^{3+} no meio, não estacionando o ciclo de Fenton, a radiação incidente distingue-se como a questão chave através das reações de fotólise.

Para representar a fotólise, a variável FeC foi tratada hipoteticamente como sendo o ferrioxalato, constituindo assim uma generalização para todos os eventuais compostos formados entre Fe^{3+} e ácidos carboxílicos de cadeia curta provenientes da cascata de oxidação. Na faixa entre cerca de 300 a 400 nm, verifica-se que o ferrioxalato constitui uma espécie que no modelo competirá com a espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ na absorção de fótons.

Logo, como o ferrioxalato também absorve acima de 400 nm, até por volta de 500 nm, a fotólise de FeC foi dividida em duas reações, RC24 e RC25, ou seja, fotólise via radiação solar entre 300 e 400 nm, competindo com $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, e fotólise via radiação solar entre 400 e 500 nm, em que somente FeC fotolisa.

Tendo como base as considerações supracitadas, o modelo do processo foto-Fenton englobou um conjunto de 25 reações:

As taxas de reações de fotólise são mostradas nas equações que se seguem:

$$r_{\text{C20}} = \Phi_{\text{C20}} \frac{\varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{\varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + \varepsilon_{\text{FeC}} [\text{FeC}]} E_{\text{p},0 \text{ } 300-400} (1 - 10^{-(\varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + \varepsilon_{\text{FeC}} [\text{FeC}])l}) \quad (200)$$

$$r_{\text{C24}} = \Phi_{\text{C24}} \frac{\varepsilon_{\text{FeC}} [\text{FeC}]}{\varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + \varepsilon_{\text{FeC}} [\text{FeC}]} E_{\text{p},0 \text{ } 300-400} (1 - 10^{-(\varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + \varepsilon_{\text{FeC}} [\text{FeC}])l}) \quad (201)$$

$$r_{\text{C25}} = \Phi_{\text{C25}} E_{\text{p},0 \text{ } 400-500} (1 - 10^{-(\varepsilon_{\text{FeC}}' [\text{FeC}])l}) \quad (202)$$

O sistema estudado engloba um tanque de mistura ligado ao reator fotoquímico, sendo este exclusivamente exposto à radiação solar, conforme indicado na seção de apêndice I. As considerações operacionais adotadas são basicamente as mesmas aplicadas ao modelo do reator UV-C, ou seja, ambos os volumes de controle são considerados como tanque de mistura perfeita; a densidade do efluente é constante, a operação é isotérmica, a taxa de circulação entre tanque e reator não varia e a taxa de fótons incidente no reator fotoquímico é dita constante. Uma diferença nesse novo sistema refere-se à adição de H_2O_2 , que foi realizada em batelada alimentada no decorrer da maior parte do tempo de tratamento, como estratégia para evitar o predomínio de reações de sequestro de radicais $\cdot \text{OH}$.

4.3.2 Balanços Materiais

Considerando que A seja a espécie de interesse para a qual se objetiva aplicar o balanço em um volume de controle e baseando-se na Figura 12, que demonstra as correntes existentes entre o tanque e o reator irradiado, utilizar-se-á o índice (1) para referência às correntes que saem do tanque de mistura e o índice (2) para as correntes que saem do reator fotoquímico solar.

Figura 12 – Esquematização para as considerações de balanço material entre o tanque de mistura e o reator solar

$$\text{Sendo } \frac{dV_{\text{tan}}(t)}{dt} = 0 \quad (203)$$

A alimentação de H_2O_2 ocorre em vazão volumétrica constante para o tempo de tratamento até 150 min, possibilitando a integração:

$$V_{\text{tan}}(t) = V_0 + v_0 t \quad (204)$$

$$\frac{dN_{A1}(t)}{dt} = C_{A0}v_0 + C_{A2}(t)Q - C_{A1}(t)Q + r_{A,\text{tan}}V_{\text{tan}}(t) \quad (205)$$

O balanço pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \frac{d(C_{A1}(t) \cdot V_{\tan}(t))}{dt} &= V_{\tan}(t) \frac{dC_{A1}(t)}{dt} + C_{A1}(t) \cdot \frac{dV_{\tan}(t)}{dt} \\ &= C_{A0}v_0 + C_{A2}(t)Q - C_{A1}(t)Q + r_{A,\tan}V_{\tan}(t) \end{aligned} \quad (206)$$

Se o componente não estiver presente na batelada alimentada, $C_{A0} = 0$ e o balanço pode ser assim reescrito:

$$\frac{dC_{A1}(t)}{dt} = \frac{1}{V_{\tan}(t)} [Q(C_{A2}(t) - C_{A1}(t)) - C_{A1}(t)v_0] + r_{A,\tan} \quad (207)$$

Todavia, somente para o H_2O_2 , a concentração na corrente de alimentação não é nula, implicando o seguinte balanço:

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O_2]_1(t)}{dt} &= \frac{1}{V_{\tan}(t)} [Q([H_2O_2]_2(t) - [H_2O_2]_1(t)) + v_0([H_2O_2]_o - [H_2O_2]_1)] \\ &\quad + r_{H_2O_2,\tan} \end{aligned} \quad (208)$$

Para o reator solar, tem-se uma relação análoga, porém o volume do reator é constante:

$$\frac{dC_{A2}(t)}{dt} = \frac{1}{V_{reat}(t)} [Q(C_{A1}(t) - C_{A2}(t))] + r_{A,reat} \quad (209)$$

Aplicando então o balanço para todas as espécies de interesse:

No tanque de mistura:

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_2 - [\text{H}_2\text{O}_2]_1) + v_o([\text{H}_2\text{O}_2]_o - [\text{H}_2\text{O}_2]_1)] \\
& - k_{C1}[\bullet\text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& + k_{C7}[\bullet\text{OH}]_1[\bullet\text{OH}]_1 + k_{C9}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 \\
& - k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 + k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1
\end{aligned} \tag{210}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\bullet\text{OH}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\bullet\text{OH}]_2 - [\bullet\text{OH}]_1) - [\bullet\text{OH}]_1 v_o] - k_{C1}[\bullet\text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 \\
& - k_{C2}[\bullet\text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 + k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 + k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& - 2k_{C7}[\bullet\text{OH}]_1[\bullet\text{OH}]_1 - k_{C8}[\bullet\text{OH}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{C11}[\bullet\text{OH}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& + k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C18}[\text{Fe}^{2+}]_1[\bullet\text{OH}]_1 - k_{C22}[\text{COT}]_1[\bullet\text{OH}]_1
\end{aligned} \tag{211}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HO}_2^\bullet]_2 - [\text{HO}_2^\bullet]_1) - [\text{HO}_2^\bullet]_1 v_o] + k_{C1}[\bullet\text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 \\
& + k_{C2}[\bullet\text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 - k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 + k_{C5}[\text{O}_2^{\bullet-}]_1[\text{H}^+]_1 \\
& - k_{C6}[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{C8}[\bullet\text{OH}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 - 2k_{C9}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C15}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1
\end{aligned} \tag{212}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^-]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HO}_2^-]_2 - [\text{HO}_2^-]_1) - [\text{HO}_2^-]_1 v_o] - k_{C2}[\bullet\text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 \\
& + k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1
\end{aligned} \tag{213}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - [\text{O}_2^{\bullet-}]_1) - [\text{O}_2^{\bullet-}]_1 v_o] - k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& - k_{C5}[\text{O}_2^{\bullet-}]_1[\text{H}^+]_1 + k_{C6}[\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& - k_{C11}[\bullet\text{OH}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - k_{C16}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1
\end{aligned} \tag{214}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{2+}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{Fe}^{2+}]_2 - [\text{Fe}^{2+}]_1) - [\text{Fe}^{2+}]_1 v_o] - k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_1 \\
& + k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_1 + k_{C15}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{HO}_2^\bullet]_1 + k_{C16}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& - k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - k_{C18}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\bullet \text{OH}]_1 - k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{HO}_2^\bullet]_1
\end{aligned} \tag{215}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{3+}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{Fe}^{3+}]_2 - [\text{Fe}^{3+}]_1) - [\text{Fe}^{3+}]_1 v_o] + k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_1 \\
& - k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C15}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{C16}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& + k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{HO}_2^\bullet]_1 - k_{C23}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{COT}]_1
\end{aligned} \tag{216}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1) - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1 v_o] \\
& + k_{C18}[\text{Fe}^{2+}]_1 [\bullet \text{OH}]_1
\end{aligned} \tag{217}$$

$$\frac{d[\text{FeC}]_1}{dt} = \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{FeC}]_2 - [\text{FeC}]_1) - [\text{FeC}]_1 v_o] + k_{C23}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{COT}]_1 \tag{218}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{COT}]_1}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{COT}]_2 - [\text{COT}]_1) - [\text{COT}]_1 v_o] - k_{C22}[\text{COT}]_1 [\bullet \text{OH}]_1 \\
& - k_{C23}[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{COT}]_1
\end{aligned} \tag{219}$$

No reator irradiado:

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_2)] - k_{C1}[\bullet \text{OH}]_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& - k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 [\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_2 [\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{C7}[\bullet \text{OH}]_2 [\bullet \text{OH}]_2 \\
& + k_{C9}[\text{HO}_2^\bullet]_2 [\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& + k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_2 [\text{O}_2^{\bullet-}]_2
\end{aligned} \tag{220}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\bullet \text{OH}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\bullet \text{OH}]_1 - [\bullet \text{OH}]_2)] - k_{C1}[\bullet \text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{C2}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 \\
& + k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 + k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - 2k_{C7}[\bullet \text{OH}]_2[\bullet \text{OH}]_2 \\
& - k_{C8}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C11}[\bullet \text{OH}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& - k_{C18}[\text{Fe}^{2+}]_2[\bullet \text{OH}]_2 \\
& + \Phi_{C20} \frac{\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2}{\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 + \epsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p},0_{300-400}} (1 \\
& - 10^{-(\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 + \epsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2)l}) - k_{C22}[\text{COT}]_2[\bullet \text{OH}]_2
\end{aligned} \tag{221}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{HO}_2^\bullet]_1 - [\text{HO}_2^\bullet]_2)] + k_{C1}[\bullet \text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + k_{C2}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 \\
& - k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 + k_{C5}[\text{O}_2^{\bullet-}]_2[\text{H}^+]_2 - k_{C6}[\text{HO}_2^\bullet]_2 \\
& - k_{C8}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - 2k_{C9}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& + k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{C15}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2
\end{aligned} \tag{222}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^-]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{HO}_2^-]_1 - [\text{HO}_2^-]_2)] - k_{C2}[\bullet \text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 + k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& + k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2
\end{aligned} \tag{223}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{O}_2^{\bullet-}]_1 - [\text{O}_2^{\bullet-}]_2)] - k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - k_{C5}[\text{O}_2^{\bullet-}]_2[\text{H}^+]_2 \\
& + k_{C6}[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - k_{C11}[\bullet \text{OH}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& - k_{C16}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2
\end{aligned} \tag{224}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{2+}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{Fe}^{2+}]_1 - [\text{Fe}^{2+}]_2)] - k_{\text{C13}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& + k_{\text{C14}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + k_{\text{C15}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 + k_{\text{C16}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& - k_{\text{C17}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 - k_{\text{C18}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\bullet\text{OH}]_2 - k_{\text{C19}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \\
& + \Phi_{\text{C20}} \frac{\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2}{\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p},0,300-400} (1 \\
& - 10^{-(\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2)l}) \\
& + \Phi_{\text{C24}} \frac{\varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2}{\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p},0,300-400} (1 \\
& - 10^{-(\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2)l}) + \Phi_{\text{C25}} E_{\text{p},0,400-500} (1 \\
& - 10^{-(\varepsilon_{\text{FeC}}'[\text{FeC}]_2)l})
\end{aligned} \tag{225}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{3+}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{Fe}^{3+}]_1 - [\text{Fe}^{3+}]_2)] + k_{\text{C13}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& - k_{\text{C14}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{\text{C15}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{\text{C16}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& + k_{\text{C17}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{\text{C19}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{\text{C23}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{COT}]_2
\end{aligned} \tag{226}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{Fe(OH)}^{2+}]_1 - [\text{Fe(OH)}^{2+}]_2)] + k_{\text{C18}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\bullet\text{OH}]_2 \\
& - \Phi_{\text{C20}} \frac{\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2}{\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p},0,300-400} (1 \\
& - 10^{-(\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2)l})
\end{aligned} \tag{227}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{FeC}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{FeC}]_1 - [\text{FeC}]_2)] + k_{\text{C23}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{COT}]_2 \\
& - \Phi_{\text{C24}} \frac{\varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2}{\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p},0,300-400} (1 \\
& - 10^{-(\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2)l}) - \Phi_{\text{C25}} E_{\text{p},0,400-500} (1 \\
& - 10^{-(\varepsilon_{\text{FeC}}'[\text{FeC}]_2)l})
\end{aligned} \tag{228}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{COT}]_2}{dt} = & \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{COT}]_1 - [\text{COT}]_2)] - k_{\text{C22}}[\text{COT}]_2[\bullet \text{OH}]_2 - k_{\text{C23}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{COT}]_2 \\
& + \Phi_{\text{C24}} \frac{\varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2}{\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p.0}_{300-400}} \left(1 \right. \\
& \left. - 10^{-\left(\varepsilon_{\text{Fe(OH)}^{2+}}[\text{Fe(OH)}^{2+}]_2 + \varepsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2 \right) I} \right) + \Phi_{\text{C25}} E_{\text{p.0}_{400-500}} \left(1 \right. \\
& \left. - 10^{-\left(\varepsilon_{\text{FeC}}'[\text{FeC}]_2 \right) I} \right)
\end{aligned}
\tag{229}$$

Considerando os equilíbrios representado por RC12 e RC21, de acordo com as relações matemáticas descritas por Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007):

$$[\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{HO}_2^-}] = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-] \tag{230}$$

$$[\text{C}_{\text{Fe}^{3+}+\text{Fe(OH)}^{2+}}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe(OH)}^{2+}] \tag{231}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{[\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{HO}_2^-}]}{1 + [\text{H}^+]^{-1} K_{\text{C12}}} \tag{232}$$

$$[\text{HO}_2^-] = \frac{[\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{HO}_2^-}]}{1 + K_{\text{C12}}^{-1} [\text{H}^+]} \tag{233}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{C}_{\text{Fe}^{3+}+\text{Fe(OH)}^{2+}}]}{1 + [\text{H}^+]^{-1} K_{\text{C21}}} \tag{234}$$

$$[\text{Fe(OH)}^{2+}] = \frac{[\text{C}_{\text{Fe}^{3+}+\text{Fe(OH)}^{2+}}]}{1 + K_{\text{C21}}^{-1} [\text{H}^+]} \tag{235}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + \frac{d[\text{HO}_2^-]}{dt} = \frac{d[\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{HO}_2^-}]}{dt} \tag{236}$$

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} + \frac{d[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{dt} = \frac{d[C_{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{OH})^{2+}}]}{dt} \quad (237)$$

Chega-se então às seguintes constatações que permitem reescrever o balanço para o H_2O_2 , ânion hidroperoxila, íon férrico e aquacomposto férrico:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_1}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+]_1^{-1} K_{\text{C12}}} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_2 - [\text{H}_2\text{O}_2]_1) + v_o([\text{H}_2\text{O}_2]_o \right. \\ & - [\text{H}_2\text{O}_2]_1)] - k_{\text{C1}}[\bullet\text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{\text{C3}}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\ & - k_{\text{C4}}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{\text{C7}}[\bullet\text{OH}]_1[\bullet\text{OH}]_1 + k_{\text{C9}}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\ & - k_{\text{C13}}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{\text{C14}}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 + k_{\text{C17}}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\ & + \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HO}_2^-]_2 - [\text{HO}_2^-]_1) - [\text{HO}_2^-]_1 v_o] - k_{\text{C2}}[\bullet\text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 \\ & \left. + k_{\text{C10}}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{\text{C19}}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \right) \end{aligned} \quad (238)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_2}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+]_2^{-1} K_{\text{C12}}} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_2)] \right. \\ & - k_{\text{C1}}[\bullet\text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{\text{C3}}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{\text{C4}}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\ & + k_{\text{C7}}[\bullet\text{OH}]_2[\bullet\text{OH}]_2 + k_{\text{C9}}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{\text{C13}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\ & - k_{\text{C14}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + k_{\text{C17}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\ & + \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{HO}_2^-]_1 - [\text{HO}_2^-]_2)] - k_{\text{C2}}[\bullet\text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 \\ & \left. + k_{\text{C10}}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{\text{C19}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \right) \end{aligned} \quad (239)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^-]_1}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + K_{C12}^{-1}[\text{H}^+]_1} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_2 - [\text{H}_2\text{O}_2]_1) + v_o([\text{H}_2\text{O}_2]_o \right. \\
& - [\text{H}_2\text{O}_2]_1)] - k_{C1}[\bullet\text{OH}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{C7}[\bullet\text{OH}]_1[\bullet\text{OH}]_1 + k_{C9}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 + k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 \\
& + \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{HO}_2^-]_2 - [\text{HO}_2^-]_1) - [\text{HO}_2^-]_1 v_o] - k_{C2}[\bullet\text{OH}]_1[\text{HO}_2^-]_1 \\
& \left. + k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \right)
\end{aligned}
\tag{240}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{HO}_2^-]_2}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + K_{C12}^{-1}[\text{H}^+]_2} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{H}_2\text{O}_2]_1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_2)] \right. \\
& - k_{C1}[\bullet\text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{C3}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C4}[\text{H}_2\text{O}_2]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& + k_{C7}[\bullet\text{OH}]_2[\bullet\text{OH}]_2 + k_{C9}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 - k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 \\
& - k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 + k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 \\
& + \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{HO}_2^-]_1 - [\text{HO}_2^-]_2)] - k_{C2}[\bullet\text{OH}]_2[\text{HO}_2^-]_2 \\
& \left. + k_{C10}[\text{HO}_2^\bullet]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \right)
\end{aligned}
\tag{241}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{3+}]_1}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+]_1^{-1}K_{C21}} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{Fe}^{3+}]_2 - [\text{Fe}^{3+}]_1) - [\text{Fe}^{3+}]_1 v_o] \right. \\
& + k_{C13}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C14}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{C15}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{C16}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{C17}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{C19}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{C23}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{COT}]_1 \\
& + \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1) - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1 v_o] \\
& \left. + k_{C18}[\text{Fe}^{2+}]_1[\bullet\text{OH}]_1 \right)
\end{aligned}
\tag{242}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}^{3+}]_2}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+]_2^{-1} K_{\text{C21}}} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{Fe}^{3+}]_1 - [\text{Fe}^{3+}]_2)] \right. \\
& + k_{\text{C13}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{\text{C14}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{\text{C15}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \\
& - k_{\text{C16}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{\text{C17}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{\text{C19}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \\
& - k_{\text{C23}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{COT}]_2 + \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1 - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2)] \\
& + k_{\text{C18}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\bullet \text{OH}]_2 \\
& - \Phi_{\text{C20}} \frac{\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2}{\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 + \epsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p},0,300-400} (1 \\
& \left. - 10^{-(\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 + \epsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2)} \right)
\end{aligned} \tag{243}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + K_{\text{C21}}^{-1}[\text{H}^+]_1} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{Fe}^{3+}]_2 - [\text{Fe}^{3+}]_1) - [\text{Fe}^{3+}]_1 v_o] \right. \\
& + k_{\text{C13}}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{\text{C14}}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{H}_2\text{O}_2]_1 - k_{\text{C15}}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{\text{C16}}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{\text{C17}}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{O}_2^{\bullet-}]_1 + k_{\text{C19}}[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{HO}_2^\bullet]_1 \\
& - k_{\text{C23}}[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{COT}]_1 \\
& + \frac{1}{V_{\text{tan}}} [Q([\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1) - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1 v_o] \\
& \left. + k_{\text{C18}}[\text{Fe}^{2+}]_1[\bullet \text{OH}]_1 \right)
\end{aligned} \tag{244}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2}{dt} = & \left(\frac{1}{1 + K_{\text{C21}}^{-1}[\text{H}^+]_2} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{Fe}^{3+}]_1 - [\text{Fe}^{3+}]_2)] \right. \\
& + k_{\text{C13}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{\text{C14}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - k_{\text{C15}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \\
& - k_{\text{C16}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{\text{C17}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{O}_2^{\bullet-}]_2 + k_{\text{C19}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\text{HO}_2^\bullet]_2 \\
& - k_{\text{C23}}[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{COT}]_2 + \frac{1}{V_{\text{solar}}} [Q([\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_1 - [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2)] \\
& + k_{\text{C18}}[\text{Fe}^{2+}]_2[\bullet \text{OH}]_2 \\
& - \Phi_{\text{C20}} \frac{\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2}{\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 + \epsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2} E_{\text{p},0,300-400} (1 \\
& \left. - 10^{-(\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]_2 + \epsilon_{\text{FeC}}[\text{FeC}]_2)} \right)
\end{aligned} \tag{245}$$

Os balanços descritos foram implementados em uma subrotina de sistema de equações diferenciais ordinárias no MATLAB ®. Essa subrotina foi utilizada para a determinação de 6 parâmetros cinéticos representados por variáveis desconhecidas e específicas do modelo em questão.

O primeiro parâmetro estimado foi a constante cinética de RC22, que corresponde ao ataque de radicais $\cdot\text{OH}$ ao COT, seguindo da estimativa da constante cinética de RC23, que corresponde à reação de Fe^{3+} livre com COT, formando os complexos orgânicos de Fe^{3+} (FeC). Os outros 4 parâmetros correspondem a variáveis fotoquímicas das fotólises representadas por RC24 e RC25, ou seja, o coeficiente de absorção molar e rendimento quântico dos complexos orgânicos de Fe^{3+} na faixa de radiação de 300 a 400 nm e o coeficiente de absorção molar e rendimento quântico dos complexos orgânicos de Fe^{3+} na faixa de radiação de 400 a 500 nm. As constantes cinéticas das reações entre ROS (RC1 a RC12) e reações redox entre Fe^{2+} e Fe^{3+} (RC13 a RC19 e RC21) foram fixadas por serem já categoricamente reportadas na literatura, obtidas dos valores de maior frequência nos estudos demonstrados no Apêndice II.

Os parâmetros fotoquímicos da fotólise de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (RC20) também foram fixados e não participaram do vetor de estimativa. O rendimento quântico da fotólise do aquacomplexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ na faixa do espectro da radiação solar entre 300 e 400 nm pôde ser calculado através da relação proposta por Benkelberg e Warneck (1995).

Dividindo-se o resultado da integral pela diferença entre os comprimentos de onda, obtém-se um valor médio para o rendimento quântico de $\Phi = 0,109037$.

$$\Phi_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} = \frac{1}{100} \int_{300}^{400} \frac{0,359}{1 + \exp\left(\frac{\lambda - 300,7}{21,95}\right)} + 0,054 \, d\lambda$$

(246)

Já seu coeficiente de absorção molar foi obtido a partir da integração da expressão de regressão polinomial não linear através do ajuste da curva indicada por Faust e Hoigné (1990), chegando-se a um coeficiente de absorção molar médio de $771,833 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

Figura 13 – Variação do coeficiente de absorção molar do aquaferrocomposto $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em função do comprimento de onda. Fonte: (FAUST; HOIGNÉ, 1990)

O sistema de EDOs resultou em 21 equações, obtidas a partir das aplicações dos balanços molares descritos, havendo 10 espécies químicas, cada qual com seu balanço no tanque de mistura e no reator irradiado (peróxido de hidrogênio, radical hidroxila, radical hidroperoxila, ânion hidroperoxila, radical ânion superóxido, Fe^{2+} , Fe^{3+} , aquacomplexo de Fe^{3+} , complexos orgânicos de Fe^{3+} e COT). A 21ª equação diferencial do sistema refere-se à variação do volume do tanque de mistura em virtude da batelada alimentada para o H_2O_2 .

A resolução do sistema de EDOs foi feita em dois intervalos, um deles considerando o tempo da batelada alimentada de H_2O_2 (0 a 150 min) e o outro o tempo em que o meio reacional não é mais alimentado com oxidante (150 a 180 min).

A partir da solução do sistema de EDOS nos dois intervalos, registrou-se em um vetor o COT simulado. Assim, a função objetivo caracterizou-se pelo resíduo entre COT simulado e COT experimental, aplicando-se o algoritmo de regressão não linear *Trust Region Reflective* para o método dos mínimos quadrados via pacote de otimização *lsqnonlin*, de acordo com a relação:

$$\min \theta = \sum_{i=1}^n ([\text{COT}]_{\text{exp}} - [\text{COT}]_{\text{pred}}(\theta))^2 \quad (247)$$

Os parâmetros experimentais mantidos fixos para o problema foram o volume inicial do tanque de mistura, o volume do reator solar, a concentração da corrente de H_2O_2 , o caminho óptico do reator, a área irradiada, o rendimento quântico e coeficiente de absorção molar de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, assim como as constantes cinéticas de reações entre ROS e reações redox de $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, conforme indicado na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros experimentais fixos na modelagem do sistema tanque-reator fotoquímico solar.

Parâmetros Experimentais Fixos	Valor Adotado	Unidade
V_{tan0}	16	L
V_{solar}	10	L
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	8,90	M
l	2,92	cm
A	1,51	m^2
$\phi_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}$	0,109037	-
$\varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}$	771,833	$\text{m}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$
kc_1	$4,50 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_2	$7,50 \cdot 10^9$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_3	3,00	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_4	0,13	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_5	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_6	$1,58 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_7	$5,30 \cdot 10^9$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_8	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_9	$8,30 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{10}	$9,70 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{11}	$1,00 \cdot 10^{10}$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{13}	76	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{14}	0,02	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{15}	$3,10 \cdot 10^5$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{16}	$5,00 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{17}	$1,00 \cdot 10^7$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{18}	$3,20 \cdot 10^8$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
kc_{19}	$1,20 \cdot 10^6$	$\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$

As constantes de equilíbrio K12 e K21 também foram mantidas constantes, sendo seus valores correspondentes à pesquisa bibliográfica do Apêndice II.

Foram obtidos dados de 5 experimentos distintos, em que as condições variáveis distinguíram-se como a concentração inicial de COT, a concentração inicial de catalisador, o fluxo fotônico nas duas faixas de comprimento de onda estudadas, a vazão volumétrica entre tanque de mistura e reator fotoquímico e a vazão volumétrica da alimentação de H₂O₂ ao meio reacional. Os valores adotados em cada experimento podem ser visualizados na Tabela 10.

A estimativa de parâmetros foi realizada separadamente para cada experimento, não tendo havido uma estimativa única com base na somatória dos resultados dos 5 experimentos. Essa decisão baseia-se no risco de maior de distorção dos parâmetros a serem estimados em relação a eventuais erros experimentais pontuais de um dado subconjunto de experimentos. Essa questão é ainda mais presente nesse terceiro modelo estudado em relação aos modelos anteriores, pois as medidas de COT possuem uma flutuação maior comparadas às mensurações do HPLC que forneceram os dados das concentrações de espécies nos primeiros modelos postulados.

Tabela 10 – Parâmetros experimentais variáveis na modelagem do sistema tanque-reator solar.

Parâmetros Experimentais Variáveis	EXP C1	EXP C2	EXP C3	EXP C4	EXP C5	Unidade
[COT] ₀	995,4	972,02	948,22	283,64	936,04	mg L ⁻¹
[Fe ²⁺] ₀	0,2	0,2	1,0	1,0	0,2	mmol L ⁻¹
Fluxo fotônico (300-400 nm)	1,6 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻⁴	9,6 · 10 ⁻⁵	1,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻⁴	Einstein L ⁻¹ s ⁻¹
Fluxo fotônico (400-500 nm)	5,0 · 10 ⁻⁴	4,6 · 10 ⁻⁴	3,5 · 10 ⁻⁴	3,6 · 10 ⁻⁴	3,6 · 10 ⁻⁴	Einstein L ⁻¹ s ⁻¹
Q	8,16	8,16	4,07	8,16	4,07	L min ⁻¹
v ₀	1,94	5,84	5,84	5,84	5,84	mL min ⁻¹

O vetor de parâmetros cinéticos estimados θ constituiu-se de uma coordenada de 6 pontos (constante cinética de RC22; constante cinética de RC23; rendimento quântico e coeficiente de absorção molar de RC24; rendimento quântico e coeficiente de absorção molar de RC25).

A subrotina da função objetivo foi estruturada de modo que os dados de input fossem individualizados para cada condição experimental (condições de contorno e dados experimentais de evolução de COT). No comando principal, os inputs variáveis em cada experimento acompanharam as condições de contorno correspondentes.

Um conhecimento razoável do vetor arbitrário inicial (“chute inicial”) é fundamental para a obtenção de um mínimo local o mais próximo possível do mínimo global em problemas de estimativa de parâmetros. Para tanto, no modelo aplicado ao POA foto-Fenton solar, a arbitragem inicial para k_{c22} teve como base a generalização verificada por Kusic et. al (2006), o qual levou em consideração que o ataque do radical $\cdot OH$ a substratos orgânicos geralmente caracteriza constantes cinéticas de ordem de grandeza entre 10^8 e 10^{10} . Essa constatação é corroborada por diversos estudos na literatura (PONTES et. al, 2010; SIMUNOVIC et. al, 2011; GHAFOORI, MEHRVAR e CHAN, 2013; MEIJIDE et al., 2017).

A arbitragem inicial para k_{c23} baseou-se também no estudo de Kusic et. al (2006), não tendo sido confrontada com outros valores de literatura devido à escassez de estudos que tenham feito a mesma generalização para a interação entre Fe^{3+} e COT. No entanto, Simunovic et. al (2011) reporta a interação de Fe^{3+} e alguns ácidos orgânicos de cadeia curta, com constantes cinéticas que variam consideravelmente dependendo do ácido carboxílico em questão.

Os demais parâmetros cinéticos estimados foram baseados nas propriedades do ferrioxalato, discutidas nos estudos actinométricos de Goldstein e Rabani (2008) e demonstradas nas Figuras 14 e 15. Sendo assim, ϵ_{c24} assumiu a arbitragem inicial de $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, resultante da integração aproximada da curva inferior da Figura 14 entre os comprimentos de 300 a 400 nm, dividida pela diferença entre esses comprimentos.

Para ϵ_{c25} , adotou-se o comportamento da curva próximo ao comprimento de onda de 400 nm, supostamente $5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Já em relação aos rendimentos quânticos, os valores iniciais de Φ_{c24} e Φ_{c25} foram arbitrados como sendo idênticos, com justificativa de assumirem um platô estável a partir do espectro de absorção de cerca de 260 nm. A Tabela 11 sumariza o vetor de arbitragem inicial utilizado no modelo.

O estabelecimento da malha de *Upperbound* e *Lowerbound* para a otimização tomou como base a congruência dos valores do chute inicial em relação aos dados da literatura. Por exemplo, para parâmetros pouco reportados em estudos, como k_{c23} e k_{c24} ,

o range entre os limites inferiores e superiores da malha foram maiores, dando maior liberdade do problema em encontrar soluções. Todavia, para os parâmetros fotoquímicos do ferrioxalato, os limites foram estreitados, tendo como base informações mais presentes na literatura, muito embora deva-se ter em mente que a generalização de espécies orgânicas complexadas de Fe^{3+} sob a forma de ferrioxalato pode englobar compostos com propriedades fotoquímicas distintas. Em problemas de otimização, a definição do *Upperbound* e *Lowerbound* pode auxiliar muito na obtenção de mínimos mais próximos ao global e real, desde que se conheça o suficiente a faixa de valores que as variáveis devem assumir.

Figura 14 – Variação do coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda para o ferrioxalato. Fonte: (GOLDSTEIN; RABANI, 2008)

Figura 15 – Rendimento quântico de ferrioxalato em função do comprimento de onda. Fonte: (GOLDSTEIN; RABANI, 2008)

Tabela 11 – Estimativas iniciais para o vetor de constantes cinéticas do modelo POA foto-Fenton solar.

Parâmetro	Estimativa Inicial	Unidade
k_{C23}	$2,33 \cdot 10^8$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
k_{C24}	1,00	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
ε_{C24}	1000	$\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$
Φ_{C24}	1,25	-
ε_{C25}	5	$\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$
Φ_{C25}	1,25	-

Uma vez estimados esses parâmetros, rotinas de simulação foram aplicadas envolvendo o experimento C1 de modo que fosse estudada a influência de variáveis no processo, tais como a taxa fotônica incidente, concentração inicial de catalisador e concentração da corrente de alimentação de H_2O_2 .

4.4 MODELO D - REATOR ELETRO-FENTON FENOL

4.4.1 Conjunto de Reações

Os aspectos fenomenológicos dos POA eletro-Fenton ainda são consideravelmente esparsos na literatura. Uma multiplicidade de estudos reporta resultados de tratamentos oxidativos avançados eletroquímicos, relatando constantes cinéticas de pseudo primeira ordem para o contaminante específico estudado e/ou fazendo análises estatísticas sobre a influência de parâmetros chave de processo, como a densidade elétrica e saturação do meio com oxigênio. No entanto, apenas dois estudos fazem um aporte baseado em balanços materiais para caracterizarem o processo (LIU et al., 2007; MOUSSET et al., 2016). Nesse âmbito, a quarta parte desse projeto visa empregar os dados experimentais de Mousset et al., 2016, assim como grande parte de sua tratativa e suposições fenomenológicas para caracterizar um modelo para o POA eletro-Fenton, discutir seus aspectos e avaliar sua coesão.

No caso anterior, POA foto-Fenton solar, o modelo reacional adotado abrangeu detalhes das reações entre ROS e reações redox das espécies de ferro, simplificando a abordagem da degradação de compostos orgânicos a partir da generalização do parâmetro

COT, que agrupa as espécies orgânicas formadas a partir do substrato inicial. A série de oxidações até a mineralização total pode resultar em diversos compostos. No modelo a ser analisado para o POA eletro-Fenton, realizar-se-á o contrário, ou seja, uma simplificação para a influência das reações entre ROS e espécies catalíticas, porém uma abordagem mais complexa em relação aos intermediários orgânicos formados a partir da oxidação do fenol. Em tese, a estimativa de parâmetros passa a constituir um problema mais elaborado, já que as reações orgânicas adotadas são definidas por constantes cinéticas de escassas informações em literatura. No primeiro estudo de caso abordado, POA UV-C/H₂O₂, comentou-se que o modelo foi truncado nos primeiros intermediários orgânicos como efeito de simplificação. Todavia, deve-se ter em mente que os radicais $\cdot\text{OH}$ participam praticamente de todas as reações orgânicas intermediárias até a mineralização total, o que será expandido no modelo de eletro-Fenton.

Dessa forma, a discriminação da rota reacional adotada é verificada na Figura 16, incluindo 28 intermediários orgânicos: fenol (PH), catecol (CT), hidroquinona (HQ), resorcinol (RS), parabenzoquinona (p-BQ), ortobenzoquinona (o-BQ), ácido mucônico (MUC), ácido maleico (MLE), pirogallol (PG), ácido fumárico (FUM), ácido succínico (SUC), ácido 4-oxo-3-butenóico (OBac), ácido propanoico (PROP), ácido glioxílico (GLYOX), 2,3-dihidroxi-semibenzoquinona (DHsBQ), 2,3-dihidroxi-1,4-benzoquinona (DHpBQ), ácido 2,5-dioxo-6-hidroxi-3-hexenoico (DHOac), ácido 2,5-dioxo-3-hexenodioico (DHDac), 1,4-dioxo-2-butenol (DOB), ácido acrílico (ACRAc), ácido 3-hidroxi-propanoico (HPac), ácido 3-oxo propanoico (OPac), ácido malônico (MLO), ácido tartárico (TAR), ácido acético (ACE), ácido cetomalônico (KETO), ácido oxálico (OXA) e ácido fórmico (FOR).

O modelo engloba 52 reações, das quais 46 são reações entre intermediários orgânicos e radicais hidroxila e 3 reações representam equilíbrio entre espécies orgânicas. As 3 reações remanescentes referem-se à produção catódica de H₂O₂, à reação de Fenton e à reação entre Fe²⁺ e radicais hidroxila. Essas duas últimas reações, nesse modelo, representam a influência catalítica no processo. A proposta do modelo generaliza as reações orgânicas como reações globais, que por sua vez poderiam ser escritas por uma série de reações radicalares elementares.

Figura 16 – Rota reacional completa para a oxidação do fenol até a mineralização total.

Fonte: MOUSSET et al., 2016

As oxidações de fenol à catecol e hidroquinona são representadas como as primeiras reações de degradação fenólica. O modelo considera também a formação de resorcinol, que apesar de implicar a hidroxilação na posição meta do anel aromático, acaba sendo formado em menor escala. A presença dos equilíbrios entre hidroquinona e parabenzoquinona assim como entre catecol e ortobenzoquinona é reportada por Pimentel et al. (2008). Quanto às reações de abertura do anel aromático, a formação de ácido maleico a partir de parabenzoquinona e hidroquinona foi proposta por Cordero et al. (2008), enquanto a formação de ácido mucônico a partir de orto e parabenzoquinona, hidroquinona, catecol e pirogalol foi também proposta por Pimentel et al. (2008). A formação de ácido fumárico a partir de ácido mucônico e o equilíbrio existente entre ácidos fumárico e maleico foi proposta por Zazo et al. (2006). A oxidação de ácido maleico para succínico e suas consecutivas oxidações para ácido propanoico e CO₂ foram indicadas por Devlin e Harris (1984), assim como a oxidação de ácido maleico a glioxílico, a formação de 1,4-dioxo-2-butenol a partir da oxidação de ácido 2,5-dioxo-3-hexenodioico e a série oxidativa sucessiva de ácido 3-hidroxi-propanoico, ácido 3-oxo propanoico e ácido malônico. As reações envolvendo ácido tartárico, ácido cetomalônico, ácido oxálico, ácido acético e ácido fórmico são reportadas por diversos autores, como sumarizado por Oturan et al., 2008.

Assim, as reações consideradas no modelo são representadas:

A maior parte das reações engloba o efeito da influência conjunta de radicais hidroxila juntamente com gás oxigênio nas sucessivas oxidações dos intermediários de degradação fenólica. Ademais, RD1 é diretamente relacionada à densidade elétrica aplicada, enquanto RD2 e RD3 referem-se à influência de catalisador de Fe^{2+} no processo. Como efeito de simplificação adotada por Mousset et al., (2016), demais reações entre ROS e espécies redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ são negligenciadas nesse modelo, sendo que a

concentração de Fe^{2+} é dita constante no processo, proporcional à quantidade inicial do catalisador, conforme enunciado por Liu et al., 2007, os quais estabeleceram simplificações de proposições analíticas para o comportamento de substrato orgânico submetido ao POA eletro-Fenton, assim como a geração de H_2O_2 local.

Liu et al., 2007 enunciaram que um determinado substrato orgânico S é degradado em reator batelada eletro-Fenton de acordo com o ataque exclusivo de radicais $\cdot\text{OH}$, não considerando outras ROS, sob a justificativa de estas espécies possuem potencial de oxidação consideravelmente menor que o radical $\cdot\text{OH}$, estabelecendo a generalização oxidativa:

$$\frac{d[S]}{dt} = - \sum_{i=1}^n k_s[\cdot\text{OH}][S] \quad (300)$$

A geração de radicais $\cdot\text{OH}$, por sua vez, é influenciada pela reação de Fenton e por suas reações de consumo:

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = k_{D2}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{D3}[\text{Fe}^{2+}][\cdot\text{OH}] - \sum_{i=1}^n k_s[\cdot\text{OH}][S] \quad (301)$$

Todavia, tanto Liu et al., 2007 como Mousset et al., (2016) consideram a hipótese de estado pseudo estacionário para o balanço de radicais hidroxila, justificando que possuem meia vida muito curta e são continuamente produzidos e consumidos de modo que a variação de sua concentração no meio reacional possa ser aproximadamente nula.

Considerando essa hipótese, o balanço de substrato orgânico pode ser reescrito:

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = 0 \quad (302)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = - \frac{k_{D2}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{D3}[\text{Fe}^{2+}] + \sum_{i=1}^n k_s[S]} \cdot \sum_{i=1}^n k_s[S] \quad (303)$$

Já o balanço para o peróxido de hidrogênio, produzido continuamente no cátodo, pode ser escrito como:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{D1} \frac{I}{A_{cat}} \tau - k_{D2} [Fe^{2+}] [H_2O_2] \quad (304)$$

Onde τ corresponde à influência da transferência de massa pela constante de adsorção K_{ad} do material constituinte do cátodo no processo de difusão de gás O_2 :

$$\tau = \frac{K_{ad}[O_2]}{1 + K_{ad}[O_2]} \quad (305)$$

Os mesmos autores também propõem que a concentração das espécies de ferro permanece constante ao longo do tratamento, sendo que a concentração de Fe^{2+} é proporcional à concentração inicial, a partir de um fator α , ou seja: $[Fe^{2+}] = \alpha [Fe^{2+}]_0$. Esse fator indica a suposta relação Fe^{2+} / Fe^{3+} constante no processo, não considerando a abordagem de um balanço diferencial para a determinação de $[Fe^{2+}]$.

Integrando assim a expressão do balanço de H_2O_2 , chega-se à expressão algébrica:

$$[H_2O_2] = \frac{k_{D1} K_{ad} I [O_2]}{k_{D2} A_{cat} \alpha [Fe^{2+}]_0 (1 + K_{ad} [O_2])} (1 - e^{-k_{D2} \alpha [Fe^{2+}]_0 t}) \quad (306)$$

Assim, a expressão para a máxima concentração de H_2O_2 também pode ser obtida:

$$[H_2O_2]_{max} = \frac{k_{D1} K_{ad} I [O_2]}{k_{D2} A_{cat} \alpha [Fe^{2+}]_0 (1 + K_{ad} [O_2])} \quad (307)$$

Substituindo a expressão analítica para a determinação da concentração de H_2O_2 no balanço do substrato orgânico, tem-se que:

$$\frac{d[S]}{dt} = - \frac{k_{D1} K_{ad} I [O_2]}{(k_{D3} \alpha [Fe^{2+}]_0 + \sum_{i=1}^n k_s [S]) (1 + K_{ad} [O_2])} \cdot \frac{(1 - e^{-k_{D2} \alpha [Fe^{2+}]_0 t})}{A_{cat}} \cdot \sum_{i=1}^n k_s [S] \quad (308)$$

Integrando a equação acima, chega-se à expressão:

$$\ln\left(\frac{[S_0]}{[S]}\right) + \frac{\sum_{i=1}^n k_s([S_0] - [S])}{k_{D3}\alpha[Fe^{2+}]_0} = \frac{k_{D1}K_{ad}I[O_2]\sum_{i=1}^n k_s}{k_{D3}\alpha A_{cat}[Fe^{2+}]_0(1 + K_{ad}[O_2])} \left(t - \frac{1 - e^{-k_{D2}\alpha[Fe^{2+}]_0 t}}{k_{D2}\alpha[Fe^{2+}]_0} \right) \quad (309)$$

Assim, Liu et al., 2007 concluíram expressões analíticas para a determinação da concentração de uma dada espécie orgânica submetida ao POA eletro-Fenton assim como a concentração de H_2O_2 no processo. Essas constatações são importantes como critérios de comparação para o modelo adotado nesse projeto.

No trabalho de Mousset et al., (2016), a hipótese do estado pseudo estacionário também é adotada para o comportamento dos radicais $\cdot OH$. Os autores estabeleceram que o balanço de radicais hidroxila é caracterizado pela geração propiciada pela reação de Fenton e consumo resumido às reações de ataque $\cdot OH$ aos intermediários orgânicos aromáticos para os quais o ataque de $\cdot OH$ não é duplo, ou seja, nas reações entre $\cdot OH$ e fenol, hidroquinona, para-benzoquinona, catecol, orto-benzoquinona, resorcinol e pirogalol, levando à expressão simplificada que se segue:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = r_{D2} - \left(\sum_{n=D3}^{D6} r_n + \sum_{n=D8}^{D11} r_n + \sum_{n=D13}^{D19} r_{Dn} \right) = 0 \quad (310)$$

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = \frac{k_{D2}[Fe^{2+}][H_2O_2]}{a} \quad (311)$$

Onde:

$$\begin{aligned} a = & k_{D3}[Fe^{2+}] + (k_{D4} + k_{D5} + k_{D5})[PH] + (k_{D8} + k_{D9})[HQ] \\ & + (k_{D10} + k_{D11})[pBQ] + (k_{D13} + k_{D14} + k_{D15})[CT] + (k_{D16})[oBQ] \\ & + (k_{D17})[RS] + (k_{D18} + k_{D19})[PG] \end{aligned} \quad (312)$$

4.4.2 Balanços Materiais

Diferindo das abordagens de Liu et al., 2007 e Mousset et al., (2016), o modelo para eletro-Fenton adotado nesse projeto não considera a hipótese do estado pseudo estacionário para radicais $\cdot\text{OH}$, levando em conta sua influência em toda a cascata de oxidação. Todavia, a simplificação para a concentração de catalisador presente nos trabalhos supracitados é mantida, ou seja, $[\text{Fe}^{2+}] = \alpha[\text{Fe}^{2+}]_0$, onde o fator α é um parâmetro a ser estimado. Assim sendo, os balanços podem ser escritos, considerando o volume de controle em regime batelada, representado pela Figura 17.

Outras considerações pertinentes ao modelo são sumarizadas:

- O efeito da adsorção do cátodo de feltro de carbono para a difusão de O_2 não é considerado, em concordância com o trabalho de Mousset et al., (2016), porém em contraposição ao trabalho de Liu et al., 2007;
- É negligenciada a formação de complexos orgânicos entre Fe^{3+} e ácidos carboxílicos de cadeia curta, considerando que a recalcitrância dessas eventuais espécies possa ser atenuada pela influência conjunta de O_2 e $\cdot\text{OH}$, diferindo dos demais processos de *dark* Fenton, conforme considerado por Mousset et al., (2016);
- A concentração de oxigênio do meio é a concentração de saturação do meio aquoso, mantendo-se constante durante o tratamento;

Figura 17 – Volume de controle em batelada para o processo eletro-Fenton

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{D1} \frac{I}{A_{cat}} [H^+]^2 [O_2] - k_{D2} [Fe^{2+}] [H_2O_2] \quad (313)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_{D4} [PH] [\cdot OH] [O_2] - k_{D5} [PH] [\cdot OH] [O_2] - k_{D6} [PH] [\cdot OH] [O_2] \quad (314)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[CT]}{dt} = & k_{D4} [PH] [\cdot OH] [O_2] - k_{D12} [CT] [\cdot OH] [\cdot OH] [O_2] + k_{D-12} [oBQ] \\ & - k_{D13} [CT] [\cdot OH] [O_2] - k_{D14} [CT] [\cdot OH] [O_2] - k_{D15} [CT] [\cdot OH] [O_2] \end{aligned} \quad (315)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HQ]}{dt} = & k_{D5} [PH] [\cdot OH] [O_2] - k_{D7} [HQ] [\cdot OH] [\cdot OH] [O_2] + k_{D-7} [pBQ] \\ & - k_{D8} [HQ] [\cdot OH] [O_2] - k_{D9} [HQ] [\cdot OH] [O_2] \end{aligned} \quad (316)$$

$$\frac{d[RS]}{dt} = k_{D6} [PH] [\cdot OH] [O_2] - k_{D17} [RS] [\cdot OH] [O_2] \quad (317)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[pBQ]}{dt} = & k_{D7} [HQ] [\cdot OH] [\cdot OH] [O_2] - k_{D-7} [pBQ] - k_{D10} [pBQ] [\cdot OH] [O_2] \\ & - k_{D11} [pBQ] [\cdot OH] [O_2] \end{aligned} \quad (318)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MUC]}{dt} = & k_{D8} [HQ] [\cdot OH] [O_2] + k_{D10} [pBQ] [\cdot OH] [O_2] + k_{D14} [CT] [\cdot OH] [O_2] \\ & + k_{D16} [oBQ] [\cdot OH] [O_2] + k_{D18} [PG] [\cdot OH] [O_2] - k_{D20} [MUC] [\cdot OH] [O_2] \\ & - k_{D21} [MUC] [\cdot OH] [O_2] - k_{D22} [MUC] [\cdot OH] [O_2] \end{aligned} \quad (319)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MLE]}{dt} = & k_{D9} [HQ] [\cdot OH] [O_2] + k_{D11} [pBQ] [\cdot OH] [O_2] + k_{D15} [CT] [\cdot OH] [O_2] \\ & - k_{D23} [MLE] + k_{D-23} [FUM] - k_{D24} [MLE] [\cdot OH] [O_2] \end{aligned} \quad (320)$$

$$\frac{d[oBQ]}{dt} = k_{D12} [CT] [\cdot OH] [\cdot OH] [O_2] - k_{D-12} [oBQ] - k_{D16} [oBQ] [\cdot OH] [O_2] \quad (321)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PG}]}{dt} = & k_{D13}[\text{CT}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{D17}[\text{RS}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D18}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{D19}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (322)$$

$$\frac{d[\text{DHsBQ}]}{dt} = k_{D19}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D31}[\text{DHsBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (323)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{FUM}]}{dt} = & k_{D20}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{D23}[\text{MLE}] - k_{D-23}[\text{FUM}] \\ & - k_{D25}[\text{FUM}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D26}[\text{FUM}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (324)$$

$$\frac{d[\text{SUC}]}{dt} = k_{D21}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{D26}[\text{FUM}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D27}[\text{SUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (325)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OBac}]}{dt} = & k_{D22}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{D24}[\text{MLE}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{D25}[\text{FUM}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{D28}[\text{OBac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (326)$$

$$\frac{d[\text{PROP}]}{dt} = k_{D27}[\text{SUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D29}[\text{PROP}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (327)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{GLYOX}]}{dt} = & k_{D28}[\text{OBac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D30}[\text{GLYOX}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & + k_{D37}[\text{HPac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (328)$$

$$\frac{d[\text{DHpBQ}]}{dt} = k_{D31}[\text{DHsBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D32}[\text{DHpBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (329)$$

$$\frac{d[\text{DHOac}]}{dt} = k_{D32}[\text{DHpBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D33}[\text{DHOac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (330)$$

$$\frac{d[\text{DHDac}]}{dt} = k_{D33}[\text{DHOac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{D34}[\text{DHDac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (331)$$

$$\frac{d[\text{DOB}]}{dt} = k_{D34}[\text{DHDac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D35}[\text{DOB}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (332)$$

$$\frac{d[\text{ACRac}]}{dt} = k_{D35}[\text{DOB}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D36}[\text{ACRac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (333)$$

$$\frac{d[\text{HPac}]}{dt} = k_{D36}[\text{ACRac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D37}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D38}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (334)$$

$$\frac{d[\text{OPac}]}{dt} = k_{D38}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D39}[\text{OPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (335)$$

$$\frac{d[\text{MLO}]}{dt} = k_{D39}[\text{OPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D40}[\text{MLO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (336)$$

$$\frac{d[\text{TAR}]}{dt} = k_{D40}[\text{MLO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D41}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D42}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (337)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ACE}]}{dt} = & k_{D41}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D44}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D45}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{D46}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (338)$$

$$\frac{d[\text{KETO}]}{dt} = k_{D42}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D43}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (339)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OXA}]}{dt} = & k_{D43}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{D44}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D47}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{D48}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (340)$$

$$\frac{d[\text{FOR}]}{dt} = k_{D45}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{D47}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D49}[\text{FOR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \quad (341)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\cdot \text{OH}]}{dt} = & k_{D2}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{D3}[\text{Fe}^{2+}][\cdot \text{OH}] - k_{D4}[\text{PH}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D5}[\text{PH}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D6}[\text{PH}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - 2k_{D12}[\text{CT}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D13}[\text{CT}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D14}[\text{CT}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D15}[\text{CT}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + 2k_{D-12}[\text{oBQ}] \\
& - k_{D7}[\text{HQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + 2k_{D-7}[\text{pBQ}] - k_{D8}[\text{HQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D9}[\text{HQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D17}[\text{RS}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D10}[\text{pBQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D11}[\text{pBQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D20}[\text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D21}[\text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D22}[\text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D24}[\text{MLE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D16}[\text{oBQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D18}[\text{PG}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D19}[\text{PG}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D31}[\text{DHsbQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D25}[\text{FUM}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D26}[\text{FUM}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D27}[\text{SUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D28}[\text{OBac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D29}[\text{PROP}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D30}[\text{GLYOX}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D32}[\text{DHpBQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D33}[\text{DHOac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D34}[\text{DHDac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D35}[\text{DOB}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D36}[\text{ACRac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D37}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D38}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D39}[\text{OPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D40}[\text{MLO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D41}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D42}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D44}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D45}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D46}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D43}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D47}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{D48}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{D49}[\text{FOR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\end{aligned}
\tag{342}$$

A representação fenomenológica da influência eletroquímica no processo eletro-Fenton aplicado à degradação de fenol pode ser visualizada na Figura 18, ou seja, a presença de corrente no cátodo, em contato com oxigênio difundido, provoca a formação de H_2O_2 . Uma vez produzido, o H_2O_2 reage com o catalisador Fe^{2+} , dando origem aos radicais hidroxila, que por sua vez, possibilitam a geração de outras espécies oxidativas, tais como radical hidroperoxila e radical ânion superóxido.

Figura 18 – Representação esquemática da geração de ROS em processo eletro-Fenton, atacando a molécula orgânica.

As reações eletroquímicas são representadas pela geração catódica de H_2O_2 e pelo reciclo redutor de Fe^{3+} a Fe^{2+} :

Todavia, o modelo considerado não computou a reação de redução do ferro da equação 24, sob a justificativa de que a concentração das espécies de ferro foi tida como constante, havendo o fator α como variável limitante entre o quanto de catalisador está sob a forma de Fe^{2+} e o quanto está sob a forma de Fe^{3+} no processo. A concentração de O_2 foi tida como a concentração padrão de saturação de O_2 em meio aquoso (cerca de 10 mg L^{-1}) e foi considerado que o oxigênio não somente participa da geração catódica de H_2O_2 mas influencia em todas as reações de oxidação das espécies orgânicas, como demonstram as taxas reacionais.

Na construção da subrotina do sistema de equações diferenciais, o modelo considera que todas as reações possuem constantes cinéticas a serem estimadas, ou seja, nenhuma reação possuiu constante cinética fixa. Logo, o vetor θ de parâmetros cinéticos a serem estimados apresentou 53 coordenadas, das quais 52 representam as constantes cinéticas do modelo e a última delas representa a fração de catalisador mantida como Fe^{2+} . A justificativa de se estimar tantas constantes simultaneamente reside no fato de

pouco se conhecer sobre o valor dessas constantes na literatura, ainda mais considerando a complexidade da rota reacional proposta e as reações orgânicas intermediárias consideradas. Outro parâmetro cinético de informações escassas em trabalhos refere-se à constante cinética da reação de geração eletroquímica de H_2O_2 .

Todavia, um bom mapeamento do problema para a arbitragem inicial das constantes é fundamental para que a otimização possa identificar mínimos viáveis. Assim sendo, sabe-se que as constantes cinéticas de interação entre radicais hidroxila e contaminantes orgânicos variam da ordem de 10^6 a $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (PONTES et. al 2010), conforme indica a Tabela 12.

Com relação aos mecanismos reativos envolvendo radicais $\cdot\text{OH}$, a abstração de hidrogênio é típica para alcanos e álcoois, apresentando constantes cinéticas da ordem de 10^6 a $10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, enquanto a hidroxilação ou adição eletrofílica a uma ligação não saturada é típica em aromáticos, com constantes cinéticas da ordem de 10^8 a $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (MEIJIDE et al., 2017). A partir dessa constatação, sabe-se que, de modo geral, a reação entre orgânicos aromáticos e radicais $\cdot\text{OH}$ possui constantes cinéticas que variam de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, enquanto as reações entre esses radicais e compostos orgânicos lineares são mais lentas, com constantes cinéticas que variam de 10^6 a $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Meijide et. al, 2017 realizou uma abordagem sobre a maioria das constantes presentes nesse trabalho, sendo que a arbitragem inicial do vetor de parâmetros baseia-se nesse estudo. Para todas as reações de espécies orgânicas, a malha entre *Upperbound* e *Lowerbound* variou de $1,0 \cdot 10^6$ a $1,0 \cdot 10^{11}$, respeitando os limites reportados e referenciados acima. Os parâmetros mantidos como fixos foram: área do cátodo, intensidade da corrente elétrica, concentração de H^+ (pH constante) e concentração de saturação de O_2 .

As condições de contorno das concentrações das espécies calculadas foram todas nulas, com exceção do fenol. Para a construção da função objetivo, foram computadas as concentrações das espécies fenol, catecol, hidroquinona e resorcinol em 13 intervalos de tempo distintos, conforme a relação:

$$\begin{aligned} \min \theta = \sum_{i=1}^n & \left(\frac{[\text{PH}]_{\text{exp}} - [\text{PH}]_{\text{pred}}(\theta)}{\text{MV}_{[\text{PH}]_{\text{exp}}}} \right)^2 + \left(\frac{[\text{CT}]_{\text{exp}} - [\text{CT}]_{\text{pred}}(\theta)}{\text{MV}_{[\text{CT}]_{\text{exp}}}} \right)^2 \\ & + \left(\frac{[\text{HQ}]_{\text{exp}} - [\text{HQ}]_{\text{pred}}(\theta)}{\text{MV}_{[\text{HQ}]_{\text{exp}}}} \right)^2 + \left(\frac{[\text{RS}]_{\text{exp}} - [\text{RS}]_{\text{pred}}(\theta)}{\text{MV}_{[\text{RS}]_{\text{exp}}}} \right)^2 \end{aligned} \quad (343)$$

Tabela 12 – Valores da arbitragem inicial para o vetor de parâmetros a serem estimados no tratamento de fenol via eletro-Fenton

Constante	Valor Arbitrado Inicial	Constante	Valor Arbitrado Inicial
k_{D1}	$1,36 \cdot 10^4$	k_{D25}	$8,50 \cdot 10^7$
k_{D2}	40	k_{D26}	$3,30 \cdot 10^7$
k_{D3}	$3,20 \cdot 10^8$	k_{D27}	$7,00 \cdot 10^8$
k_{D4}	$2,89 \cdot 10^9$	k_{D28}	$5,00 \cdot 10^7$
k_{D5}	$2,85 \cdot 10^9$	k_{D29}	$2,00 \cdot 10^8$
k_{D6}	$2,85 \cdot 10^9$	k_{D30}	$3,00 \cdot 10^9$
k_{D7}	$4,50 \cdot 10^9$	k_{D31}	$5,00 \cdot 10^7$
k_{D7inv}	$4,00 \cdot 10^8$	k_{D32}	$2,00 \cdot 10^8$
k_{D8}	$2,50 \cdot 10^9$	k_{D33}	$7,00 \cdot 10^8$
k_{D9}	$2,00 \cdot 10^8$	k_{D34}	$1,00 \cdot 10^8$
k_{D10}	$1,50 \cdot 10^{10}$	k_{D35}	$9,00 \cdot 10^7$
k_{D11}	$5,00 \cdot 10^9$	k_{D36}	$1,10 \cdot 10^8$
k_{D12}	$8,70 \cdot 10^9$	k_{D37}	$2,00 \cdot 10^7$
k_{D12inv}	$1,00 \cdot 10^4$	k_{D38}	$1,10 \cdot 10^8$
k_{D13}	$8,90 \cdot 10^8$	k_{D39}	$1,00 \cdot 10^8$
k_{D14}	$4,00 \cdot 10^8$	k_{D40}	$1,10 \cdot 10^8$
k_{D15}	$5,00 \cdot 10^7$	k_{D41}	$1,20 \cdot 10^8$
k_{D16}	$2,50 \cdot 10^9$	k_{D42}	$9,00 \cdot 10^7$
k_{D17}	$8,10 \cdot 10^8$	k_{D43}	$8,00 \cdot 10^7$
k_{D18}	$5,00 \cdot 10^9$	k_{D44}	$1,00 \cdot 10^6$
k_{D19}	$4,00 \cdot 10^{10}$	k_{D45}	$1,10 \cdot 10^6$
k_{D20}	$2,70 \cdot 10^7$	k_{D46}	$5,00 \cdot 10^7$
k_{D21}	$3,40 \cdot 10^8$	k_{D47}	$3,00 \cdot 10^7$
k_{D22}	$6,00 \cdot 10^8$	k_{D48}	$7,50 \cdot 10^9$
k_{D23}	$2,70 \cdot 10^7$	k_{D49}	$6,70 \cdot 10^7$
k_{D23inv}	$1,80 \cdot 10^6$	$[Fe^{2+}]_0$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
k_{D24}	$4,00 \cdot 10^8$		

Quanto aos dados experimentais, o artigo base demonstrou um único conjunto de dados. A função a ser minimizada foi representada por uma matriz ponderada de resíduos, em que a diferença entre concentrações experimentais e concentrações calculadas pelo modelo foi ponderada pelo maior valor experimental de cada espécie mensurada, como

verificado na equação 343. Foi empregado o algoritmo de regressão não linear *Trust Region Reflective*® para o método dos mínimos quadrados via pacote de otimização *lsqnonlin*.

Especificamente para a constante eletroquímica k_{D1} , não se estabeleceu *UpperBound* e *Lowerbound*, deixando-a mais relaxada no problema de otimização, visto que seu valor é desconhecido em literatura. As constantes das reações de terceira ordem foram expressas em $L^2 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1}$, enquanto k_{D1} foi expressa em $L^2 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1} \text{ m}^2 \text{ A}^{-1}$.

Apesar do modelo proposto incluir o comportamento de uma série de intermediários orgânicos, a função objetivo não computou a maioria dessas espécies por ausência de dados experimentais na mesma proporção dos dados disponíveis para os primeiros intermediários orgânicos. Todavia, todas as constantes cinéticas das reações orgânicas foram computadas para o cálculo da concentração de radicais $\cdot\text{OH}$, que, portanto, é a variável do sistema de EDOs que retroalimenta as estimações dos parâmetros cinéticos durante o problema de otimização.

Uma vez estimados os parâmetros cinéticos e obtida uma solução para o problema, os dados foram utilizados para o estudo da influência de variáveis do processo, como intensidade da corrente elétrica, concentração de O_2 e concentração inicial de catalisador.

4.5 MODELO E - REATOR ELETRO-FENTON P-NITROFENOL

4.5.1 Conjunto de Reações

O modelo analisado para a abordagem da degradação de p-nitrofenol foi o proposto pelos estudos de Meijide et al. (2017) e não foi utilizado para a estimativa de parâmetros conforme os quatro modelos anteriores, mas sim para comparação quanto à aplicação dos fundamentos eletroquímicos estabelecidos por Mousset et al. (2016) e abordados na seção 4.4, tendo em vista que a caracterização fenomenológica do processo eletro-Fenton ainda é escassa na literatura. Assim sendo, utilizar uma nova sequência de reações para a abordagem de eletro-Fenton constituiu um teste adicional para a verificação comparativa da validade das hipóteses adotadas na seção anterior. Meijide et al. (2017) realizaram um estudo de estimativa de parâmetros, mas não abordaram a fenomenologia da geração eletroquímica de H_2O_2 (no artigo original, essa espécie foi tida

como constante pelo comportamento de platô de sua concentração a partir de certo tempo de operação do processo).

Apesar de englobar o contaminante p-nitrofenol, o modelo possui diversos pontos em comum com o modelo da degradação eletroquímica do fenol, analisado previamente. Intermediários aromáticos similares são formados e uma série de reações afins existem entre os dois modelos. Por outro lado, novas rotas reacionais são propostas para espécies idênticas ao modelo da seção 4.4. Por exemplo, não são considerados os equilíbrios entre p-benzoquinona e hidroquinona e entre orto-benzoquinona e catecol, além de espécies novas emergirem ao longo da cascata de oxidação, como o para-nitrocatecol, o 1,2,4-benzenetriol, ácidos 2-hidroximucônico e 3-hidroximucônico.

Em suma, o modelo é similar pois considera apenas o ataque de radicais hidroxila aos intermediários orgânicos. Algumas reações são intactas aos dois modelos tais como a oxidação da hidroquinona em p-benzoquinona; as duas reações de oxidação da p-benzoquinona respectivamente em ácido mucônico e ácido maleico; as duas reações de oxidação do catecol em o-benzoquinona e pirogallol e a maior parte das reações envolvendo os ácidos carboxílicos de cadeia curta, resultando em um conjunto de 63 reações cuja representação esquemática é verificada na Figura 19.

As condições experimentais são também bastante semelhantes aos experimentos de Mousset et al. (2016), embora as particularidades de constituição do cátodo sejam diferentes, o que influencia consideravelmente no processo de geração in loco de H_2O_2 . Foram disponibilizados dois conjuntos de dados experimentais, entre quais diferiram a intensidade de aplicação da corrente e concentração de catalisador. O experimento E1 englobou $26,35 \text{ mA m}^{-2}$ de densidade elétrica e concentração inicial de catalisador de sais de Fe^{2+} de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, enquanto o experimento E2 utilizou $39,50 \text{ mA m}^{-2}$ de densidade e $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de concentração inicial de catalisador. Nas duas simulações, as constantes cinéticas utilizadas basearam-se em dados da literatura e em dados identificados pelos próprios autores originais com base em suas estimações paramétricas. Assim como no modelo eletro-Fenton anterior, o balanço das espécies de ferro não foi adotado, sendo utilizada a simplificação de um fator que determina a proporção entre as espécies redox de ferro. Mantendo as constatações do estudo de Mousset et. al (2016), essa proporção se manteve em cerca de 48% de Fe^{2+} . Também foi considerada a hipótese de que o meio reacional esteve sempre saturado de oxigênio, com concentração estável de $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de O_2 .

Figura 19 - Rota reacional completa para a oxidação do p-nitrofenol até a mineralização total. Fonte: MEIJIDE et al., 2017

Ao contrário da abordagem do estudo original, não foi adotada a hipótese de estado pseudo-estacionário para a concentração dos radicais hidroxila, ainda mais considerando que o artigo base não fornece informações sobre a especificação de quais reações foram implementadas em tal hipótese. Assim sendo, o modelo simulado engloba a influência de todas as reações orgânicas para a determinação da concentração de $\cdot\text{OH}$.

O meio reacional foi considerado como de mistura perfeita, em regime batelada, sob processo isotérmico e foram negligenciados fatores tais como adsorção de espécies na superfície catódica, oxidação direta na superfície anódica e oxidação no meio reacional por outras ROS que não fossem o radical $\cdot\text{OH}$. Os balanços em batelada foram determinados para cada espécie, resultando em um sistema de EDOs de 35 equações, que permitem analisar o comportamento de concentração para cada espécie considerada no modelo. Os dados experimentais dos autores contiveram informações sobre o monitoramento das concentrações de p-nitrofenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, pirogallol e ácido succínico.

4.5.2 Balanços Materiais

Os balanços obedecem a um regime batelada, onde as reações dependem da concentração dos reagentes, com exceção da modelagem para a reações de geração local do H_2O_2 , dependente da razão entre corrente elétrica e área superficial do cátodo.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{E1} \frac{I}{A_{\text{cat}}} [\text{H}^+]^2 [\text{O}_2] - k_{E2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (407)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{pNP}]}{dt} = & -k_{E4} [\text{pNP}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] - k_{E5} [\text{pNP}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] - k_{E6} [\text{pNP}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] \\ & - k_{E7} [\text{pNP}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] \end{aligned} \quad (408)$$

$$\frac{d[\text{HQ}]}{dt} = k_{E4} [\text{pNP}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] - k_{E8} [\text{HQ}] [\cdot\text{OH}]^2 [\text{O}_2] - k_{E9} [\text{HQ}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] \quad (409)$$

$$\frac{d[\text{pBQ}]}{dt} = k_{E8} [\text{HQ}] [\cdot\text{OH}]^2 [\text{O}_2] - k_{E10} [\text{pBQ}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] - k_{E11} [\text{pBQ}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] \quad (410)$$

$$\frac{d[\text{CT}]}{dt} = k_{E5} [\text{pNP}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] - k_{E12} [\text{CT}] [\cdot\text{OH}]^2 [\text{O}_2] - k_{E13} [\text{CT}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] \quad (411)$$

$$\frac{d[\text{oBQ}]}{dt} = k_{E12} [\text{CT}] [\cdot\text{OH}]^2 [\text{O}_2] - k_{E14} [\text{oBQ}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] \quad (412)$$

$$\frac{d[\text{RS}]}{dt} = k_{E6} [\text{pNP}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] - k_{E15} [\text{RS}] [\cdot\text{OH}] [\text{O}_2] \quad (413)$$

$$\frac{d[\text{pNCT}]}{dt} = k_{E7}[\text{pNP}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E16}[\text{pNCT}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (414)$$

$$\frac{d[\text{BEN}]}{dt} = k_{E9}[\text{HQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E16}[\text{pNCT}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E17}[\text{bem}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (415)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PG}]}{dt} = & k_{E13}[\text{CT}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E14}[\text{oBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E15}[\text{RS}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{E18}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E19}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E20}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (416)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{MUC}]}{dt} = & k_{E10}[\text{pBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E19}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E21}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{E22}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E23}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (417)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[3 - \text{MUC}]}{dt} = & k_{E17}[\text{BEN}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{E26}[3 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E27}[3 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (418)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[2 - \text{MUC}]}{dt} = & k_{E18}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{E24}[2 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E25}[2 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (419)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{MLE}]}{dt} = & k_{E11}[\text{pBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E24}[2 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & + k_{E26}[3 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E28}[\text{MLE}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E40}[\text{MLE}] \\ & + k_{E41}[\text{FUM}] \end{aligned} \quad (420)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{oBac}]}{dt} = & k_{E23}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E28}[\text{MLE}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E29}[\text{oBac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & + k_{E43}[\text{FUM}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E44}[\text{oBac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (421)$$

$$\frac{d[\text{DHsBQ}]}{dt} = k_{E20}[\text{PG}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E30}[\text{DHsBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (422)$$

$$\frac{d[\text{DHpBQ}]}{dt} = k_{E30}[\text{DHsBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E31}[\text{DHpBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (423)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{DHOac}]}{dt} = & k_{E31}[\text{DHpBQ}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E32}[\text{DHOac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{E34}[\text{DHOac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (424)$$

$$\frac{d[\text{DHDac}]}{dt} = k_{E32}[\text{DHOac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E33}[\text{DHDac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (425)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{FUM}]}{dt} = & k_{E21}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E25}[2 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & + k_{E27}[3 - \text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E40}[\text{MLE}] - k_{E41}[\text{FUM}] \\ & - k_{E42}[\text{FUM}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E43}[\text{FUM}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (426)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SUC}]}{dt} = & k_{E22}[\text{MUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E46}[\text{SUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E51}[\text{SUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{E59}[\text{SUC}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (427)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{DOB}]}{dt} = & k_{E33}[\text{DHDac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] + k_{E34}[\text{DHOac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \\ & - k_{E35}[\text{DOB}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \end{aligned} \quad (428)$$

$$\frac{d[\text{ACR}]}{dt} = k_{E35}[\text{DOB}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E36}[\text{ACR}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (429)$$

$$\frac{d[\text{HPac}]}{dt} = k_{E36}[\text{ACR}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E37}[\text{HPac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E38}[\text{HPac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (430)$$

$$\frac{d[\text{OPac}]}{dt} = k_{E38}[\text{HPac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] - k_{E39}[\text{OPac}][\cdot\text{OH}][\text{O}_2] \quad (431)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{GLYOX}]}{dt} = & k_{E29}[\text{oBac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{E37}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& + k_{E44}[\text{oBac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E45}[\text{GLYOX}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& + k_{E59}[\text{SUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E60}[\text{GLYOX}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\end{aligned}
\tag{432}$$

$$\frac{d[\text{PROP}]}{dt} = k_{E46}[\text{SUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E47}[\text{PROP}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\tag{433}$$

$$\frac{d[\text{KETO}]}{dt} = k_{E54}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E48}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E55}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\tag{434}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{GLYC}]}{dt} = & k_{E42}[\text{FUM}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{E48}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E49}[\text{GLYC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E50}[\text{GLYC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\end{aligned}
\tag{435}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{OXA}]}{dt} = & k_{E49}[\text{GLYC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{E55}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{E56}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& + k_{E60}[\text{GLYOX}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E61}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E62}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\end{aligned}
\tag{436}$$

$$\frac{d[\text{TAR}]}{dt} = k_{E52}[\text{MLO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E53}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E54}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\tag{437}$$

$$\frac{d[\text{MLO}]}{dt} = k_{E39}[\text{OPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{E51}[\text{SUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E52}[\text{MLO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\tag{438}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{FOR}]}{dt} = & k_{E50}[\text{GLYC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{E57}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] + k_{E61}[\text{OXA}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E63}[\text{FOR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\end{aligned}
\tag{439}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{ACE}]}{dt} = & k_{E53}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E56}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E57}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E58}[\text{ACE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\end{aligned}
\tag{440}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\cdot \text{OH}]}{dt} = & k_{E2}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{E3}[\text{Fe}^{2+}][\cdot \text{OH}] - k_{E4}[\text{pNP}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E5}[\text{pNP}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E6}[\text{pNP}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E7}[\text{pNP}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - 2k_{E8}[\text{HQ}][\cdot \text{OH}]^2[\text{O}_2] - k_{E9}[\text{HQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E10}[\text{pBQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E11}[\text{pBQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - 2k_{E12}[\text{CT}][\cdot \text{OH}]^2[\text{O}_2] \\
& - k_{E13}[\text{CT}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E14}[\text{oBQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E15}[\text{RS}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E16}[\text{pNCT}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E17}[\text{BEN}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E18}[\text{PG}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E19}[\text{PG}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E20}[\text{PG}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E21}[\text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E22}[\text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E23}[\text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E24}[2 - \text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E25}[2 - \text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E26}[3 - \text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E27}[3 - \text{MUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E28}[\text{MLE}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E29}[\text{oBac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E30}[\text{DHsbQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E31}[\text{DHpbQ}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E32}[\text{DHOac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E33}[\text{DHDac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E34}[\text{DHOac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E35}[\text{DOB}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E36}[\text{ACR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E37}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E38}[\text{HPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E39}[\text{OPac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E42}[\text{FUM}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E43}[\text{FUM}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E44}[\text{oBac}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E45}[\text{GLYOX}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E46}[\text{SUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E47}[\text{PROP}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E48}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E49}[\text{GLYC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E50}[\text{GLYC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E51}[\text{SUC}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E52}[\text{MLO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E53}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] - k_{E54}[\text{TAR}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2] \\
& - k_{E55}[\text{KETO}][\cdot \text{OH}][\text{O}_2]
\end{aligned}$$

(441)

Figura 21 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A2 (reator UV-C)

Figura 22 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A3 (reator UV-C)

Figura 23 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A4 (reator UV-C)

Figura 24 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A5 (reator UV-C)

Figura 25 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A6 (reator UV-C)

Figura 26 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A7 (reator UV-C)

Figura 27 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A8 (reator UV-C)

Figura 28 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A9 (reator UV-C)

Figura 29 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A10 (reator UV-C)

Figura 30 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona no experimento A11 (reator UV-C)

Os desvios dos resultados obtidos para as constantes cinéticas estimadas foram comparados com os resultados detalhados nos estudos de Kusic et. al (2006) e computados nas tabelas que se seguem.

Conforme mencionado anteriormente, a representação gráfica não pode ser apontada como critério primordial para a avaliação de um modelo, mas devem ser levados em consideração cenários adjacentes complementares. Os desvios mostram que o limite das variações das constantes cinéticas obtidas foi menor que 100% para todos os casos. Essa constatação auxilia na reafirmação de adequação do modelo, todavia deve-se ter em mente que os ajustes priorizam as informações discriminadas na função objetivo, ou seja, as variações das constantes cinéticas do modelo priorizam a aproximação com os dados experimentais para o fenol, catecol e hidroquinona. A ausência de dados experimentais computados para demais espécies pode fazer que as constantes cinéticas menos coligadas ao comportamento desses 3 compostos sofram compensações mais drásticas de forma a minimizar o resíduo da função objetivo. Quanto mais espécies formam a matriz de resíduos, menor essa compensação e mais rígido torna-se o problema de otimização.

Tabela 13 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A1 e A2 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C

Constante cinética	Valores Kusic et. al (2006)	Valores estimados EXP A1	Desvio EXP A1	Valores estimados EXP A2	Desvio EXP A2
k _{A14}	$7,30 \cdot 10^9$	$1,60 \cdot 10^9$	-78,05%	$3,85 \cdot 10^9$	-47,26%
k _{A15}	$5,00 \cdot 10^8$	$4,75 \cdot 10^8$	-5,06%	$1,02 \cdot 10^8$	-79,58%
k _{A16}	$1,50 \cdot 10^9$	$1,44 \cdot 10^9$	-4,07%	$2,68 \cdot 10^8$	-82,11%
k _{A17}	$5,00 \cdot 10^8$	$4,24 \cdot 10^8$	-15,26%	$1,23 \cdot 10^8$	-75,43%
k _{A18}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-79,99%	$1,12 \cdot 10^8$	-77,65%
k _{A19}	$3,70 \cdot 10^9$	$3,55 \cdot 10^9$	-4,02%	$3,16 \cdot 10^9$	-14,52%
k _{A20}	$5,00 \cdot 10^8$	$4,27 \cdot 10^8$	-14,54%	$1,00 \cdot 10^8$	-79,99%
k _{A21}	$5,00 \cdot 10^8$	$4,27 \cdot 10^8$	-14,54%	$1,00 \cdot 10^8$	-79,99%
k _{A22}	$5,00 \cdot 10^8$	$4,60 \cdot 10^8$	-8,00%	$1,02 \cdot 10^8$	-79,65%
k _{A23}	$5,00 \cdot 10^8$	$3,75 \cdot 10^8$	-25,05%	$1,34 \cdot 10^8$	-73,13%
k _{A24}	$1,00 \cdot 10^9$	$8,93 \cdot 10^8$	-10,68%	$7,18 \cdot 10^8$	-28,25%
k _{A25}	$1,00 \cdot 10^9$	$9,58 \cdot 10^8$	-4,15%	$4,79 \cdot 10^8$	-52,14%
k _{A26}	$1,10 \cdot 10^{10}$	$1,03 \cdot 10^9$	-90,63%	$9,53 \cdot 10^8$	-91,34%
k _{A27}	$5,00 \cdot 10^9$	$6,56 \cdot 10^8$	-86,88%	$1,89 \cdot 10^9$	-62,10%
k _{A28}	$1,20 \cdot 10^9$	$1,14 \cdot 10^9$	-5,00%	$8,06 \cdot 10^8$	-32,86%

Tabela 14 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A3 e A4
nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C

Constante cinética	Valores Kusic et. al (2006)	Valores estimados EXP A3	Desvio EXP A3	Valores estimados EXP A4	Desvio EXP A4
k _{A14}	$7,30 \cdot 10^9$	$7,49 \cdot 10^8$	-89,74%	$1,17 \cdot 10^9$	-83,95%
k _{A15}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,21 \cdot 10^8$	-55,85%	$1,04 \cdot 10^8$	-79,22%
k _{A16}	$1,50 \cdot 10^9$	$4,45 \cdot 10^8$	-70,36%	$2,91 \cdot 10^8$	-80,62%
k _{A17}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,22 \cdot 10^8$	-75,66%	$1,01 \cdot 10^8$	-79,80%
k _{A18}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,02 \cdot 10^8$	-79,63%	$1,00 \cdot 10^8$	-79,99%
k _{A19}	$3,70 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^9$	-67,98%	$2,03 \cdot 10^9$	-45,12%
k _{A20}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%	$1,00 \cdot 10^8$	-79,92%
k _{A21}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%	$1,00 \cdot 10^8$	-79,92%
k _{A22}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,87 \cdot 10^8$	-62,70%	$1,79 \cdot 10^8$	-64,17%
k _{A23}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,31 \cdot 10^8$	-53,80%	$1,05 \cdot 10^8$	-79,06%
k _{A24}	$1,00 \cdot 10^9$	$3,05 \cdot 10^8$	-69,55%	$1,22 \cdot 10^8$	-87,82%
k _{A25}	$1,00 \cdot 10^9$	$3,29 \cdot 10^8$	-67,12%	$1,38 \cdot 10^8$	-86,17%
k _{A26}	$1,10 \cdot 10^{10}$	$1,24 \cdot 10^8$	-98,87%	$1,00 \cdot 10^8$	-99,09%
k _{A27}	$5,00 \cdot 10^9$	$1,05 \cdot 10^8$	-97,89%	$1,16 \cdot 10^8$	-97,68%
k _{A28}	$1,20 \cdot 10^9$	$5,40 \cdot 10^8$	-54,98%	$5,14 \cdot 10^8$	-57,15%

Tabela 15 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A5 e A6
nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C

Constante cinética	Valores Kusic et. al (2006)	Valores estimados EXP A5	Desvio EXP A5	Valores estimados EXP A6	Desvio EXP A6
k _{A14}	$7,30 \cdot 10^9$	$1,28 \cdot 10^9$	-82,41%	$1,40 \cdot 10^9$	-80,87%
k _{A15}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,02 \cdot 10^8$	-59,57%	$3,65 \cdot 10^8$	-27,00%
k _{A16}	$1,50 \cdot 10^9$	$1,32 \cdot 10^9$	-11,72%	$9,58 \cdot 10^8$	-36,16%
k _{A17}	$5,00 \cdot 10^8$	$4,51 \cdot 10^8$	-9,84%	$3,63 \cdot 10^8$	-27,47%
k _{A18}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^8$	-79,82%	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%
k _{A19}	$3,70 \cdot 10^9$	$2,41 \cdot 10^9$	-35,00%	$3,65 \cdot 10^9$	-1,39%
k _{A20}	$5,00 \cdot 10^8$	$3,61 \cdot 10^8$	-27,83%	$4,14 \cdot 10^8$	-17,16%
k _{A21}	$5,00 \cdot 10^8$	$3,61 \cdot 10^8$	-27,83%	$4,14 \cdot 10^8$	-17,16%
k _{A22}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,33 \cdot 10^8$	-53,40%	$4,02 \cdot 10^8$	-19,63%
k _{A23}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,08 \cdot 10^8$	-58,41%	$4,53 \cdot 10^8$	-9,35%
k _{A24}	$1,00 \cdot 10^9$	$4,10 \cdot 10^8$	-59,02%	$9,26 \cdot 10^8$	-7,38%
k _{A25}	$1,00 \cdot 10^9$	$4,03 \cdot 10^8$	-59,73%	$9,55 \cdot 10^8$	-4,47%
k _{A26}	$1,10 \cdot 10^{10}$	$6,44 \cdot 10^8$	-94,15%	$4,21 \cdot 10^8$	-96,17%
k _{A27}	$5,00 \cdot 10^9$	$6,42 \cdot 10^8$	-87,15%	$3,61 \cdot 10^8$	-92,77%
k _{A28}	$1,20 \cdot 10^9$	$3,42 \cdot 10^8$	-71,48%	$1,08 \cdot 10^9$	-9,92%

Tabela 16 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A7 e A8
nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C

Constante cinética	Valores Kusic et. al (2006)	Valores estimados EXP A7	Desvio EXP A7	Valores estimados EXP A8	Desvio EXP A8
k _{A14}	$7,30 \cdot 10^9$	$1,16 \cdot 10^9$	-84,12%	$9,65 \cdot 10^8$	-86,78%
k _{A15}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,31 \cdot 10^8$	-73,78%	$1,00 \cdot 10^8$	-79,99%
k _{A16}	$1,50 \cdot 10^9$	$1,11 \cdot 10^9$	-25,79%	$1,17 \cdot 10^9$	-21,78%
k _{A17}	$5,00 \cdot 10^8$	$4,55 \cdot 10^8$	-8,94%	$4,05 \cdot 10^8$	-18,94%
k _{A18}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-79,96%	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%
k _{A19}	$3,70 \cdot 10^9$	$3,10 \cdot 10^9$	-16,27%	$2,82 \cdot 10^9$	-23,80%
k _{A20}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^8$	-57,11%	$1,86 \cdot 10^8$	-62,72%
k _{A21}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^8$	-57,11%	$1,86 \cdot 10^8$	-62,72%
k _{A22}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,88 \cdot 10^8$	-42,33%	$1,06 \cdot 10^8$	-78,82%
k _{A23}	$5,00 \cdot 10^8$	$2,77 \cdot 10^8$	-44,63%	$3,30 \cdot 10^8$	-33,99%
k _{A24}	$1,00 \cdot 10^9$	$5,34 \cdot 10^8$	-46,60%	$1,19 \cdot 10^8$	-88,11%
k _{A25}	$1,00 \cdot 10^9$	$1,01 \cdot 10^8$	-89,85%	$7,26 \cdot 10^8$	-27,37%
k _{A26}	$1,10 \cdot 10^{10}$	$3,04 \cdot 10^8$	-97,24%	$1,00 \cdot 10^8$	-99,09%
k _{A27}	$5,00 \cdot 10^9$	$4,03 \cdot 10^8$	-91,94%	$1,02 \cdot 10^8$	-97,95%
k _{A28}	$1,20 \cdot 10^9$	$7,75 \cdot 10^8$	-35,39%	$5,66 \cdot 10^8$	-52,83%

Tabela 17 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos A9 e A10
nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C

Constante cinética	Valores Kusic et. al (2006)	Valores estimados EXP A9	Desvio EXP A9	Valores estimados EXP A10	Desvio EXP A10
k _{A14}	$7,30 \cdot 10^9$	$1,05 \cdot 10^9$	-85,59%	$9,68 \cdot 10^8$	-86,74%
k _{A15}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^8$	-79,10%	$1,07 \cdot 10^8$	-78,57%
k _{A16}	$1,50 \cdot 10^9$	$8,93 \cdot 10^8$	-40,47%	$1,35 \cdot 10^9$	-9,77%
k _{A17}	$5,00 \cdot 10^8$	$3,15 \cdot 10^8$	-36,93%	$4,11 \cdot 10^8$	-17,89%
k _{A18}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%
k _{A19}	$3,70 \cdot 10^9$	$2,87 \cdot 10^9$	-22,53%	$3,42 \cdot 10^9$	-7,58%
k _{A20}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,46 \cdot 10^8$	-70,83%	$1,54 \cdot 10^8$	-69,26%
k _{A21}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,46 \cdot 10^8$	-70,83%	$1,54 \cdot 10^8$	-69,26%
k _{A22}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^8$	-79,76%	$3,30 \cdot 10^8$	-33,90%
k _{A23}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-79,99%	$2,37 \cdot 10^8$	-52,66%
k _{A24}	$1,00 \cdot 10^9$	$7,14 \cdot 10^8$	-28,56%	$5,04 \cdot 10^8$	-49,56%
k _{A25}	$1,00 \cdot 10^9$	$2,61 \cdot 10^8$	-73,94%	$6,38 \cdot 10^8$	-36,16%
k _{A26}	$1,10 \cdot 10^{10}$	$3,53 \cdot 10^8$	-96,79%	$3,07 \cdot 10^8$	-97,21%
k _{A27}	$5,00 \cdot 10^9$	$4,46 \cdot 10^8$	-91,08%	$1,79 \cdot 10^8$	-96,42%
k _{A28}	$1,20 \cdot 10^9$	$1,00 \cdot 10^8$	-91,67%	$1,09 \cdot 10^9$	-9,13%

Tabela 18 – Valores das constantes cinéticas estimadas para o experimento A11 nos ensaios envolvendo reator fotoquímico UV-C

Constante cinética	Valores Kusic et. al (2006)	Valores estimados EXP A11	Desvio EXP A11
k_{A14}	$7,30 \cdot 10^9$	$1,07 \cdot 10^9$	-85,38%
k_{A15}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,05 \cdot 10^8$	-78,91%
k_{A16}	$1,50 \cdot 10^9$	$9,84 \cdot 10^8$	-34,39%
k_{A17}	$5,00 \cdot 10^8$	$3,35 \cdot 10^8$	-33,09%
k_{A18}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-79,99%
k_{A19}	$3,70 \cdot 10^9$	$3,33 \cdot 10^9$	-9,90%
k_{A20}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%
k_{A21}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%
k_{A22}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$	-80,00%
k_{A23}	$5,00 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^8$	-79,89%
k_{A24}	$1,00 \cdot 10^9$	$4,24 \cdot 10^8$	-57,59%
k_{A25}	$1,00 \cdot 10^9$	$2,45 \cdot 10^8$	-75,48%
k_{A26}	$1,10 \cdot 10^{10}$	$2,94 \cdot 10^8$	-97,33%
k_{A27}	$5,00 \cdot 10^9$	$2,99 \cdot 10^8$	-94,03%
k_{A28}	$1,20 \cdot 10^9$	$6,89 \cdot 10^8$	-42,56%

Os desvios não ultrapassam 100% de variação e mantêm a mesma ordem de grandeza do vetor arbitragem inicial para a estimativa realizada na maior parte dos resultados, o que caracteriza uma boa compatibilidade entre as equações propostas no modelo e o “chute inicial” do problema de otimização, conforme mencionam Meijide et al., 2017. A obtenção de um bom “chute inicial” pode ser um fator desafiador em um problema de otimização, principalmente diante do cenário de múltiplos mínimos locais existentes e ausência de recursos computacionais que possam localizar esses mínimos e prever suas interações com cada posição do vetor de parâmetros estimados.

Ainda visando complementar a análise estatística dos resultados obtidos, foram calculados os valores de RMSE, conforme detalha a Tabela 19. Os resultados confirmam o que pôde ser verificado nos gráficos comparativos de estimativa, porém com embasamento numérico. Assim, houve uma melhor conformidade do modelo com os dados experimentais para os experimentos A1, A6 e A9, possuindo as menores ordens de magnitude do parâmetro RMSE. Boas concordâncias foram observadas nos experimentos A2, A5, A10 e A11, enquanto uma adequação menor foi registrada nos experimentos A2, A4, A7 e A8.

Tabela 19 – Valores de RMSE dos experimentos vinculados ao modelo UV-C/H₂O₂

Experimento	Espécie	RMSE
A1	Fenol	$4,7498 \cdot 10^{-5}$
	Catecol	$7,2011 \cdot 10^{-5}$
	Hidroquinona	$4,5847 \cdot 10^{-5}$
A2	Fenol	$4,0758 \cdot 10^{-4}$
	Catecol	$1,3650 \cdot 10^{-4}$
	Hidroquinona	$8,0077 \cdot 10^{-5}$
A3	Fenol	$1,3958 \cdot 10^{-5}$
	Catecol	$4,4313 \cdot 10^{-5}$
	Hidroquinona	$3,9387 \cdot 10^{-4}$
A4	Fenol	$4,3966 \cdot 10^{-4}$
	Catecol	$2,8861 \cdot 10^{-4}$
	Hidroquinona	$1,1486 \cdot 10^{-4}$
A5	Fenol	$1,2839 \cdot 10^{-4}$
	Catecol	$5,7191 \cdot 10^{-5}$
	Hidroquinona	$2,3091 \cdot 10^{-5}$
A6	Fenol	$8,1818 \cdot 10^{-5}$
	Catecol	$7,2573 \cdot 10^{-5}$
	Hidroquinona	$8,3295 \cdot 10^{-5}$
A7	Fenol	$2,7975 \cdot 10^{-4}$
	Catecol	$1,8088 \cdot 10^{-4}$
	Hidroquinona	$8,3083 \cdot 10^{-5}$
A8	Fenol	$1,8810 \cdot 10^{-4}$
	Catecol	$1,8672 \cdot 10^{-4}$
	Hidroquinona	$6,5184 \cdot 10^{-5}$
A9	Fenol	$5,1176 \cdot 10^{-5}$
	Catecol	$3,7077 \cdot 10^{-5}$
	Hidroquinona	$1,5119 \cdot 10^{-5}$
A10	Fenol	$7,2603 \cdot 10^{-5}$
	Catecol	$1,0348 \cdot 10^{-4}$
	Hidroquinona	$6,8828 \cdot 10^{-5}$
A11	Fenol	$1,3069 \cdot 10^{-4}$
	Catecol	$8,1703 \cdot 10^{-5}$
	Hidroquinona	$3,7862 \cdot 10^{-5}$

Ainda visando detalhar melhor as características do modelo proposto para o POA UV-C/H₂O₂, foram analisados os comportamentos das demais espécies computadas no modelo, tendo como base os resultados do experimento A1.

A Figura 31 demonstra a sobreposição das curvas de decaimento de H₂O₂ no tanque de mistura e reator UV-C. As curvas são bastante similares, havendo ligeiro

decaimento mais intenso no reator fotoquímico. Como os volumes de controle são de escala laboratorial, a difusão de H_2O_2 entre os dois sistemas ocorre de modo que o comportamento é semelhante em cada um deles e as reações entre ROS ocorrem em ambos, independentemente da fotólise, que é exclusiva do reator UV-C. Nota-se que o H_2O_2 é um fator limitante do processo, pois as espécies reativas são derivadas desse agente oxidante, consumido pelos compostos orgânicos ao longo do tempo.

Figura 31 – Comparação entre concentrações de H_2O_2 no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

As Figuras 32 e 33 demonstram o comportamento de geração de radicais $\cdot\text{OH}$ ao longo do tempo. Apesar da ordem de concentração ser bastante pequena, percebe-se que a concentração é cerca de 3 vezes menor no tanque de mistura, o que é esperado, já que a fotólise do H_2O_2 é característica do reator UV-C, possibilitando uma maior taxa de geração de radicais hidroxila. A difusão de radicais $\cdot\text{OH}$ ocorre ao longo dos dois sistemas de controle, mas a fotólise gera um maior gradiente de concentração no reator fotoquímico. O platô observado no tanque de mistura pode indicar estabilidade entre a difusão de radicais $\cdot\text{OH}$ vindos do reator UV-C e a relação geração-consumo desses radicais nas reações RA2 à RA12. O comportamento crescente observado no gráfico do reator UV-C indica que a taxa de geração de radicais $\cdot\text{OH}$ é maior que o consumo desses radicais pelas reações entre ROS.

Figura 32 – Concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ no tanque de mistura no experimento A1

Figura 33 – Concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

A Figura 34 compara a geração de radicais hidroperoxila nos sistemas estudados, indicando uma maior concentração no reator UV-C, provavelmente pelo gradiente de concentração de radicais hidroxila, favorecendo as reações que dão origem ao $\text{HO}_2\cdot$.

Figura 34 – Comparação entre concentrações de $\text{HO}_2^\cdot$ no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

Já as concentrações de ânion HO_2^- , verificadas na Figura 35, assemelham-se à forma de comportamento do decaimento de H_2O_2 , o que é plausível devido ao equilíbrio químico considerado entre essas espécies.

Figura 35 – Comparação entre concentrações de HO_2^- no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

A Figura 36 evidencia a comparação de concentração de radicais ânion superóxido, havendo maior formação da espécie no reator fotoquímico, comportamento semelhante ao observado para o radical hidroperoxila devido ao gradiente de concentração de radicais $\cdot\text{OH}$. Já as Figuras 37 e 38 descrevem o comportamento para radicais $\cdot\text{DHCD}$ nos dois volumes de controle estudados.

Figura 36 – Comparação entre concentrações de $\text{O}_2^{\cdot-}$ no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

Figura 37 – Concentração de radicais $\cdot\text{DHCD}$ no tanque de mistura no experimento A1

Figura 38 – Concentração de radicais $\cdot$ DHCD no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

Os radicais $\cdot$ DHCD tendem a ser consumidos à medida que a degradação de fenol vai ocorrendo e em menos da metade do tempo de tratamento já foram extintos devido ao alcance de etapas mais oxidadas dos intermediários orgânicos. A concentração desse radical é maior no reator fotoquímico, provavelmente pelo gradiente de concentração de reações radiculares nesse sistema, diante da maior geração de iniciadores da cascata de oxidação, os radicais $\cdot$ OH. A Figura 39 aborda o comportamento de radicais fenila.

Figura 39 – Comparação entre concentrações de radical fenila no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

Da mesma forma como nos radicais $\cdot\text{DHCD}$, os radicais $\cdot\text{PH}$ formam-se com maior concentração no sistema fotoquímico, mas demoram mais para serem extintos, o que se explica pelo fato de ocuparem uma posição mais avançada na série de oxidação dos intermediários orgânicos. Por volta do tempo em 6000 s, essa espécie radicalar passa a não mais existir.

Por fim, a Figura 40 demonstra a evolução da benzoquinona, que nesse contexto é uma generalização para as espécies orto e para. No modelo simplificado adotado, essa espécie é o último intermediário orgânico abordado, possuindo um tempo de extinção similar ao dos radicais $\cdot\text{DHCD}$. Essa constatação é contraditória ao fato de que a benzoquinona é posterior aos radicais $\cdot\text{PH}$ na cascata de oxidação. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o modelo simplificado não engloba as reações posteriores de oxidação até a mineralização total, ou seja, podem existir reações de consumo e reformação de benzoquinona que não estão computadas no modelo, o que faz que o gráfico da Figura 40 obtenha eventuais inconsistências da compensação de estimativa múltipla de parâmetros, ainda mais levando-se em consideração que as concentrações de benzoquinona não fazem parte da função objetivo a ser minimizada.

Figura 40 – Comparação entre concentrações de benzoquinona no tanque de mistura e no reator fotoquímico UV-C no experimento A1

Kusic et al. (2006) avaliaram a sensibilidade das constantes cinéticas para o modelo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e concluíram que a reação de fotólise do H_2O_2 possui a maior influência para a degradação do substrato orgânico, o que vai de acordo com as evidências desse projeto pelo comportamento de concentração das espécies radicalares no volume de controle representando pelo reator fotoquímico.

Dando continuidade ao estudo do modelo fotoquímico UV-C, os dados do experimento A5 foram utilizados para avaliação da variação de parâmetros operacionais do sistema. Foi avaliada assim a influência da razão oxidante e fenol no comportamento da degradação do contaminante, o que pode ser visualizado na Figura 41, em que essa razão variou de 2 a 140.

O experimento A5 original encontra-se na condição em que a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PH}$ é de 35. Nesse estado, a simulação comparada permitiu inferir que as reações sequestrantes de radicais, principalmente de $\cdot\text{OH}$, já estão sendo favorecidas, pois a redução da razão para cerca da metade, $R=17$, diminui o tempo de degradação total.

Figura 41 – Perfil da concentração de fenol de acordo com a razão inicial R $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PH}$, com base no experimento A5

Pode-se inferir que existe uma relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PH}$ ótima para a qual o tempo de degradação de fenol é mínimo. A relação entre degradação de substrato e concentração de H_2O_2 não é proporcional. As razões $R = 4$ e $R = 8$ apresentam tempos muito próximos

de degradação de fenol, sendo que aumentando a razão a partir desse limite superior, o tempo do processo começa a aumentar, demonstrando a atuação das reações de sequestro de H_2O_2 . Assim, a razão ótima situa-se em um ponto entre $R = 4$ e $R = 8$, com tempo de degradação de cerca de 2300 s. Diminuindo a razão a partir de $R = 4$, o tempo prolonga-se, como indica $R = 2$ para o tempo de 2700 s. Essa abordagem exemplifica como a simulação de um modelo cinético pode propor a mais vantajosa e econômica relação entre reagentes iniciais, o que é de fundamental importância para operações escalonadas.

As razões ótimas entre oxidante e matéria orgânica parecem não seguir um conceito pré-estabelecido, já que variam muito de estudo para estudo na literatura, dependendo do tipo de substrato orgânico, configuração de reator, vazão volumétrica entre sistemas de controle, entre outros fatores. A determinação da razão ótima aponta-se como uma característica empírica a ser estipulada, mas os recursos de simulação podem auxiliar na previsão, evitando quantidades exaustivas de experimentos. Em um sistema de reações simultâneas, essa percepção não é trivial, pois o predomínio das chamadas reações *scavengers* depende da interação entre as constantes cinéticas envolvidas. Assim, as ferramentas de simulação aplicadas a modelos anteriores já reportados na literatura podem ser direcionadas desde o início de um novo planejamento experimental, em que as variações estejam dentro de limites fenomenológicos razoáveis para os reagentes e demais parâmetros experimentais.

Observando a influência da variação da radiação incidente UV-C sob o efeito de degradação fenólica, constata-se que o aumento da radiação sempre provoca a diminuição do tempo de tratamento, o que é um comportamento esperado já que a intensidade da radiação aumenta a taxa de fotólise de H_2O_2 , gerando maior quantidade de radicais hidroxila, além de influenciar na fotólise do fenol. Os resultados permitem correlacionar que dobrando-se a intensidade de radiação incidente, o tempo de degradação reduz-se pela metade. Sendo assim, a potência da lâmpada empregada no reator é um dos fatores mais críticos de projeto, devendo-se balancear as vantagens de diminuir o tempo de tratamento em detrimento de aspectos econômicos, o que se intensifica consideravelmente em reatores multilâmpadas.

Além de boa adequação entre os pontos experimentais e preditos pelo modelo, as constantes cinéticas estimadas atingiram valores próximos aos reportados no estudo original base, muito embora o modelo cinético adotado nesse trabalho tenha algumas peculiaridades próprias, como o equilíbrio entre as espécies H_2O_2 e HO_2^- , além de ter sido

aplicado a uma configuração de reator bastante diferente do estudo de Kusic et al. (2006), englobando dois ambientes de controle com maior capacidade volumétrica que o reator em batelada original.

Figura 42 – Perfil da concentração de fenol de acordo com a variação de radiação UV-C incidente, com base no experimento A5

Em suma, a modelagem do sistema reacional fotoquímico UV-C apresentou características que demonstram boa concordância com o comportamento registrado em literatura, sendo já bem elucidadas as etapas chave de processo quanto à proposição das reações de interação de ROS e fotólise. Todavia, um modelo mais extenso e abrangente depende do conhecimento das etapas de reação até a mineralização total. Quanto mais complexo o substrato, mais extensa e minuciosa é a cadeia de reações ao longo das oxidações em cadeia.

5.2 REATOR *DARK* FENTON

Tendo sido estimados os parâmetros cinéticos não mantidos como fixos, foram traçadas curvas para análise do comportamento das espécies e verificação de concordância com os dados experimentais. A Figura 43 demonstra a aplicação do modelo

em relação às 4 espécies integrantes da função objetivo para o primeiro experimento (ausência de O_2). Em geral, observou-se razoável adequação simultânea para os 4 integrantes da função objetivo. Todavia, a alocação de todas as espécies em um mesmo gráfico privilegiou a constatação do comportamento do H_2O_2 e de p-clorofenol, para os quais a aproximação dos dados experimentais é evidente na escala representada. Assim, os gráficos das Figuras 44 e 45 mudam a escala para a melhor visualização do comportamento das espécies dióis e Fe^{2+} .

Os dióis obedecem à tendência definida pelos dados experimentais, mas o modelo determina um pico de concentração superior às constatações dos experimentos. Ainda assim, a aproximação pode ser considerada como significativa, já que a terminologia da espécie na verdade abrange uma série de outros compostos simplificados na abordagem do modelo, como catecol, hidroquinona, resorcinol, orto e para benzoquinona e pirogalol. Assim sendo, as constantes estimadas para as reações envolvendo fenóis na verdade representam a somatória da influência de reações individuais desses compostos, que podem ter contribuições diferentes entre si, o que caracteriza a variável da concentração de dióis como uma grandeza bastante generalista, embora haja um comportamento médio capaz de representar essa suposição.

Figura 43 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para H_2O_2 , p-clorofenol, dióis e Fe^{2+} no experimento B1

Figura 44 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo para dióis no experimento B1

Figura 45 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo para Fe^{2+} no experimento B1

O comportamento de Fe^{2+} demonstra, entre as 4 espécies da função objetivo, a maior discrepância. No início do tratamento, pôde-se observar que o Fe^{2+} decai abruptamente, retomando a um pico de concentração por volta de 100 s, provavelmente

pelas reações redox que o reciclam ao meio. Porém, a partir de 400 s, a concentração torna-se estagnaria. É pressuposto que a concentração de Fe^{2+} atingisse valores baixos, pois o sistema Fenton sem radiação induz um consumo de Fe^{2+} até que seja totalmente oxidado e complexado na forma de Fe^{3+} com intermediários orgânicos. Todavia não se pode descartar a constatação que as concentrações finais observadas de Fe^{2+} de fato são baixas, embora não nulas. O autor do artigo base comenta que o método analítico referente à concentração de Fe^{2+} é sensível para concentrações muito reduzidas do catalisador, o que pode explicar o platô que induziu o modelo à estabilização da espécie. Esse comportamento é contraposto aos resultados do experimento B2, nos quais o decréscimo da concentração de Fe^{2+} é mais evidente.

Para a presença de O_2 saturado, foram traçados os mesmos padrões de gráficos, conforme demonstram as Figuras 46, 47 e 48. Os resultados referentes ao experimento B2 também designam razoável aproximação entre os dados preditos e experimentais, com destaque para a concentração de Fe^{2+} , a qual apresenta tendência de decréscimo de primeira ordem a partir de cerca de 180 s.

Figura 46 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo para H_2O_2 , p-clorofenol, dióis e Fe^{2+} no experimento B2

Figura 47 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para dióis no experimento B2

Figura 48 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para Fe^{2+} no experimento B2

Observou-se que o problema de otimização alcança um mínimo local após poucas iterações para ambas as variações experimentais. Isso significa que o vetor de arbitragem

inicial utilizado é próximo a um dos mínimos locais da solução do problema. Para o mínimo obtido, algumas posições do vetor inicial de parâmetros a serem estimados permaneceram inalteradas. As constantes de maior mudança para a convergência foram representadas por RB29, que corresponde à reação entre ácidos alifáticos e Fe^{3+} assim como RB30, que corresponde à complexação dos cátions Fe^{3+} . Nos dois experimentos, pôde-se constatar que a fração de ácidos alifáticos que complexa esses cátions é por volta de 40 a 45%, já que o fator β também foi alvo de estimativa. Constatou-se que esse problema de otimização é extremamente sensível a variações das posições do vetor de estimativa inicial, isto é, mudanças tênues nesse vetor podem deslocar a solução para outros mínimos locais, representando muitas vezes soluções piores do que aquela encontrada com o vetor discriminado na seção 4.2. A Tabela 20 sumariza os resultados e convergência para os dois experimentos envolvidos na modelagem do processo *dark* Fenton.

Tabela 20 – Valores dos parâmetros estimados para o modelo de *dark* Fenton

Reação	Valor Estimado de k_i Exp B1	Valor Estimado de k_i Exp B2
RB20	$9,99 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^9$
RB21	$1,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^8$
RB22	$1,00 \cdot 10^{11}$	$1,00 \cdot 10^{11}$
RB23	$1,00 \cdot 10^3$	$1,89 \cdot 10^2$
RB24	$1,00 \cdot 10^{12}$	$1,00 \cdot 10^{12}$
RB25	$1,00 \cdot 10^9$	$1,00 \cdot 10^9$
RB26	$1,00 \cdot 10^7$	$1,00 \cdot 10^7$
RB27	$1,00 \cdot 10^9$	$1,00 \cdot 10^9$
RB28	$1,00 \cdot 10^6$	$1,00 \cdot 10^6$
RB29	$9,58 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^3$
RB30	$3,17 \cdot 10^2$	$1,34 \cdot 10^2$
fator β	$4,48 \cdot 10^{-1}$	$4,27 \cdot 10^{-1}$

Em relação aos valores de RMSE, foi verificado que são menores para o modelo aplicado aos dados do segundo experimento (B2), de acordo com os resultados identificados na Tabela 21. Ambas as soluções obtidas são razoavelmente satisfatórias para a caracterização fenomenológica do problema, mas isso não significa que outras combinações do vetor de estimativa inicial não possam convergir a minimização da

função objetivo para mínimos locais ainda melhores. Todavia, o refinamento do vetor de arbitragem inicial para a convergência a mínimos locais melhores ou a um mínimo global ideal é um dos grandes desafios em problemas de identificação.

Tabela 21 – Valores de RMSE para os experimentos de *dark* Fenton

Experimento	Espécie	RMSE
B1	Clorofenol	$4,01424 \cdot 10^{-5}$
	H ₂ O ₂	$1,5495 \cdot 10^{-4}$
	Dióis	$6,96396 \cdot 10^{-5}$
	Fe ²⁺	$1,4036 \cdot 10^{-4}$
B2	Clorofenol	$4,00736 \cdot 10^{-5}$
	H ₂ O ₂	$1,0002 \cdot 10^{-4}$
	Dióis	$4,72704 \cdot 10^{-5}$
	Fe ²⁺	$7,3966 \cdot 10^{-6}$

Com base no experimento B2, que corresponde a uma melhor adequação entre dados preditos e experimentais, foram ainda traçadas curvas que analisam o comportamento de outras espécies no modelo, sendo em seguida comentadas, identificando alguns padrões de comportamento das espécies típicas em um processo do tipo Fenton.

Figura 49 – Concentração predita para Fe³⁺ no experimento B2

A Figura 49 demonstra que a geração de Fe^{3+} no sistema alcança um pico inicial pelas reações redox do sistema Fenton, mas logo as concentrações dessa espécie diminuem consideravelmente, alcançando valores próximos à extinção. Esse comportamento deve-se principalmente à formação de complexos orgânicos de Fe^{3+} , conforme demonstra a Figura 50, onde tais complexos atingem um platô e estacionam o aproveitamento catalítico do processo, explicitando a principal limitação do processo Fenton sem irradiação externa. No modelo C, foi verificado que reações de fotólise podem contornar esse problema.

Figura 50 – Concentração predita para complexos orgânicos de Fe^{3+} no experimento B2

A Figura 51 aborda a formação de ácidos alifáticos, os quais começam a emergir a partir do progresso das oxidações sucessivas garantidas pela atuação dos radicais hidroxila e com a abertura dos anéis dos intermediários aromáticos. Nota-se que a partir de 200 s, a concentração de dióis começa a diminuir, enquanto os ácidos orgânicos vão se acumulando.

Não se observa, no período de tratamento, decréscimo da concentração desses ácidos, o que é explicado pelo acúmulo de sua interação complexada com Fe^{3+} . Assim, no sistema Fenton no escuro, a mineralização total dificilmente é alcançada, sendo os complexos de Fe^{3+} recalcitrantes. Isso elucida o motivo de muitos tratamentos do tipo Fenton serem associados a outros processos complementares que possam progredir a oxidação até a mineralização, como os processos biológicos em etapa posterior. Assim,

tem-se a verificação quantitativa e gráfica da interrupção do tratamento, necessitando-se de alternativas para a ruptura dos complexos orgânicos férricos.

Figura 51 – Concentração prevista para ácidos alifáticos no experimento B2

As Figuras 52 e 53 demonstram o comportamento das espécies orgânicas radicalares existentes no modelo. Verifica-se um consumo muito mais agressivo para a espécie $\text{CLHP}\cdot$ já que RB22 e RB23 designam duas rotas de depleção. A constante cinética de RB22 é muito maior que a constante de RB23, explicando que o sistema reacional priorizará a formação de dióis a partir de $\text{CLHP}\cdot$ em detrimento à formação de $\text{CLPP}\cdot$, que atinge um platô de concentração ao final do tratamento.

Figura 52 – Concentração prevista de radical $\text{CLHP}\cdot$ no experimento B2

Figura 53 – Concentração predita de radical CLPP· no experimento B2

Em seguida, tendo sido estimados os parâmetros cinéticos requeridos, foram realizadas algumas simulações de processo, levando em conta os resultados do experimento B2, objetivando analisar a influência de variáveis. A Figura 54 demonstra a influência de degradação de p-clorofenol variando-se a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{p-clorofenol}$. Os dados originais do experimento determinam uma razão de 2,5. Observou-se que diminuindo essa razão pela metade e pela quarta parte, o processo é afetado negativamente, reduzindo a disponibilidade de radicais hidroxila para a oxidação do substrato. Aumentando essa razão para o dobro, a degradação é acentuada. Todavia, deve observar que a razão de 5 resulta em uma degradação final mais acentuada do que a razão de 10, o que enfatiza que a taxa de degradação do contaminante não é diretamente ligada ao aumento da concentração de oxidante, graças à atuação de reações que sequestram o H_2O_2 . Assim, existe provavelmente um valor ótimo de concentração de H_2O_2 situado entre as razões de 5 e 10.

Já a Figura 55 analisa o comportamento da degradação do contaminante em relação à variação de Fe^{2+} utilizado no início do processo. Na faixa de concentrações demonstrada, verificou-se que a diminuição da concentração de ferro afeta o desempenho oxidativo, já que o ciclo de Fenton é consequentemente prejudicado. Todavia, assim como o comportamento do H_2O_2 , o aumento da concentração de ferro não é diretamente ligado ao desempenho do processo. Ao quadruplicar a concentração inicial do catalisador, a degradação é pior do que ao duplicar. Isso faz com que se suponha que exista uma

concentração ótima de catalisador entre 0,25 e 0,50 mol L⁻¹, implicando a constatação de que também existem reações *scavengers* para o catalisador.

Figura 54 – Comportamento da degradação de p-clorofenol de acordo com alteração da razão entre oxidante e substrato orgânico

Figura 55 – Comportamento da degradação de p-clorofenol de acordo com alteração da concentração de Fe²⁺ utilizado no processo

5.3 REATOR FOTO-FENTON SOLAR

Havendo sido estimados os parâmetros cinéticos, foram traçados os perfis de evolução de COT ao longo do tempo de tratamento para os 5 experimentos avaliados, conforme pode ser visualizado nas Figuras 56, 57, 58, 59 e 60. De um modo geral, pôde-se verificar que houve boa concordância com os dados experimentais, mesmo havendo notável flutuação entre os valores mensurados de COT, o que é bastante expressivo nos experimentos C2, C3 e C5.

O único experimento que verificou a mineralização total do contaminante foi C4, no qual foi possível observar o decaimento de fenol em uma representação razoavelmente de primeira ordem. A suposta linearidade de decaimento em outros experimentos, principalmente C1 e C5, na verdade retrata apenas um intervalo de tempo do decaimento. O tratamento teria que ter continuado por mais tempo para conclusões sobre a constatação da ordem aparente para tais experimentos. A declividade da degradação de primeira ordem depende da concentração inicial de contaminante, o que é bastante visível ao comparar-se as curvas dos experimentos C3 e C4.

Figura 56 – Comparação entre COT experimental e predito pelo modelo cinético proposto - experimento C1

Figura 57 – Comparação entre COT experimental e predito pelo modelo cinético
proposto – experimento C2

Figura 58 – Comparação entre COT experimental e predito pelo modelo cinético
proposto – experimento C3

Figura 59 – Comparação entre COT experimental e predito pelo modelo cinético proposto – experimento C4

Figura 60 – Comparação entre COT experimental e predito pelo modelo cinético proposto – experimento C5

Os resultados dos 6 parâmetros cinéticos estimados encontram-se discriminados na Tabela 22. Quanto à constante cinética k_{C22} , todas as estimações mantiveram o grau de grandeza da arbitragem inicial, indicando uma boa adequação em relação à liberdade de variação que se determinou para esse parâmetro (*Lowerbound* de $1,00 \cdot 10^6$ e *Upperbound* de $1,00 \cdot 10^8$). Já quanto à k_{C23} , as variações foram bruscas, provavelmente porque sumariza, na verdade, a contribuição teórica de diversas constantes cinéticas entre a interação de Fe^{3+} e uma gama de ácidos carboxílicos de cadeia curta. O coeficiente de absorção molar do complexo orgânico de Fe^{3+} na faixa de 300 a 400 nm, ϵ_{C24} , manteve dentro da faixa analisada na Figura 14, o que indica uma boa concordância. Para a faixa de 400 a 500 nm, ϵ_{C25} assumiu valores ligeiramente mais elevados que a estimativa inicial, mas nenhum deles ultrapassando o ganho de uma ordem de grandeza adicional. Assim, quanto à análise dos coeficientes de absorção molar, a generalização de FeC para o ferrioxalato aderiu coerência. Quanto ao rendimento quântico, os experimentos C1, C2 e C3 apresentaram Φ_{C24} e Φ_{C25} próximos do discriminado na Figura 15, indicando uma boa aproximação para o ferrioxalato. No entanto, as estimações dos experimentos C4 e C5 indicaram, respectivamente, Φ_{C24} e Φ_{C25} abaixo do valor esperado, como compensação para a diminuição da função objetivo. No geral, as estimações do experimento C4 foram as que mais destoaram das estimações para os outros experimentos. Em contrapartida, verifica-se que o experimento C4 teve uma menor flutuação dos valores de COT, conforme representado na Figura 59.

Tabela 22 – Valores das constantes cinéticas estimadas para os experimentos nos ensaios envolvendo reator fotoquímico solar

Parâmetros estimados	Exp C1	Exp C2	Exp C3	Exp C4	Exp C5
$k_{C22} (mol^{-1}L s^{-1})$	$1,9707 \cdot 10^8$	$2,2092 \cdot 10^8$	$2,330 \cdot 10^8$	$8,2249 \cdot 10^8$	$2,2716 \cdot 10^8$
$k_{C23} (mol^{-1}L s^{-1})$	3,7050	27,6941	18,2751	64,5177	33,4613
$\epsilon_{C24} (mol^{-1}L cm^{-1})$	$1,8013 \cdot 10^3$	$1,0182 \cdot 10^3$	$1,0032 \cdot 10^3$	$1,2658 \cdot 10^3$	$1,0103 \cdot 10^3$
ϕ_{C24}	1,2945	1,2830	1,2829	0,6229	1,2529
$\epsilon_{C25} (mol^{-1}L cm^{-1})$	87,4007	13,8619	16,8776	45,3548	19,3927
ϕ_{C25}	1,2985	1,2545	1,2225	1,2779	0,4968

A obtenção dos valores de RMSE permitiu quantificar as informações verificadas graficamente, ou seja, o modelo adequou-se melhor para o experimento C4, apresentando boa coerência para os experimentos C1 e C3, mas se adequou menos aos experimentos C2 e C5, o que foi nitidamente relacionado à dispersão dos valores experimentais de TOC.

Tabela 23 – Valores de RMSE para os experimentos vinculados ao modelo foto-Fenton

Experimento	RMSE TOC
C1	$1,2605 \cdot 10^1$
C2	$5,5853 \cdot 10^1$
C3	$3,5582 \cdot 10^1$
C4	$9,8523 \cdot 10^0$
C5	$5,0688 \cdot 10^1$

Em seguida, em posse das estimações do experimento C1, foram plotados perfis das demais espécies participantes do modelo. A Figura 61 indica a evolução de H_2O_2 no tanque de mistura e no reator fotoquímico, enquanto a Figura 62 faz o mesmo para os radicais hidroxila.

Figura 61 – Concentração de H_2O_2 no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

Figura 62 – Concentração de radical $\cdot\text{OH}$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

As curvas dividem-se em dois momentos distintos. Um deles do início do tratamento até o tempo de 150 min, período em que houve batelada alimentada de H_2O_2 , e de 150 a 180 min, período final em que não houve abastecimento de oxidante. Para o H_2O_2 o aumento foi linearmente crescente até $t = 150$ min, indicando que o saldo entre sua alimentação e consumo por Fe^{2+} e espécies radicalares foi positivo, com uma ligeira maior concentração no tanque do que no reator. Se o tratamento fosse continuado além de 180 min, o consumo de H_2O_2 ocorreria até que toda a matéria orgânica fosse oxidada.

Já em relação aos radicais $\cdot\text{OH}$, há picos geracionais logo no início do tratamento e, embora de concentração muito baixa, o comportamento é bastante distinto entre o tanque de mistura e o reator fotoquímico. Isso obtém explicação da maior geração de $\cdot\text{OH}$ no reator solar graças à fotólise de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (RC20), exclusiva desse volume de controle. No tanque de mistura, o consumo desse radical é bastante intenso em virtude da oxidação da matéria orgânica e interações entre ROS, não havendo geração local tão intensa quanto no reator solar.

Em seguida, plotou-se o perfil de radicais $\text{HO}_2\cdot$, de constante geração no reator solar, provavelmente pela presença de maior concentração de $\cdot\text{OH}$ que estimula as reações geradoras de $\text{HO}_2\cdot$, enquanto seu consumo foi muito mais elevado no tanque de mistura.

Figura 63 – Concentração de radical $\text{HO}_2\cdot$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

Por sua vez, as Figuras 64 e 65 ilustram o comportamento das espécies ânion hidroperoxila e do radical ânion superóxido em ambos volumes de controle.

Figura 64 – Concentração de ânion HO_2^- no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

Figura 65 – Concentração de radical $O_2^{\cdot-}$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

O comportamento da curva de ânion hidropoxila é semelhante à do H_2O_2 diante do equilíbrio químico existente, diferindo, todavia, quanto à magnitude das concentrações. Já o aspecto do perfil dos radicais ânion superóxido assemelha-se ao perfil de radicais hidropoxila, com concentração maior no reator solar em virtude da maior presença de $\cdot OH$ para as reações responsáveis por sua produção. O decréscimo de $O_2^{\cdot-}$ passa a ocorrer quando H_2O_2 deixa de ser alimentado no meio. Assim, verifica-se a dependência que a persistência de ROS possui da presença de H_2O_2 .

As Figuras 66, 67 e 68 discriminam o perfil das espécies de ferro, respectivamente Fe^{2+} livre, Fe^{3+} livre e $Fe(OH)^{2+}$. Nota-se um intenso consumo de catalisador Fe^{2+} tanto no tanque quanto no reator, embora seja menor neste em virtude da maior geração de Fe^{2+} pelas reações de fotólise de $Fe(OH)^{2+}$ e dos complexos orgânicos de Fe^{3+} , sendo exclusivas do reator solar. Nota-se que o ciclo de foto Fenton tende a manter o saldo das espécies de ferro deslocadas para os compostos de Fe^{3+} ao longo do tempo de tratamento empregado, os quais mantêm uma concentração razoavelmente estacionária aproximadamente a partir de 40 min. Os perfis de Fe^{3+} e $Fe(OH)^{2+}$ são semelhantes em virtude das espécies estarem em equilíbrio. Dentre as 3 espécies de ferro, o aquacomposto é o que mais acumula no meio reacional, mesmo sendo passível de fotólise e por consequência fundamental no reciclo catalítico.

Figura 66 – Concentração de Fe^{2+} no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

Figura 67 – Concentração de Fe^{3+} no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

Por fim, a Figura 69 aborda a evolução dos complexos orgânicos de Fe^{3+} . Nota-se que esses compostos são rapidamente formados, o que pode contradizer a realidade, já que intermediários aromáticos não possuem tendência de formar espécies estáveis com Fe^{3+} , ao contrário dos ácidos carboxílicos de cadeia curta na cadeia oxidativa, que se formam mais tardiamente. A concentração dos complexos permanece maior no tanque de

mistura já que no reator solar sofrem fotólise, participando do reciclo de Fe^{2+} ao meio. Em ambos os volumes de controle, a espécie parece estabelecer concentrações quase estacionárias.

Figura 68 – Concentração de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

Figura 69 – Concentração de complexos de Fe^{3+} no tanque de mistura e no reator solar durante o experimento C1

Em seguida, o experimento C1 foi utilizado como base para as simulações que visaram avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais no desempenho do tratamento. Inicialmente foi verificada a influência da taxa fotônica incidente sobre o comportamento da degradação de matéria orgânica. O aumento da taxa incidente fotônica provoca intensificação da degradação de COT. Observa-se esse comportamento no gráfico da Figura 70, embora não tenha sido verificada aparente diminuição do COT na curva que anula a taxa de fótons. Essa constatação é antagônica ao que se espera na realidade, pois o processo Fenton na ausência de radiação também gera radicais hidroxila e demais ROS responsáveis por oxidar substrato orgânico. Pode-se supor que o problema de otimização talvez tenha superestimado a influência da radiação através da estimativa dos parâmetros cinéticos das equações de fotólise, descompensando os outros parâmetros cinéticos estimados.

Figura 70 – Influência da variação da radiação incidente no sistema sobre o decaimento de COT – experimento C1

Contudo, um aumento de escala nessa curva, o que é mostrado na Figura 71, aponta que o COT decaiu brandamente nesse intervalo graças aos mecanismos do *dark* Fenton. É razoável salientar que, não considerando a radiação incidente, as reações de Fenton provocaram a degradação do fenol, mas não de modo a atingir grandes índices de mineralização total. O fato de o COT não atingir grandes decréscimos não significa que

o substrato não esteja sendo atacado, mas as reações podem ter formado intermediários ainda passíveis de oxidação. Portanto, não se pode afirmar, em caráter definitivo, que o sistema modelado negligencia a influência das reações de Fenton em ausência de radiação.

Figura 71 – Representação do modelo de decaimento de COT na ausência de radiação para o experimento C1

Logo adiante, estudou-se a influência da variação de catalisador de Fe^{2+} inicial na performance de degradação, de acordo com o demonstrado na Figura 72. Percebe-se nitidamente que o aumento de catalisador intensifica a velocidade de decaimento de COT em todos os incrementos testados. Para as condições iniciais do experimento C1, um aumento de 400% da quantidade de catalisador poderia proporcionar a mineralização total no tempo de tratamento considerado. Todavia, para projetos de maior dimensão, deve-se ter em mente questões como o custo da catálise, não somente na adoção de maiores quantidades catalíticas no meio, mas também em relação à remoção da lama de ferro ao final do tratamento bem como sua disposição. Além disso, essa característica é antagônica ao que foi observado no modelo B, no qual se verificou que existe uma concentração ótima de catalisador para o processo Fenton.

Isso aponta para o fato que a faixa de concentração variada na Figura 72 provavelmente não englobou concentrações de ferro que pudessem evidenciar as reações de sequestro em detrimento da geração de radicais hidroxila. A batelada alimentada de

oxidante, direto influenciador na reação de Fenton, pode ter também influência nesse comportamento.

Figura 72 – Influência da variação de catalisador Fe^{2+} inicial sobre a degradação de COT – experimento C1

Por fim, analisou-se a influência da concentração da corrente de alimentação de H_2O_2 sobre a degradação de COT, resultando na Figura 73, em que a curva superior refere-se às condições padrão do experimento C1 e as demais curvas sobrepostas, variações de 20, 50 e 100% da quantidade inicial. Maiores concentração de H_2O_2 na batelada alimentada permitem aumento da taxa de degradação de COT, mas sua influência é nitidamente menor que aquela ocasionada pela variação dos parâmetros já analisados em relação à incidência fotônica e concentração de catalisador.

Esse comportamento atenuado quanto à concentração de oxidante difere drasticamente do que foi verificado no modelo do reator UV-C, em razão dos modos de operação do reator. A adição em batelada de H_2O_2 caracteriza uma influência muito mais drástica do que a adição em partes pela batelada alimentada. Por outro lado, a batelada alimentada permite uma menor influência das reações sequestrantes, aproveitando melhor o consumo de oxidante.

Figura 73 – Influência da concentração da corrente de alimentação de H_2O_2 –
experimento C1

Nota-se que o comportamento da maior parte das espécies é coerente com as constatações esperadas para o tipo de tratamento nos sistemas de controle reator fotoquímico e tanque, o que permite afirmar que o modelo utilizado possui coerência com sua fenomenologia, apesar das hipóteses implementadas em sua simplificação. É válido mencionar que a convergência de um problema de otimização é extremamente dependente de dois fatores básicos: quantidade de parâmetros a serem estimados e quantidade de variáveis presentes na função objetivo. No caso do modelo foto-Fenton, havia poucos parâmetros estimados e somente uma variável participante da função objetivo (concentração de COT). A presença de mais variáveis na rotina da função objetivo pode dificultar a convergência, pois o problema precisa encontrar soluções que simultaneamente satisfaçam as aproximações com os dados experimentais o máximo possível para um número maior de variáveis.

Pode-se também constatar que o modelo formulado é bastante dependente da radiação solar incidente e sua reprodutibilidade é intrinsicamente ligada a essas condições, que podem ser muito variáveis dependendo das condições geográficas e climatológicas do local de tratamento, diferentemente das condições do reator UV-C que podem ser adaptadas em escala laboratorial e piloto com relativa facilidade.

A generalização da formação de complexos orgânicos de Fe^{3+} e COT foi constatada como pertinente em relação aos parâmetros estimados, mas na realidade, diversas reações redox ocorrem entre os intermediários orgânicos e as espécies de ferro. Uma ideia da multiplicidade desses tipos de reações pode ser verificada no trabalho de Simunovic et. al (2011). Esse estudo exemplifica mais de uma dezena de reações redox considerando Fe^{2+} e Fe^{3+} com oxalatos e formatos. Assim, em detrimento do COT, espécies orgânicas individualizadas podem ser monitoradas e consideradas suas reações com ferro. Isso conferiria um caráter mais detalhista ao modelo, mas por outro lado aumentaria muito sua complexidade no sentido de considerar reações cujas constantes cinéticas não são frequentes em literatura, dificultando o problema de otimização de parâmetros.

Focos diferenciados podem ser evidenciados na construção dos modelos dependendo de qual fragmento do modelo visa-se analisar de um modo mais crítico e tendo em vista generalizações ou simplificações que já tenham sido testadas em trabalhos anteriores. No problema analisado, essa afirmação concretizou-se de modo que os parâmetros cinéticos das principais reações entre ROS e $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ foram mantidos constantes e o modelo focou mais em avaliar o comportamento das variáveis pertinentes aos processos de fotólise, decaimento de COT e evolução dos complexos orgânicos de ferro.

5.4 REATOR ELETRO-FENTON FENOL

Estimados os parâmetros cinéticos do modelo proposto, foram traçados gráficos comparativos entre pontos experimentais e concentrações calculadas para as 4 espécies componentes da função objetivo: fenol, catecol, hidroquinona e resorcinol. A Figura 74 representa a justaposição das três primeiras espécies supracitadas. Para melhor visualização e expansão de escala, o gráfico comparativo específico da espécie hidroquinona foi representado individualmente na Figura 75. Por questões de magnitude da ordem de concentração, o gráfico comparativo da espécie resorcinol foi traçado à parte, sendo visualizado na Figura 76.

Figura 74 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para fenol, catecol e hidroquinona – processo eletro-Fenton

Figura 75 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo eletro-Fenton para a espécie hidroquinona

Figura 76 – Comparação entre concentrações mensuradas e preditas pelo modelo eletro-Fenton para a espécie resorcinol

Pôde-se verificar que o modelo não apresenta uma adequação satisfatória aos dados experimentais, mesmo tendo a subrotina de otimização atingido um mínimo para a função objetivo. Embora o modelo aparentemente represente a tendência de comportamento das espécies mensuradas ao longo do tempo, as concentrações das espécies fenol e catecol apresentaram as maiores discrepâncias em relação às curvas resultantes da modelagem. Apesar das espécies hidroquinona e resorcinol terem apresentado melhores concordâncias, nenhum dos intermediários orgânicos oxidados atingiu os picos experimentalmente obtidos. A Tabela 24 apresenta os valores obtidos para as constantes cinéticas através da estimativa de parâmetros. É importante mencionar que o problema formulado apresenta alta sensibilidade de variação dos resultados obtidos de acordo com o vetor de arbitragem inicial, provavelmente pelo grande número de parâmetros mantidos como livres para serem estimados. Através de exaustivos testes variando os limites de *Upperbound* e *Lowerbound*, assim como as coordenadas do vetor de arbitragem inicial, foi possível constatar que o problema pode convergir para diferentes soluções, com valores distintos da função objetivo minimizada, ou seja, o problema possui notável multiplicidade de mínimos locais. O algoritmo *Trust Region Reflective* correlacionado aos solvers stiff do MATLAB® não permite o mapeamento de mínimos

locais possíveis de modo que o problema possa facilmente convergir para o mínimo global esperado. Essa constatação permite inferir que um conhecimento claro sobre os valores teóricos de cada constante cinética auxiliaria muito em construir malhas de limitação de variação através de *Upperbounds* e *Lowerbounds*, de modo que a solução do problema possa se afastar, o máximo possível, de mínimos locais desvinculados das observações práticas, visando atingir o mínimo esperado.

Tabela 24 – Valores obtidos para os parâmetros cinéticos estimados - modelo D

Constante	Valor Estimado	Constante	Valor Estimado
k _{D1}	$9,56 \cdot 10^1$	k _{D25}	$7,64 \cdot 10^7$
k _{D2}	$1,00 \cdot 10^2$	k _{D26}	$6,64 \cdot 10^6$
k _{D3}	$3,27 \cdot 10^6$	k _{D27}	$6,88 \cdot 10^8$
k _{D4}	$1,84 \cdot 10^9$	k _{D28}	$1,33 \cdot 10^7$
k _{D5}	$3,76 \cdot 10^8$	k _{D29}	$1,81 \cdot 10^8$
k _{D6}	$5,66 \cdot 10^6$	k _{D30}	$2,99 \cdot 10^9$
k _{D7}	$4,48 \cdot 10^9$	k _{D31}	$1,61 \cdot 10^7$
k _{D7inv}	$3,84 \cdot 10^8$	k _{D32}	$1,90 \cdot 10^8$
k _{D8}	$1,89 \cdot 10^8$	k _{D33}	$6,80 \cdot 10^8$
k _{D9}	$2,84 \cdot 10^7$	k _{D34}	$9,44 \cdot 10^7$
k _{D10}	$1,50 \cdot 10^{10}$	k _{D35}	$6,64 \cdot 10^7$
k _{D11}	$4,99 \cdot 10^9$	k _{D36}	$1,02 \cdot 10^8$
k _{D12}	$8,69 \cdot 10^9$	k _{D37}	$7,83 \cdot 10^6$
k _{D12inv}	$5,00 \cdot 10^{10}$	k _{D38}	$7,22 \cdot 10^7$
k _{D13}	$1,93 \cdot 10^8$	k _{D39}	$9,50 \cdot 10^7$
k _{D14}	$7,47 \cdot 10^7$	k _{D40}	$1,07 \cdot 10^8$
k _{D15}	$3,81 \cdot 10^6$	k _{D41}	$1,15 \cdot 10^8$
k _{D16}	$2,50 \cdot 10^9$	k _{D42}	$8,10 \cdot 10^7$
k _{D17}	$8,10 \cdot 10^8$	k _{D43}	$7,89 \cdot 10^7$
k _{D18}	$4,94 \cdot 10^9$	k _{D44}	$1,00 \cdot 10^6$
k _{D19}	$4,00 \cdot 10^{10}$	k _{D45}	$1,00 \cdot 10^6$
k _{D20}	$8,90 \cdot 10^6$	k _{D46}	$4,99 \cdot 10^7$
k _{D21}	$2,99 \cdot 10^8$	k _{D47}	$2,98 \cdot 10^7$
k _{D22}	$5,77 \cdot 10^8$	k _{D48}	$7,50 \cdot 10^9$
k _{D23}	$1,00 \cdot 10^6$	k _{D49}	$6,49 \cdot 10^7$
k _{D23inv}	$1,00 \cdot 10^6$	[Fe ²⁺]	$4,80 \cdot 10^{-5}$
k _{D24}	$3,56 \cdot 10^8$		

Essa sensibilidade para diferentes rotas de convergência faz que alterações dos inputs do vetor de arbitragem inicial mudem drasticamente o percurso de minimização da função objetivo, de modo que a otimização só consiga apontar o caminho mais viável para o mínimo local mais próximo. Um conceito ilustrativo auxiliar para a explanação desse fato é imaginar as diversas soluções do problema como depressões de uma malha. Entre essas depressões, que são uma analogia aos mínimos locais, existe uma depressão maior, que supostamente é equivalente ao mínimo global. Ao se selecionar uma coordenada aleatória de vetor inicial, não se sabe visualmente onde essa coordenada se localiza, ainda mais considerando as 53 posições desse vetor. Se essa coordenada estiver próxima a uma depressão da malha, certamente a convergência ocorrerá para o mínimo local próximo. Uma solução para essa questão seria um bom conhecimento acerca das informações teóricas sobre as constantes cinéticas, o que constituiu um desafio no modelo indicado para o processo eletro-Fenton, que diferentemente das abordagens para os processos UV-C/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton, possui dezenas de constantes de natureza pouco conhecidas em literatura, até mesmo de suas faixas plausíveis de variação. A diminuição do número de constantes a serem estimadas poderia gerar uma quantidade menor de mínimos locais, desde que se conhecesse razoavelmente a natureza das constantes que seriam mantidas como fixas.

Observa-se que o problema é particularmente sensível às variações de k_{D1} , cujos valores não são reportados em estudos anteriores. Graficamente, nota-se que a solução encontrada superestima a intensidade de corrente elétrica para a decaimento de fenol. Todas as soluções que se aproximam ao formato das curvas das espécies catecol, hidroquinona e resorcinol parecem estabelecer o decaimento de fenol antecipadamente às constatações experimentais. Essa informação faz-se questionar a validade do modelo quanto ao modo como considera a interferência da densidade elétrica, supostamente proporcional à k_{D1} . Somente dois estudos na literatura consideram essa abordagem quanto à proporcionalidade da constante cinética da reação de geração catódica de peróxido de hidrogênio com a razão entre corrente aplicada e área catódica (LIU et al., 2007 e MOUSSET et al., 2016). O fato de existirem poucos estudos mecanístico-fenomenológicos acerca do processo eletro-Fenton dificulta comparações e aprofundamento sobre a consideração dessa característica do modelo. Deve-se ainda mencionar que o material de constituição do cátodo pode influenciar o processo, o que no estudo de Liu et al., 2007 refere-se ao fator τ ligado à difusão do O₂. Essa influência é

negligenciada no modelo apresentado por Mousset et al., 2016, mantida no vigente projeto, o que pode interferir na estimativa de k_{D1} .

Diversas outras hipóteses ainda poderiam ser formuladas para explicar as deficiências de concordância do modelo. A própria rota reacional da série de oxidação dos intermediários orgânicos pode ter influência, já que representa um acoplamento das reações globais, enquanto reações intermediárias orgânicas radicalares estão presentes, embora o desmembramento dessas reações geraria um sistema de EDOs muito maior a ser resolvido, já que mais espécies e constantes cinéticas estariam presentes.

Outro fator que pode explicar a ausência de uma maior concordância refere-se à exclusão do modelo quanto às reações de ROS e reações de óxido redução entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , principalmente considerando que os modelos para os processos UV-C/ H_2O_2 e foto-Fenton abordaram essas reações e obtiveram boas conformidades com os dados experimentais. Essa suposição é suportada por uma questão bastante peculiar em relação às estimativas obtidas para k_{D2} e k_{D3} . Essas constantes são frequentes em literatura e o problema superestima o valor de k_{D2} e subestima principalmente k_{D3} . Essas compensações da estimativa podem ser decorrentes à supressão de reações importantes que poderiam estar presentes no modelo. Assim, apoia-se a hipótese de que o problema teve que estabelecer alterações significativas à arbitragem inicial dessas constantes para obter resultados que representariam a influência das reações excluídas.

Uma outra questão capaz de influenciar os resultados da estimativa refere-se ao valor da arbitragem inicial das constantes dos compostos orgânicos mais oxidados do modelo, basicamente os compostos obtidos a partir das rupturas de anel aromático. O problema possui menor capacidade de alterar essas constantes já que as concentrações das espécies envolvidas em suas reações não fazem parte da função objetivo implementada, logo essas constantes não possuem pontos experimentais das espécies reacionais representantes para que uma melhor orientação pudesse coordenar a estimativa desses parâmetros. Apesar disso, deve-se ter em mente que a concentração de radicais hidroxila computa as constantes cinéticas de todas as reações orgânicas do modelo e retroalimenta a concentração de cada espécie considerada através dos balanços descritos no sistema de EDOs a cada iteração numérica.

Uma função objetivo mais completa poderia computar as concentrações de diversos intermediários orgânicos, orientando melhor a convergência para mínimos locais

mais próximos do mínimo global ou orientando o problema para o próprio mínimo global esperado. Porém, deve-se considerar as dificuldades operacionais de determinação e monitoramento analítico da multiplicidade de espécies existentes.

Outros fatores, todavia, corroboram para questões de consistência e coerência do modelo. As estimações de k_{D4} , k_{D5} e k_{D6} , por exemplo, apontam que a taxa de reação do ataque de radicais $\cdot\text{OH}$ na posição orto é maior que na posição para, que por sua vez é muito maior que na posição meta. As estimações das constantes envolvidas nas reações em que catecol, hidroquinona e resorcinol participam são coerentes com as concentrações diminutas de resorcinol, em ordem de grandeza 3 vezes menor que as concentrações de catecol e hidroquinona, concordantes com o predomínio da orto-para dirigência fenólica, já que o oxigênio do grupo hidroxila do anel possui elétrons livres que favorecem essa orientação.

Adicionalmente, a produção local de H_2O_2 obedece à característica apontada pelo artigo de Liu et al., 2007, em que a concentração de H_2O_2 passa a atingir um limite após certo tempo, indicando um balanço estacionário entre sua geração e consumo. Assim, a curva obedece à expressão analítica apontada pelos autores, porém não contabilizando a influência do parâmetro de difusão do gás O_2 :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_{D1}I[\text{O}_2]}{k_{D2}A_{\text{cat}}\alpha[\text{Fe}^{2+}]_0} \left(1 - e^{-k_{D2}\alpha[\text{Fe}^{2+}]_0 t}\right) \quad (442)$$

Onde α estimado numericamente foi de 0,48, ou seja, 48% do catalisador empregado mantém-se sob a forma de Fe^{2+} durante o processo. Os resultados anteriores do modelo de foto-Fenton indicam que de fato a concentração das espécies de ferro atingem um patamar razoavelmente constante após algum tempo de tratamento, mas deve-se enfatizar que a consideração dos balanços para essas espécies pode auxiliar no aprimoramento do modelo proposto. As condições experimentais do projeto, para o POA eletro-Fenton, são muito semelhantes às condições adotadas por Liu et al., 2007, sendo que a concentração do modelo para o H_2O_2 é similar a uma das variações experimentais adotadas por esses autores, conforme constatado na Figura 77.

Figura 77 – Concentração de peróxido de hidrogênio no processo eletro-Fenton

Dessa forma, propostas para melhoria dos resultados obtidos podem ser alicerçadas em quatro fundamentos distintos:

- Reestruturação do modelo quanto à rota reacional da degradação fenólica, checando as reações orgânicas e também incluindo reações pertinentes ao balanço de outras ROS além do radical $\cdot\text{OH}$ e reações redox envolvendo $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, principalmente a reação eletroquímica de redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que se caracteriza por uma constante cinética de valor não reportado em literatura;
- Averiguação da influência da densidade elétrica sobre a geração de H_2O_2 , checando se de fato é válida sua proporcionalidade à concentração de H_2O_2 e se outros eventuais parâmetros são influenciáveis, principalmente considerando a difusão de O_2 e propriedades constituintes do material do cátodo;
- Implementar o problema em outros pacotes computacionais e/ou ferramentas de otimização, nas quais seja possível visualizar a multiplicidade de mínimos locais, de modo que a arbitragem inicial do vetor de parâmetros estimados possa estar mais próxima do mínimo global, lapidando assim as coordenadas desse vetor e obtendo soluções mais próximas dos dados experimentais;
- Testar outras variantes experimentais para verificação se o modelo não se adequa somente a um conjunto de dados ou se de fato sua inadequação é generalizada para uma série de dados experimentais.

O modelo obtido ainda possui concordância em relação ao comportamento das três principais variáveis influenciáveis em POAs do tipo eletro-Fenton, conforme apontado por Liu et al., 2007: intensidade da corrente elétrica, concentração de O₂ dissolvido e concentração inicial de catalisador empregado. Para tanto, uma vez realizada a estimativa de parâmetros, o modelo foi simulado de modo que houvesse a verificação da influência desses três fatores, considerando 5 condições: a condição padrão, condições em que o fator de estudo foi dividido pela metade e pela quarta parte e condições em que esse mesmo fator de estudo foi dobrado e quadruplicado. As Figuras 78 e 79 demonstram respectivamente a variação da degradação de fenol e da concentração de H₂O₂ em função de diferentes intensidades de corrente elétrica aplicadas ao cátodo. Pode-se nitidamente perceber que, quanto maior a corrente, maior a taxa de degradação de fenol e maior a quantidade de H₂O₂ gerado.

Figura 78 – Variação da degradação de fenol em função da corrente elétrica aplicada

Todavia, diversos estudos apontam que o aumento da corrente pode, a partir de dado incremento, provocar a predominância da reação de redução do H₂O₂ à água, ou seja, sequestrando a corrente aplicada para uma reação indesejada (PIMENTEL et al. 2008; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Figura 79 – Variação da concentração de H_2O_2 em função da corrente elétrica aplicada

A influência da variação de O_2 dissolvido no meio também foi estudada, como é possível observar nas Figuras 80 e 81.

Figura 80 – Variação da degradação de fenol em função da concentração de O_2 (mol L^{-1}) dissolvido no meio reacional

Percebe-se que o processo é bastante dependente da concentração de O_2 , tanto quanto da corrente elétrica. Maiores concentrações intensificam a taxa de degradação

fenólica e aumentam a taxa de geração de H_2O_2 . Liu et al., 2007 todavia concluíram que o processo de eletro-Fenton possui maior sensibilidade à variação de corrente elétrica do que à variação de concentração de O_2 no meio, o que traz o questionamento acerca da superestimativa do modelo vigente quanto à influência de O_2 dissolvido.

Figura 81 – Variação da concentração de H_2O_2 em função da concentração de O_2 (mol L^{-1}) dissolvido no meio reacional

Por fim, foi avaliada a influência da concentração inicial do catalisador de Fe^{2+} no processo, o qual possui um comportamento distinto dos fatores analisados até então. Em relação às condições experimentais padrão, o aumento da concentração inicial de Fe^{2+} retarda a degradação de fenol. Em um primeiro momento, a abordagem exclusiva da reação de Fenton faz-se pensar automaticamente que uma maior quantidade de catalisador gera mais radicais hidroxila e com isso o substrato orgânico é consumido mais rapidamente. Todavia, reações sequestrantes de ferro refutam esse raciocínio, o que mais uma vez contribui para o conceito de que as reações redox entre espécies de ferro devem preferencialmente fazer parte do modelo cinético de processos Fenton no geral, no escuro, foto ou eletroquimicamente assistidos. A Figura 82 demonstra que existe uma concentração ótima de catalisador inicial provavelmente enquadrada entre as faixas de 0,024 a 0,048 mmol L^{-1} . Ao se dividir por dois a concentração de ferro inicial original, o processo não se altera significativamente. Porém, ao se dividir a concentração por quatro, a degradação fenólica é retardada.

Figura 82 – Variação da degradação de fenol em função da concentração de Fe^{2+} inicial

Figura 83 – Variação da concentração de H_2O_2 em função da concentração de Fe^{2+} inicial

Assim, percebe-se a importância da simulação de processos como critério de decisão sobre concentração de reagentes e catalisadores. Já quanto à geração de H_2O_2 , quanto maior a concentração de Fe^{2+} inicial, menor a produção local de H_2O_2 , como pode

ser verificado na Figura 83, ou seja, concentração de H_2O_2 e concentração de catalisador inicial são parâmetros inversamente proporcionais na faixa demonstrada. A existência de uma concentração de Fe^{2+} ótima para a degradação fenólica e sua característica inversamente proporcional à geração de H_2O_2 estão em concordância com as constatações experimentais e modeladas por Liu et al., 2007.

5.5 REATOR ELETRO-FENTON NITROFENOL

O modelo proposto foi simulado tendo como base valores de constantes cinéticas reportadas tanto no estudo de Mousset et al. (2016) como no estudo de Meijide et al. (2017), cuja discriminação está disposta na Tabela 25. As Figuras 84 e 85 demonstram os resultados gráficos comparativos entre concentrações preditas e experimentais para p-nitrofenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, pirogallol e ácido succínico para os experimentos E1 e E2.

A degradação isolada de p-nitrofenol mostra-se bem ajustada para ambos os experimentos, sendo que para os intermediários orgânicos posteriores ao longo da série de oxidações, é possível observar o acompanhamento de uma tendência plausível com os valores experimentais, mas o modelo nitidamente adianta as curvas em relação aos experimentos, pelos quais se observa que nenhum intermediário inicial se forma antes de 10 min de tratamento. Dessa forma, existe uma fase *lag* que de alguma forma atrasa a formação das espécies e não é possível afirmar com exatidão a causa raiz dessa questão, sendo levantadas as hipóteses da estabilização do fornecimento de corrente elétrica pela fonte ou até mesmo questões de difusão envolvendo a constituição do material catódico. O modelo não é capaz de prever esse comportamento retardatário e por isso as curvas antecipam-se consideravelmente. Em um problema de otimização, a existência de fases *lags* experimentais que não sejam computadas no equacionamento do modelo afetam consideravelmente a busca por mínimos pela distorção das tendências de comportamento das curvas. Isso traz à luz o motivo adicional para o fato de, nessa seção, os resultados serem somente simulados, e não estimados. Também se percebe que os picos de concentração são mais repentinos nos dados experimentais, ou seja, existe um curto período de tempo tanto para a geração máxima quanto para o decréscimo até sua extinção, mas principalmente em relação ao decréscimo, o modelo assume um comportamento mais

lento, por vezes diferendo muito dos dados experimentais, como por exemplo, na degradação de resorcinol para os experimentos E1 e E2.

Tabela 25 – Valores simulados para os parâmetros cinéticos – modelo E

Constante	Valor Simulado	Constante	Valor Simulado
k _{E1}	$1,5 \cdot 10^2$	k _{E32}	$8,3 \cdot 10^8$
k _{E2}	$6,3 \cdot 10^0$	k _{E33}	$9,6 \cdot 10^9$
k _{E3}	$3,2 \cdot 10^8$	k _{E34}	$4,1 \cdot 10^9$
k _{E4}	$6,9 \cdot 10^9$	k _{E35}	$1,2 \cdot 10^9$
k _{E5}	$3,0 \cdot 10^9$	k _{E36}	$1,8 \cdot 10^9$
k _{E6}	$1,1 \cdot 10^9$	k _{E37}	$5,1 \cdot 10^9$
k _{E7}	$8,4 \cdot 10^8$	k _{E38}	$2,3 \cdot 10^8$
k _{E8}	$6,0 \cdot 10^9$	k _{E39}	$2,1 \cdot 10^8$
k _{E9}	$6,0 \cdot 10^9$	k _{E40}	$2,4 \cdot 10^9$
k _{E10}	$9,9 \cdot 10^9$	k _{E41}	$1,8 \cdot 10^6$
k _{E11}	$6,8 \cdot 10^9$	k _{E42}	$8,5 \cdot 10^8$
k _{E12}	$4,0 \cdot 10^{10}$	k _{E43}	$7,1 \cdot 10^9$
k _{E13}	$4,0 \cdot 10^9$	k _{E44}	$1,7 \cdot 10^9$
k _{E14}	$9,9 \cdot 10^{10}$	k _{E45}	$5,0 \cdot 10^6$
k _{E15}	$3,2 \cdot 10^9$	k _{E46}	$1,0 \cdot 10^8$
k _{E16}	$8,3 \cdot 10^8$	k _{E47}	$6,3 \cdot 10^9$
k _{E17}	$9,5 \cdot 10^8$	k _{E48}	$7,1 \cdot 10^9$
k _{E18}	$8,0 \cdot 10^8$	k _{E49}	$2,6 \cdot 10^8$
k _{E19}	$8,0 \cdot 10^9$	k _{E50}	$2,7 \cdot 10^9$
k _{E20}	$8,3 \cdot 10^8$	k _{E51}	$5,8 \cdot 10^7$
k _{E21}	$3,8 \cdot 10^5$	k _{E52}	$8,5 \cdot 10^9$
k _{E22}	$9,9 \cdot 10^{10}$	k _{E53}	$6,0 \cdot 10^9$
k _{E23}	$8,6 \cdot 10^5$	k _{E54}	$2,2 \cdot 10^8$
k _{E24}	$2,4 \cdot 10^7$	k _{E55}	$3,1 \cdot 10^9$
k _{E25}	$3,2 \cdot 10^7$	k _{E56}	$3,4 \cdot 10^9$
k _{E26}	$2,1 \cdot 10^7$	k _{E57}	$6,7 \cdot 10^9$
k _{E27}	$2,9 \cdot 10^7$	k _{E58}	$1,5 \cdot 10^9$
k _{E28}	$5,1 \cdot 10^8$	k _{E59}	$8,0 \cdot 10^8$
k _{E29}	$3,3 \cdot 10^9$	k _{E60}	$8,1 \cdot 10^9$
k _{E30}	$7,2 \cdot 10^9$	k _{E61}	$2,4 \cdot 10^9$
k _{E31}	$8,7 \cdot 10^9$	k _{E62}	$6,8 \cdot 10^9$

A similaridades entre dados preditos e experimentais foi diminuindo à medida que espécies mais oxidadas foram monitoradas. Assim, é identificável que a concordância entre as concentrações de pirogallol e ácido succínico são menores que as dos intermediários aromáticos iniciais. Essa constatação fundamenta-se em dois aspectos distintos. Primeiramente, porque o modelo estatisticamente pode propagar erros já que as reações ocorrem em série e as concentrações das espécies são interligadas entre si. Mas também pode haver falhas na proposição das equações componentes do modelo. Os dois modelos de eletro-Fenton apresentados nesse trabalho possuem espécies em comum que caracterizam algumas reações participantes distintas, o que justifica o questionamento acerca da acurácia do modelo com a fenomenologia real.

As constantes de maior sensibilidade do modelo são representadas pela geração eletroquímica de H_2O_2 e reação de Fenton. Em comparação ao modelo de Mousset et al. (2016), a constante eletroquímica k_{E1} é nitidamente maior no modelo proposto por Meijide et al. (2017). Essa questão pode estar ligada à natureza de constituição do polo catódico, seja pela diferença de material e/ou aspectos difusivos inerentes. Isso reforça as incertezas existentes quanto à modelagem da influência de corrente elétrica para os processos eletro-Fenton, ainda mais considerando que até o momento de conclusão desse trabalho, não foram identificadas publicações adicionais que auxiliassem em maiores esclarecimentos sobre essa cinética. Apesar disso, grande parte das reações simultâneas aos dois modelos, principalmente no que tange à degradação das espécies cíclicas, apresentou constantes cinéticas de valor similar, como se pode verificar na Tabela 26.

Tabela 26 – Comparação de constantes cinéticas para os modelos de degradação de fenol e p-nitrofenol em relação a reações de oxidação dos intermediários cíclicos

Reação	Modelo eletro-Fenton fenol	Modelo eletro-Fenton nitrofenol
Oxidação de HQ gerando pBQ	$k_{D7} = 4,5 \cdot 10^9$	$k_{E8} = 6,0 \cdot 10^9$
Oxidação de PBQ gerando MUC	$k_{D10} = 1,5 \cdot 10^{10}$	$k_{E10} = 9,9 \cdot 10^9$
Oxidação de pBQ gerando MLE	$k_{D11} = 5,0 \cdot 10^9$	$k_{E11} = 6,8 \cdot 10^9$
Oxidação de CT gerando oBQ	$k_{D12} = 8,7 \cdot 10^9$	$k_{E12} = 4,0 \cdot 10^9$
Oxidação de CT gerando PG	$k_{D13} = 8,9 \cdot 10^8$	$k_{E13} = 4,0 \cdot 10^9$
Oxidação de RS gerando PG	$k_{D17} = 8,10 \cdot 10^8$	$k_{E15} = 3,2 \cdot 10^9$
Oxidação de PG gerando MUC	$k_{D18} = 5,0 \cdot 10^9$	$k_{E19} = 8,0 \cdot 10^9$

Figura 84 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para p-nitrofenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, pirogallol e ácido succínico para o experimento E1

Figura 85 – Comparação entre concentrações mensuradas e previstas pelo modelo para p-nitrofenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, pirogalol e ácido succínico para o experimento E2

6 CONCLUSÕES

Esse trabalho pôde verificar a estruturação e aplicação de modelos cinéticos a alguns dos principais tipos de tratamento de efluentes baseados em processos oxidativos avançados homogêneos, tendo analisado as características fenomenológicas de cada configuração reacional, formulado hipóteses acerca de suas particularidades e discutido a concordância dos resultados em relação a estudos coletados na literatura. Parâmetros cinéticos de pouco conhecimento em publicações foram estimados através do algoritmo de otimização *Trust Region Reflective*, inserido em rotina de regressão não linear com auxílio do pacote computacional MATLAB®. A modelagem matemática procurou seguir uma construção didática entre a descrição dos equacionamentos e o binômio algorítmico constituído pela definição dos sistemas de equações diferenciais resultantes dos balanços materiais dos reatores e as funções objetivo de minimização que correlacionaram dados experimentais e preditos. Após a estimativa de constantes cinéticas, os modelos passaram por simulações que fossem capazes de analisar a influência de variáveis críticas de processo.

Para o processo UV-C/H₂O₂, foi observada nítida compatibilidade entre as concentrações experimentais dos primeiros intermediários orgânicos oriundos da oxidação do fenol e as concentrações obtidas pelo modelo proposto, que englobou 29 reações, dentre as quais interações entre espécies reativas de oxigênio e fotólise, tanto de H₂O₂ como de fenol, resultando em um sistema de EDOs de 24 equações e 15 constantes estimadas. A boa adequação gráfica foi comprovada por baixos valores de *Root Mean Square Error* (RMSE) e todas as constantes estimadas apresentaram menos que 100% de variação em relação aos resultados do estudo da literatura utilizado como base para a aplicação do modelo, mesmo havendo significativas diferenças entre o tipo de reator adotado naquele estudo e no projeto desse trabalho. Os dados coletados dos 11 experimentos apresentaram satisfatórios resultados de adequação, com excepcional ajuste para os experimentos A1, A5, A6 e A9.

As simulações constataram maior concentração de radicais ·OH no reator fotoquímico do que no tanque de mistura, o que impulsionou também um gradiente de concentração de outras espécies radicalares originadas a partir das reações promovidas pelos radicais ·OH, confirmando a importância da fotólise de H₂O₂ como mecanismo chave em POAs do tipo UV-C/H₂O₂. Foi verificada que a razão ótima entre H₂O₂ e fenol

encontra-se entre 4 e 8 na configuração reacional adotada, corroborando estudos que indicam a atuação de reações sequestrantes de oxidante em concentrações acima do aproveitamento ótimo. Por outro lado, a taxa fotônica de radiação incidente apresentou um comportamento sempre favorável em relação à diminuição do tempo de tratamento, isto é, na faixa analisada, o aumento de $E_{p,0}$ acelerou a degradação de fenol.

Em relação ao processo do tipo *dark* Fenton, foram propostas 30 reações dispostas em um sistema de EDOs de 14 equações, com 12 parâmetros cinéticos suscetíveis a ajuste. A função objetivo estabelecida computou a concentração de quatro espécies (p-clorofenol, H_2O_2 , dióis totais e catalisador Fe^{2+}). Se por um lado a caracterização do meio reacional em batelada foi mais simples que o modelo de UV-C/ H_2O_2 , a função objetivo assumiu uma maior complexidade, pois a otimização requereu uma solução o mais satisfatória possível para as concentrações simultâneas de quatro espécies, incluindo o oxidante e o catalisador ao invés de somente intermediários orgânicos. A adequação do modelo foi evidente para as concentrações de p-clorofenol e H_2O_2 , mas menos concordante para dióis totais e Fe^{2+} , sendo que o experimento B2 apresentou uma melhor conformidade e consequentemente menores valores de RMSE.

Os resultados do modelo de *dark* Fenton permitiram a constatação quantitativa de um dos maiores problemas desse tipo de tratamento, ou seja, os baixos índices de mineralização total devido à depleção de cátions Fe^{2+} , que uma vez oxidados a Fe^{3+} interagem com ácidos alifáticos de cadeia curta, resultantes das oxidações orgânicas em série, formando complexos orgânicos de Fe^{3+} , espécies de elevada recalcitrância, pois não permitem o reciclo de ferro ao sistema reacional, interrompendo a dinâmica do ciclo de Fenton.

Através das simulações de processo, foi verificado que o valor ótimo da razão entre H_2O_2 e p-clorofenol encontrou-se entre 5 e 10, comprovando mais uma vez a atuação de reações sequestrantes de oxidante ao prejudicarem o desempenho do tratamento. A concentração otimizada de catalisador de Fe^{2+} distinguiu-se entre 0,25 e 0,50 mmol L^{-1} , sinalizando que também existe influência das reações *scavengers* para essa espécie.

Para o processo de foto-Fenton solar, a abordagem visou comprovar quantitativamente o aproveitamento dos comprimentos de onda do espectro solar como estratégia para contornar a principal limitação do modelo anterior, provocando a fotólise

dos complexos orgânicos de Fe^{3+} e possibilitando assim um melhor rendimento da catálise. O substrato orgânico foi generalizado na variável COT, tendo sido propostas 25 reações, organizadas em um sistema de EDOs de 21 equações com 6 parâmetros estimados, dos quais 4 deles foram relativos às características fotoquímicas da variável representada pela somatória dos complexos orgânicos de Fe^{3+} . Ter assumido a arbitragem inicial dos rendimentos quânticos e coeficiente de absorção molar do ferrioxalato nas duas faixas de comprimento de onda do espectro solar, UV-A e UV-B, para essa espécie complexada demonstrou coerência, já que os valores estimados para essas variáveis mantiveram-se relativamente próximos das propriedades originais do ferrioxalato em 3 dos 5 dados experimentais analisados. Além disso, observou-se que a fotólise do aquacomposto $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é uma das reações chave do processo, pois recicla Fe^{2+} ao meio reacional, promovendo a continuidade do ciclo catalítico.

A concordância com os dados experimentais representados pela concentração de COT foi respeitada nos 5 experimentos, com menor adequação dos experimentos C2 e C5, os quais apresentaram maiores valores de RSME devido à flutuação dos pontos de COT. O experimento C4, apesar de um ótimo ajuste, destoou dos demais em relação à maior parte dos valores das constantes estimadas, sendo uma das únicas variantes experimentais nas quais a cinética de decaimento de primeira ordem foi constatada graficamente.

Quanto às simulações, foi verificado que, para esse modelo, a degradação do contaminante aumentou à medida que se incrementava a taxa fotônica incidente, semelhante ao que ocorreu no modelo de UV-C H_2O_2 . Para a faixa de valores estudada, a concentração de Fe^{2+} também aumentou a taxa de degradação, não tendo sido constatada a evidência de um ponto ótimo como no modelo de *dark* Fenton. Isso pode estar relacionado à batelada alimentada de H_2O_2 , atenuando o efeito de reações sequestrantes ao longo de todo o sistema.

Para o modelo aplicado à degradação de fenol pelo processo eletro-Fenton houve menor adequação aos dados experimentais, principalmente em relação ao fenol e catecol. Esse modelo apresentou uma extensa proposta para reações envolvendo intermediários orgânicos até a mineralização total. Poucas informações estão disponíveis em literatura sobre os fatores que regem a geração de espécies reativas de oxigênio via eletro-Fenton, mas o trabalho adotou a premissa de que a geração catódica de H_2O_2 é proporcional à densidade elétrica aplicada. Foram enunciadas hipóteses sobre a sensibilidade de variação

do modelo para convergências a uma multiplicidade de mínimos locais em razão do número elevado de constantes cinéticas estimadas (53 constantes em 52 reações resultando em um sistema de EDOs de 30 equações) ou em razão da inconsistência do modelo quanto à descrição matemática da influência da corrente elétrica ou ainda em relação a eventuais inconsistências das reações adotadas ao longo da série oxidativa.

Ao simular o modelo, todavia, foram constatados os comportamentos típicos de um sistema eletro-Fenton, que são verificados nos estudos que serviram de base para o modelo adotado. Tanto o aumento de corrente elétrica como o aumento de oxigênio dissolvido resultaram em maior degradação de fenol e em maior geração catódica de H_2O_2 ; já o aumento da concentração inicial de catalisador de Fe^{2+} não se mostrou proporcional à degradação de contaminante, mas sim caracterizando um valor ótimo entre 0,024 e 0,048 mmol L^{-1} . Concentração de catalisador e concentração de H_2O_2 mostraram-se como propriedades inversamente proporcionais.

O último modelo formulado detalhou a degradação de p-nitrofenol via processo eletro-Fenton e foi utilizado basicamente como prova de teste em relação às constatações verificadas no modelo anterior, tendo checado comportamentos similares. O modelo parece prever a tendência das curvas dos intermediários oxidados, mas mostra discrepâncias notáveis. À medida que as espécies oxidativas progridem ao longo das séries de oxidação, os dados do modelo passam a se comportar mais desconexos com os pontos experimentais, provavelmente carregando erros consecutivos.

Dessa forma, os modelos dos processos UV-C/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton mostram-se como bem elucidados do ponto de vista fenomenológico, porém mais estudos precisam ser realizados para avaliar a complexidade dos processos baseados em eletro-Fenton, determinando a concreta influência das variáveis chave capazes de caracterizar a modelagem desse tipo de tratamento.

Por fim, o trabalho sintetiza a importância que a modelagem matemática fornece para prever tendências em sistemas reacionais e constituir ferramental de crucial importância para o auxílio de planejamentos experimentais, os quais podem ser melhor direcionados e amparados pela simulação de processos. Como sugestão para trabalhos de continuidade a posteriori, são mencionados os pontos:

- Aumentar a complexidade de sistemas já bem elucidados com parâmetros negligenciados nesse trabalho, como por exemplo o balanço de fótons em reatores

irradiados, já que a incidência fotônica não é constante ao longo do volume dos reatores;

- Simulações fotoquímicas experimentais em laboratório utilizando as recentes tecnologias de simulação da radiação solar, evitando a construção de aparatos de complexidade elevada e que muitas vezes demandam recursos indisponíveis;
- Sempre que possível tentar estabelecer o máximo controle dos dados experimentais utilizados em modelos de simulação, pois dados obtidos na literatura podem ser resultantes de cenários nem sempre bem esclarecidos nos artigos científicos. É desejável que o pesquisador tenha pleno acesso às condições experimentais implementadas nos modelos de simulação e otimização. Modelos e experimentos são macroestruturas que retroalimentam melhorias um ao outro;
- Continuar os estudos acerca da descrição fenomenológica do processo oxidativo eletro-Fenton, visando a formulação de maiores detalhes acerca de sua modelagem e estabelecer maiores conclusões sobre a influência da corrente elétrica aplicada, área catódica, oxigênio dissolvido e parâmetros não abordados nesse trabalho como por exemplo a constante de difusão de O_2 do cátodo para o meio reacional em fase líquida;
- Utilizar os modelos de série de oxidação completa estudados nesse trabalho para a degradação de fenol e p-nitrofenol de modo a englobar, na função objetivo de otimização, espécies de caráter oxidativo mais avançado, tais como ácido carboxílicos de cadeia curta, o que demanda métodos analíticos específicos, verificando assim a concordância ou não das concentrações dos intermediários aromáticos em simultaneidade com as concentrações dos ácidos de cadeia curta;
- Ao formular problemas de estimativa de parâmetros, tentar minimizar o número de parâmetros estimados. Deixar muitos parâmetros em aberto pode introduzir o conceito equivocado de que maiores graus de liberdade facilitam a obtenção de soluções, mas quanto maior a quantidade de parâmetros a serem estimados, maior a quantidade de mínimos locais que o problema pode encontrar e grande parte desses mínimos podem não corresponder a soluções compatíveis com a realidade do modelo;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, Mohammad F.; ABDULLA, Orooba N.; KADHIM, Areej F.. Study on removal of phenol from synthetic wastewater using solar photo catalytic reactor. **Journal Of King Saud University - Engineering Sciences**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.131-139, abr. 2019

ALEJANDRO, Regaladomendez; EVER, Peraltareyes; MIGUEL, Velazquezmanzanares. Phenol Degradation: Numerical Simulation in a Stirred Tank Electrochemical Reactor. **International Journal Of Computer Science & Information Technology**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.39-51, 25 abr. 2010.

ALMEIDA, Lucio Cesar et al. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 103, n. 1-2, p.21-30, mar. 2011.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A.. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances In Environmental Research**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.233-244, ago. 2000.

ALSHABIB, Muntathir; ONAIZI, Sagheer A.. A review on phenolic wastewater remediation using homogeneous and heterogeneous enzymatic processes: Current status and potential challenges. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 219, p.186-207, jul. 2019.

AUDENAERT, Wim T.m. et al. Application of a mechanistic UV/hydrogen peroxide model at full-scale: Sensitivity analysis, calibration and performance evaluation. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 171, n. 1, p.113-126, jun. 2011.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 183, p.1-9, fev. 2012

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. Academic Press, 1974.

BERGHEN, Frank Vanden; BERSINI, Hugues. **CONDOR, a new parallel, constrained extension of Powell's UOBYQA algorithm**: Experimental results and comparison with

the DFO algorithm. **Journal Of Computational And Applied Mathematics**, [s.l.], v. 181, n. 1, p.157-175, set. 2005.

BELTRÁN, Fernando J. et al. Kinetic modelling of aqueous atrazine ozonation processes in a continuous flow bubble contactor. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 80, n. 1-3, p.189-206, dez. 2000. Elsevier BV

BENKELBERG, Heinz-juergen; WARNECK, Peter. Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO₄⁻ Quantum Yields. **The Journal Of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 99, n. 14, p.5214-5221, abr. 1995.

BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi; OTURAN, Mehmet A.. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 109, n. 12, p.6570-6631, 9 dez. 2009.

CHENG, Min et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 284, p.582-598, jan. 2016.

CHI, George T.; NAGY, Zoltan K.; HUDDERSMAN, Katherine D.. Kinetic modelling of the Fenton-like oxidation of maleic acid using a heterogeneous modified polyacrylonitrile (PAN) catalyst. **Progress In Reaction Kinetics And Mechanism**, [s.l.], v. 36, n. 3, p.189-214, 8 ago. 2011.

CHIOU, Chwei-huann; WU, Cheng-ying; JUANG, Ruey-shin. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 139, n. 2, p.322-329, jun. 2008

COLADES, James I. et al. Electrochemical in-situ hydrogen peroxide generation in a packed-bed reactor for Fenton oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution. **Process Safety And Environmental Protection**, [s.l.], v. 123, p.161-168, mar. 2019.

CORDERO, T. et al. Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: Effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 81, n. 1-2, p.122-131, maio 2008.

CRITTENDEN, John C. et al. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**, [s.l.], v. 33, n. 10, p.2315-2328, jul. 1999. Elsevier BV

DEVI, L. Gomathi et al. Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 314, n. 1-2, p.88-94, dez. 2009.

DEVLIN, Howard R.; HARRIS, Iestyn J.. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.387-392, nov. 1984.

DU, Yingxun; ZHOU, Minghua; LEI, Lecheng. Kinetic model of 4-CP degradation by Fenton/O₂ system. **Water Research**, [s.l.], v. 41, n. 5, p.1121-1133, mar. 2007.

DUAN, Weiyan et al. Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 157, p.441-456, ago. 2018.

DULIO, Valeria et al. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. **Environmental Sciences Europe**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.5-30, 22 fev. 2018.

EDALATMANESH, Maryam; DHIB, Ramdhane; MEHRVAR, Mehrab. Kinetic modeling of aqueous phenol degradation by UV/H₂O₂ process. **International Journal Of Chemical Kinetics**, [s.l.], v. 40, n. 1, p.34-43, 2007.

FAUST, Bruce C; HOIGNÉ, Jürg. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.79-89, jan. 1990

FERRAG-SIAGH, Fatiha et al. Electro-Fenton pretreatment for the improvement of tylosin biodegradability. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 21, n. 14, p.8534-8542, 6 abr. 2014.

FREIRE, Layla F. A. et al. Study of solar photo-Fenton system applied to removal of phenol from water. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 70, n. 5, p.780-786, 26 jun. 2014.

GALLARD, H., and DE LAAT, J. Kinetic modelling of Fe(III)/ H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound, **Water Res.** 34, 3107–3116, 2000.

GALLEGOS, Alberto Alvarez; GARCÍA, Yary Vergara; ZAMUDIO, Alvaro. Solar hydrogen peroxide. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 88, n. 2, p.157-167, jul. 2005.

GHAFOORI, Samira; MEHRVAR, Mehrab; CHAN, Philip K.. Photoassisted Fenton-like degradation of aqueous poly(acrylic acid): From mechanistic kinetic model to CFD modeling. **Chemical Engineering Research And Design**, [s.l.], v. 91, n. 12, p.2617-2629, dez. 2013.

GLAZE, William H.; KANG, Joon-wun; CHAPIN, Douglas H.. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.335-352, set. 1987. Informa UK Limited.

GLAZE, William H.; KANG, Joon Wun. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 28, n. 11, p.1573-1580, nov. 1989. American Chemical Society (ACS).

GLAZE, William H.; LAY, Yiishyan; KANG, Joon-wun. Advanced Oxidation Processes. A Kinetic Model for the Oxidation of 1,2-Dibromo-3-chloropropane in Water by the Combination of Hydrogen Peroxide and UV Radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 34, n. 7, p.2314-2323, jul. 1995. American Chemical Society (ACS).

GOLDSTEIN, Sara; RABANI, Joseph. The ferrioxalate and iodide–iodate actinometers in the UV region. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 193, n. 1, p.50-55, jan. 2008.

GONZALEZ-REY, Maria et al. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 96, n. 1-2, p.384-400, jul. 2015.

GOTTSCHALK, C; LIBRA, J. A.; SAUPE A. **Ozononation of Water and Waste Water. A Practical Guide to Understanding Ozone and Its Application.** WILEY-VCH, 2000

GRENNI, Paola; ANCONA, Valeria; CARACCILOLO, Anna Barra. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 136, p.25-39, jan. 2018.

GRČIĆ, Ivana et al. Sono-Fenton oxidation of formic acid/formate ions in an aqueous solution: From an experimental design to the mechanistic modeling. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 164, n. 1, p.196-207, 15 out. 2010.

HEREDIA, Jesus Beltran de et al. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. **Chemosphere**, [s.l.], v. 45, n. 1, p.85-90, out. 2001

HURTADO, Lourdes et al. Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu/Fe-PILC under circumneutral pH conditions. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 373, p.162-170, mar. 2019.

KANG, Namgoo; LEE, Dong Soo; YOON, Jeyong. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. **Chemosphere**, [s.l.], v. 47, n. 9, p.915-924, jun. 2002.

KUSIC, H et al. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 136, n. 3, p.632-644, 25 ago. 2006.

KUSIC, Hrvoje et al. Modeling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 155, n. 1-2, p.144-154, dez. 2009.

LEI, Lecheng et al. Oxidative degradation of poly vinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 116, n. 2, p.159-166, jul. 1998.

LI, Renchao et al. Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 264, p.587-594, mar. 2015.

LIM, Myunghee; SON, Younggyu; KHIM, Jeehyeong. The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 21, n. 6, p.1976-1981, nov. 2014.

LIU, H.; LI, X.Z.; LENG, Y.J.; WANG, C.. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. **Water Research**, [S.L.], v. 41, n. 5, p. 1161-1167, mar. 2007.

LIU, Zailiang et al. Highly efficient degradation of phenol wastewater by microwave induced H₂O₂-CuOx/GAC catalytic oxidation process. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 193, p.49-57, mar. 2018.

LOISELLE, Steven A.; DUAN, Hongtao; CAO, Zhigang. Chapter 3. Characteristics of the Underwater Light Field. **Comprehensive Series In Photochemical & Photobiological Sciences**, [s.l.], p.39-59, 2015.

LUO, Shuang et al. Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates. **Water Research**, [s.l.], v. 137, p.233-241, jun. 2018.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 147, n. 1, p.1-59, set. 2009.

MARANHO, L.a. et al. In situ evaluation of wastewater discharges and the bioavailability of contaminants to marine biota. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 538, p.876-887, dez. 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto; PANIZZA, Marco. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion In Electrochemistry**, [s.l.], v. 11, p.62-71, out. 2018.

MARTINS, Rui C.; ROSSI, André F.; QUINTA-FERREIRA, Rosa M.. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 180, n. 1-3, p.716-721, 15 ago. 2010.

MATYSZCZAK, Grzegorz; SęDKOWSKA, Agata; KUŚ, Stanisław. Comparative degradation of Metanil Yellow in the electro-Fenton process with different catalysts: A simplified kinetic model study. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 174, p.108076-108082, mar. 2020.

MAVADDAT, Nasim et al. Genetic susceptibility to breast cancer. **Molecular Oncology**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.174-191, 21 maio 2010.

MELJIDE, J. et al. P-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design. **Chemosphere**, [s.l.], v. 185, p.726-736, out. 2017.

MÉNDEZ, J.a. Ortega et al. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 163, p.63-73, fev. 2015

MIKLOS, David B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, [s.l.], v. 139, p.118-131, ago. 2018.

MOREIRA, Francisca C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 202, p.217-261, mar. 2017.

MOUSSET, Emmanuel et al. A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 180, p.189-198, jan. 2016.

NAIDOO, Shaline; OLANIRAN, Ademola. Treated Wastewater Effluent as a Source of Microbial Pollution of Surface Water Resources. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.249-270, 23 dez. 2013.

NAKAGAWA, Hiroyuki; TAKAGI, Shota; MAEKAWA, Jun. Fered-Fenton process for the degradation of 1,4-dioxane with an activated carbon electrode: A kinetic model including active radicals. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 296, p.398-405, jul. 2016.

NIDHEESH, P.v.; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A.. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, [s.l.], v. 197, p.210-227, abr. 2018.

NITOI, Ines; ONCESCU, Tatiana; OANCEA, Petruta. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.305-309, jan. 2013.

NOWELL, Lisa H.; HOIGNÉ, Jürg. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—II. Hydroxyl radical production. **Water Research**, [s.l.], v. 26, n. 5, p.599-605, maio 1992

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.a.. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 409, n. 20, p.4141-4166, set. 2011.

OTURAN, Nihal et al. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton”. **Chemosphere**, [s.l.], v. 73, n. 9, p.1550-1556, nov. 2008.

OTURAN, Nihal; OTURAN, Mehmet A.. Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications. **Electrochemical Water And Wastewater Treatment**, [s.l.], p.193-221, 2018.

OTURAN, Nihal; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A.. Metomyl Degradation by Electro-Fenton and Electro-Fenton-Like Processes: A Kinetics Study of the Effect of the Nature and Concentration of Some Transition Metal Ions As Catalyst. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 114, n. 39, p.10605-10611, 7 out. 2010.

PERA-TITUS, Marc et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 47, n. 4, p.219-256, fev. 2004.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 36, n. 1, p.1-84, jan. 2006.

PIMENTEL, Marcio et al. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 83, n. 1-2, p.140-149, set. 2008.

PLAKAS, Konstantinos V. et al. Removal of organic micropollutants from drinking water by a novel electro-Fenton filter: Pilot-scale studies. **Water Research**, [s.l.], v. 91, p.183-194, mar. 2016.

PONTES, Ricardo F.f. et al. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 176, n. 1-3, p.402-413, 15 abr. 2010.

POULOPOULOS, S; ARVANITAKIS, F; PHILIPPOPOULOS, C. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 129, n. 1-3, p.64-68, 28 fev. 2006.

POURAN, Shima Rahim; AZIZ, A.r. Abdul; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 21, p.53-69, jan. 2015.

POYATOS, J. M. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, And Soil Pollution**, [s.l.], v. 205, n. 1-4, p.187-204, 7 abr. 2009.

RAZA, Waseem et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 71, p.1-18, mar. 2019.

RIBEIRO, K. Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton. 2009. 185 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

REINA, A. Cabrera et al. Modelling photo-Fenton process for organic matter mineralization, hydrogen peroxide consumption and dissolved oxygen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 119-120, p.132-138, maio 2012.

RIZZO, Luigi et al. Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peracetic acid. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 205, p.67-75, dez. 2018.

SANTANA-MARTÍNEZ, Germán et al. Electro-Fenton and Electro-Fenton-like with in situ electrogeneration of H_2O_2 and catalyst applied to 4-chlorophenol mineralization. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 195, p.246-256, mar. 2016.

SANTOS, A. et al. Mineralization lumping kinetic model for abatement of organic pollutants using Fenton's reagent. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 151, n. 1-2, p.89-93, abr. 2010.

SHARMA, Jyoti; MISHRA, I.m.; KUMAR, Vineet. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 156, p.266-275, jun. 2015.

SIDDIQUE, Shabana; KUBWABO, Cariton; HARRIS, Shelley A.. A review of the role of emerging environmental contaminants in the development of breast cancer in women. **Emerging Contaminants**, [s.l.], v. 2, n. 4, p.204-219, dez. 2016.

SILLANPÄÄ, Mika; NCIBI, Mohamed Chaker; MATILAINEN, Anu. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 208, p.56-76, fev. 2018.

SIMUNOVIC, Marina et al. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 173, n. 2, p.280-289, set. 2011.

SHARMA, Abha; AHMAD, Javed; FLORA, S.j.s.. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, [s.l.], v. 167, p.223-233, nov. 2018.

SORIANO-MOLINA, P. et al. Mechanistic modeling of solar photo-Fenton process with Fe³⁺-EDDS at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 233, p.234-242, out. 2018.

STAEHELIN, Johannes.; HOIGNE, Juerg.. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 16, n. 10, p.676-681, out. 1982. American Chemical Society (ACS).

STAEHELIN, Johannes.; HOIGNE, Juerg.. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain

reactions. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 19, n. 12, p.1206-1213, dez. 1985. American Chemical Society (ACS).

TAHERAN, Mehrdad et al. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s.l.], v. 10, p.122-126, dez. 2018.

TAMBANI, Pâmela Coelho. Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TEODOSIU, Carmen et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 197, p.1210-1221, out. 2018.

UMAR, Muhammad; AZIZ, Hamidi Abdul; YUSOFF, Mohd. Suffian. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, [s.l.], v. 30, n. 11, p.2113-2121, nov. 2010.

WANG, Ziyang et al. Degradation kinetic of dibutyl phthalate (DBP) by sulfate radical- and hydroxyl radical-based advanced oxidation process in UV/persulfate system. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 195, p.92-100, abr. 2018.

WILKINSON, John et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 231, p.954-970, dez. 2017.

WOLS, B.a. et al. Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/H₂O₂ processes: A kinetic model. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 255, p.334-343, nov. 2014

XU, Lejin; WANG, Jianlong. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 186, n. 1, p.256-264, fev. 2011.

YE, Zhihong et al. Mineralization of pentachlorophenol by ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton process at mild pH. **Chemosphere**, [s.l.], v. 217, p.475-482, fev. 2019.

ZANGRANDO, Roberta et al. Free phenolic compounds in waters of the Ross Sea. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 650, p.2117-2128, fev. 2019

ZAZO, J.a. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 65, n. 3-4, p.261-268, jun. 2006.

ZAZO, J.a. et al. Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. **Water Research**, [s.l.], v. 43, n. 16, p.4063-4069, set. 2009.

ZENG, Zequan et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 229, p.404-411, ago. 2013.

ZHANG, Tianqi et al. Modeling the oxidation of phenolic compounds by hydrogen peroxide photolysis. **Chemosphere**, [s.l.], v. 161, p.349-357, out. 2016.

ZHANG, Yimei et al. Three-dimensional heterogeneous Electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for Bisphenol A removal. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], p.327-340, mar. 2019.

ZHANG, Tianqi et al. Modeling the UV/H₂O₂ oxidation of phenolic compounds in a continuous-flow reactor with reflective walls. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], p.103150-103165, maio 2019.

ZHONG, Wenjue; WANG, Donghong; WANG, Zijian. Distribution and potential ecological risk of 50 phenolic compounds in three rivers in Tianjin, China. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 235, p.121-128, abr. 2018

ZIMMERMANN, Saskia G. et al. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 2, p.605-617, jan. 2011.

APÊNDICE I - DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA

Nessa seção de apêndice, são mencionadas descrições sucintas sobre as condições experimentais de cada um dos 5 estudos da literatura que foram utilizados como base para a caracterização dos modelos cinéticos detalhados, com o intuito de estabelecer breve contextualização entre os aspectos particulares dos experimentos com as hipóteses adotadas na etapa de modelagem. O objetivo é que o leitor possa facilmente recorrer a essas informações para entender a formulação dos modelos, embora maiores detalhes sobre cada experimento possam ser encontrados nos trabalhos originais.

I.A REATOR UV/H₂O₂

O reator tubular submetido à radiação UV-C artificial tomado como referência para a modelagem da primeira parte desse trabalho foi utilizado e caracterizado nos estudos de Tambani (2011), para degradação de fenol, no laboratório do Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados AdOx-EPUSP, conforme demonstra a Figura I-1. Trata-se de um aparato para reações fotoquímicas regidas pelas reações oxidativas do tipo UV/H₂O₂.

Figura I-1 – Sistema de reator de radiação artificial UV-C utilizado nos experimentos de Tambani (2011) para a degradação de fenol.

O reator consiste em um tubo cilíndrico composto de vidro borossilicato com 1027 mm de comprimento e 80 mm de diâmetro externo, abrigando em seu interior a alocação para a lâmpada de radiação UV-C (lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão germicida TUV Philips, emissão em 254 nm).

A potência da lâmpada foi variada ao longo dos experimentos realizados, sendo que quando lâmpadas de 36 e 75 W foram empregadas, o volume útil do reator foi de 3,93 L, enquanto a lâmpada de 115 W restringiu o volume para 3,24 L. A variação de três tipos distintos de potência de lâmpada justificou-se pelo critério de investigação da influência de taxa de fótons incidente mediante a degradação do contaminante. O reator foi revestido externamente por PVC para garantir a proteção contra a radiação UV-C.

A entrada e saída de fluido no reator fotoquímico ocorreu tangencialmente, de modo a garantir um fluxo contínuo entre o reator e um tanque de mistura encamisado de 1,5 L (25° C) ao longo do tempo total de tratamento, conforme esquematizado na Figura I-2. O pH e temperatura do tanque foram monitorados por eletrodos conectados a um indicador digital. A recirculação foi mediada por uma bomba centrífuga, com vazão indicada por um rotâmetro.

Figura I-2 – Representação esquemática do sistema de reator UV-C descrito.

As soluções de fenol foram preparadas nas concentrações desejadas (mínimo de 0,8 mmol L⁻¹ e máximo de 5,2 mmol L⁻¹) através de dissolução da solução comercial em meio aquoso destilado, de modo a ocupar o volume disponível de reator, que variou de acordo com a configuração de lâmpada utilizada, somado ao volume do tanque de mistura. Com a lâmpada ainda desligada, o volume total passa a ser recirculado entre os

sistemas reator e tanque, para efeito de homogeneização. A solução de H_2O_2 então é adicionada ao tanque pelo bocal superior, ativando-se a lâmpada e contando-se a partir de então o tempo de tratamento. Ao longo das 2,5 h de irradiação, amostras intervaladas de 10 mL foram retiradas da saída do reator fotoquímico para análises em HPLC.

I.B REATOR FENTON

O reator referenciado para a descrição da etapa do processo Fenton é apontado no estudo original de Du, Zhou e Lei (2007), correspondendo a um volume de controle em batelada de 1,5 L em banho termostático a 25°C, contendo 1 mmol L⁻¹ de 4-CP. 1 L da solução de contaminante foi inicialmente adicionado ao reator, com ajuste do pH em 3 através de H_2SO_4 . Em seguida, foi adicionado o catalisador de ferro. O sistema foi preparado com borbulhamento contínuo de oxigênio ou nitrogênio puros na vazão volumétrica de 0,20 m³ h⁻¹, cada qual em uma variante experimental distinta. Após borbulhamento inicial de 10 min, foi adicionado o H_2O_2 , dando início às reações oxidativas, mantendo a alimentação de O_2 ou N_2 . Análises de 4-CP e alguns intermediários aromáticos foram realizadas através de coluna cromatográfica HPLC. A concentração de H_2O_2 foi determinada via análise espectrofotométrica pelo método de oxalato de potássio em $\lambda = 400$ nm. Já a concentração de Fe^{2+} foi mensurada pelo método colorimétrico de o-fenantrolina em $\lambda = 510$ nm.

I.C REATOR FOTO-FENTON SOLAR

O reator solar de coletores parabólicos compostos utilizado para a modelagem descrita na terceira etapa do presente trabalho foi empregado e caracterizado nos estudos de Ribeiro (2009), instalado originalmente no CESQ-EPUSP, conforme demonstra a Figura I-3. Uma esquematização mais detalhada da montagem do sistema reacional pode ser verificada na Figura I-4. O aparato é caracterizado basicamente pelo reator solar ligado a um tanque de mistura, com efluente em recirculação. O reator solar, por sua vez, é formado por 10 tubos paralelos em série organizados sobre os coletores parabólicos

compostos não concentradores de radiação, resultando em um volume de efluente irradiado de 10 L.

Figura I-3 – Sistema de reator solar CPC utilizado nos experimentos de Ribeiro (2009).

A plataforma que suporta os coletores foi direcionada para o norte geográfico com inclinação de 23° , correspondente à latitude da cidade de São Paulo, objetivando assim a maximização da captação de radiação solar. Os tubos do reator solar são de vidro borossilicato com diâmetro externo de 32 mm e diâmetro interno de 29,2 mm. A Figura I-5 demonstra a disposição de um dos 10 tubos do reator solar sobre o espelho parabólico não concentrador, ajustado no encontro de duas semiparábolas.

O reator solar conecta-se a um tanque de mistura de PVC, TQM, de 20 L através de tubulação regulada pela válvula V1. É no tanque de mistura em que ocorre a batelada alimentada de H_2O_2 , controlada por uma bomba peristáltica. O volume de TQM é recirculado continuamente para o sistema de tubos do reator solar, através da bomba centrífuga de recirculação BCR acoplada à tubulação com a válvula V2, que controla a vazão de recirculação. O tanque de alimentação TQA abastece TQM do afluente fenólico antes do início da operação, enquanto a retirada de amostras para as análises de COT ao longo do experimento dá-se através de V1 e a armazenagem final de efluente tratado ocorre no tanque de coleta TQC. As conexões e tubulações são todas de PVC de $\frac{1}{2}$

polegada. O monitoramento da temperatura e do pH do meio reacional foi realizado por um medidor portátil YSI modelo 556 MPS através de célula de fluxo.

Figura I-4 – Representação esquemática do sistema de reator solar descrito.

Figura I-5 – Disposição de um dos tubos do reator solar sobre o coletor parabólico composto.

Para a mensuração de COT, foi utilizado o analisador Shimadzu 5000A. A obtenção da taxa de fótons incidente no sistema de tubos do reator solar foi oriunda das constatações do espectro de emissão solar (mensurado através de espectrorradiômetro no plano horizontal), confrontado com o espectro de transmissão em vidro borossilicato e com o espectro de absorção do actinômetro representado pelo complexo de 1,10 fenantrolina e Fe^{2+} .

O preparo do aparato envolvendo o reator solar obedeceu às seguintes etapas:

- Alimentação da solução de fenol de TQA para TQM;
- Ativação da circulação no sistema à vazão de 4 a 8 L min⁻¹;
- Ajuste do pH do meio para 3 com auxílio da adição de H_2SO_4 ;
- Coleta da amostra inicial e mensuração de COT;
- Adição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ao TQM;
- Exposição dos coletores à radiação solar entre os horários de 10 e 12h;
- Acionamento da bomba peristáltica ligada ao tanque da solução de H_2O_2 ; iniciando a batelada alimentada para essa espécie, que perdurou nos primeiros 150 min de tratamento;
- Coletas espaçadas de amostras nos 180 min de tratamento proposto;
- Transferência da solução tratada para TQC.

I.D REATOR ELETRO-FENTON FENOL

O reator utilizado para a etapa de modelagem eletroquímica do vigente trabalho baseou-se no estudo e condições experimentais de Mousset et al. (2016). Os autores desenvolveram o processo eletro-Fenton em um reator batelada, sem divisão física entre os polos catódico e anódico. O objetivo primordial foi o monitoramento da degradação fenólica e dos primeiros intermediários aromáticos oxidados, embora o estudo original tenha identificado ácidos orgânicos e traçado uma proposta de rota reacional até a mineralização total, considerando 27 intermediários orgânicos que fizeram parte do modelo estruturado. O decaimento de fenol e formação de aromáticos intermediários foram monitorados em HPLC acoplado a detectores de absorção UV e fluorescência. Os experimentos de eletro-Fenton foram realizados com o objetivo de estudo da evolução de degradação de fenol e seus primeiros intermediários aromáticos: catecol, hidroquinona e

resorcinol. Para tanto, o meio reacional foi representado por um reator eletroquímico em batelada de 0,125 L, sem divisão compartimentalizada entre regiões catódica e anódica. O cátodo empregado foi de feltro de carbono com área de 48 cm^2 , enquanto o ânodo inerte constituiu-se de platina. O reagente de Fenton foi sulfato ferroso heptahidratado na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Antes e durante os experimentos, o meio eletrolítico foi saturado com O_2 através da injeção de ar comprimido, em $0,25 \text{ L min}^{-1}$ e homogeneizado com auxílio de agitador magnético. O pH do meio foi mantido constante em $3,0 \pm 0,1$ através da adição de H_2SO_4 1 mol L^{-1} . A concentração inicial de fenol foi de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. A Figura I-6 ilustra o aparato montado para a realização do experimento, enquanto a Figura I-7 exemplifica uma montagem experimental análoga para tratamento eletro-Fenton batelada existente no laboratório do Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados AdOx-EPUSP. A intensidade de corrente utilizada foi de 200 mA.

Figura I-6 – Aparato de reator eletroquímico em batelada.

Figura I-7 – Montagem laboratorial para experimentos de eletro-Fenton, em que a representação à direita demonstra a saturação com gás O_2 .

I.E REATOR ELETRO-FENTON P-NITROFENOL

A configuração experimental abordada no último estudo de caso refere-se ao trabalho de Meijide et. al (2017) e é muito similar ao caso anterior de Mousset et. al (2016), tendo utilizado processo em batelada em um reator de 0,150 L. O material constituinte do cátodo foi feltro de carbono com 99,9 % de conteúdo de carbono, densidade de $0,088 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial nas dimensões de 19,0 cm X 6,0 cm X 0,5 cm, enquanto o ânodo foi representado por diamante dopado de boro.. A solução de contaminante alvo foi $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de p-nitrofenol utilizando 10 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 como eletrólito de suporte e acidificada para pH de 3 com H_2SO_4 4%, homogeneizada via agitador magnético. O meio foi saturado com O_2 em vazão de 1 L min^{-1} , 10 min antes do início da passagem de corrente elétrica e continuamente ao longo de todo o tratamento.

A degradação de p-nitrofenol e espécies orgânicas hidroxiladas, como hidroquinona, resorcinol, pirocatecol e pirogallol foram monitoradas por HPLC. A identificação de compostos orgânicos em maior estágio de oxidação foi feita por dois métodos distintos, ou seja, por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa em coluna HP5-MS com H_2 como gás de arraste ou por HPLC de exclusão iônica. Esse último método foi principalmente utilizado para a identificação e quantificação de ácidos orgânicos de cadeia curta. O experimento detalha as peculiaridades de cada método na determinação dos diversos intermediários verificados tanto para a construção da rota reacional proposta até a mineralização total quanto para a mensuração das concentrações comparadas no estudo cinético, havendo maiores especificações no trabalho do próprio autor.

APÊNDICE II - Constantes cinéticas consultadas para as reações selecionadas de espécies reativas de oxigênio e espécies de ferro.

Reações	Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007)	Kusic et al. (2006)	Du, Zhou e Lei (2007)	Pontes et al. (2010)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$ ($1,2 - 4,5 \cdot 10^7$)	$2,7 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \xrightarrow{k_2} \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	$7,5 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^9$	N/A	N/A
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_3} \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3	3	N/A	0,5
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_4} \cdot\text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	0,13	0,13	N/A	N/A
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{HO}_2\cdot$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
$\text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_6} \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	$1,58 \cdot 10^5$	$1,58 \cdot 10^5$ ($1,58 - 7,9 \cdot 10^5$)	$1,58 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \xrightarrow{k_7} \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 \cdot 10^9$	$5,3 \cdot 10^9$ ($4,2 - 5,3 \cdot 10^9$)	$4,2 \cdot 10^9$	$4,2 \cdot 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_8} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,6 \cdot 10^9$	$6,6 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_9} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$

APÊNDICE II - Constantes cinéticas consultadas para as reações selecionadas de espécies reativas de oxigênio e espécies de ferro.

Reações	Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007)	Kusic et al. (2006)	Du, Zhou e Lei (2007)	Pontes et al. (2010)
$\text{HO}_2 \cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_{10}} \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_{11}} \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$7,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	pKa = 11,69	N/A	N/A	N/A
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{13}} \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	N/A	76 (63 -76)	76	63
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{14}} \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \cdot + \text{H}^+$	N/A	0,02 (0,01-0,02)	0,01	0,01
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2 \cdot \xrightarrow{k_{15}} \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	N/A	$3,1 \cdot 10^5$ (0,1 - $3,1 \cdot 10^5$)	$3,1 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_{16}} \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	N/A	$5 \cdot 10^7$ (0,5 - $1,5 \cdot 10^8$)	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_{17}} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	N/A	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$

APÊNDICE II - Constantes cinéticas consultadas para as reações selecionadas de espécies reativas de oxigênio e espécies de ferro.

Reações	Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007)	Kusic et al. (2006)	Du, Zhou e Lei (2007)	Pontes et al. (2010)
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \xrightarrow{k_{18}} \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	N/A	$3,2 \cdot 10^8 (3,0 - 4,3 \cdot 10^8)$	$3,2 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \cdot \xrightarrow{k_{19}} \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	N/A	$1,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}$	N/A	N/A	N/A	N/A
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	N/A	N/A	N/A	N/A

APÊNDICE II - Constantes cinéticas consultadas para as reações selecionadas de espécies reativas de oxigênio e espécies de ferro.

Reações	Santos et al. (2010)	Chi, Nagy e Huddersman (2011)	Simunovic et al. (2011)	Ghafoori, Mehrvar e Chan (2013)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7 - 3,3 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7 (1,2 \cdot 10^7 - 4,5 \cdot 10^7)$	$2,0 \cdot 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \xrightarrow{k_2} \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	N/A	N/A	$7,5 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^9$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_3} \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	N/A	N/A	3	3
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_4} \cdot\text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	N/A	N/A	0,13	N/A
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{HO}_2\cdot$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$K = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$1 \cdot 10^{10}$
$\text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_6} \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	$1,58 \cdot 10^5$	$1,58 \cdot 10^5$	$K = 1,58 \cdot 10^5 \text{ M}$	$1,6 \cdot 10^5$
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \xrightarrow{k_7} \text{H}_2\text{O}_2$	$4,2 \cdot 10^9$	$4,2 \cdot 10^9$	$5,3 \cdot 10^9 (4,2-5,3 \cdot 10^9)$	$5,5 \cdot 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_8} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^9 - 0,71 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^9$
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \xrightarrow{k_9} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$

APÊNDICE II - Constantes cinéticas consultadas para as reações selecionadas de espécies reativas de oxigênio e espécies de ferro.

Reações	Santos et al. (2010)	Chi, Nagy e Huddersman (2011)	Simunovic et al. (2011)	Ghafoori, Mehrvar e Chan (2013)
$\text{HO}_2 \cdot + \text{O}_2^{\cdot -} \xrightarrow{k_{10}} \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^7$
$\cdot \text{OH} + \text{O}_2^{\cdot -} \xrightarrow{k_{11}} \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$9,4 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^9$
$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	N/A	N/A	N/A	pKa = 11,6
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{13}} \text{Fe}^{3+} + \cdot \text{OH} + \text{OH}^-$	N/A	52,3-76,0	76 (63-76)	70
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{14}} \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \cdot + \text{H}^+$	N/A	0,001-0,02	0,02 (0,01-0,02)	0,02
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2 \cdot \xrightarrow{k_{15}} \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,1 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^3 - 1,0 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^5$ (0,1 - $3,1 \cdot 10^5$)	$4 \cdot 10^5$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2 \cdot \xrightarrow{k_{15}} \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$ (0,5 - $1,5 \cdot 10^8$)	$5 \cdot 10^7$
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot -} \xrightarrow{k_{17}} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$

APÊNDICE II - Constantes cinéticas consultadas para as reações selecionadas de espécies reativas de oxigênio e espécies de ferro.

Reações	Santos et al. (2010)	Chi, Nagy e Huddersman (2011)	Simunovic et al. (2011)	Ghafoori, Mehrvar e Chan (2013)
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \xrightarrow{k_{18}} \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$3,2 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^8 - 4,3 \cdot 10^8$	N/A	$3,5 \cdot 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \cdot \xrightarrow{k_{19}} \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	N/A
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}$	N/A	N/A	$\phi = 0,21 \pm 0,04 \text{ mol Ein}^{-1}$	N/A
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	N/A	$K = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	$K = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	N/A

Observações:

As constantes cinéticas estão expressadas em $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, com exceção de k_6 , cuja constante está expressada em s^{-1} , das relações de equilíbrio (mol L^{-1}) e rendimento quântico (mol Einstein^{-1}). A designação *N/A* refere-se a não aplicável, ou seja, o estudo em questão não apresentou a dada constante.

Para os problemas abordados na dissertação, foi adotada a hipótese de reações isotérmicas a 25° C.