UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

ESTUDO DO SISTEMA FENTON-SOLAR APLICADO A REMOÇÃO DE FENOL

Dissertação de Mestrado

Layla Fernanda Alves Freire

Rio de Janeiro
2012

Freire, Layla Fernanda Alves Freire.

ESTUDO DO SISTEMA FENTON-SOLAR APLICADO A REMOÇÃO DE FENOL /Layla Fernanda Alves Freire – Rio de Janeiro, 2012. UFRJ/EQ 2012

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Lidia Yokoyama
Fabiana Valéria da Fonseca Araujo

1. Fenton. 2. Solar. 3. Reator de Filme Descendente. 4. Remoção de Fenol – Teses. I. Yokoyama, Lidia e Araujo, Fabiana V. F. (oriente.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título

Estudo do Sistema Fenton-Solar Aplicado a Remoção de Fenol

Layla Fernanda Alves Freire

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).
Rio de Janeiro, 27 de março de 2012.

_____
Prof.ª Drª. Lídia Yokoyama (Orientadora)

_____
Prof.ª Drª. Fabiana Valéria da Fonseca Araujo (Orientadora)

_____
Drª. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira - PETROBRAS

_____
Prof.ª Drª. Magali Christe Cammarota EQ / UFRJ

_____
Prof.ª Drª. Iene Christie Figueiredo POLI/UFRJ

Aos meus pais, meus irmãos e ao meu namorado pelo incentivo, apoio e paciência em todos os momentos.

Quem dentre vós é sábio e inteligente?
Mostre pelo seu bom trato, as suas obras em
mansidão de sabedoria.
(Thiago 3: 13)

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado força, sabedoria, paciência e oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço a minha orientadora Prof.ª Drª Fabiana Valéria da Fonseca Araujo pela sugestão do tema, pela confiança no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Prof.ª Drª Lidia Yokoyama, minha orientadora, que acompanha minha caminhada acadêmica desde a minha primeira iniciação científica. Obrigada pelos incentivos e ensinamentos que me ajudam a crescer como profissional.

Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos pelo apoio, paciência e incentivo ao meu sonho de seguir esta carreira.

De uma forma muito especial ao meu namorado, Nilton Gomes, pela sua paciência, dedicação, carinho, atenção e apoio nos momentos mais difíceis. Você é um presente de Deus na minha vida.

A minha cunhada, Beatriz, por todo incentivo por continuar nesta caminhada.

Aos meus amigos de longa data Camille Rodrigues e André Rodrigues. Amiga obrigada pelas conversas e incentivos em diversos momentos. André, obrigada por cada palavra de apoio, pelos dias ao sol ajudando no projeto, incentivo, caronas, conselhos que foram extremamente importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha mais nova amiga, enviada por Deus, Camilla Thomaz. Obrigada, você entrou na minha vida para me apoiar em um momento muito especial. Sua alegria contagia a vida de quem está ao seu redor. Obrigada.

Aos meus tios Edmíssio e Cecilia que um dia acreditaram nos meus sonhos e me apoiaram na realização do mesmo.

A Kárys por toda ajuda e companhia nos ensaios experimentais. Foi extremamente importante a sua ajuda.

A Natasha Louzada e ao Ysrael Marrero Vera pela ajuda nas análises de COT. E aos demais colegas do LabTare.

Ao Professor Issac Volschan pelo espaço gentilmente cedido no CESA (Poli/UFRJ) e aos funcionários do CESA por todo apoio realizado neste trabalho.

Ao apoio financeiro obtido pelo CNPq e pela FAPERJ.

Agradeço a todos aqueles que de uma simples maneira se fizeram presentes nesta caminhada.

RESUMO

FREIRE, Layla Fernanda Alves. **Estudo do Sistema Fenton Solar Aplicado a Remoção de Fenol.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Os compostos fenólicos estão contidos na classe de substâncias que se destacam pela elevada toxicidade, bioacumulação e persistência ambiental. Neste trabalho avaliou-se o emprego da reação Fenton, em reator solar de filme descendente (FFR), como processo de oxidação avançada para mineralização de fenol. Testes preliminares foram realizados com a finalidade de conhecer o comportamento da irradiação ao longo do dia, avaliar a eficiência da degradação de fenol por fotólise e selecionar o melhor horário para se realizar o processo Fenton-Solar. Os ensaios preliminares foram realizados com efluente contendo 100 mg/L de fenol.

Algumas condições como vazão e pH foram mantidas constantes neste trabalho. A vazão utilizada em todos os ensaios realizados foi de 200 L/h e o pH foi igual a 3,0. As variáveis investigadas foram concentração inicial de fenol, variando de 100 a 300 mg/L, relação entre a concentração de fenol e peróxido de hidrogênio, variando entre 1,0 e 2,0 e a razão mássica entre o peróxido de hidrogênio e o ferro II, variando entre 5 e 10. A remoção de fenol variou de 98,0 a 99,9% e a faixa de remoção da DQO foi de 82 a 97%. Vale ressaltar que foi obtida remoção de fenol acima de 99% na maioria dos ensaios realizados, demonstrando que o reator solar concebido para este fim permitiu a aquisição de conhecimentos para estudos de Fenton-Solar.

ABSTRACT

FREIRE, Layla Fernanda Alves. **Study of Fenton Solar System Applied to Removal of Phenol**. Dissertation (Master of Technology Chemical and Biochemical Processes) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Phenolic compounds are contained in the class of substances that present high toxicity, bioaccumulation and environmental persistence. This study evaluated the use of the Fenton reaction applied to the solar reactor, falling film reactor (FFR), as advanced oxidation process in the mineralization of organic compound, phenol. Preliminary tests were carried out to understand the behavior of the radiation during the day, to evaluate the efficiency of the degradation of phenol by photolysis and selecting the best time to carry out the process Fenton-Solar. The preliminary tests were performed with effluent containing 100 mg/L of phenol.

Some conditions such as flow rate and pH were kept constant in this work. The flow rate used in all tests was 200 L/h and the pH was equal to 3.0. The variables studied were the initial concentration of phenol ranging from 100 to 300 mg / L ratio of the concentration of phenol and hydrogen peroxide ranging from 1.0 to 2.0 and the ratio between hydrogen peroxide and iron II ranging from 5 to 10. The belt and removal of phenol ranged from 97.95 to 99.93% and the range of COD was 82-97%. It is important to mention that the removal of phenol was obtained over 99% in most tests, demonstrating that the solar reactor designed for this purpose allowed the acquisition of knowledge for the study of solar-Fenton and fully meet the objectives of this work.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVO 2
2.1. Objetivos Específicos 2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
3.1. Processos Oxidativos Avançados 3
3.2. Processo Fenton 5
3.3. Processo Foto-Oxidativo 6
3.3.1. Fotoquímica 6
3.3.2. Processo Foto-Fenton 8
3.4. Variáveis que Influenciam nos Processos Fenton e Foto-Fenton 10
3.4.1. Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio 10
3.4.2. Influência da Concentração de Ferro 11
3.4.3. Influência do pH da Reação 12
3.5. Reatores Solares 13
3.6. Degradação do Fenol 20
4. MATERIAIS E MÉTODOS 25
4.1. Preparo do Efluente Sintético 25
4.2. Definição e Concepção do Reator de Filme Descendente (Falling Film Reactor) 25
4.3. Operação em batelada do Reator Filme Descendente 28
4.4. Limpeza do Reator 29
4.5. Teste de Evaporação e Fotólise 30
4.6. Avaliação do desempenho do reator operando o processo foto-Fenton 30
4.7. Planejamento Experimental 30
4.8. Metodologias Analíticas 32
4.8.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO) 32
4.8.2. Carbono Orgânico Total (COT) 32
4.8.3. Peróxido de Hidrogênio Residual 32
4.8.4. Fenol Total 33
4.8.5. Padronização do Peróxido de Hidrogênio 33
4.8.6. Análise de varredura no Ultravioleta 34
4.8.7. Análise da Irradiância e Energia 34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
5.1. Avaliação do Índice de Irradiação 35
5.2. Teste de Evaporação e Fotólise 35
5.3. Avaliação do desempenho do reator operando o processo foto-Fenton 39
5.4. Planejamento Fatorial Estatístico 42
5.4.1. Remoção de Fenol em 240 min 43
5.4.2. Remoção de Fenol em 60 min 44
5.5. Radiação 48
5.6. Avaliação da Remoção de Fenol e DQO 50
5.7. Avaliação da varredura no UV/Vis 54
5.8. Validação do Planejamento Estatístico 57
6. CONCLUSÕES 60
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 61
ANEXOS 67
Anexo 1. Curva de Calibração para a análise de peróxido de hidrogênio residual. 68
Anexo 2. Estudo da estabilidade das amostras preparadas para a análise de peróxido de hidrogênio residual durante o período de quatro horas. 69
Anexo 3. Curva de calibração para determinação de fenóis total. 70
Anexo 4. Dados coletados durante o ensaio preliminar para escolha do horário no qual o reator será operado. 71
Anexo 5. Dados Coletados Durante os Ensaios do Planejamento Experimental Estatístico 72
Anexo 6. Dados Coletados Durante os Ensaios de Validação do Planejamento Experimental Estatístico 78

Lista de Figuras

Figura 1. Espectro de radiação solar contendo raios-X, ultravioleta, visível e infravermelho.. 8
Figura 2. Especiação dos complexos de ferro em soluções aquosas em virtude do pH. 13
Figura 3. Reator PTC, instalado na PSA – Plataforma Solar de Almeria. 14
Figura 4. Reator PTC, acompanhamento da direção do sol. 15
Figura 5. Geometria do parabólico de um refletor reator CPC. 16
Figura 6. Reator CPC instalado na Plataforma Solar de Almería. 16
Figura 7. Reator TFFBR instalado na Plataforma Solar de Almería. 17
Figura 8. Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações e vazões em reator TFFR. 17
Figura 9. Modelos de reatores FFR. 19
Figura 10. Estrutura molecular do fenol e alguns derivados do fenol. 20
Figura 11. Mecanismo de degradação do fenol. 22
Figura 12. Reator tipo filme descendente. 26
Figura 13. Fluxograma do processo do reator tipo filme descendente. 27
Figura 14. Estrutura do reator FFR inicialmente projetada. 28
Figura 15. Equipamentos portáteis. (a) pHmetro. (b) Radiômetro. 29
Figura 16. Intensidade de Irradiação ao longo do dia. 35
Figura 17. Efeito da temperatura no índice de evaporação do efluente. 36
Figura 18. Efeito da Irradiância na evaporação da solução efluente. 37
Figura 19. Eficiência da remoção COT utilizando o processo de fotólise. 38
Figura 20. Relação da remoção de COT com a energia acumulada nos sistema em cada intervalo de horário estudado. 40
Figura 21. Variação da absorvância, comprimento de onda de 268 nm, nos intervalos de tempos estudados. 41
Figura 22. (a) Reação foto-Fenton realizada no horário de 09:00h às 10:00h. (b) Reação foto-Fenton realizada no horário de 14:00h às 15:00h. 41
Figura 23. Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção percentual de fenol em 60 minutos. Resíduos em função dos valores calculados (previsto) e experimentais da resposta. 45
Figura 24. Diagrama de Pareto para Fenol removido após 60 minutos. Consideram-se 95% de confiança (t_s= 2,7764). 46

Figura 25. Gráfico de contorno para a interação entre a $[Fenol]_0$ e $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$. 47
Figura 26. Energia acumulada em função do tempo para os experimentos realizados conforme planejamento fatorial em regime de batelada. 48
Figura 27. Remoção de fenol em função do tempo para os experimentos realizados conforme planejamento fatorial estatístico. 50
Figura 28. Remoção de DQO em função do tempo para os experimentos realizados conforme planejamento fatorial estatístico. 50
Figura 29. DQO normalizada em função do tempo de irradiação solar para os experimentos do ponto central. 51
Figura 30. Remoção de fenol em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E1($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E3 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E5 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0) e E7 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0). 52
Figura 31. Remoção de DQO em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E1($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E3 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E5 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0) e E7 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0). 52
Figura 32. Remoção de fenol em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E2($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E4 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E6 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0) e E8 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0). 53
Figura 33. Remoção de DQO em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E2($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E4 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E6 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0) e E8 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0). 54
Figura 34. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E3 ($[Fenol]_0$=100 mg/L)..... 55
Figura 35. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E4 ($[Fenol]_0$=300 mg/L)..... 55

Figura 36. Variação da absorvância no comprimento de onda de 268 nm em função do tempo de reação para todos os ensaios do planejamento estatístico. 56
Figura 37. Evolução da coloração do efluente fenólico nos ensaios E3, E4, e E8, respectivamente, antes e durante a reação foto-Fenton ao longo do tempo de reação. 57
Figura 38. Variação de fenol em função do tempo de reação para os ensaios. Condições: V1 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,05 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,50), V2 ($[Fenol]_0$=170 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,30 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,25) e V3 ($[Fenol]_0$=270 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,80 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 9,00). 59
Figura 39. Variação da DQO em função do tempo de reação para os ensaios. Condições: V1 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,05 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,50), V2 ($[Fenol]_0$=170 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,30 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,25) e V3 ($[Fenol]_0$=270 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,80 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 9,00). 59

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Potencial de oxidação das substâncias moleculares mais comuns e das espécies radical. 4
Tabela 2 - Classificação usual dos processos oxidativos avançados. 4
Tabela 3 - Resumos de trabalhos relacionados à construção de reatores do tipo FFR. 18
Tabela 4 - Resumos de trabalhos relacionados ao uso da reação de POA no tratamento de compostos fenólicos. 23
Tabela 5 - Condições das variáveis envolvidas no ensaio de evaporação e fotólise. 30
Tabela 6 - Condições das variáveis envolvidas nos ensaios preliminares de foto-Fenton aplicado ao reator FFR. 30
Tabela 7 - Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^3 para o efluente fenólico. 31
Tabela 8 - Condições do planejamento fatorial 2^3. 31
Tabela 9 - Resultados obtidos do ensaio de evaporação e fotólise. 36
Tabela 10 - Condições experimentais e resultados para os ensaios de avaliação do desempenho do reator utilizando o processo foto-Fenton em determinados períodos do dia. . 39
Tabela 11 - Resultados experimentais em diferentes condições de reação. 43
Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) para remoção percentual de fenol em 240 minutos. Considerando-se 95% de confiança. 44
Tabela 13 - Análise de Variância (ANOVA) para remoção percentual de fenol em 60 minutos. Considerando-se 95% de confiança. 45
Tabela 14 - Cálculo do coeficiente de variação para os ensaios do planejamento fatorial..... 49
Tabela 15 - Condições experimentais dos ensaios de validação do planejamento estatístico. 58
Tabela 16 - Resultados dos ensaios de validação do planejamento estatístico. 58

Nomenclatura e Abreviações

c - Velocidade da Radiação

ν - Frequência

λ - Comprimento de onda da Radiação

E - Energia absorvida ou emitida

h - Constante de Planck

UV - Ultravioleta

Vis - Visível

POA - Processo Oxidativo Avançado

DQO - Demanda Química de Oxigênio

COT - Carbono Orgânico Total

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

CT - Carbono Total

CI- Carbono Inorgânico

PEAD- Polietileno de Alta Densidade

PTC - Parabolic Trough Concentrators

CPC - Compound Parabolic Collectors

TFFBR- Thin Film Fixed-Bed Reactor

FFR – Falling Film Reactor

PSA - Plataforma Solar de Almería

$^{\bullet}OH$ - Radicais Hidroxila

TiO_2 - Dióxido de Titânio

H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio

$[Fenol]_0$ - Concentração inicial de Fenol

$[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ - Relação entre a Concentração de Fenol e Peróxido de Hidrogênio

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ - Razão entre a Concentração de Peróxido de Hidrogênio e Ferro II

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento industrial nas últimas décadas, surgiram novos problemas com relação à presença de substâncias tóxicas em efluentes industriais. O descarte desses efluentes tóxicos é atualmente um dos assuntos mais importantes na área de meio ambiente e tem levado os pesquisadores a buscar tecnologias para a degradação das substâncias tóxicas contidas nestes efluentes. Algumas técnicas já existentes para tratamento de efluentes minimizam o problema em grande parte, no entanto, quando se trata de efluentes contendo substâncias tóxicas e recalcitrantes, em baixas ou altas concentrações, é necessária a utilização de técnicas mais eficientes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se apresentando como uma tecnologia bastante promissora para o tratamento de efluentes contendo substâncias recalcitrantes. Esses processos são baseados na formação de radicais hidroxila, espécies químicas com elevado potencial de oxidação, que atribuem uma elevada capacidade de oxidação de matéria orgânica. A reação de Fenton é um dos POA que se destaca por ser uma forte fonte de radicais hidroxila, gerados a partir da reação de decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferro II, em meio ácido.

A reação de Fenton tem sido muito estudada, no decorrer das décadas passadas, e a combinação deste processo com irradiação ultravioleta, chamado de Foto-Fenton, acelera fortemente a degradação da matéria orgânica. A eficiência desta reação já é conhecida para inúmeros efluentes considerados de difícil tratamento.

O elevado custo das lâmpadas UV usadas no Processo Foto-Fenton, tem levado a busca de alternativas a radiação UV, como a energia solar. Esta fonte de energia auxilia tanto na formação de radicais hidroxila como na regeneração de íons Fe^{+3} a Fe^{+2}, aumentando a eficiência e degradação da matéria orgânica. Além disso, reduz consideravelmente o custo do processo e é vantajoso, para o meio ambiente. Em países tropicais como o Brasil, o aproveitamento da energia solar para o tratamento de efluentes é muito interessante pela abundância desta fonte de energia.

Um dos desafios é a aplicação desta tecnologia em escala industrial e, diante disto, a aplicação deste processo em reatores, denominados reatores solares, é motivo de muito estudo.

2. OBJETIVO

Este trabalho visa como objetivo principal utilizar um reator solar tipo filme descendente, concebido especialmente para este estudo, para avaliar o seu desempenho em uma reação Foto-Fenton solar na degradação de fenol a partir de uma solução sintética.

2.1. Objetivos Específicos

- Concepção do reator solar, a partir de um amplo levantamento bibliográfico, estabelecendo as dimensões, inclinação vazão, em escala piloto;

- Avaliar as variáveis que influenciam no processo Foto-Fenton e determinar as condições experimentais favoráveis ao processo Fenton Solar: dosagem de reagentes, relação existente entre os reagentes e concentração inicial do contaminante fenol, segundo um planejamento fatorial estatístico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Processo Oxidativo Avançado (POA) é uma tecnologia que tem sido bastante estudada nas quatro últimas décadas pela sua capacidade na degradação de substâncias recalcitrantes à degradação biológica.

Os principais fatores que influenciam no crescente estudo dos POA são a busca da qualidade da água e a escassez crescente de água potável existente no globo terrestre, motivo que impulsionou o surgimento de novas leis ambientais (como por exemplo, a resolução do CONAMA 357/05 e 430/11); outro motivo é a geração de efluentes com elevada recalcitrância o que dificulta o seu tratamento pelos processos convencionais.

3.1. Processos Oxidativos Avançados

Este processo baseia-se na formação de radicais hidroxila, que confere a vantagem de degradam compostos orgânicos tóxicos a gás carbônico e água, devido ao seu alto potencial padrão de oxidação, 2,8 V. Quando esta mineralização não é completa, o POA pode transformar compostos altamente complexos em substâncias que possam ser mais facilmente degradadas por processos biológicos (ALATON *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2007) .

Radical hidroxila ($HO^{\bullet}$) é substância não seletiva e altamente reativa. Quando empregado em concentrações suficientes, interage com a matéria orgânica através de diversas reações que podem ir desde a abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofilica a compostos contendo insaturações e transferência de elétrons. Isso ocorre porque o radical hidroxila é uma substância que possui elevado potencial padrão de oxidação (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Na da Tabela 1 verifica-se que esta substância, quando comparada a outras, possui um potencial padrão de oxidação bastante elevado, inferior somente ao do flúor.

Tabela 1 - Potencial de oxidação das substâncias moleculares mais comuns e das espécies radical.
Fonte: Bull e Zeff, 1991 apud Eckenfelder, 1992 e Pera-Titus *et al.*, 2004

SUBSTÂNCIAS/ ESPÉCIES	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxila ($HO^{\bullet}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical Superóxido ($HO_2^{\bullet}$)	1,70
Permanganato de Potássio ($KMnO_4$)	1,67
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36

No que diz respeito à utilização de catalisadores, os POA podem ser classificados em duas classes: processos heterogêneos (uso de catalisadores sólidos) e processos homogêneos, ambos podendo ser empregado o uso de radiação ultravioleta (UV) (HUANG *et al.*, 1993). A Tabela 2 apresenta os principais POA encontrados na literatura.

Tabela 2 - Classificação usual dos processos oxidativos avançados.
Fonte: Huang et al. 1993

PROCESSO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
HETEROGÊNEO	Eletro-Fenton	$TiO_2/O_2/UV$ $TiO_2/H_2O_2/UV$
HOMOGÊNEO	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton) O_3/ H_2O_2 $O_3/ HO^{\bullet}$	H_2O_2/UV Feixe de Elétrons Ultra-Som (US) H_2O_2/US UV/US O_3/ UV $H_2O_2/Fe^{2+}/ UV$

A degradação da matéria orgânica nos processos homogêneos pode ser feita das seguintes maneiras: (1) por fotólise direta da radiação UV, onde a luz é a única fonte a promover a decomposição do poluente; (2) por geração de radicais hidroxila, espécies altamente reativas, responsáveis pela mineralização dos compostos orgânicos. A geração desses radicais ocorre na presença de substâncias fortemente oxidantes, como O_3 e o H_2O_2.

3.2. Processo Fenton

Este processo vem sendo muito estudado nos últimos anos, apresentando excelentes respostas no tratamento de diferentes efluentes recalcitrantes. O Reativo de Fenton corresponde a uma mistura de íons ferro com o reagente peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxila extremamente reativos (FENTON, 1978 apud CASTRO *et al.*, 2001).

Os autores Neyens e Bayens (2003), propõem, em seu estudo, uma sequência de reações que podem ocorrer a partir da formação de radicais hidroxila (reações de 1 a 8).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-}$ $k_1 \approx 53\text{-}76\ M^{-1}s^{-1}$ (em meio ácido) (1)

$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-}$ $k_2 \approx 2{,}6\text{-}5{,}8 \times 10^{8}\ M^{-1}s^{-1}$ (2)

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+}$ $k_3 \approx 1 - 2 \times 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ (3)

$Fe\text{-}OOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+}$ (4)

$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$ $k_5 \approx 0{,}75\text{-}1{,}5 \times 10^{6}\ M^{-1}s^{-1}$ (5)

$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+}$ $k_6 \approx 0{,}33\text{-}2{,}1 \times 10^{6}\ M^{-1}s^{-1}$ (6)

$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$ $k_7 \approx 1{,}7\text{-}4{,}5 \times 10^{7}\ M^{-1}s^{-1}$ (7)

$RH + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \rightarrow$ Produtos oxidados (8)

As principais reações do processo correspondem ao consumo e regeneração do íon ferroso como mostra as reações de 1 a 6. A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser observada na reação 7 e, na reação 8, observa-se a formação de radicais livres ($R^{\bullet}$), a partir dos compostos orgânicos presentes. Esses radicais iniciam uma série de reações capazes de degradar ou mineralizar a matéria orgânica do efluente (NEYENS e BAYENS, 2003). Essas reações são apresentadas a seguir.

$R^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO^{\bullet}$ (9)

$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$ (10)

$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+}$ (11)

$R^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + R^{-}$ (12)

$2R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R$ (13)

Estas reações impulsionaram o estudo das influências e interferências deste processo. Deste modo, é de extrema importância estabelecer uma dosagem ótima dos reagentes no meio

reacional, uma vez que tanto o excesso como a insuficiência das substâncias reagentes pode interferir na eficiência do processo Fenton.

O processo Fenton é geralmente conduzido em quatro estágios: ajuste do pH para a faixa 3 a 4, reação de oxidação propriamente dita, neutralização para pH neutro e coagulação/floculação (BIGDA, 1995).

3.3. Processo Foto-Oxidativo

3.3.1. Fotoquímica

Fotoquímica é o estudo das reações químicas que ocorrem na presença de luz, ou seja, estudo das reações químicas onde a luz fornece a energia de ativação necessária para propiciar as transformações químicas. Esta interação da radiação eletromagnética com a matéria é uma área de estudo extremamente ampla e, segundo Neumann & Quina (2002), a fotoquímica envolve a físico-química dos estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua excitação até o retorno ao nível fundamental.

Entre os diversos mecanismos que a fotoquímica envolve, destaca-se aqui, as transformações químicas típicas de estados excitados, que incluem a fragmentação homo - ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions), rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução.

- **Interação da radiação eletromagnética com a matéria**

A radiação eletromagnética pode ser considerada como sendo de natureza dual. Ela pode se propagar no espaço, na forma de onda, obedecendo a equação 14. Simultaneamente, a absorção ou emissão da radiação pela matéria ocorre somente por fótons e é governada pela equação 15, (COXON & HALTON, 1974).

$$c = \nu.\lambda \tag{14}$$

Onde c é a velocidade da radiação eletromagnética ($2{,}9979 \times 10^{8}$ $m.s^{-1}$), ν a frequência e λ o comprimento da radiação.

$$E = h.\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (15)$$

Onde E é a energia absorvida ou emitida e h é a constante de proporcionalidade de Planck's (6,6256 x 10^{-34} J.s). A quantidade de energia absorvida ou emitida é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação.

O processo de excitação da molécula está relacionado com a absorção de energia pela molécula. A molécula passa do estado fundamental, estado de baixa energia, para um estado excitado de maior energia. Na região do infravermelho, visível, ou ultravioleta, o espectro eletromagnético pode envolver excitação nos níveis de energia rotacional, vibracional ou eletrônico. Estes níveis de excitações podem gerar processos fotoquímicos primários de desativação como: rearranjo, formação de radicais, isomerização, ionização, entre outros (COXON & HALTON, 1974).

Os radicais hidroxila são geralmente formados em reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio ou peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofilica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

- **Comprimento de Onda da Radiação**

O comprimento de onda da radiação, associado ao tipo de catalisador utilizado, influenciam na taxa de reação fotocatalítica.

Raios ultravioleta são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor do que a luz visível e maior que o do raios-X. Seu espectro de emissão pode ser subdividido em UV-A, UV-B e UV-C de acordo com o comprimento de onda de emissão. A faixa de emissão UV-A corresponde ao comprimento de onda que vai de 315 até 400 nm. A faixa UV-B possui comprimento de onda que varia de 280 a 315 nm e a faixa UV-C varia de 100 a 280 nm (CHONG *et al.*, 2010).

A faixa de radiação UV-C possui como característica a ação germicida, destruindo efetivamente as células microbianas, tendo sua maior eficiência de desinfecção bacteriológica no comprimento de onda de 254 nm. Essa faixa de radiação poderá ser utilizada para a ativação fotônica do catalisador somente quando obtida através de lâmpadas artificiais, visto

que em condições naturais, os raios UV-C emitidos pela irradiação solar são absorvidos pela camada superior da atmosfera, chegando à superfície da Terra os raios UV-B e UV-A (CHONG *et al.*, 2010). Na Figura 1, pode-se observar as faixas da radiação ultravioleta contida no espectro da radiação eletromagnética solar.

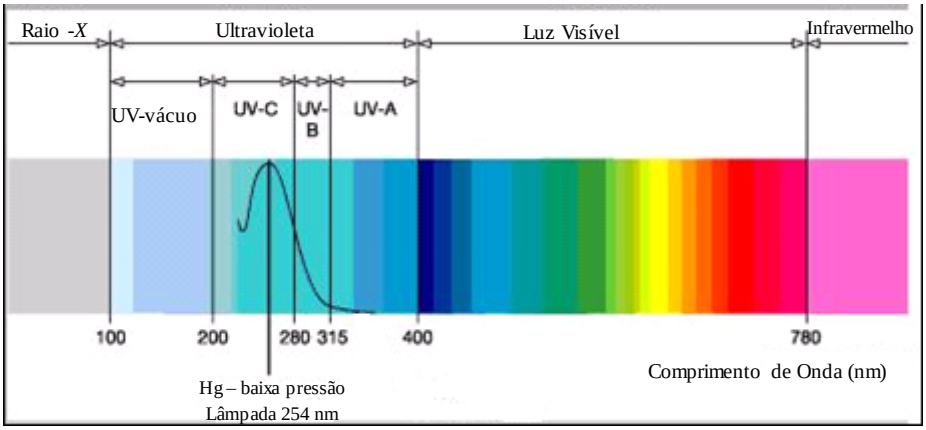


Figura 1. Espectro de radiação solar contendo raios-X, ultravioleta, visível e infravermelho. (Fonte: www.scientech.com.br)

3.3.2. Processo Foto-Fenton

A reação de Fenton quando combinada com a radiação UV, é denominada de reação Foto-Fenton. O processo Foto-Fenton se caracteriza pela possibilidade de regeneração do íon ferroso, fotólise do peróxido de hidrogênio e fotólise dos quelatos orgânicos intermediários de ferro (III) (PIGNATELLO E SUM, 1992), segundo as reações 16 a 20.

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + {}^{\bullet}OH \quad (16)$$

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe(OH)^{+} + {}^{\bullet}OH \quad (17)$$

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \quad (18)$$

$$Fe(RCO_2)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \quad (19)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \quad (20)$$

Os íons férricos são facilmente complexados com outros compostos formando substâncias estáveis. A incidência da radiação UV sobre estes complexos férricos produz a regeneração de íons ferrosos e a geração de mais radical hidroxila, conforme observado nas reações 16 a 18. Na reação 19, observa-se a formação de complexo entre os íons férricos e

substratos ou intermediários orgânicos da reação. Estes complexos carboxilados são ativados fotoquimicamente gerando íons ferrosos e mineralizando dos componentes orgânicos. Este fato resulta em uma eficiência de degradação de poluentes orgânicos (JONES, 1999 apud LEITE 2003; BOLTON *et al.*, 1997).

Além de contribuir com o ciclo catalítico do ferro, a radiação UV participa da fotólise do peróxido de hidrogênio, podendo gerar dois radicais hidroxila. O espectro de absorção do peróxido de hidrogênio não se estende além de 300 nm e apresenta um baixo coeficiente de absorção molar para valores de comprimento de onda inferiores a 250 nm. A eficiência quântica para a produção de radicais hidroxila pela fotólise do peróxido de hidrogênio está em torno de 98% no comprimento de onda de 254 nm (JONES, 1999 apud LEITE 2003; BOLTON *et al.*, 1997).

Pode-se então citar, de forma resumida, algumas vantagens da utilização da radiação UV: é uma reação catalítica devido às interações entre às reações 1, 16 e 18; o complexo $Fe(OH)^{2+}$ é foto ativado em 365 nm; não requer equipamentos pesados; a taxa de geração de radical $^{\bullet}OH$ pode ser facilmente ajustada, variando-se a concentração dos reagentes e a intensidade da radiação UV (quando utilizado, radiação artificial); minimiza a reação competitiva de redução do radical hidroxila pelo íon Fe^{2+} (reação 2); e, sua principal vantagem, é o aproveitamento, sem custo, da luz solar como fonte de radiação UV.

A luz solar como fonte de radiação tem como principal objetivo a redução dos custos de um sistema foto-Fenton, visando aplicações em escala industrial (XU *et al.*, 2007; LAPERTOT 2006 e SILVA *et al.*, 2004). Kavitha e Palanivelu (2004) trataram fenol usando os processos Fenton-UV e Fenton-Solar e obtiveram 96 % de mineralização do Fenol em 15 e 25 minutos, respectivamente. Apesar do sistema Fenton UV-artifical apresentar eficiência levemente maior em relação as taxas de mineralização, o baixo custo do sistema solar o torna bastante atrativo. Outros estudos com aplicação do processo Foto-Fenton para degradação de poluentes orgânicos têm sido apresentados nos últimos anos, tais como, a degradação de cloro-fenol (PERA-TITUS *et al.*, 2004), pesticidas (FALLMANN *et al.*, 1999) e compostos aromáticos ou fenólicos com concentração de até 25g/L (GERNJAK *et al.*, 2004).

O aproveitamento da energia solar no tratamento de efluentes é especialmente interessante em países tropicais como o Brasil, onde esta fonte de energia é extremamente abundante. Diante disto, as pesquisas se voltaram para os reatores do sistema Fenton-Solar. Em alguns países, o uso de reatores Fenton-Solar em escala industrial já é uma realidade. Por

exemplo, na plataforma solar de Almería (Espanha) foi desenvolvida uma plataforma para sistema de tratamento de efluentes têxteis via processo Foto-Fenton (SIERRA, 2011).

3.4. Variáveis que Influenciam nos Processos Fenton e Foto-Fenton

3.4.1. Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é a substância participante dos processos Fenton e Foto-Fenton e obviamente apresenta uma relação mínima necessária pela estequiometria da reação. O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio também favorece estes processos, entretanto, o peróxido de hidrogênio em excesso funciona como sequestrador do radical hidroxila, como mostrado na reação 7 (CHAMARRO *et al*., 2001; MALATO *et al.*, 2009). Dessa maneira, para cada tipo de efluente é necessária a investigação da concentração adequada de peróxido de hidrogênio.

Isto possibilita o controle do grau de mineralização, de acordo com a concentração e tipo de compostos orgânicos a serem estudados. Para uma dada quantidade de matéria orgânica, a condição ótima de oxidação dependerá principalmente das características do efluente, do possível sinergismo entre os vários poluentes presentes e da estrutura molecular dos mesmos (KUO, 1992).

Em sistemas irradiados, o peróxido de hidrogênio é mais rapidamente consumido que em sistemas sem radiação UV, sendo que nos sistemas sem radiação UV, a remoção de matéria orgânica ocorre enquanto houver H_2O_2 no meio reacional. Em contrapartida, nos sistemas irradiados, a fotólise do peróxido de hidrogênio é uma das responsáveis pela elevação do consumo deste reagente. Entretanto, resultados obtidos por Lin *et al*. (1997) mostram que a remoção de matéria orgânica continua ocorrendo mesmo após a conversão do H_2O_2 em radical hidroxila por fotólise, indicando que as reações do sistema foto-Fenton prevalecem sobre as reações 1, 2 e 8.

Outro fator que influência na eficiência de remoção é a taxa de adição do peróxido de hidrogênio no meio reacional, durantes os experimentos. Ao adicionar o peróxido de hidrogênio em partes, pode-se obter maior eficiência de degradação da matéria orgânica quando comparado com uma única adição do reagente (SUNG-HO *et al*., 1998; BANDARA *et al.*, 1997).

3.4.2. Influência da Concentração de Ferro

A concentração de ferro influencia diretamente na cinética da reação, uma vez que o ferro é o catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio para a formação de radicais hidroxila. Segundo Neyens e Bayens (2003), quando a concentração do íon ferro presente no meio reacional for superior à concentração de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende a apresentar efeito de coagulação química. Por outro lado, quando a concentração de peróxido se encontrar em valor superior a de ferro, o tratamento tem comportamento de oxidação química.

Ghaly *et al*. (2001) observaram que elevadas concentrações de Fe^{2+} ocasionaram o aparecimento de turbidez marrom, o que limitou a penetração da radiação UV e acelerou a recombinação dos radicais $^{\bullet}OH$ formados no meio, resultando na formação de peróxido de hidrogênio (reação 21). Segundo os autores, é desejável que a concentração de ferro seja tal que minimize a recombinação do radical $^{\bullet}OH$ e a produção de lodo proveniente dos complexos hidroxilados deste metal.

$$^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \qquad (21)$$

Outro fator responsável pela diminuição da reatividade do sistema com altas concentrações de ferro é a formação de precipitados de hidróxidos de ferro, em pH próximo a 3. O hidróxido férrico é formado quando a concentração de Fe^{+3} é superior a 60 mg/L (YANG *et al.*, 1998). Segundo Pignatello e Sun (1993), a separação dos hidróxidos de ferro insolúveis ou coloidais da solução, através de filtros com diâmetro de poro em torno de 0,45 µm, conduz à interrupção das reações de oxidação.

Em valores de pH próximo a 3, a radiação UV promove a fotólise do complexo $Fe(OH)^{2+}$, segundo a reação 18, podendo, assim, obter-se níveis de $^{\bullet}OH$ e Fe^{+2} mais elevados quando comparados aos do sistema Fenton convencional. Portanto, as dosagens ótimas iniciais de ferro encontradas para sistemas irradiados são bem menores do que em sistemas convencionais com desempenhos semelhantes. Esse fato leva a uma redução do volume de lodo gerado quando se trabalha com sistemas irradiados.

Alguns autores afirmam a existência de uma fase onde a remoção de poluente é praticamente nula em um determinado período de tempo, chamada de fase *lag*. Pignatello *et al*. (1997) evidenciaram a existência da fase *lag* durante a decomposição do fenol, sendo esta

atribuída às baixas concentrações de ferro total (menores que 3,0 mg/L). Esses autores, com base nos resultados experimentais, afirmaram que: (i) a fase *lag* diminui com o aumento da concentração de Fe^{2+}, (ii) quando todo o ferro está presente, inicialmente no estado ferroso, a concentração de Fe^{2+}cai em mais de uma ordem de grandeza durante o primeiro minuto da reação e (iii) quando todo o ferro está presente inicialmente no estado férrico, a fase *lag* alcança o seu maior tempo de duração, caindo rapidamente após 70 minutos de reação.

Diante disto, quanto menor a concentração de íons Fe^{2+}, maior será a duração da fase *lag*. Esses íons então, devem estar presentes inicialmente em uma concentração tal que minimize os efeitos indesejáveis da fase *lag*.

A reação de Fenton é fortemente dependente da forma química do ferro presente no meio e neste caso, o controle do pH do meio reacional passa a ser importante devido a relação das espécies de ferro com o pH (MALATO *et al.*, 2009).

3.4.3. Influência do pH da Reação

A necessidade de acidificação no processo Fenton e foto- Fenton é tido como uma etapa importante, não só pelo fato da estabilidade do peróxido de hidrogênio e dos radicais hidroxila gerados, mas também porque influencia nas espécies de ferro presentes em solução. Além disso, o controle do pH, na maioria dos casos, reduz os custos associados ao consumo de reagentes. Na sua maioria, o pH da reação de Fenton é controlada em meio ácido, na faixa de pH entre 2,0 e 4,0 (LIN *et al.*, 1999, JADER, 2004, LANGE *et al.*, 2006).

Em valores de pH superiores a 6, ocorre a precipitação dos íons ferro na forma de hidróxidos (KWON *et al.*, 1999) e ocasiona uma maior decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água devido ao aumento da concentração dos íons OH^- (LANGE *et al.*, 2006). Em pH abaixo de 2,5, o peróxido de hidrogênio é protonado, originando a espécie $H_3O_2^+$, que é mais estável, reduzindo a sua reatividade com os íons Fe^{2+}. Além disso, para valores de pH muito baixos a concentração de espécies foto-ativas é baixa.

Os complexos de ferro nos sistemas irradiados são facilmente fotolisados devido aos seus espectros de absorção na região do UV, isto é, apresentam um papel importante na degradação do poluente. Fazem parte dessas espécies o $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$ e o $Fe(OH)^{+4}$. Para valores de pH em torno de 3, a espécie de Fe(III) dominante em solução aquosa é $Fe(OH)^{2+}$ (BAUER e FALLMANN, 1997), conforme pode ser observado na Figura 2, que mostra a especiação dos complexos de Fe(II) e Fe(III) em função do pH.

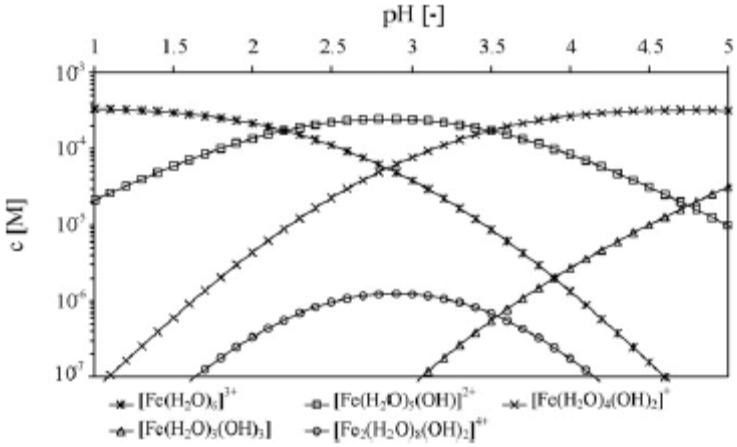


Figura 2. Especiação dos complexos de ferro em soluções aquosas em virtude do pH. (Malato, 2009)

Segundo Kin *et al.*, (1997), em pH superior a 3,0 poderá haver formação de hidróxidos de ferro, e uma vez precipitados, não haverá disponibilidade dos íons ferro para o sistema Fenton, diminuindo assim a eficiência da reação e aumentando a turbidez, o que reduzirá a penetração da radiação UV.

3.5. Reatores Solares

Com a finalidade de captar e aproveitar a energia solar como fonte de radiação UV no processo de oxidação química, torna-se necessário o desenvolvimento de equipamentos específicos para este fim, os quais consistem nos chamados reatores solares.

Os reatores solares podem se classificados conforme a geometria dos coletores da radiação solar, a seguir:

- **Coletores concentradores**

Os coletores concentradores podem ser subdivididos em duas classes: Concentradores de média concentração e concentradores de alta concentração de irradiação. Os reatores concentradores de baixa concentração concentram a luz solar entre 5-50 vezes, e geralmente são usados com sistemas de seguimento solar em um único eixo ou em dois eixos. Em qualquer caso, o sistema de seguimento é usado de modo que a área de abertura se encontra sempre perpendicular à radiação solar direta. Os coletores cilindrico-parabólicos e os coletores holográficos (lentes de Fresnel) estão neste grupo.

Por sua vez, os coletores de alta concentração de radiação têm um único ponto focal e são baseados em parabolóides com seguimento solar, resultando em valores típicos de concentração entre 100 e 1000 (MALATO *et al.*, 2004).

- **Coletores não concentradores**

Os coletores solares não concentradores, ou de baixa concentração de radiação, são geralmente estáticos e não possuem dispositivos de seguimento solar. São orientados para o equador (para o norte no hemisfério sul) e inclinados segundo a localização geográfica (latitude local), para maximizar a captação solar. Suas principais vantagens são a simplicidade e o baixo custo.

Historicamente, os primeiros projetos de foto-reatores solares desenvolvidos para aplicação foto-química foram os reatores baseados no formato de calhas. Esses reatores de configuração parabólica foram denominados de *Parabolic-Trough Concentrators* (PTC), como é mostrado na Figura 3. Neste tipo de reator, o refletor parabólico tem por função redirecionar a radiação paralela para o tubo reacional que se encontra no foco do refletor, consequentemente este tipo de reator deve acompanhar a direção do sol, Figura 4 (MALATO *et al.*, 2009).

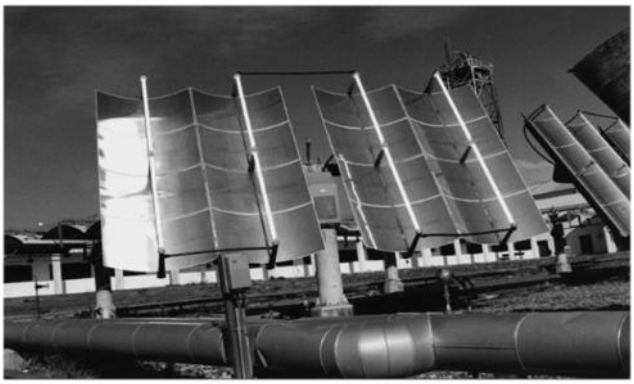


Figura 3. Reator PTC, instalado na PSA – Plataforma Solar de Almeria.
(Fonte: Alfano *et al.*, 2000)

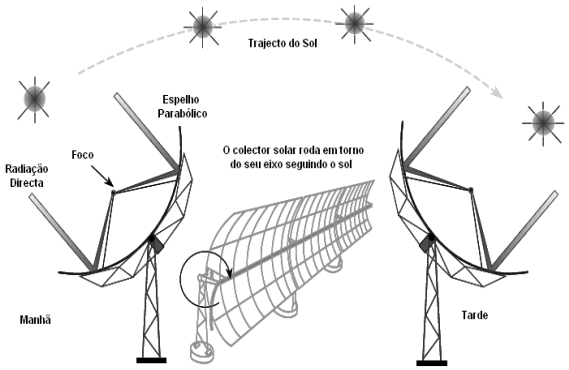


Figura 4. Reator PTC, acompanhamento da direção do sol.
(Fonte: Vilar *et al.*, 2009)

O reator PTC possui um fluxo turbulento que assegura uma boa transferência de massa e mantém, quando usado, as partículas de TiO_2 em suspensão. Por serem sistemas fechados não ocorre evaporação do efluente a ser tratado. Devido a sua geometria, este sistema apresenta como desvantagem o aproveitamento apenas da radiação direta, o que torna a sua utilização ineficiente quando o céu está nublado. A implementação de um sistema de rastreamento torna os custos de fabricação bastante elevados, assim como os de manutenção. Os autores encontraram que este tipo de reator apresenta baixa eficiência ótica e quântica em reações envolvendo fotocatálise heterogênea (ALFANO *et al.*, 2000).

Posteriormente, foi desenvolvida uma série de diferentes reatores a fim de superar as deficiências do reator PTC. As pesquisas levaram então ao desenvolvimento de reatores tais como: Coletor Parabólico Composto (*Compound Parabolic Collectors* - CPC), Tanques solares, Prato plano pressurizado (*Pressurized Flat Plate*) e Reator de Filme Laminar (*Free-falling film*). Onde as suas principais vantagens são a simplicidade e o baixo custo (ALFANO *et al.*, 2000).

Entre os coletores solares não concentradores existe o coletor CPC, compostos por dois meio cilindros de perfis parabólicos posicionados lado a lado, com o tubo transparente disposto na linha da conexão dos dois perfis parabólicos (Figura 5). Essa geometria permite que a luz incidente em todas as direções seja refletida para o eixo focal do coletor, captando tanto a radiação direta como grande parte da difusa. A direção azimutal do CPC deve ser ajustada segundo o ângulo da latitude local e os tubos devem ser ajustados na direção sul com fluxo de baixo para cima (ALFANO *et al.*, 2000).

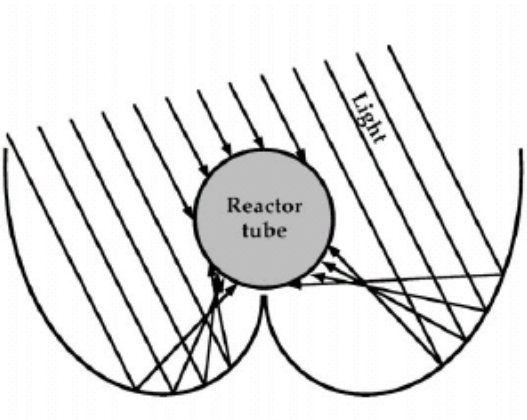


Figura 5. Geometria do parabólico de um refletor reator CPC.
(Fonte: Alfano et al., 2000)

Os reatores CPC mostrados na Figura 6 reúnem as vantagens das várias tecnologias solares e não apresentam os problemas existentes nos demais reatores como, por exemplo, sistemas de rastreamento e evaporação do efluente, sendo uma opção adequada para processos fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos.

Figura 6. Reator CPC instalado na Plataforma Solar de Almería.
(Fonte: Alfano et al., 2000)

Outro exemplo de sistema não concentrador de radiação solar é o reator de filme líquido descendente (*Free-falling film reactor*), no qual o fluxo do efluente escoa sobre um refletor plano inclinado, podendo ou não estar revestido por um catalisador, voltado para o sol. Goslich *et al.* (1997) descrevem o reator solar de filme fino descendente que é constituído de uma placa plana de vidro inclinada e revestida por catalisador de TiO_2, método patenteado por Bockelmann, em 1994. Este reator foi denominado de TFFBR (thin-film fixed-bed reactor) e pode ser visto na Figura 7.

Figura 7. Reator TFFBR instalado na Plataforma Solar de Almería.
(Fonte: Golisch et al., 1997)

Estudos apresentam resultados da relação entre o tempo de retenção por unidade de comprimento da superfície coletora e a espessura do filme, em função do ângulo de inclinação e da vazão volumétrica de recirculação (FREUDENHAMMER *et al.*, 1997). A Figura 8 apresenta um gráfico que relaciona todas as variáveis citadas.

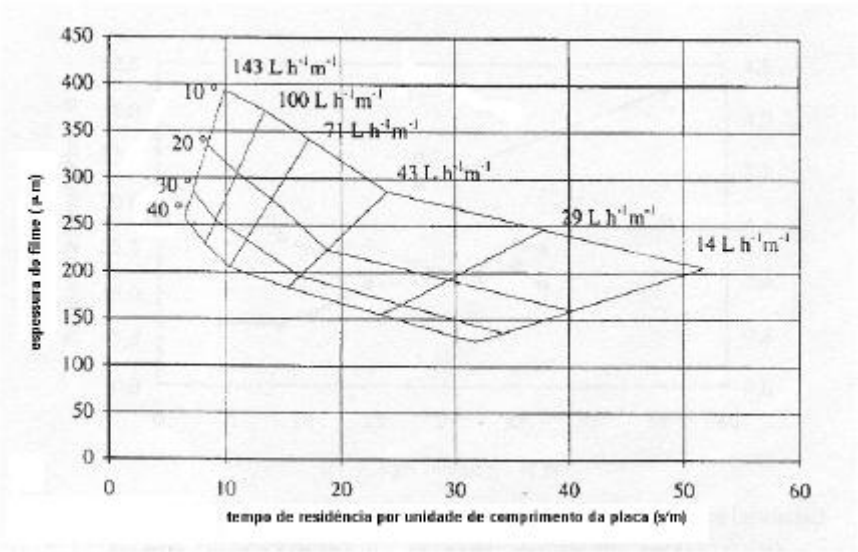


Figura 8. Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações e vazões em reator TFFR.
(Freudenhammer *et al.*, 1997)

Segundo os autores, filmes finos resultam de maiores inclinações e baixas vazões volumétricas, enquanto tempos de retenção elevados são obtidos para baixas vazões e inclinações pequenas da placa.

Embora esses reatores sejam simples, o seu *design* para grandes escalas não é trivial, uma vez que eles devem ser resistentes às variáveis ambientais, quimicamente inertes e permitir a passagem de luz UV. Em adição, o fluxo em sistemas não concentradores é geralmente laminar, tendendo por isso, a apresentar problemas de transferência de massa e vaporização de reagentes (MALATO *et al.*, 2002). Na Tabela 3 é apresentado um resumo de trabalhos relacionados à construção de reatores FFR, e, na Figura 9 é apresentada a estrutura física de cada reator relatado nesta tabela.

Tabela 3 - Resumos de trabalhos relacionados à construção de reatores do tipo FFR.

Referência	Modelo Reator	Estrutura e Componentes
Noorjahan *et al.*, 2003	TFFBR	O reator consiste em uma superfície plana com dimensões iguais a: comprimento de 144 cm, largura de 52 cm e altura de 10 cm. A superfície plana foi revestida por uma fina camada do catalisador TiO_2. Volume do tanque de reação igual a 5 litros e vazão de trabalho igual a 45L/h. Área da superfície irradiada igual a 7488 cm^2 (Figura 9a).
Chan *et al.*, 2003	FFR EM CASCATA	Nove placas de aço inoxidável foram revestidas com TiO_2 e dispostas em configuração de cascata. Área da superfície de cada placa irradiada é igual a 490 cm^2. Uma bomba centrífuga foi utilizada para recircular o efluente. Volume total igual a 7,0 L. A placa revestida por TiO_2 é voltada para o oeste. Vazão de trabalho 180 L/h. Operado em modo batelada (Figura 9b).
Zayani *et al.*, 2009	TFFBR	Esta planta piloto possui dois reatores de concreto fixos e adjacentes (CO1 e CO2) inclinados a 20°, cada reator possui uma superfície irradiada de 25 m^2. Os dois reatores possuem em suas bases tanques (BO1 e BO2) com capacidade total de 1 m^3 cada. O efluente é bombeado para distribuidor localizado na parte superior da plataforma. Modo de operação em batelada (Figura 9c).

Gernjak *et al.*, 2003 Gernjak *et al.*, 2004	FFR	O reator é composto de uma placa plana de PEAD com área irradiada de 1,0 m^2. Um tanque de alimentação e uma bomba centrífuga com a função de recircular o efluente no sistema. Um distribuidor superior e um receptor inferior de aço inoxidável. A placa possui inclinação de 37° (latitude local). O volume total do reator é de 19 L. Operado em modo batelada (Figura 9d).

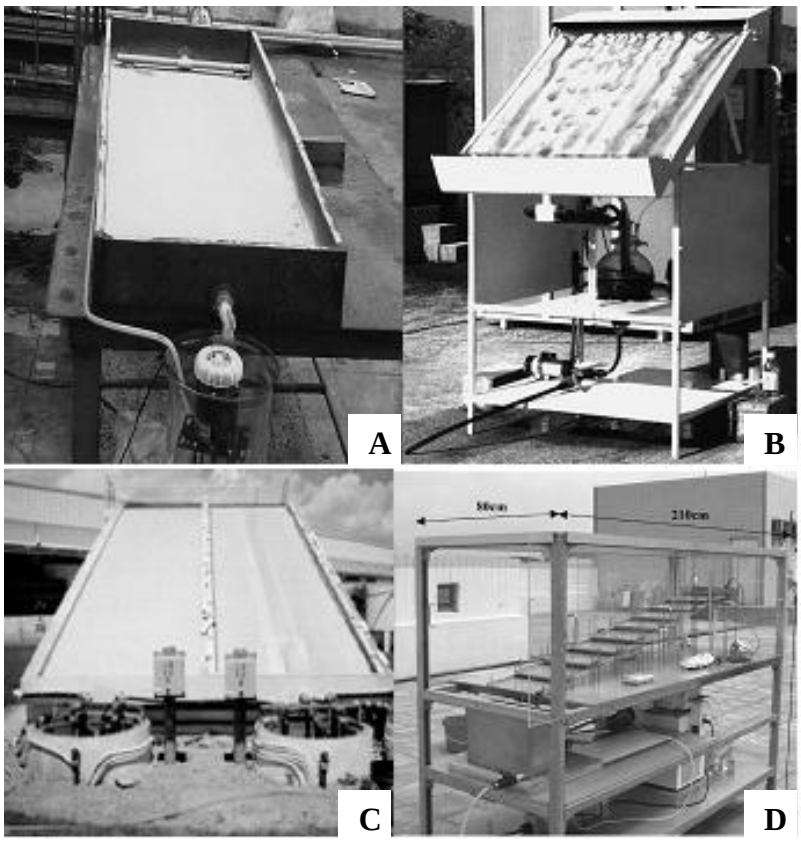


Figura 9. Modelos de reatores FFR.
(a) Foto do reator TFFBR (Noorjahan *et al.*, 2003); (b) Foto reator FFR em Cascata (Chan *et al.*, 2003); (c) Foto do reator TFFR (Zayani *et al.*, 2009) e (d) Reator FFR (Gernjak *et al.*, 2004)

3.6. Degradação do Fenol

Dentre as diversas substâncias consideradas como poluentes, algumas se destacam pela elevada toxicidade e bioacumulação e, com estas características, pode-se citar os compostos fenólicos. Devido a sua elevada toxicidade em baixas concentrações, o fenol e os seus derivados representam uma importante classe de poluentes aquosos, sendo considerado, pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (EPA - *Environmental Protection Agency*), como poluentes prioritários desde 1976 (MALATO *et al.*, 1997).

Os compostos fenólicos apresentados na Figura 10 são substâncias que pertencem à família dos compostos aromáticos, os quais são caracterizados por apresentar na sua estrutura o anel benzênico, que consiste em seis átomos de carbono ligados entre si por meio de ligações ressonantes.

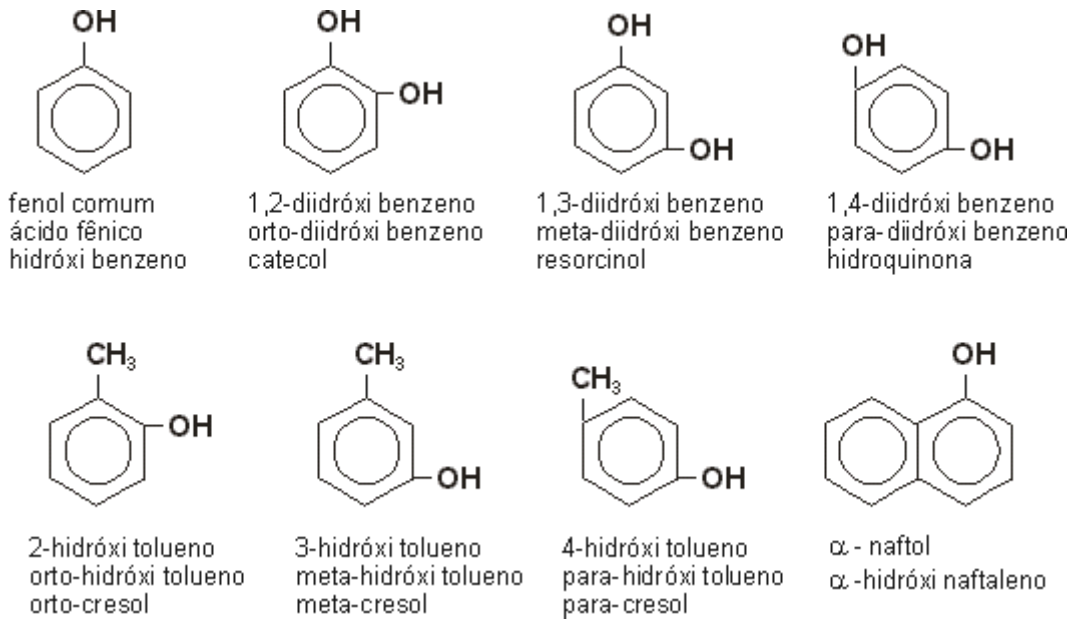


Figura 10. Estrutura molecular do fenol e alguns derivados do fenol.

A origem dos compostos fenólicos no meio ambiente deve-se a dois tipos de fontes: antrópica e xenobiótica. Esta se deve a plantas de manufatura de fenol, indústria de papel e celulose, indústria farmacêutica, indústria de processamento de madeira, plantas de manufatura de pesticidas e resíduos industriais dos processos de extração e beneficiamento de combustível fóssil.

Alguns métodos tradicionais de tratamento se mostram ineficazes para a degradação de fenóis, por exemplo, a adsorção em carvão ativo, que não apresenta eficácia para baixas concentrações (MATTHEWS, 1992; ESPLUGAS *et al.*, 1994). Quando o efluente possui

baixa concentração de fenol, os processos biológicos podem ser eficientes no tratamento desses poluentes. Entretanto, um eventual aumento da concentração desses poluentes, especialmente valores que ultrapassam 100 mg $C.L^{-1}$, podem desestabilizar o reator biológico, resultando em descarga de efluentes parcialmente tratados (DE *et al.*, 1997), além de provocar a mortandade dos micro-organismos. Diante disto, diversos estudos com processos que utilizam a fotodegradação têm sido realizados, utilizando-se o fenol como poluente modelo (ARAÑA *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 1997 e FALLMANN et al., 1999). Esses estudos demonstram que o processo fotoquímico decompõe o fenol e seus derivados a produtos menos tóxicos ou mais facilmente biodegradáveis (chegando mesmo a oxidação completa a CO_2 e H_2O).

Goi *et al.* (2002) estudaram a degradação de compostos nitrofenólicos, utilizando um reator cilíndrico de vidro equipado com uma lâmpada de baixa pressão de Hg de 10W, com comprimento de onda de 254 nm. Foram investigados os seguintes processos: fotólise, Fenton e foto-Fenton. Os autores investigaram o tempo de reação necessário para que fosse alcançada a conversão de 90% dos nitrofenóis e concluíram que o processo foto-Fenton foi o mais eficiente.

Harris *et al.* (1984) estudaram os intermediários obtidos durante o processo de degradação do fenol pelos radicais hidroxilas, sendo constatado que a primeira etapa do mecanismo de reação consiste no ataque dos radicais $HO^{\bullet}$ (hidroxilação do anel aromático). Segundo os autores, é patente a presença dos intermediários catecóis e as hidroquinonas, como mostrado na Figura 11.

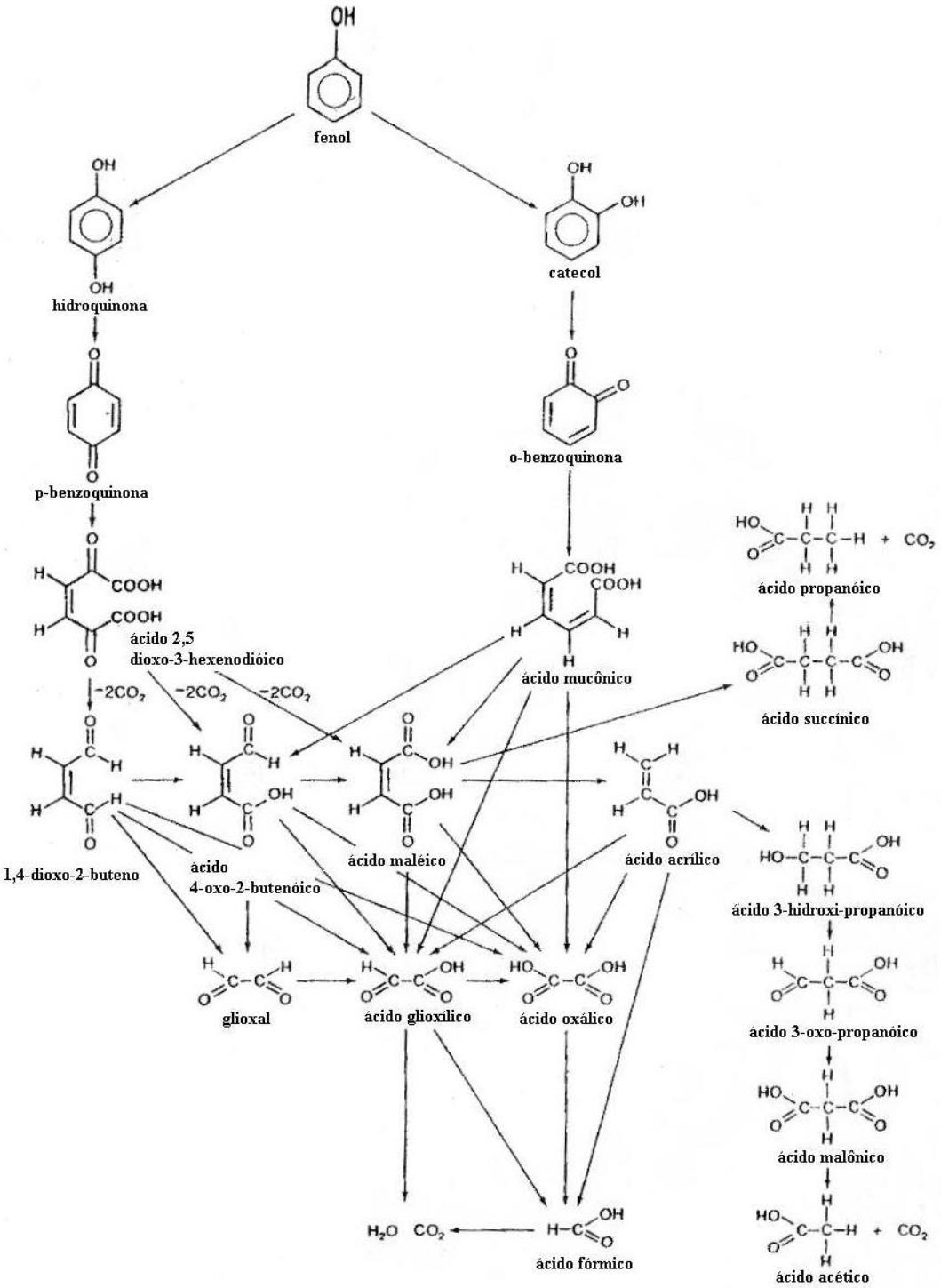


Figura 11. Mecanismo de degradação do fenol.
(Fonte: Harris e Devlin, 1984 apud Mota, 2005)

Vários estudos vêm sendo realizados no tratamento de compostos fenólicos utilizando o processo Fenton solar. A Tabela 4 mostra alguns trabalhos existentes na literatura envolvendo a degradação de compostos fenólicos, sendo as principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo sobre POA.

Tabela 4 - Resumos de trabalhos relacionados ao uso da reação de POA no tratamento de compostos fenólicos.

Referência	Efluente/ Processo	Condições	Resultados
Peres, *et al.*, 2004	Remoção de fenóis e compostos aromáticos da indústria de processamento de cortiça pelo processo combinado Fenton e Coagulação /floculação.	[$FeCl_3$] = 1000 mg/L; [H_2O_2] = 0,5 M.	Apresentou remoção de 74% da DQO, 99% dos compostos fenólicos e 98% dos compostos aromáticos.
Vilar *et al.*, 2009	Avaliar a fotocatálise de compostos fenólicos presente no efluente de branqueamento de cortiça através do processo Fenton-Solar.	pH reacional = 2,6-2,9; [Fe^{2+}] = 20 mg/L;[H_2O_2] = 77,1 mM.	Nestas condições, a mineralização do efluente atingiu 94 % (DQO).
Lofrano *et al.*, 2009	Comparou o processo Fenton com Foto-Fenton utilizando lâmpada de UV na degradação do composto catecol.	Reação de Fenton: [Catecol] = 110 mg/L; pH reacional = 3,0; Tempo reação = 30 minutos; [Fe^{2+}] = 200 a 600 mg/L; [H_2O_2] = 2000 mg/L. Reação Foto-Fenton: [Catecol] = 110 mg/L; pH reacional = 3,0; Tempo reação = 30 minutos; [Fe^{2+}] = 500mg/L; [H_2O_2] = 7 a 700 mg/L.	O estudo mostrou que a razão $H_2O_2/FeSO_4$ igual a 600/500 removeu 83% e 98% da DQO para o processo Fenton e Foto-Fenton, respectivamente.
Martins *et al.*, 2010	Estudo da degradação de uma mistura de seis compostos fenólicos presentes no efluente proveniente dos moinhos de oliveiras.	Efetuou-se planejamento experimental nas seguintes condições: [COT] = 185 a 370 mg/L; [H_2O_2] = 122 a 488 mM; [Fe^{2+}] = 67,7 a 271 mg/L; tempo = 1 a 6 horas.	A melhor remoção de COT foi de aproximadamente 59%, utilizando concentrações máximas de reagente e mínima de COT inicial do poluente.

Malato *et al.*, 2004	Análise da viabilidade da degradação do teor de polifenóis presentes no efluente de moinhos de oliveiras através do processo Foto-Fenton utilizando o reator FFR.	pH reacional = 2,8; $[DQO_i]$= 20-89 mg/L; [Fenol total]= 1,3-4,4 mg/L;$[H_2O_2]$ = 5,0g/L; $[Fe^{2+}]$=5,0 mM; Volume reacional igual a 19 L; Superfície Irradiada igual a 1,00 m^2.	A remoção de compostos fenólicos foi completa e a remoção de DQO foi acima de 85%.
Gernjak *et al.*, 2003	Estudo da viabilidade de degradação de uma mistura com cinco diferentes compostos fenólicos (ácido gálico, L-tirosina, ácido p-cumárico, ácido protocatecuico, vanilina) pelo processo foto-Fenton utilizando reator FFR.	pH reacional = 2,8; Concentração dos compostos fenólicos igual a 1 mM; $[H_2O_2]$ = 85 mM;$[Fe^{2+}]$ = 0,2 mM;Volume reacional igual a 19 L;Superfície Irradiada igual a 1,00 m^2; Inclinação de 37° (latitude local).	O estudo mostrou que a temperatura nos ensaios variou entre 30 e 40°C; a maior fração de decomposição do efluente se deu nos primeiros 25 minutos de reação, obtendo-se aproximadamente 50 % de remoção dos compostos fenólicos.
Will *et al.*, 2004	Avaliação do processo Fenton-Solar na degradação do fenol, utilizando os reatores FFR.	pH reacional = 3,0; [Fenol] = 100 mgC/L e 1000 mgC/L; $[H_2O_2]$ = 100 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1 mM;Superfície Irradiada igual a 0,41 m^2; Inclinação de 23° (latitude local);Tempo = 4 horas; Início da reação 12 h (local).	Quando se diminuiu a concentração inicial de fenol no meio reacional, observou-se uma rápida diminuição da concentração de COT. O estudo demonstrou que em baixas concentrações iniciais de fenol ocorre a degradação de mais de 90% da concentração de COT, em 3 horas de reação.
Nogueira *et al.*, 2008	Estudo da remoção de fenol através do processo Fenton-Solar, utilizando reator PTR.	pH reacional = 3,0; [Fenol] = 100 mgC/L e 500 mgC/L; Superfície Irradiada igual a 2,34 m^2; Inclinação de 23° (latitude local);Tempo = 3 horas; Início da reação 12 h (local).	O estudo mostrou uma eficiência na remoção de COD de aproximadamente 90 %, em 3 horas de operação do reator.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e metodologias empregados nas análises físico-químicas realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LabTare), bem como os procedimentos executados na operação do reator FFR localizado no Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA- UFRJ).

4.1. Preparo do Efluente Sintético

O trabalho foi desenvolvido com um efluente sintético preparado antes do início de cada experimento no reator solar. O efluente consiste em uma solução aquosa salina de fenol em concentrações pré-estabelecidas, com água fornecida pela companhia de abastecimento de água municipal. O sal usado foi o cloreto de sódio na concentração de 200mg/L. As concentrações de fenol foram estabelecidas de acordo com o planejamento experimental (100 mg/L, 200 mg/L e 300mg/L) e nos ensaios de validação deste planejamento (100 mg/L, 170 mg/L e 270 mg/L). Todos os reagentes usados foram de grau PA (VETEC).

4.2. Definição e Concepção do Reator de Filme Descendente (Falling Film Reactor)

Após ampla pesquisa bibliográfica apresentada no item 3.5, foi selecionado o reator solar de filme descendente por apresentar características vantajosas, tais como, uso da radiação direta e difusa, simples construção, baixo custo de investimento e alta eficiência óptica.

A concepção do reator de filme descendente foi baseada segundo os reatores não concentradores encontrados na literatura (GERNJAK *et al.*, 2003; GOSLICH *et al.*, 1997; FREUDENHAMMER *et al.*, 1997; GERNJAK *et al.*, 2004 e ZAYANI *et al.*, 2009).

O reator é composto de uma placa plana de polietileno de alta densidade (PEAD) com comprimento igual a 1,37 m, largura de 0,82 m e espessura da parede lateral igual a 10 cm; ainda, foi instalado um sistema de distribuição da solução, na parte superior do reator, através de uma tubulação de ½ polegada com comprimento de 0,79 m, contendo pequenos furos separados a uma distância de 1,50 cm, totalizando 52 pontos de distribuição na mesma direção sobre a placa. Na parte inferior havia uma calha receptora de 0,82 m de comprimento e diâmetro de 0,087 m para coleta da solução. Foi instalada uma bomba centrífuga, SOMAR,

Modelo: SHP-35-0,5V (0,37 KW). Esta bomba apresenta uma faixa de trabalho para vazão de 0,2 a 2 m^3/h, com sucção horizontal de 35m e vertical de 30m e potência de ½ CV. As tubulações e conectores são de PEAD de ¾ polegada.

As Figuras 12 e 13 mostram o reator solar e as partes que o compõem, instalado no Centro Experimental de Saneamento Ambiental, espaço gentilmente cedido pelo Departamento de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (DRHIMA) da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Figura 12. Reator tipo filme descendente.
(Fonte: arquivo pessoal)

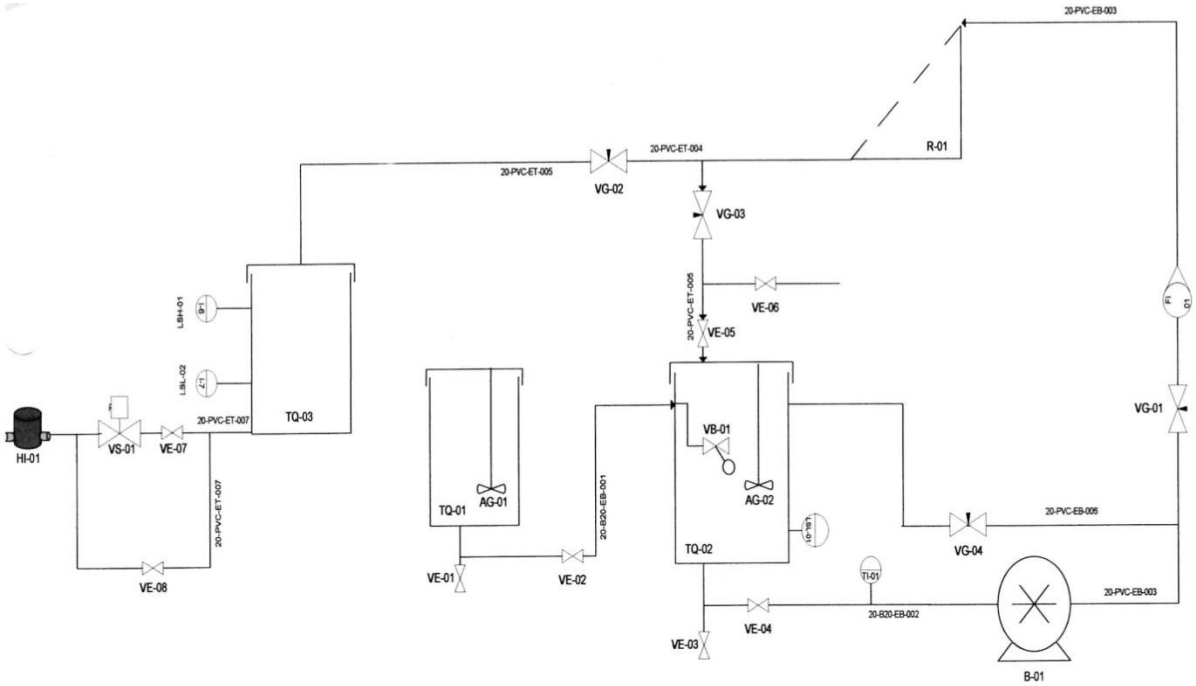


Figura 13. Fluxograma do processo do reator tipo filme descendente.
(Fonte: Fabricante)

O reator possui três tanques, um tanque de mistura ‘TQ-02’ de capacidade de 50 L conectado a uma bomba centrífuga por meio de tubulações e válvulas. Dois reservatórios, ‘TQ-01’ e TQ-03 com capacidade de 20 L e 50 L, respectivamente, sendo ‘TQ-01’ com a função de alimentar o tanque de mistura ‘TQ-02’ e também com a possibilidade de ser usado como tanque de mistura para uma futura batelada. O tanque ‘TQ-03’ teve a função de armazenar o efluente tratado proveniente do tanque de mistura. Com este sistema, o reator pode ser operado de forma semi-contínua ou em batelada.

Os tanques ‘TQ-01’ e ‘TQ-02’ possuíam agitadores mecânicos AG-01 e AG-02, respectivamente (IKA, Modelo: RW20 DIGITAL). Na Saída do tanque reservatório ‘TQ-02’ havia um termômetro para a medida da temperatura do efluente durante experimento. Na saída do tanque ‘TQ-03’, havia um hidrômetro para verificação da vazão de saída e uma válvula solenoide elétrica que era acionada quando o volume do efluente tratado atingia o nível máximo deste tanque.

Na Figura 14, a placa plana do reator FFR foi fixada com um ângulo de inclinação de 22°, correspondente à latitude da cidade do Rio de Janeiro. Para melhorar a formação do filme fino sobre a superfície do reator foi adaptada uma placa de vidro com espessura de 0,5 cm sobre a superfície de PEAD, fixada com adesivo a base de silicone. Com isto, conseguiu-se a formação de um filme fino sobre uma área de 0,98 m^2 e vazão mínima de 200 L/h.

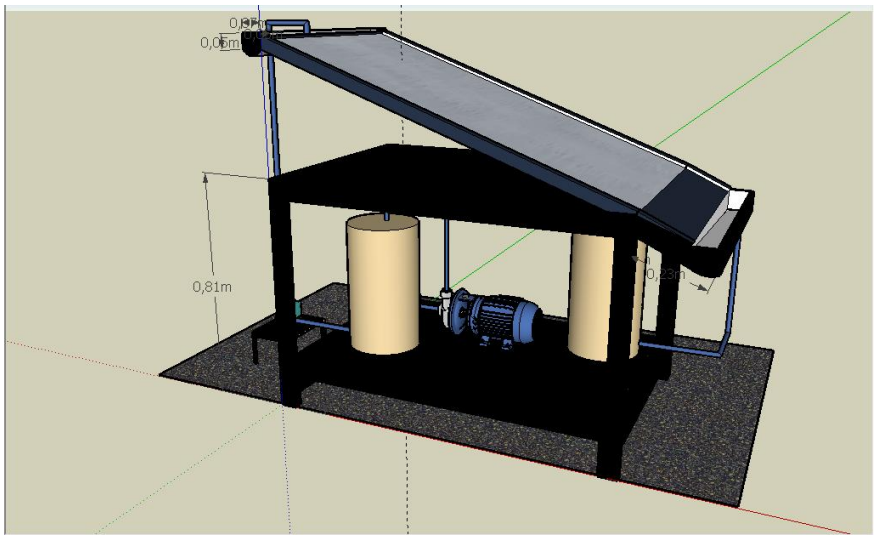


Figura 14. Estrutura do reator FFR inicialmente projetada.
(Fonte: elaboração própria)

4.3. Operação em batelada do Reator Filme Descendente

Antes de cada experimento, vinte litros de efluente foram adicionados no tanque de mistura TQ -02, e, em seguida o agitador mecânico era ligado e mantido em sua agitação mínima de 320 rpm. Neste tanque foi adicionado uma solução ácida de $FeSO_4.7\ H_2O$ P.A. (VETEC) de concentração conhecida e de acordo com o planejamento experimental e com os ensaios de validação do planejamento. O pH foi ajustado para 3,0, pois este valor de pH é considerado favorável para a reação de Fenton (OLIVEROS *et al.*, 1997; PIGNATELLO *et al.*, 1995). Acionou-se então, a bomba centrifuga para a circulação do efluente. O tempo de reação foi iniciado com a adição do peróxido de hidrogênio 49,5% (Peróxidos do Brasil). A solução de peróxido de hidrogênio foi adicionada em quatro partes iguais, da quantidade total pré-estabelecida no início da reação e a cada 60 minutos durante os 240 minutos de reação, nos ensaios do planejamento experimental e nos ensaios de validação do planejamento.

A temperatura do efluente foi monitorada na saída do tanque, 'TQ-02' e no receptor inferior com termômetro de mercúrio. O pH foi monitorado a cada 20 minutos por um medidor de pH portátil (TECNOPON, Modelo: *m*PA-210P), e ajustado para 3,0, quando necessário, com solução de ácido sulfúrico a 50% m/v ou solução de hidróxido de sódio a 50% m/v. A irradiação solar e a energia acumulada foram medidas através de um radiômetro (KIMO, Modelo: SL 100) a cada 20 minutos, durante toda a reação. A Figura 15 (a e b) mostra os equipamentos para as medidas do pH e da radiação. A vazão de entrada no

distribuidor superior foi monitorada por um rotâmetro e mantida constante a 200 L/h, em todos os ensaios efetuados.

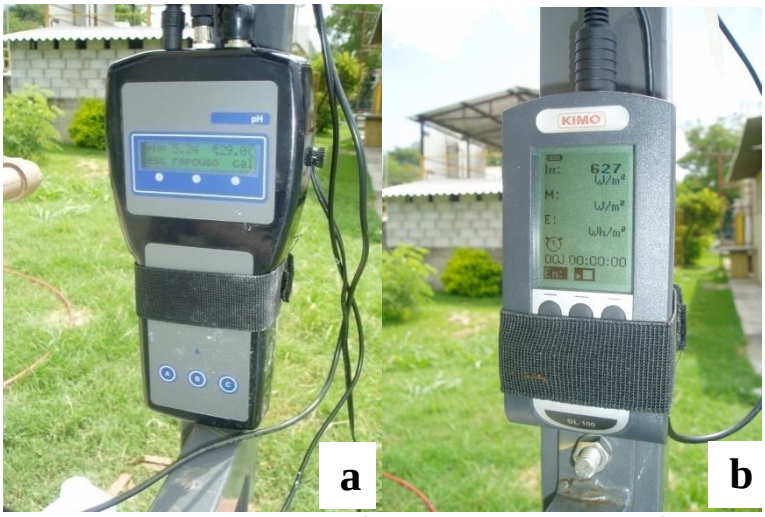


Figura 15. Equipamentos portáteis. (a) pHmetro. (b) Radiômetro.

As alíquotas foram coletadas a cada hora, durante a reação, sendo estas alcalinizadas a pH 8,0 ± 0,5 e filtradas em papel de filtro com porosidade de 8 μm. Por fim procediam as análise de DQO, Fenol Total, COT, H_2O_2 residual e varredura no UV.

4.4. Limpeza do Reator

Ao efetuar os ensaios preliminares foi observado que ao final de cada batelada havia a formação de uma camada muito fina de um depósito em alguns componentes do reator como, a parte superior da placa plana, próximo ao distribuidor superior, dentro do distribuidor superior, nas tubulações que conectam o tanque de mistura 'TQ-02' ao distribuidor superior e dentro do rotâmetro.

Este depósito amarelo provavelmente precipitado de ferro, produziu entre os ensaios preliminares, uma coloração amarela nas soluções dos ensaios seguintes, devido ao excesso de ferro presente. Diante disto, passou-se a limpar o sistema ao final de cada ensaio com água e solução de ácido clorídrico 0,5 % v/v.

4.5. Teste de Evaporação e Fotólise

Os testes de evaporação e fotólise foram realizados de conforme a operação descrita no item 4.3. As condições das variáveis envolvidas nestes ensaios são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições das variáveis envolvidas no ensaio de evaporação e fotólise.

[COT_0]	[Cloreto]	pH	Vazão	Agitação 'TQ-02'	Volume
50,7 mg C/L	200 mg/L	3,0	200 L/h	320 rpm	23,125 L

4.6. Avaliação do desempenho do reator operando o processo foto-Fenton

Nesta etapa, o objetivo principal foi avaliar o melhor período durante o dia para realizar os ensaios do planejamento experimental. Realizaram-se seis ensaios, divididos em dois dias. A Tabela 6 apresenta as condições das variáveis envolvidas nestes ensaios.

Tabela 6 - Condições das variáveis envolvidas nos ensaios preliminares de foto-Fenton aplicado ao reator FFR.

[Fenol]	[Cloreto]	pH	Vazão	Agitação 'TQ-02'	[H_2O_2]	Tempo	[Fe^{2+}]	Volume
100 mg/L	200 mg/L	3,0	200 L/h	320 rpm	506,4 mg/L	60 min	101,3 mg/L	20 L

4.7. Planejamento Experimental

Foi elaborado um planejamento fatorial estatístico (2^3) para avaliar a influencia das variáveis: (1) concentração inicial de fenol, (2) concentração inicial de peróxido e a (3) relação entre a concentração de H_2O_2 e Fe^{2+}, na degradação do fenol pelo processo foto-Fenton solar. O pH da reação, apesar de ser uma variável importante para a reação de Fenton, não foi considerado neste estudo como uma variável independente. Manteve-se, portanto, o pH constante em 3,0, visto que inúmeros estudos indicam este valor de pH como sendo o ideal para a reação de Fenton e Foto-Fenton, como mencionado nos item 3.4.3. Efetuou-se quadruplicata no ponto central, a fim de obter o erro experimental e avaliar a significância estatística do modelo. Essas variáveis foram selecionadas a partir de pesquisas realizadas nas referências bibliográficas.

Nas Tabelas 7 e 8, podem-se observar os níveis das variáveis independentes do planejamento experimental e a matriz das condições realizadas em cada ensaio do planejamento experimental.

Tabela 7 - Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^3 para o efluente fenólico.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
$[Fenol]_0$ (mg/L)	100	200	300
$[Fenol]_0:[H_2O_2]$	1,0	1,5	2,0
$[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$	5,0	7,5	10,0

Tabela 8 - Condições do planejamento fatorial 2^3.

ENSAIO	[Fenol] (mg/L)	$[Fenol]_0:[H_2O_2]$	$[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$
E1	-1	-1	-1
E2	+1	-1	-1
E3	-1	+1	-1
E4	+1	+1	-1
E5	-1	-1	+1
E6	+1	-1	+1
E7	-1	+1	+1
E8	+1	+1	+1
E9 (PC)	0	0	0
E10 (PC)	0	0	0
E11 (PC)	0	0	0
E12 (PC)	0	0	0

4.8. Metodologias Analíticas

4.8.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada de acordo com o método colorimétrico de refluxo fechado, conforme indicado no *Standard Methods for the Examination of Water and Watewater* (APHA, 2005). Utilizou-se o reator Hach para a digestão das amostras e a leitura da absorvância da cor produzida foi efetuada em um espectrofotômetro Hach DR-2800.

É sabido que a concentração de peróxido de hidrogênio residual, assim como a concentração de cloreto e outros ânions, interferem na quantificação da DQO, pois reagem com o dicromato de potássio (reação 22) em solução aquosa, aumentando o valor da demanda química de oxigênio. Deste modo, antes do início das análises de DQO, fez-se necessário a quantificação do H_2O_2 residual a fim de se obter a sua contribuição e subtraí-la da DQO total. Neste estudo não foi necessário a subtração da influência do peróxido de hidrogênio residual na DQO, pois a sua contribuição para o aumento da DQO foi praticamente nula (<1,0 mg/L) em todos os ensaios.

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2O + 8\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ O_2 + 7\ H_2O \qquad (22)$$

4.8.2. Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de COT foi obtido através de um analisador de carbono total (CT), modelo 5310-C (TOC Analyser-Hipertoc 1000). O modelo para obtenção do CT é baseado na combustão catalítica a 680 °C seguida da quantificação do CO_2 formado por um detector de infravermelho e o carbono inorgânico (CI) é baseado na geração e detecção CO_2 após reação com HCl. O COT é obtido através da diferença do CT com o CI.

4.8.3. Peróxido de Hidrogênio Residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi obtida por colorimetria através da geração de peroxivanádio, formado pela reação do H_2O_2 com o metavanadato de amônio (OLIVEIRA *et al*, 2001), conforme a reação 23.

$$VO^{3-} + 4\ H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3\ H_2O \qquad (23)$$

A leitura da amostra foi efetuada no comprimento de onda de 446 nm em um espectrofotômetro Hach modelo DR-2800. A curva analítica Absorvância *versus* concentração de peróxido de hidrogênio é apresentada no Anexo 1.

Como o estudo foi realizado em campo e com duração superior a 3 horas, houve a preocupação de determinação do peróxido de hidrogênio residual, visto que este composto é degradado com o passar do tempo.

Diante disto, as amostras retiradas eram preparadas, logo após a filtração, para a análise de H_2O_2 residual e guardadas em local escuro para posterior determinação da absorvância. Foi investigado no laboratório se após 4 horas ocorria variação na leitura da concentração, não apresentando variações significativas. Os valores deste estudo são apresentados no Anexo 2.

4.8.4. Fenol Total

A concentração de fenol total foi obtida por colorimetria através do método que emprega o reagente Folin-Ciocalteau (QUEIROZ *et al.*, 2002). Retirou-se uma alíquota da amostra de 0,5 mL, adicionou-se a esta 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteau a 10% (v/v) e 2,0 mL de carbonato de sódio a 7,5% (m/v). A mistura foi mantida por 5 minutos em banho-maria a 50 °C, e a leitura da absorvância da amostra foi feita em 760 nm em um espectrofotômetro Hach modelo DR-2800. Procedeu-se de forma semelhante com as soluções-padrão de ácido tânico (1,0 a 50 μg/mL) e com o branco. A curva padrão para esta análise pode ser observada no Anexo 3.

4.8.5. Padronização do Peróxido de Hidrogênio

A solução de peróxido de hidrogênio a 50% (Peróxidos do Brasil) foi padronizada antes dos ensaios a fim de se obter a sua concentração analítica. O método de padronização foi por permanganimetria, titulando-se o peróxido de hidrogênio com solução de permanganato de potássio a 0,0999 mol/L, previamente padronizada com solução de oxalato de sódio, padrão primário, a 0,07465 mol/L. A reação envolvida nesta análise pode ser observada na reação 24.

$$5\ H_2O_2 + 2\ MnO_4^+ + 6\ H^+ \leftrightarrow 5\ O_2 + 2\ Mn^{+2} + 8\ H_2O \qquad E^o = -\ 0{,}053\ V \tag{24}$$

4.8.6. Análise de varredura no Ultravioleta

Quando uma radiação eletromagnética incide em um meio material, se os fótons da radiação têm a energia adequada, a energia associada a esta radiação pode ser absorvida pelas moléculas das substâncias que compõem o meio, provocando modificações, que vão desde transações eletrônicas a alterações vibracionais ou rotacionais. Como os níveis de energia associados às diversas camadas de elétrons são bem definidos (quantizados), para dada molécula somente radiações contendo aquelas determinadas quantidades de energia poderão interagir com os seus átomos constituintes, ou seja, somente determinados comprimentos de onda serão absorvidos pela molécula. A molécula de fenol possui absorção máxima no comprimento de onda igual a 268 nm. A intensidade da radiação transmitida por uma determinada solução amostra pode ser medida em um espectrofotômetro. Ao procedimento da absorvância em diversos comprimentos de onda chama-se varredura.

A varredura foi realizada no intervalo de comprimento de onda entre 190 nm e 370 nm (intervalo correspondente ao ultravioleta) utilizando cubetas de quartzo a fim de evitar a absorção da radiação pelo material da cubeta. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-Mini – 1240.

4.8.7. Análise da Irradiância e Energia

As mediadas de irradiância e energia fornecida pelo sol foram feitas com o auxílio de um radiômetro Solar, modelo SL 100 e fabricante KIMO. A irradiância medida é o fluxo de energia solar recebida por unidade de área (W/m^2) e a energia acumulada é o produto da irradiação global pelo tempo de irradiação, expresso em Wh/m^2. O equipamento fornece a soma da irradiação solar direta e difusa, que constitui a radiação solar global. O radiômetro possui um sensor composto de uma célula de silício expandida e um filtro de correção pra a radiação difusa. Este sensor foi exposto a irradiância na mesma inclinação da placa plana do reator solar. O equipamento fornece o valor da irradiância instantânea máxima e mínima, irradiância média e energia acumulada durante o período de reação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação do Índice de Irradiação

A fim de conhecer a variação da intensidade da radiação durante o dia e estabelecer o melhor horário para se efetuar o estudo do processo Fenton-Solar no reator FFR, avaliou-se, durante três dias de céu claro com poucas nuvens, o comportamento da irradiação (W/m^2). Essas análises foram realizadas entre o horário de 09:30h às 15:30h dos dias 26/out, 04/nov e 07/nov de 2011. A Figura 16 mostra a variação da radiação no período observado.

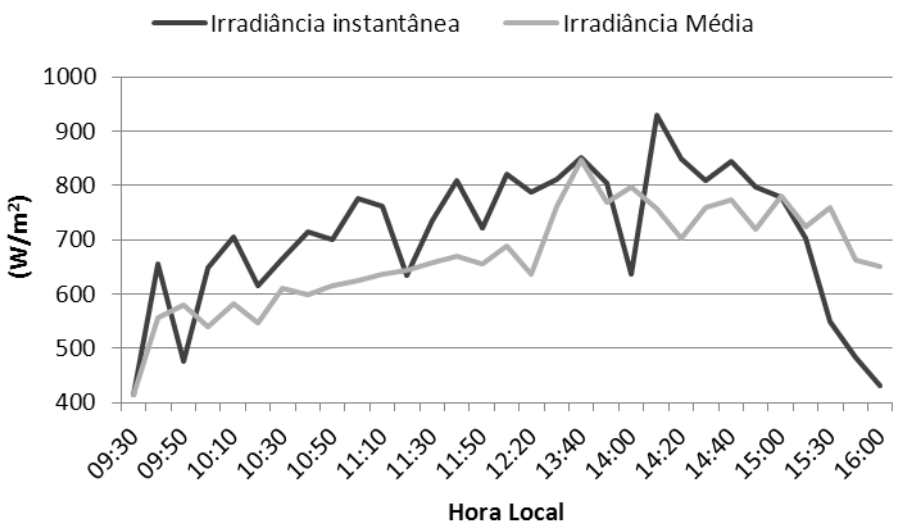


Figura 16. Intensidade de Irradiação ao longo do dia.

O gráfico da Figura 16 apresenta a média dos dados coletados ao longo de três dias não consecutivos. A irradiância média corresponde a todos os valores medidos e gravados pelo radiômetro até o momento de cada medida. Observa-se que a irradiação média aumenta até o horário entre 12 h e 14 h e, em seguida, passa a diminuir. Sendo este o período de maior irradiância observada.

5.2. Teste de Evaporação e Fotólise

Foi realizado um teste com a finalidade de conhecer o percentual de evaporação do efluente durante os ensaios e a ocorrência de degradação da matéria orgânica somente por meio da radiação ultravioleta.

O teste de evaporação e fotólise foram executados em dia de céu claro com poucas nuvens no horário de 09:20h às 15:20h (horário local), no dia 07/11/11.O ensaio foi realizado em um período em que a cidade do Rio de Janeiro se encontra sob o horário de verão, com a diferença de uma hora para menos. Para normatização dos horários, adotou-se, em todos os ensaios, a notação do horário correspondente ao horário padrão. Neste ensaio foram monitorados os seguintes parâmetros: o volume evaporado, a irradiação instantânea, irradiação média, a energia acumulada, a temperatura de saída do tanque, a temperatura no receptor inferior e a concentração de COT. A Tabela 9, a seguir, apresenta os dados coletados para os parâmetros supracitados.

Tabela 9 - Resultados obtidos do ensaio de evaporação e fotólise.

Hora	Tempo (min)	Vol. Evap. (mL)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Ts (°C)	Tr (°C)	COT (mg/L)
09:20	0	0	521	521	0	26	29	50,7
10:20	60	500	488	636	664	27	30	43,7
11:20	120	875	787	636	1297	28	30	48,4
12:20	180	1625	751	673	2059	28	32	43,5
13:20	240	2625	798	668	2693	27	31	43,5
14:20	300	3375	677	671	3393	27	30	45,5
15:20	360	3625	375	650	3785	26	28	48,5

Vol. Evap. = volume Evaporado acumulado; Irr = Irradiância; Irr_m = Irradiância Média; Ts = Temperatura de saída do tanque; Tr = Temperatura receptor e E = Energia acumulada no sistema.

Na Figura 17 pode-se observar o comportamento do índice de evaporação do efluente.

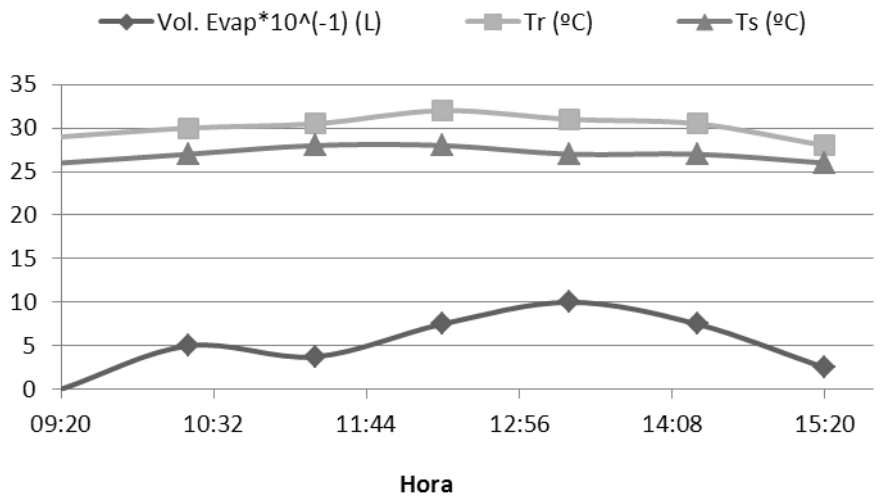


Figura 17. Efeito da temperatura no índice de evaporação do efluente.

Na primeira hora de exposição, o efluente sofre uma pequena variação de temperatura de 1°C, provocando a evaporação de 500 mL de efluente de um volume inicial de 23,125 L. À medida que ocorre o aumento da temperatura do efluente no tanque de recirculação e no receptor inferior, ocorre aumento do volume de efluente evaporado. Observou-se que o maior volume de efluente evaporado foi no intervalo de 12:20h – 14:20h. Este período corresponde à de maior temperatura ambiente e de maior índice de irradiação, como mostra a Figura 18.

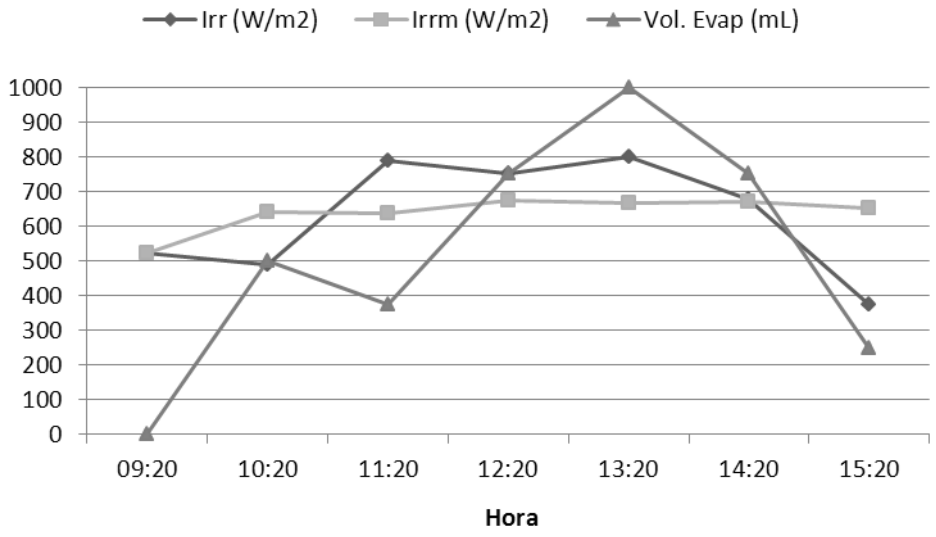


Figura 18. Efeito da Irradiância na evaporação da solução efluente.

Observa-se que o intervalo de maior índice de irradiação corresponde ao intervalo onde ocorre maior evaporação do efluente. Entretanto, não se pode afirmar que o comportamento do índice de evaporação segue o mesmo comportamento da variação da irradiação, visto que, nas duas primeiras horas do ensaio, o comportamento da evaporação é o oposto ao da irradiância. Uma análise mais criteriosa será necessária com relação à interação desses dois parâmetros.

Outro parâmetro avaliado neste ensaio foi a remoção de COT relacionada com o processo de fotólise. A Figura 19 mostra a eficiência do processo de fotólise na degradação do carbono orgânico total da solução de fenol, cujo COT inicial era de 50,7mg/L.

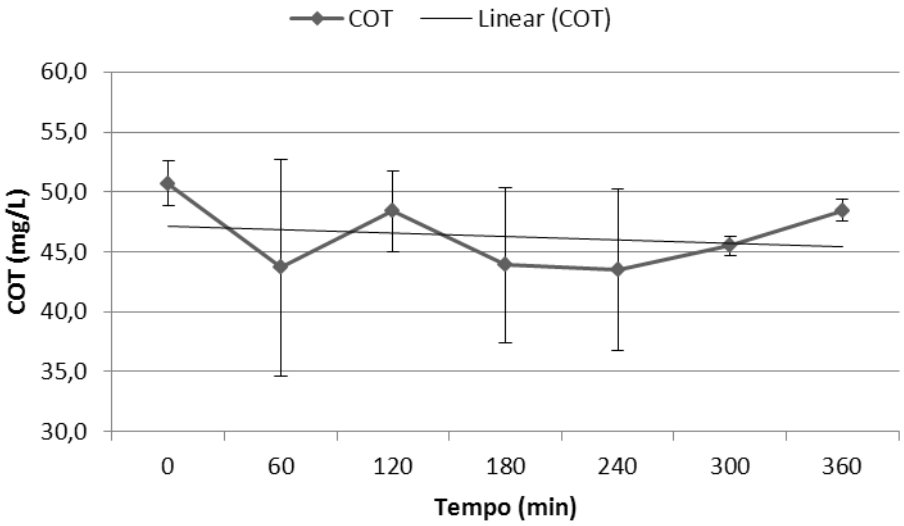


Figura 19. Eficiência da remoção COT utilizando o processo de fotólise.

Na Figura 19, observa-se que em alguns momentos houve uma pequena diminuição da concentração de COT. Existe uma leve tendência a diminuir a concentração de COT porém, considerando o erro da análise em 10%, pode ser considerado que não houve degradação do fenol pelo processo de fotólise.

Mota (2005) que estudou a degradação de fenol em um reator fotoquímico multi-lâmpada, pelos seguintes processos: fotólise, UV/H_2O_2, Fenton e foto-Fenton. Segundo o autor, estes testes mostraram que a remoção de COD pelos processos UV/H_2O_2 e fotólise não chegam a 5%. O processo Fenton obteve cerca de 24% de remoção de COD e o processo de melhor eficiência foi o foto-Fenton obtendo aproximadamente 93% de remoção de COD.

Estudo com um efluente industrial, contendo elevada concentração de fenol foi realizado por Coelho *et al*. (2006). Os autores investigaram o desempenho de vários processos oxidativos avançados para remover poluentes orgânicos de água ácida de refinarias de petróleo. Os experimentos preliminares foram conduzidos usando os processos de H_2O_2, H_2O_2/UV, fotocatálise, ozonização, Fenton e Foto-Fenton. Todos os processos avaliados, com a exceção de Fenton e Foto-Fenton, apresentaram remoções inferiores a 35% do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) do efluente industrial. Por tal motivo, o processo foto-Fenton foi o único alvo de estudo no reator FFR construído.

5.3. Avaliação do desempenho do reator operando o processo foto-Fenton

Nesta etapa, foi avaliado o desempenho do reator utilizando o processo foto-Fenton e o melhor período para realização da reação de foto-Fenton durante o dia. Os ensaios foram realizados em dois dias com características similares (céu claro com poucas nuvens), nos dias 01/12/11 e 05/12/11.

Os resultados desta avaliação podem ser observados na Tabela 10 e na Figura 20. Dados coletados (como irradiância, temperatura e energia) durante a realização dos ensaios podem ser observados no Anexo 4.

Tabela 10 - Condições experimentais e resultados para os ensaios de avaliação do desempenho do reator utilizando o processo foto-Fenton em determinados períodos do dia.

Horário (h)	DQO_0 (mg/L)	COT_0 (mg/L)	H_2O_{2f} (mg/L)	Vol. Evap. (L)	% DQO Removido	% COT Removido	Q (KJ/L)
09-10	244	68	2,0	1,7	75	50	107
10-11	236	68	0,0	1,5	89	36	137
11-12	237	67	1,0	1,6	80	48	149
12-13	231	73	5,0	1,4	72	45	135
13-14	228	70	0,0	1,5	60	55	145
14-15	223	66	0,0	1,3	80	50	39

Pode-se observar na da Tabela 10 que o volume evaporado nos ensaios foi em média de 1,5 L, durante o período de 60 min. A energia acumulada no sistema em termos de KJ/L foi calculada segundo a equação 25 (MALATO *et al.*, 2002).

$$Q = Q_{n-1} + \Delta t_n \, UV \frac{A}{V_t}; \; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \qquad (25)$$

Onde *Q* é a incidência da irradiação UV sobre a superfície do reator por litro de solução. *UV* é a média da irradiação ultravioleta medida durante o intervalo de tempo Δt_n. *A* corresponde a área da superfície do reator e V_t o volume total do reator.

A irradiância aumenta ao longo do dia e apresenta maior valor entre o período de 11:00h - 14:00h, passando a diminuir após este período. Como a energia depende diretamente da irradiação, esta possui o mesmo comportamento da irradiância.

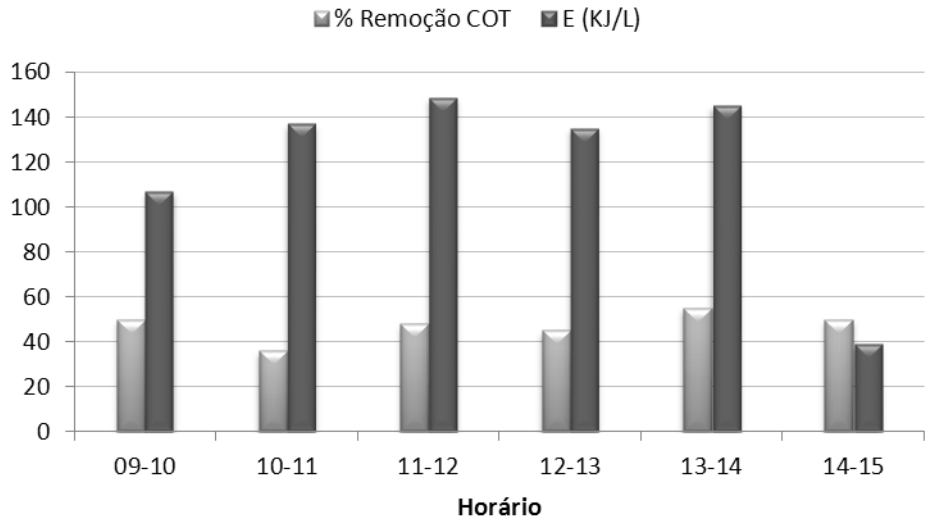


Figura 20. Relação da remoção de COT com a energia acumulada nos sistema em cada intervalo de horário estudado.

Observou-se pela figura 20 que a remoção de COT não é um bom parâmetro para acompanhar a reação de degradação do fenol, pois a variação foi pequena durante o intervalo de tempo do estudo. Uma provável hipótese é que o fenol neste intervalo de tempo esteja sendo convertido em outros compostos e não sofrendo mineralização. Dessa maneira, avaliou-se a remoção através da absorvância no comprimento de onda de 268 nm (pico correspondente à maior absorção do fenol).

A Figura 21 mostra os resultados das absorvâncias com o tempo e observa-se que neste caso, há uma variação suficiente para afirmar se há degradação de fenol. Outro fator, é que de acordo com estudos já realizados ao longo do período de reação, na medida em que se aumenta a energia, verifica-se aumento na remoção de matéria orgânica (VILAR *et al*., 2009). Diante dos resultados apresentados na figura 21, os ensaios do planejamento fatorial foram realizados no intervalo de horário de 10:00h às 14:00h.

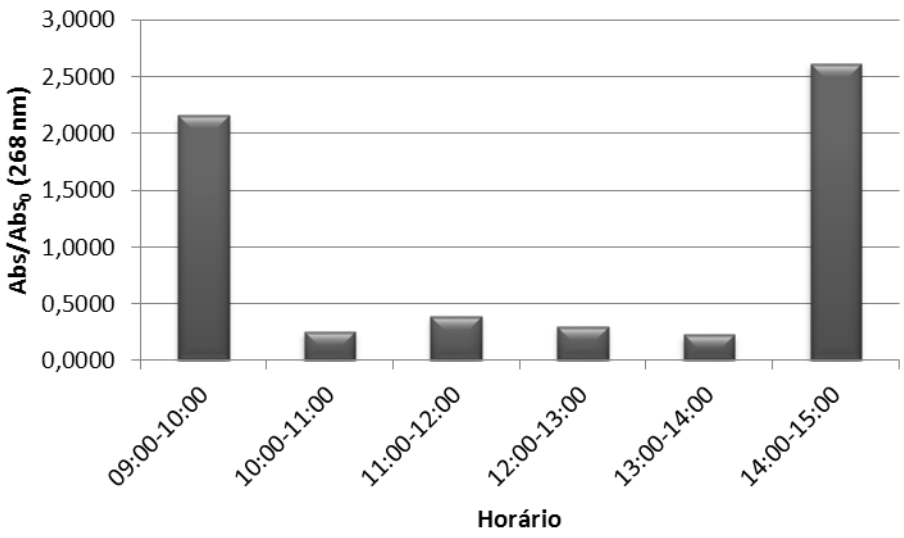


Figura 21. Variação da absorvância, comprimento de onda de 268 nm, nos intervalos de tempos estudados.

A partir desses ensaios, verificou-se a necessidade de efetuar a limpeza do reator com solução ácida, conforme item 4.4. Ocorreu o acúmulo de ferro no reator interferindo na coloração final do efluente, conferindo-lhe uma cor variando do amarelo ao laranja, a qual interferiu na absorvância final, aumentando para valores acima de 1, o valor da razão entre a absorvância final e absorvância inicial. A Figura 22 apresenta dois desses ensaios que apresentaram coloração após a alcalinização e filtração da amostra final.

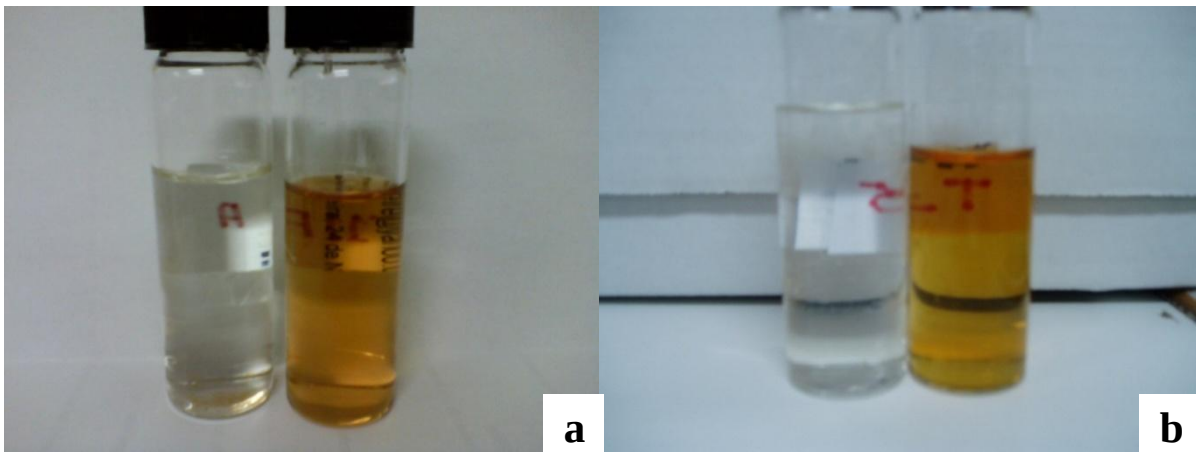


Figura 22. (a) Reação foto-Fenton realizada no horário de 09:00h às 10:00h. (b) Reação foto-Fenton realizada no horário de 14:00h às 15:00h.

5.4. Planejamento Fatorial Estatístico

O planejamento fatorial estatístico é uma metodologia empregada para estudar a influência de variáveis, dentro de uma faixa, no desempenho de uma reação, com menor número de ensaios experimentais.

Os experimentos foram realizados conforme um projeto fatorial completo em dois níveis 2^3 com 4 repetições no ponto central (Tabelas 7 e 8). Os ensaios relativos ao ponto central foram realizados para se obter uma estimativa do erro experimental. Os resultados foram analisados pelo programa *Design Expert 6.0.4*.

Neste trabalho, o reator foi operado em batelada, com recirculação da solução de fenol (volume total de 20L). A quantidade total de H_2O_2 pré-calculada foi alimentada em quatro tempos, dividindo-se a quantidade em volumes iguais. O pH foi controlado manualmente em 3,0 ± 0,2. O tempo de reação foi de 240 minutos.

A seguir, são discutidos os resultados referentes à remoção de fenol (com tempo de 60 min e 240 min) de acordo com os níveis e as variáveis estudadas. Posteriormente, analisa-se, através de avaliação estatística, a influência das variáveis na remoção de DQO. Foi incluída na análise estatística, a porcentagem de remoção de fenol e da DQO, pois foi observado que nos minutos iniciais, a taxa de degradação é maior que no final do experimento, sendo muito mais significativa a influência dos reagentes (peróxido de hidrogênio e ferro II) no processo de degradação do composto orgânico.

A Tabela 11 apresenta os valores das variáveis e as respostas obtidas para os experimentos irradiados por luz solar. Para análise estatística, a variável dependente a ser estudada foi a % remoção de Fenol, calculada a cada 60 min em um tempo total de 240 minutos.

Tabela 11 - Resultados experimentais em diferentes condições de reação.

Ensaio	$[Fenol]_0$(mg/L)	$[Fenol]_0:[H_2O_2]$	$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	% Remoção Fenol			
				60 min	120 min	180 min	240 min
E1	100	1,0	5	52,3	97,7	98,8	99,0
E2	300	1,0	5	77,6	97,3	99,5	99,7
E3	100	2,0	5	95,3	99,3	99,6	99,9
E4	300	2,0	5	95,5	99,6	99,8	99,8
E5	100	1,0	10	62,7	95,7	97,1	98,6
E6	300	1,0	10	64,8	97,8	99,4	99,8
E7	100	2,0	10	96,8	98,8	99,2	99,2
E8	300	2,0	10	90,6	91,0	99,6	99,9
E9 (PC)	200	1,5	7,5	90,9	99,2	99,6	99,9
E10 (PC)	200	1,5	7,5	91,6	99,4	99,6	99,6
E11 (PC)	200	1,5	7,5	91,2	98,9	99,4	99,8
E12 (PC)	200	1,5	7,5	90,4	98,9	99,5	99,8

5.4.1. Remoção de Fenol em 240 min

Conforme as condições utilizadas no processo foto-Fenton, a remoção de fenol variou de 98,5 a 99,9 %. Os pontos centrais apresentaram uma variação extremamente pequena, indicando uma boa repetibilidade do processo, com desvio padrão de 0,0, como pode ser observado na Tabela 12.

Para a remoção porcentual de fenol em 240 minutos, o coeficiente de determinação R^2 = 1,0000 indica que o modelo explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é igual a 0,0. A Tabela 12 apresenta a ANOVA para essa resposta.

Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) para remoção percentual de fenol em 240 minutos. Considerando-se 95% de confiança.

Contribuição	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Prob>F (p-valor)	Desvio Padrão
$[Fenol]_0$ (A)	0,50	1	0,50	$6,366*10^7$	<0,0001	0,000
$[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ (B)	0,50	1	0,50	$6,366*10^7$	<0,0001	0,000
$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$(C)	0,000	1	0,000			0,000
AB	0,50	1	0,50	$6,366*10^7$	<0,0001	0,000
AC	0,000	1	0,000			0,000
BC	0,000	1	0,000			0,000
Residual	0,000	4	3,81			
Erro Puro	0,000	3	4,92			
Total Corrigido	1,67	11				
R^2 = 1,0000						

O modelo obtido é estatisticamente significativo, pois todos os termos do modelo que possuem efeito são significativos. Entretanto, a faixa dos valores obtidos de % remoção de fenol é extremamente pequena, ou seja, significando que os valores de % de remoção de fenol são praticamente os mesmos. Diante dos resultados apresentados pela Tabela 12, não foi possível fazer uma avaliação do modelo adequadamente, pois não foi obtido nenhum outro parâmetro para ser observado além do coeficiente de variação dado por R^2 e da "Prob>F" (p-valor).

5.4.2. Remoção de Fenol em 60 min

Para a % remoção de fenol no intervalo de tempo de 60 minutos, conforme as condições utilizadas no processo foto-Fenton, a remoção de fenol variou de 52 a 97%. Os pontos centrais apresentaram uma variação pequena, indicando uma boa repetibilidade do processo, com desvio padrão de 0,32%.

Para a remoção de fenol em 60 minutos, o coeficiente de determinação R^2 = 0,9275 indica que o modelo explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é igual a 0,28%. Os resíduos distribuíram-se em torno da linha de erro zero com média zero, como pode ser observado na Figura 23. Observa-se que a distribuição dos resíduos ocorre de forma homogênea entre a faixa de -1,5 a 1,5 %, confirmando que o modelo possui um bom ajuste. O valor de "Prob>F" maiores que 0,05 indicam que os termos

pertencentes no modelo não são significativos. Neste caso, todos os termos apresentados no modelo são significativos. A Tabela 13 apresenta a ANOVA para essa resposta.

Tabela 13 - Análise de Variância (ANOVA) para remoção percentual de fenol em 60 minutos. Considerando-se 95% de confiança.

Contribuição	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Prob>F (p-valor)	Desvio Padrão
$[Fenol]_0$ (A)	55,12	1	55,12	196,00	0,0002	0,19
$[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ (B)	1830,12	1	1830,12	6507,11	<0,0001	0,19
$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$(C)	6,13	1	6,13	21,78	0,0095	0,19
AB	136,12	1	136,12	484,00	<0,0001	0,19
AC	105,12	1	105,12	373,78	<0,0001	0,19
ABC	36,12	1	36,12	128,44	0,0003	0,19
Residual	1,12	4	0,28			
Erro Puro	1,00	3	0,33			
Total Corrigido	2530,25	11				
R^2 =0,9995						

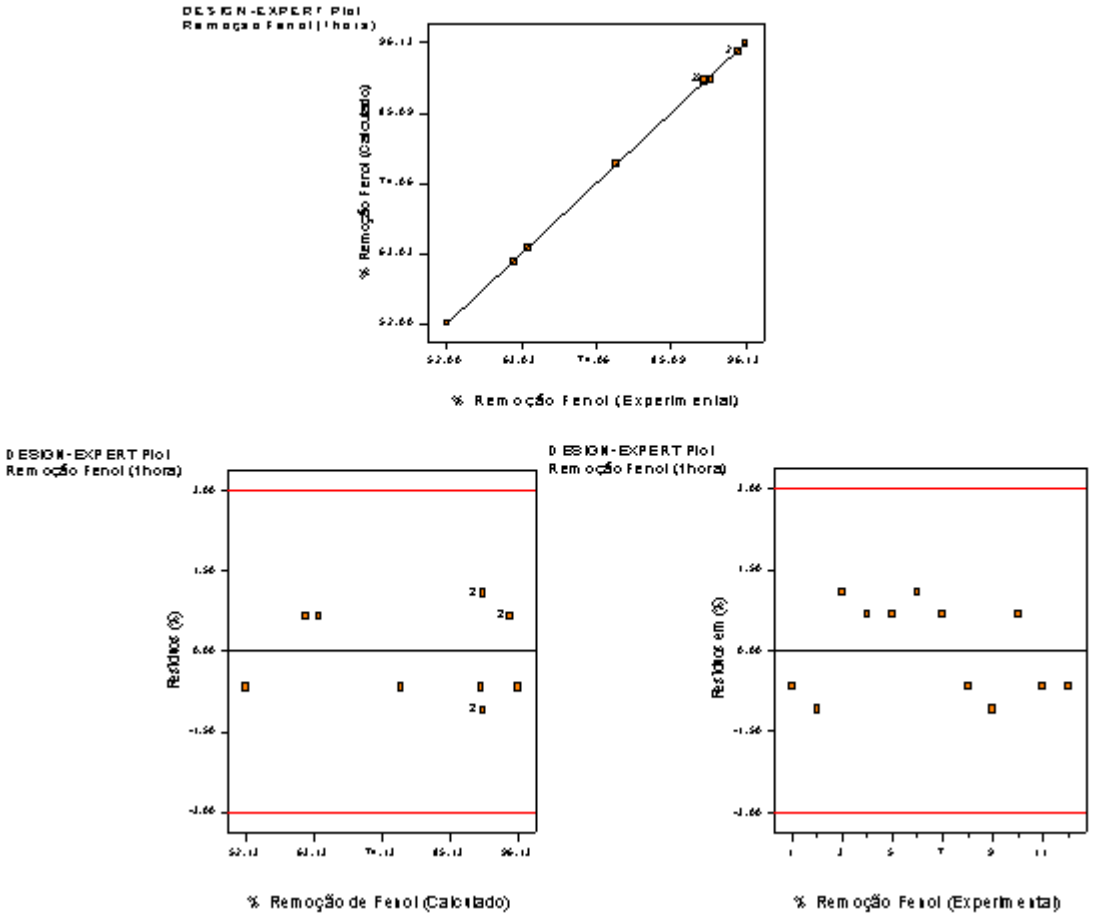


Figura 23. Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção percentual de fenol em 60 minutos. Resíduos em função dos valores calculados (previsto) e experimentais da resposta.

Uma maneira de visualizar graficamente a significância estatística do efeito de cada variável é a análise através do gráfico de Pareto. Esse gráfico relaciona de maneira ordenada, as variáveis e os efeitos estimados para cada uma delas. A Figura 24 mostra que todas as variáveis e suas interações foram significativas, com exceção da razão entre o peróxido de hidrogênio e o ferro. Entretanto, pode-se observar que a variável que mais influenciou a remoção de fenol foi a relação $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$, seguida da interação entre $[Fenol]_0$ e $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$. A linha na cor preta significa o valor mínimo para que um dado efeito seja considerado positivo. As letras acima dos retângulos indicam as variáveis e a suas interações, sendo que a letra A representa a $[Fenol]_0$, B a relação $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ e a letra C a razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, AB é a relação $[Fenol]_0$ x $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$, AC é a relação $[Fenol]_0$ x $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, BC é a relação $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ x $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ e ABC é a relação $[Fenol]_0$ x $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ x $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$.

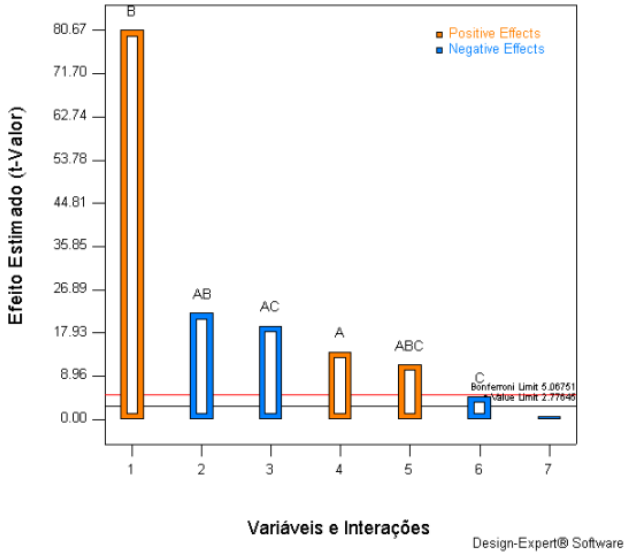


Figura 24. Diagrama de Pareto para Fenol removido após 60 minutos. Consideram-se 95% de confiança (t_s= 2,7764).

Como observado em trabalhos já publicados e citados na revisão bibliográfica, o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio é importante para a remoção de qualquer composto orgânico contido em um efluente, neste caso remoção de fenol. Os gráficos de contorno (Figura 25) construídos a partir dos resultados obtidos apresentam com maior clareza o comportamento da interação entre $[Fenol]_0$ e $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$, mantendo fixa a razão entre peróxido de hidrogênio e ferro II.

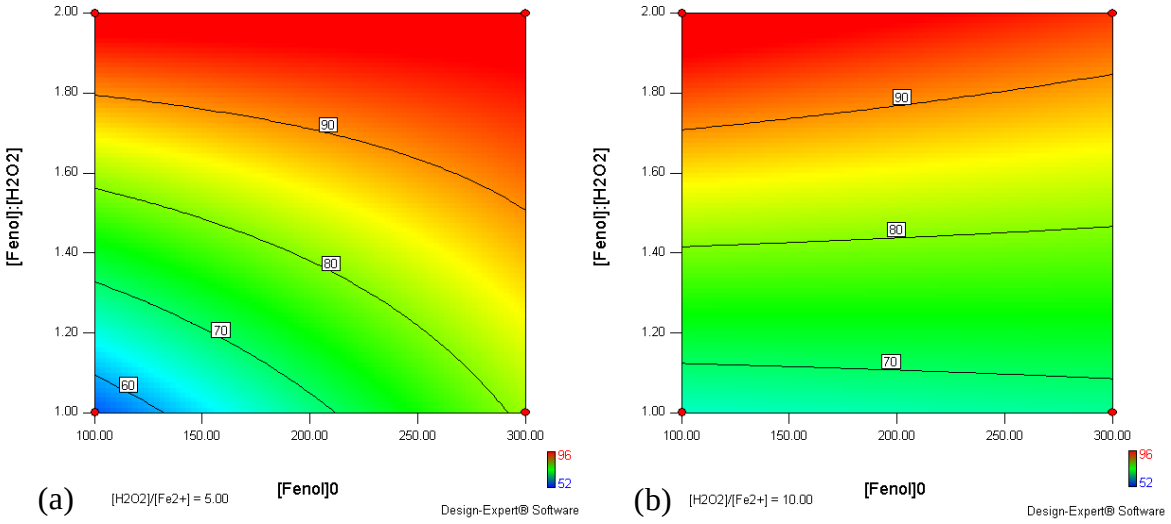


Figura 25. Gráfico de contorno para a interação entre a $[Fenol]_0$ e $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$. (a) $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$=5,0 e (b) $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0.

Na Figura 25 (a), em $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ = 5,0, verifica-se que à medida que a relação $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ se desloca do nível inferior para o superior, ou seja, de 1,0 para 2,0 e a concentração inicial de Fenol se desloca da esquerda para direita (de 100 para 300 mg/L), A remoção de fenol é favorecida, atingindo seu ponto máximo em torno de 96% (em vermelho). Na Figura 25 (b), construída considerando uma menor concentração de Fe^{2+}, ou seja, razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0, verifica-se que não houve influência na remoção de fenol com relação a concentração inicial de fenol. Sabe-se que a reação de Fenton é constituída de dois processos, a oxidação e a coagulação química. Neste caso, pode-se dizer que o processo favorecido é a oxidação, pois a concentração de ferro II no sistema é dez vezes menor do que a concentração de peróxido de hidrogênio.

Um modelo codificado empírico usando as variáveis relevantes e interações pode ser escrito para descrever a remoção de fenol em 60 minutos durante o tratamento do efluente fenólico sintético. A equação 26 apresenta os coeficientes codificados do modelo obtido através do software utilizado.

Remoção de Fenol (%) = +78,88 (±0,19) + 2,62A(±0,19) + 15,12B(±0,19) – 0,88C(±0,19) – 4,12AB(±0,19) – 3,62 AC(±0,19) + 2,12 ABC(±0,19) (26)

Onde, A=$[Fenol]_0$; B=$[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ e C=$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$.

5.5. Radiação

Nos experimentos, foram registrados valores médios de irradiância solar em intervalos de 20 minutos. Esses dados são apresentados no Anexo 5. As oscilações observadas nas tabelas deste anexo são causadas pela passagem de nuvens, resultando em períodos de maior e menor incidência de radiação global.

Uma vez que a radiação solar não e uma variável controlada, neste estudo procurou-se realizar os experimentos em dias de insolação similar, pelo acompanhamento do clima (céu aberto), de tal modo que a incidência de radiação solar não diferisse significativamente entre diferentes dias. Em função das oscilações de irradiação ocorridas durante cada experimento e entre os dias, a Figura 26 apresenta a evolução da energia solar "acumulada" em função do tempo para os experimentos realizados conforme o planejamento fatorial.

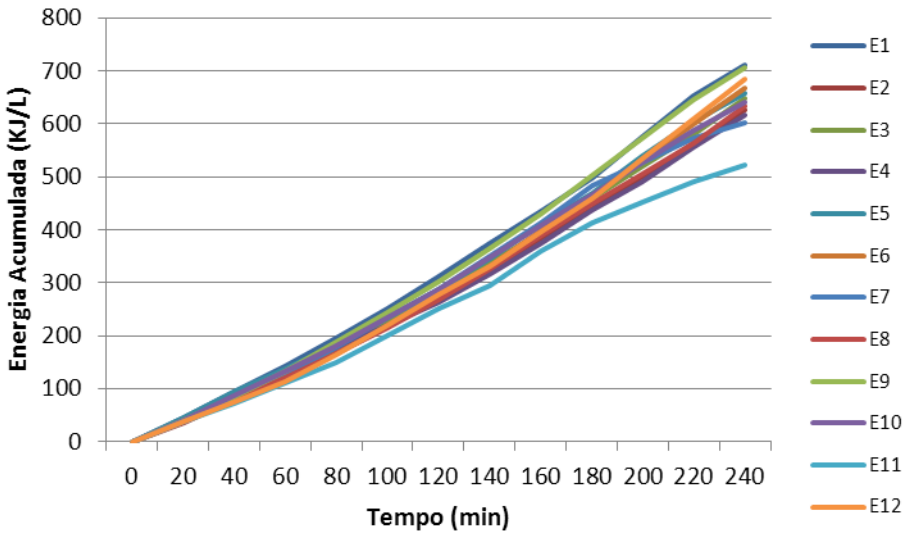


Figura 26. Energia acumulada em função do tempo para os experimentos realizados conforme planejamento fatorial em regime de batelada.

Observa-se que, mesmo em dias de características similares (céu claro), há diferenças consideráveis na energia radiante acumulada, com uma variação de aproximadamente 190 KJ/L (522 a 710 KJ/L em 240 minutos). Por essa razão, a irradiação solar não foi tratada como uma variável independente no planejamento experimental, como é o caso das concentrações de H_2O_2, fenol e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$.

A fim de investigar a homogeneidade dos experimentos do planejamento estatístico em decorrência da dispersão entre as medidas da energia acumulada em 240 min, efetuou-se o

cálculo do coeficiente de variação. Este parâmetro estatístico também pode ser expresso na forma de %. O coeficiente de variação corresponde a razão entre o desvio padrão e a média, como pode ser observado na equação 27.

$$C_v = \frac{\sigma}{\mu} \tag{27}$$

Onde C_v é o coeficiente de variação, σ é o desvio padrão e μ corresponde à média. A Tabela 14 apresenta o coeficiente de variação para cada ensaio do planejamento experimental.

Tabela 14 - Cálculo do coeficiente de variação para os ensaios do planejamento fatorial.

	E Média (μ)= 643 KJ/L			
Ensaios	**E (KJ/L) (240 min)**	**Desvio Padrão (σ)**	C_v	C_v *(%)*
E1	710	48	0,07	7,0
E2	625	13	0,02	2,0
E3	647	3	0,01	1,0
E4	616	19	0,03	3,0
E5	659	11	0,02	2,0
E6	666	17	0,03	3,0
E7	602	28	0,04	4,0
E8	634	6	0,01	1,0
E9 (PC)	705	44	0,07	7,0
E10 (PC)	640	2	0,00	0,0
E11 (PC)	522	86	0,13	13,0
E12 (PC)	685	30	0,05	5,0

* Os ensaios do planejamento foram realizados entre os dias 20/12/11 a 26/01/12.

Nota-se que somente um ensaio possui um desvio em relação à média acima do valor de 10%, podendo assim os resultados dos ensaios, apesar de terem sido realizados em condições ambientais distintas, serem comparados entre si através da quantidade de energia acumulada no sistema. Em uma avaliação estatística, um desvio considerado aceitável seria 10%. Dessa forma, todos os ensaios do planejamento apresentaram erros menores do que 10%, indicando que o planejamento pode ser considerado homogêneo e, consequentemente, a avaliação dos efeitos e interações das variáveis são estatisticamente verdadeiros. Como somente a repetição do ponto central (E11) apresentou um desvio maior do que 10%, este pode ser descartado, considerando para a média, somente os resultados de E9, E10 e E12.

5.6. Avaliação da Remoção de Fenol e DQO

Uma maneira de traduzir os resultados do planejamento estatístico é avaliar como a remoção de fenol e DQO podem ser influenciadas pelas condições da reação, tais como dosagens dos reagentes e concentração inicial do poluente. As Figuras 27 e 28 apresentam o comportamento da remoção de fenol e da DQO com relação ao tempo de reação total de 240 minutos, nas diferentes condições dos ensaios do planejamento experimental estatístico.

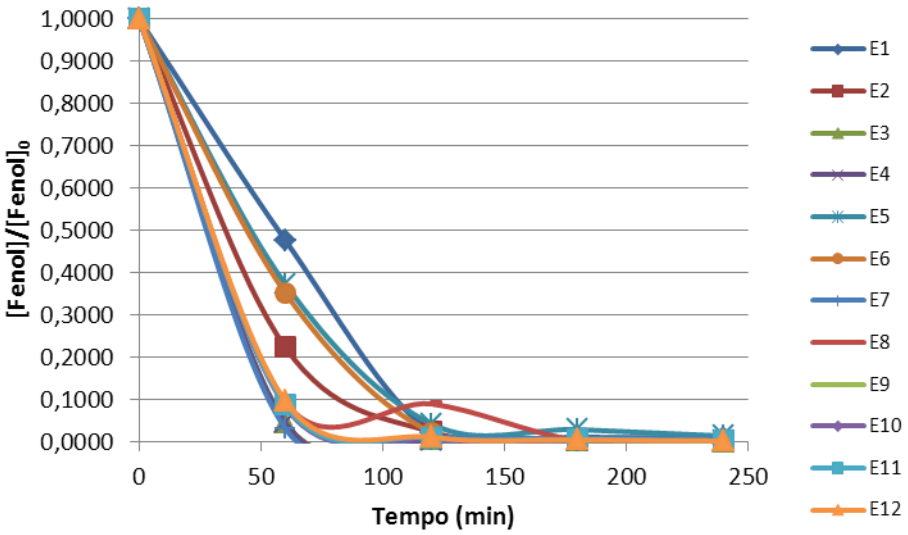


Figura 27. Remoção de fenol em função do tempo para os experimentos realizados conforme planejamento fatorial estatístico.

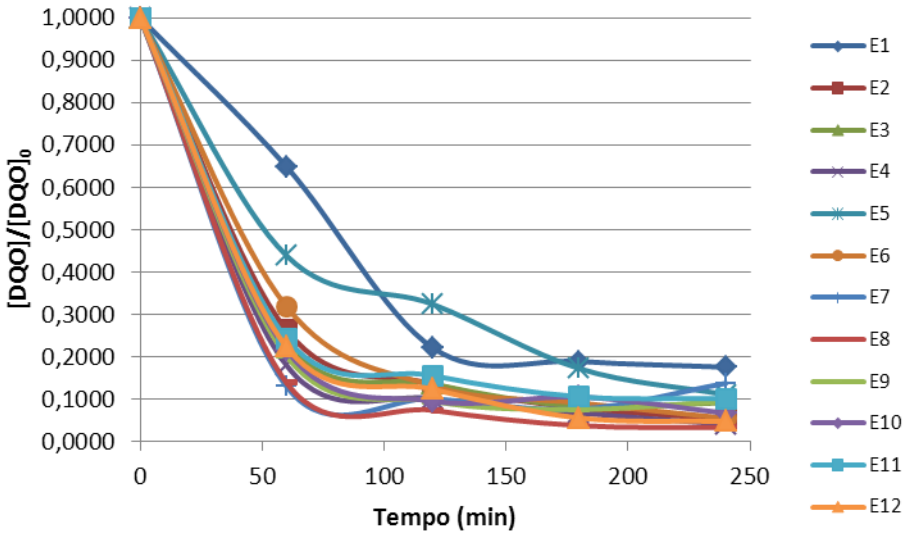


Figura 28. Remoção de DQO em função do tempo para os experimentos realizados conforme planejamento fatorial estatístico.

Verifica-se uma efetiva degradação de fenol nos primeiros 60 minutos de reação, sendo possível alcançar uma remoção total em quase todas as condições testadas após 120 minutos de reação, no qual se obteve em média aproximadamente 98% de remoção de fenol.

Em relação à remoção de DQO, observou-se o mesmo comportamento da remoção de fenol, uma degradação efetiva nos primeiros 60 minutos de reação, o que já era esperado pois se sabe que na reação de Fenton, a taxa de degradação é maior nos minutos iniciais do que no final da reação, onde as reações paralelas, típicas do processo, começam a prevalecer. Verificou-se que nos ensaios E1 e E5, a remoção de DQO ocorre mais lentamente com relação aos demais ensaios. Nos demais ensaios, as curvas possuem forma linear aparentemente independente da concentração de DQO_0. Nestes casos, o processo parece ser afetado principalmente pela quantidade de energia radiante absorvida, a qual tem evolução aproximadamente linear no intervalo de tempo de 60 minutos.

A Figura 29 mostra, com maior clareza, as curvas de DQO em função do tempo de irradiação, para os quatro experimentos do ponto central. Neste caso, com estas condições de estudo, pode-se afirmar que ocorreu reprodutibilidade nos experimentos usando o reator solar FFR nos dias selecionados.

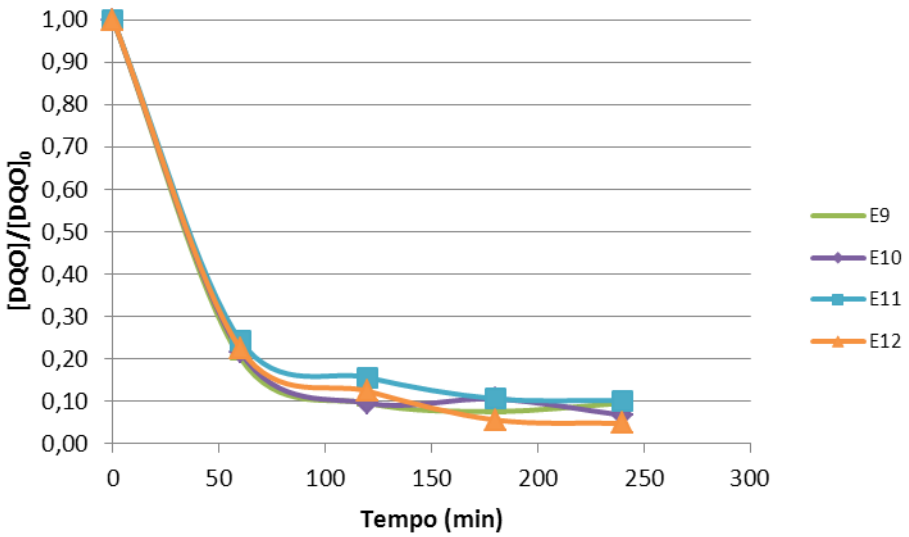


Figura 29. DQO normalizada em função do tempo de irradiação solar para os experimentos do ponto central.

Através do planejamento fatorial estatístico, verificou-se que a remoção de fenol e DQO são dependentes da concentração inicial de fenol e da concentração de peróxido de hidrogênio. A Figura 30 e 31 apresentam o comportamento da remoção de fenol e DQO para efluente sintético com concentração igual a 100 mg/L.

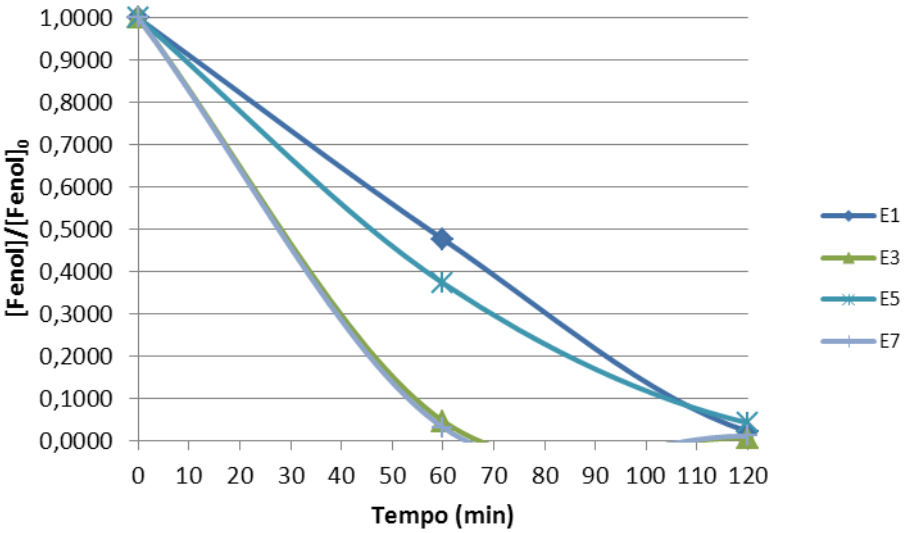


Figura 30. Remoção de fenol em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E1([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=1,0 e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 5,0); E3 ([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=2,0 e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 5,0); E5 ([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=1,0 e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 10,0) e E7 ([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=2,0e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 10,0).

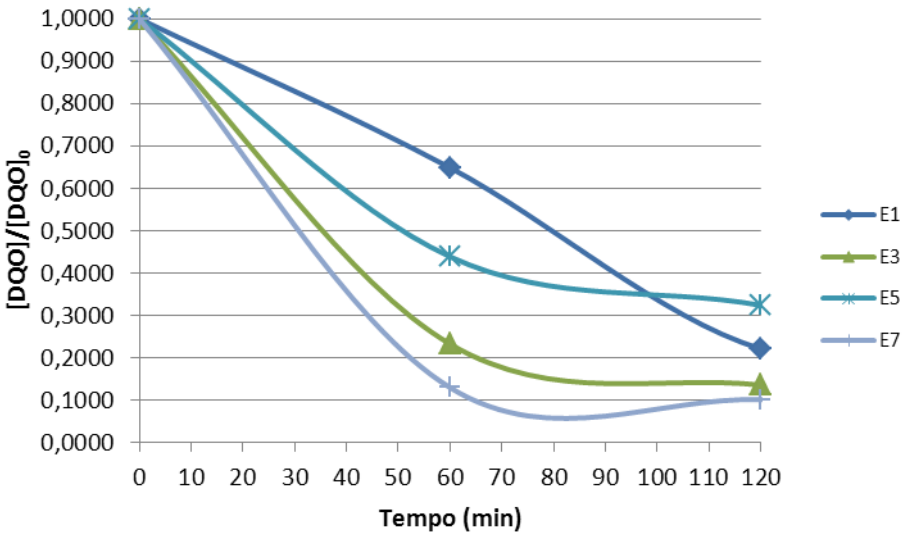


Figura 31. Remoção de DQO em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E1([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=1,0 e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 5,0); E3 ([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=2,0 e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 5,0); E5 ([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=1,0 e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 10,0) e E7 ([Fenol]$_0$=100 mg/L, [Fenol]$_0$:[H_2O_2]=2,0e [H_2O_2]/[Fe^{2+}]= 10,0).

Nesse valor de [Fenol]$_0$ (100 mg/L) e para uma relação [Fenol]$_0$:[H_2O_2] = 1,0, a remoção de fenol e a velocidade da reação aumentam conforme se diminui a concentração de ferro, ou seja, aumenta-se a razão [H_2O_2]/[Fe^{2+}] de 5,0 para 10,0. Este comportamento pode ser explicado através da reação 2, onde ocorre a captura dos radicais hidroxilas pelos íons

ferrosos gerando íons férricos e íons hidroxilas diminuindo assim a quantidade de radicais hidroxilas disponíveis para oxidação da matéria orgânica.

Quando a relação $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ foi igual a 2,0, não se verificou influência da concentração de ferro na remoção de fenol e notou-se pouca influência na remoção de DQO. O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio está suprindo tanto a reação de oxidação da matéria orgânica (reação 1 e 8) quanto às reações paralelas existentes no processo Fenton (2-7), evitando a diminuição na eficiência da remoção de fenol. A diferença na velocidade de remoção de DQO pode está relacionado com a formação dos intermediários destas reações.

Foi observado um efeito contrário quando a concentração inicial de fenol foi igual a 300 mg/L. A diminuição da razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 10,0 para 5,0, ou seja, a aumento da concentração de ferro II favoreceu a remoção de fenol e DQO, este comportamento pode ser explicado pela equação 19. Provavelmente está ocorrendo a formação de complexos carboxilados fotoquimicamente ativos que ao interagirem com a radiação UV geram íons ferrosos e mineralizam os componentes orgânicos. As Figuras 32 e 33 apresentam o comportamento da remoção de fenol e DQO, em 120 minutos de reação, para o efluente sintético contendo concentração inicial de fenol igual a 300 mg/L.

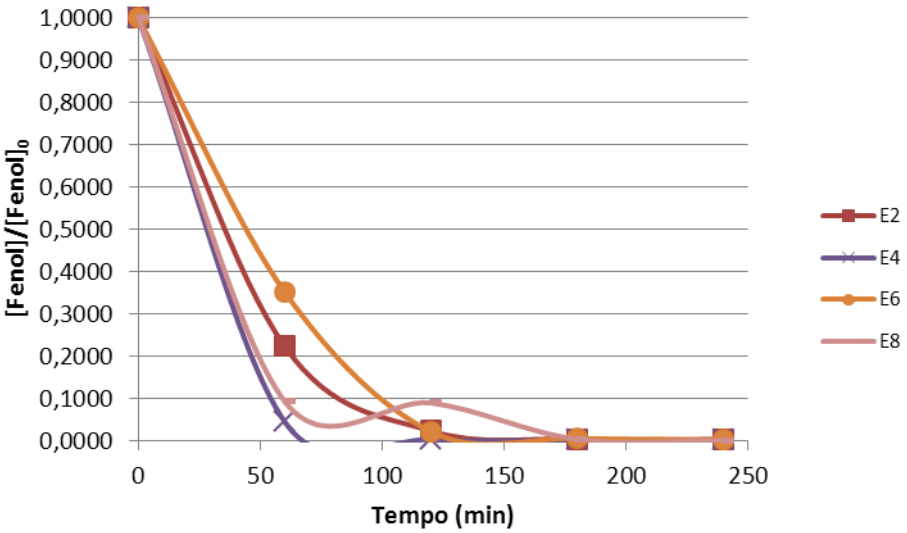


Figura 32. Remoção de fenol em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E2($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E4 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E6 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0) e E8 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0).

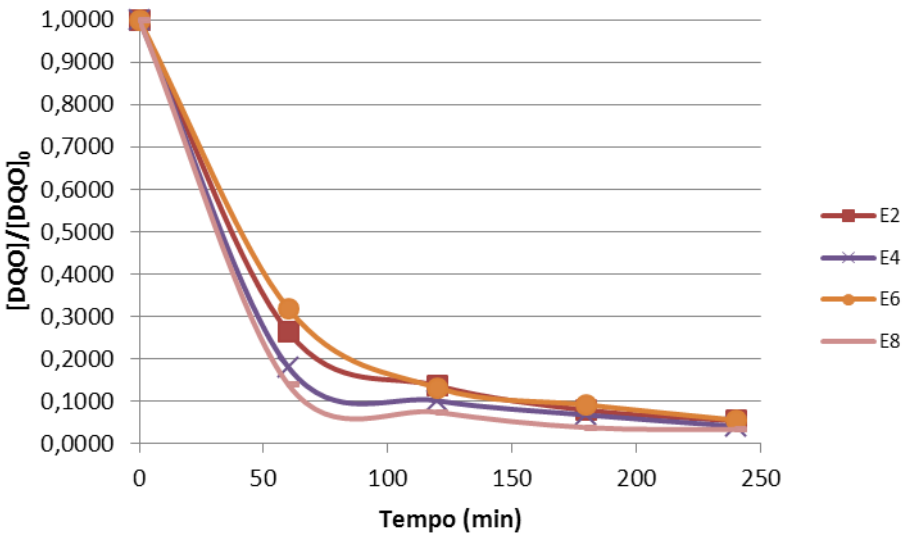


Figura 33. Remoção de DQO em 120 minutos de reação para os experimentos realizados com concentração inicial igual a 100mg/L. Condições: E2($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E4 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,0); E6 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,0 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0) e E8 ($[Fenol]_0$=300 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=2,0e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 10,0).

Conforme observado no planejamento estatístico e discutido neste trabalho, a combinação entre $[Fenol]_0$ e a concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi de extrema importância para a eficiência da reação. É importante ressaltar que na menor concentração inicial de peróxido de hidrogênio (relação $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ = 1,0), todas as reações apresentaram valores inferiores de remoção de fenol e DQO, quando comparados com os resultados obtidos para as condições de maior concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Também foi observado que este efeito não foi influenciado pela concentração de ferro II ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) em elevada concentração de fenol no efluente.

5.7. Avaliação da varredura no UV/Vis

A solução de fenol preparada apresentou uma banda de absorção no comprimento de onda de 268 nm do UV, e através da análise espectrofotométrica foi possível o acompanhamento da reação, pois as variações das curvas de absorvância em função do comprimento de onda ao longo do tempo evidenciam o comportamento químico do meio reacional.

As Figuras 34 e 35 apresentam os espectros de absorção, para o intervalo de comprimento de onda de 190 a 370 nm, para os ensaios realizados com concentração inicial

de fenol de 100 mg/L e 300 mg/L, respectivamente. Foi escolhido dois ensaios com % remoção de fenol de aproximadamente 95%.

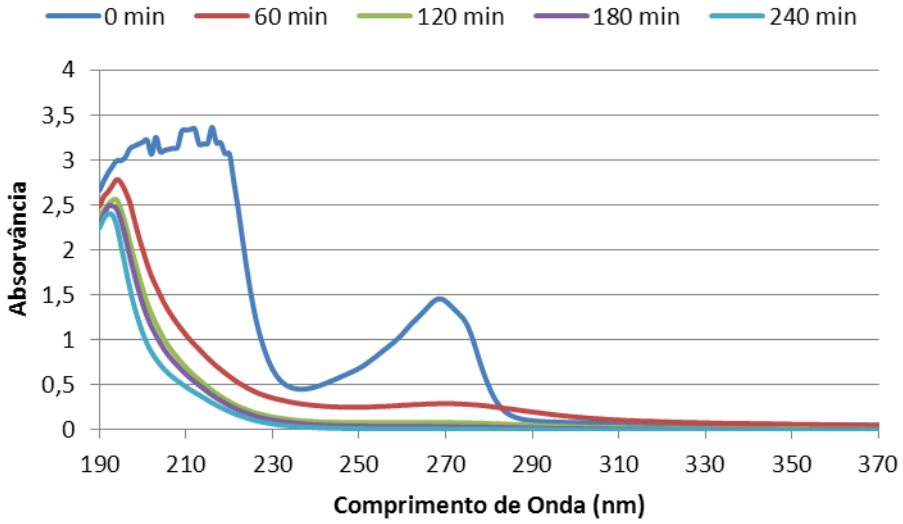


Figura 34. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E3 ([Fenol]$_0$=100 mg/L).

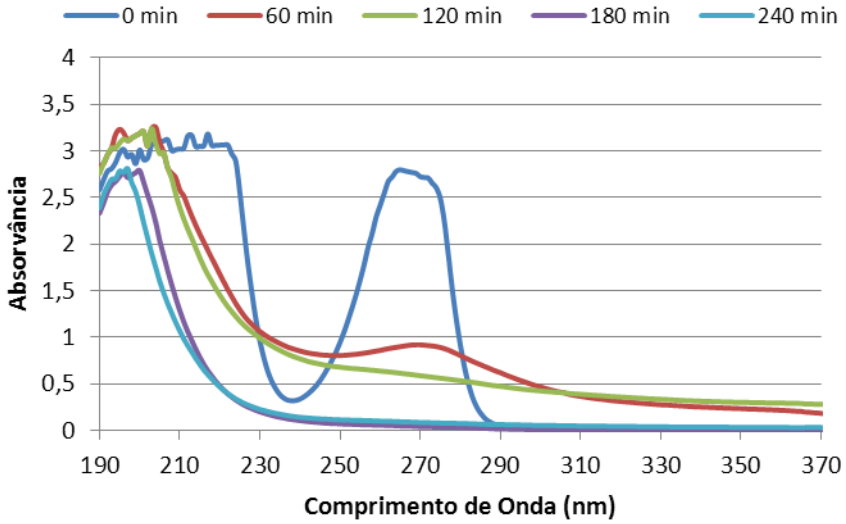


Figura 35. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E4 ([Fenol]$_0$=300 mg/L).

No experimento E3, após 60 minutos do início da reação, o espectro não apresenta mais a curva de absorção característica do fenol. A DQO neste tempo corresponde a 23% do valor inicial. Ao final de 240 minutos, a remoção foi de aproximadamente 91%. No experimento E4, o espectro mostra uma remoção do fenol mais lenta, pois a remoção do pico característico é detectada em 120 minutos de reação. A remoção final de DQO foi de aproximadamente 96%. Pode-se notar que em ambos os casos a faixa de comprimento fica ampliada, provavelmente devido a produtos da degradação do fenol como catecol (287 nm) e

hidroquinona (275 nm) ainda não terem sido totalmente removidos. Esta análise pode ser usada para um acompanhamento qualitativo da remoção de fenol ao longo do tempo do experimento.

Como a reação de foto-Fenton apresenta diferentes caminhos de degradação foi observado que em alguns experimentos o valor da absorvância em 268 nm aumentou. A Figura 36 mostra que esse comportamento foi apresentado nos ensaios E3, E4, e E8, tendo estes ensaios como condição comum a relação $[Fenol]_0:[H_2O_2] = 1,0$.

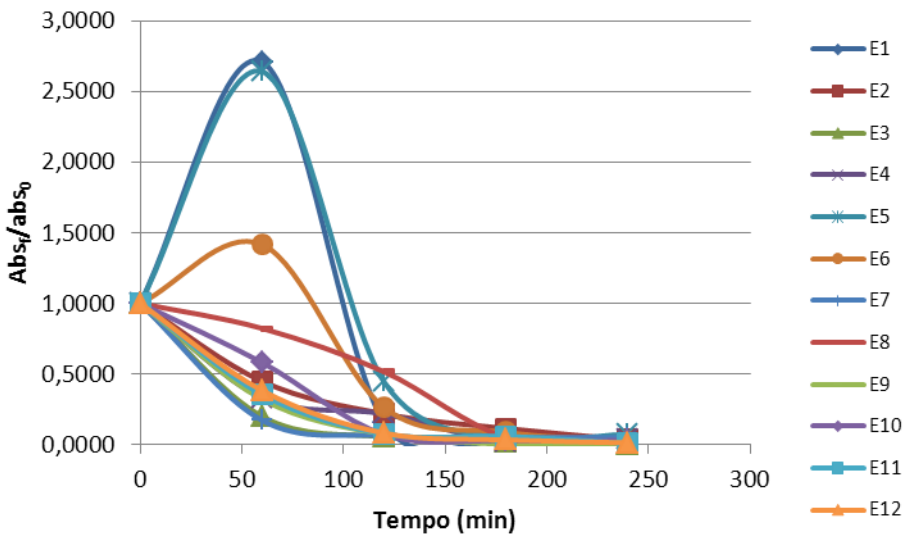


Figura 36. Variação da absorvância no comprimento de onda de 268 nm em função do tempo de reação para todos os ensaios do planejamento estatístico.

Nestes ensaios foi observado, nas amostras retiradas em 60 min, a formação, de pouco lodo contendo sólidos muito finos e de cor muito escura, após alcalinização. Nessas amostras a filtração foi extremamente lenta e o efluente final adquiriu uma cor escura. Esta coloração, provavelmente, foi responsável pelo aumento da absorvância no comprimento de onda de 268 nm, não sendo possível a observação da remoção de fenol através do pico característico do composto orgânico estudado. A Figura 37 apresenta as amostras retiradas ao longo dos 240 minutos para estes ensaios.

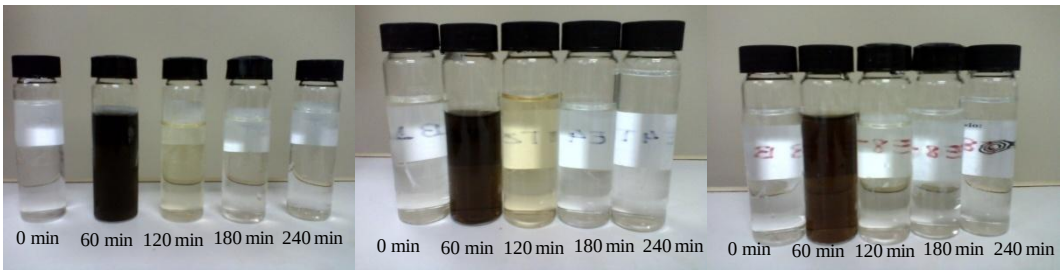


Figura 37. Evolução da coloração do efluente fenólico nos ensaios E3, E4, e E8, respectivamente, antes e durante a reação foto-Fenton ao longo do tempo de reação.

Além da modificação da cor no efluente no tanque de mistura, pôde-se observar também uma variação de temperatura tanto no 'TQ-02' como no receptor inferior. A variação na temperatura do receptor inferior foi em média de 4°C, e a menor temperatura observada foi de 30°C e a maior foi de 38°C. No 'TQ-02' a variação foi em média de 3°C e a menor temperatura observada foi de 27°C e a maior de 34°C.

Foi observado que na adição da terceira parcela de peróxido de hidrogênio havia formação de uma quantidade muito grande de bolhas no tanque de mistura e a formação de sólidos, pois o efluente, mesmo nas reações que apresentaram cor escura, passava de translúcido para turvo. Tanto a formação de bolhas como a de sólidos influenciou no decaimento da vazão de entrada no distribuidor superior durante alguns minutos, sendo ajustada em seguida.

Outro fato importante foi a verificação da variação do pH e o consumo de peróxido de hidrogênio durante toda a reação. Foi necessário, na maioria das reações, o ajuste para pH=3,0 a cada 20 minutos. Um significativo consumo de peróxido de hidrogênio foi observado nos experimentos, não apresentando residual após o final da reação.

5.8. Validação do Planejamento Estatístico

Foi efetuado três ensaios com condições dentro dos níveis do planejamento experimental com a finalidade de verificar e validar o modelo obtido pelo planejamento. As condições experimentais dos ensaios V1, V2 e V3 e podem ser observadas na Tabela 15. Dados coletados (como irradiância, temperatura e energia) durante a realização dos ensaios podem ser observados no Anexo 6.

Tabela 15 - Condições experimentais dos ensaios de validação do planejamento estatístico.

Ensaio	Coeficiente Codificado			Coeficiente Real		
	A	B	C	$[Fenol]_0$ (mg/L)	$[Fenol]_0:[H_2O_2]$	$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$
V_1	-1,0	-0,9	-0,8	100	1,05	5,50
V_2	-0,3	-0,4	-0,9	170	1,30	5,25
V_3	0,7	0,6	0,8	270	1,80	9,00

Esses ensaios foram realizados conforme o procedimento dos ensaios do planejamento experimental. A Tabela 16 apresenta os resultados de percentual de remoção de fenol calculado e experimental.

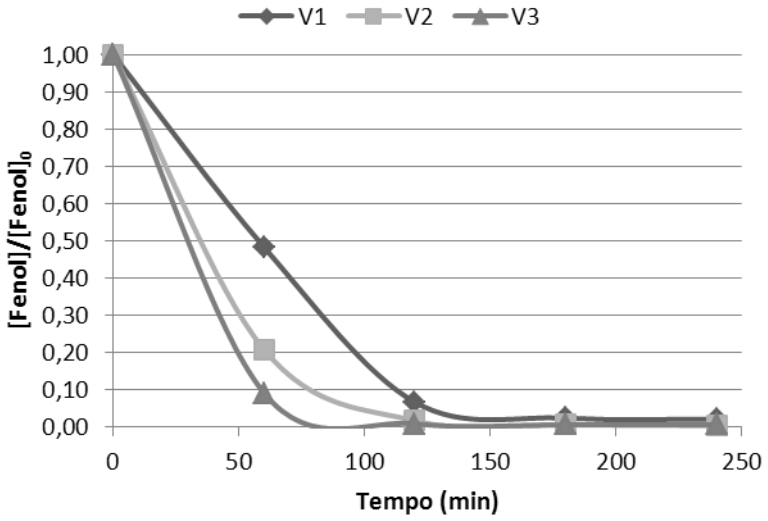
Tabela 16 - Resultados dos ensaios de validação do planejamento estatístico.

Ensaio	% Remoção Fenol Calculado*	% Remoção Fenol Experimental
V_1	55,0	51,7
V_2	71,0	79,2
V_3	86,0	90,9

* Calculado utilizando a equação 30.

É conhecida a complexidade da reação de Fenton. Entretanto, quando esta reação é combinada com a radiação solar, o sistema torna-se ainda mais complexo, devido às inúmeras reações que ocorrem simultaneamente. O fato da radiação solar ser uma variável não controlada, assim como a natureza complexa de reações, contribui muito para a variação das respostas dos resultados pesquisados. Diante disto, pode-se afirmar que, apesar dos valores obtidos experimentalmente para a remoção de fenol não serem iguais aos valores calculados pelo modelo, eles se aproximam dos valores calculados, considerando uma variação de ±10%. Partindo-se do princípio que o processo possui a radiação solar como uma variável muito importante, a qual não se pode controlar, pode-se dizer que o modelo é válido.

Nas Figuras 38 e 39 pode-se observar o comportamento da remoção de fenol, e da remoção de DQO nos ensaios de validação do planejamento experimental estatístico. Observa-se que o comportamento das curvas de variação de DQO e fenol são semelhantes ao observado nos ensaios do planejamento experimental, confirmando assim a validade do modelo na faixa estudada.



.

Figura 38. Variação de fenol em função do tempo de reação para os ensaios. Condições: V1 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,05 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,50), V2 ($[Fenol]_0$=170 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,30 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,25) e V3 ($[Fenol]_0$=270 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,80 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 9,00).

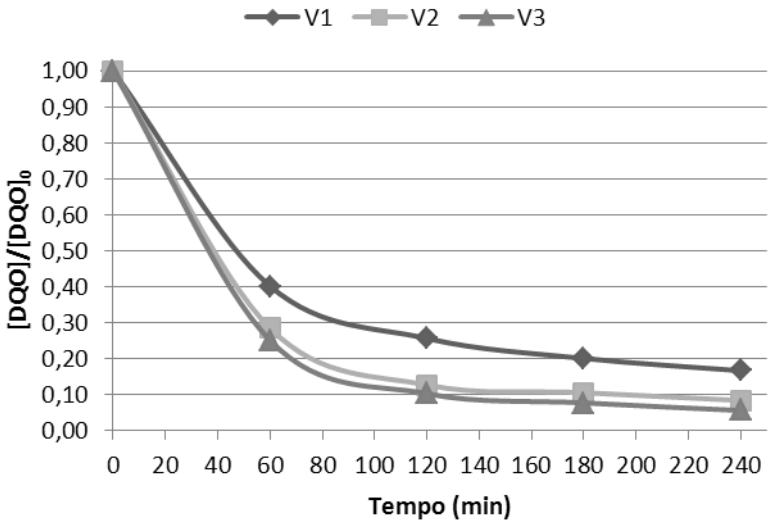


Figura 39. Variação da DQO em função do tempo de reação para os ensaios. Condições: V1 ($[Fenol]_0$=100 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,05 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,50), V2 ($[Fenol]_0$=170 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,30 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 5,25) e V3 ($[Fenol]_0$=270 mg/L, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$=1,80 e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$= 9,00).

Pode-se observar que se for mantida a razão peróxido de hidrogênio e ferro praticamente constante, como no caso dos ensaios V1 e V2, a remoção de fenol e a remoção DQO será governada pela concentração inicial de poluente e de peróxido de hidrogênio, como observado anteriormente. A velocidade de remoção de fenol e DQO aumenta em virtude da disponibilidade de radicais hidroxila e da quantidade de matéria orgânica no meio reacional, conforme reações 1 e 8.

6. CONCLUSÕES

Para os resultados dos experimentos conduzidos em sistema de reator solar aplicando o processo Fenton, pôde-se concluir que a combinação do tipo de reator estudado, FFR, e o processo oxidativo, se mostrou eficiente para remoção de fenol contido em efluente sintético.

O estudo do comportamento da irradiação na remoção de fenol ao longo do dia mostrou que os melhores resultados para a degradação do composto foram encontrados no horário de maior incidência de irradiação solar, ou seja, entre 10:00h e 14:00h.

A análise estatística do resultado da degradação de fenol para os experimentos realizados no tempo total de 60 minutos mostraram grande influência da concentração de peróxido de hidrogênio e da concentração inicial de fenol, quando se utilizou uma menor razão mássica ferro e peróxido de hidrogênio. Em concentrações menores de ferro II foi verificado que somente a concentração de peróxido influencia no processo. Ao final de 240 minutos de reação, as variáveis estudadas ($[Fenol]_0$, $[Fenol]_0$:$[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) não apresentaram efeito na remoção do fenol, visto que a variação da remoção foi extremamente pequena para se proceder uma análise estatística dos resultados.

O estudo mostrou que a concentração inicial de fenol estudada, faixa de 100 mg/L a 300 mg/L de fenol, é praticamente degradada nos primeiros 60 minutos da reação obtendo-se remoções de 96,8 %, e em 240 minutos essa remoção se aproxima de 99,9 %. No ensaio E6 de maior remoção de fenol pode-se obter uma redução da concentração de fenol de 100 mg/L para 0,07 mg/L, valor abaixo do valor estabelecido pela legislação (CONAMA 430/2011) e remoção total DQO de 91%.

Assim, para a aplicação industrial dos reatores solares, dois aspectos devem ser considerados: adequada seleção da composição do sistema de reação (Fe^{2+}, H_2O_2 e carga orgânica) e a radiação solar a ser utilizada no sistema.

Sugestão para Trabalhos Futuros

- Realizar ensaios em períodos do ano com menor incidência de irradiação solar;
- Estudar os intermediários e subprodutos formados neste processo a fim de conhecer o mecanismo de degradação;
- Realizar estudos de outros processos e de efluentes reais neste reator solar.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I.A., BALCIOGLU, I.A., BAHNEMANN, D.W.**,** Advanced Oxidation of a Reactive Dyebath Effluent: Comparison of O_3, H_2O_2/UV-C and TiO_2/UV-A Processes. **Water Research.** v.36, p.1143-1154, 2002.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and solar Light. **Catalysis Today.** v. 58, p. 199-230, 2000.

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.

ARAÑA, J.; TELLO RENDÓN, E.; DOÍGUEZ, J. M.; HERRERA MELIÁN, J. A., Díaz, O. G.; PEÑA, J. P., Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR, **Chemosphere**. v. 44, p. 1017-1023, 2001.

BANDARA, J., NADTOCHENKO, V., KIWI, J., PULGARIN, C. Dynamics of Oxidant Addition as a Parameter in the Modelling of Dye Mineralization (Orange II) via Advanced Oxidation Technologies. **WaterScience Techonology**. v.35, n.4, p. 87-93, 1997.

BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. Res. Chem. Intermediat., v. 23, p. 341, 1997.

BIGDA, R. J. Conseder Fenton's Chemistry for Treatment. **Chemical Engineerng Progress**. v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BOLTON, J. R.; SAFARZADEH-AMIRI, A.; CATER, S.R. Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water. **Water Research.** v. 31, p. 787-798, 1997.

BRAUN, A. M.; GONZALEZ, M. C. Photolysis of Aqueous Solution of Nitrate and Nitrite. **Res.Chem.Intermed.** v.21, p. 837-859, 1995.

CASTRO, J.P.; FARIA, P. Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2001.

CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagente to Improve Organic Chemical Biodegradability. **Water Research.** v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHAN, A. H. C.; CHAN, C. K.; BARFORD, J. P.; PORTER, J. F. Solar Photocatalytic Thin Film Cascade Reactor for Treatment of Benzoic Acid Containing Wastewater. **Water Research**. v. 37, p. 1125-1135, 2003.

CHEN, J.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H., Photochemical Elimination of Phenols and COD in Industrial Wastewaters. **Wat. Sci. Tech.** v. 35, p. 231-238, 1997.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recente Developments in Photocatalytic Water treatment Technology: A Review. **Water Research.** v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; JUNIOR, G. L. S. Treatment of Petroleum Refinery Sourwater by Advanced Oxidation Processes. **Journal of Hazardous Materials.** B137, p. 178–184, 2006.

COXON, J. M.; HALTON, B. Organic Photochemistry.Cambrigde University Press, First Edition, 1974.

DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. K. Kinetics of Phenol Photooxidation by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 36, p. 3607 – 3612, 1997.

ECKENFELDER, W.W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. A. Chemical Oxidation: Technologies for the nineties. Tecnology Publishing Company, Pensilvânia, U.S.A, 1992.

ESPLUGAS, S.; YUE, P.L.; PERVEZ, M.I. Degradation of 4-chlorophenol by Photocatalytic Oxidation. **Water Research**. v. 28, p. 1323, 1994.

FALLMANN, H.; BAUER, R.; WALDNER, G.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P., The photo-Fenton Reaction and TiO_2/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments, **Catal. Today**, v. 53, p. 131-144, 1999.

FREUDENHAMMER, H.; BAHNEMANN, D.; BOUSSELMI, L.; GEISSEN, S. –U.; GHRABI, A.; SALEH, F.; SI-SALAH, A.; SIEMON, U.; VOGELPOHL, A. Detoxification and Recycling of Wastewater by Solar-Catalytic Treatment. **Pergamon.** p.149-156, 1997.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode".Nature, 238, 37, 1972.

GERNJAK, W.; MALATO, S.; CACERES, J.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton Treatment of Treatment of Water Containing Natural Phenolic Pollutants. **Chemosphere**. v. 50, p. 71-78, 2003.

GERNJAK, W.; MALDONADO, M.I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; BAUER, R. Pilot-Plant Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW) by Solar TiO_2 Photocatalysis and Solar Photo-Fenton. **Solar Energy**. p. 567-572, 2004.

GHALY, M.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H_2O_2 and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management.** v. 21.p. 41-47, 2001.

GOI, M., TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradtion of nitrophenols: a comparative study, **Chemosphere.** v. 46, p. 913-922, 2002.

GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Solar Water Treatment: Principles and Reactors. **Pergamon.** p. 137-148, 1997.

HARRIS, I. J.; DEVLIN, H. R. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved-Oxygen. **Ind. Eng. Che. Fu.** v. 23, n. 4, p. 387-392, 1984.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361, 1993.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-Fenton Processes for the Degradation of Phenol. **Chemosphere**. v. 55, p. 1235-1243, 2004.

KIM, SOO-M., GEISSEN SVEN_U., VOGELPOHL, A. Landfill Leachete Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction.**Water Science Technology**. v. 35, n. 4, p. 239-248, 1997.

KUO, W.G. Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent.**Water Research.** v. 26, n.7, p. 881-886, 1992.

KUSVURAN, E.; SAMIL, A.; ATANUR, O. M.; ERBATUR, O. Photocatalytic Degradation Kinetics of Di- and Trisubstituted Phenolic Compounds in Aqueous Solution by TiO2/UV. **Appl. Catal. B: Environ**. v. 58, p. 211-216, 2005.

KWON, B. G.; LEE, S. D.; KANG, N.; YOON, J., Characteristics of p- Chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent, **Water Research**. v. 33, n.9, p. 2110- 2118, 1999.

LANGE, L.; ALVES, J. F.; AMARAL, M.C.S. *et al*. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente de Fenton. **Eng. sanit. ambient**. v.11, n. 2 , 175-183, 2006.

LAPERTOT, M. Enhancing Biodegradability of Priority Substances (Pesticides) by Solar Photo-Fenton. **Water Research**. v. 40, p. 1086-1094, 2006.

LEITE, J. V. Tratamento de Águas Residuarias de Industrias Químicas por Processos Oxidativos Avançados – POA. Tese Doutorado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2003.

LEYVA E.; MOCTEZUMA, E.; RUÍZ M. G.; TORRES-MARTÍNEZ L., Photodegradationof Phenol and 4-Chlorophenol by $BaO-Li_2O-TiO_2$ Catalysts, **Catal.Today**, v. 40, p. 367-376, 1998.

LIN, SHENG H., LO, CHO, C. Fenton Process for Treatment of DesizingWastewater. **Water Research.** v. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.

LIN, SHENG H., LIN, C., LEU, H. Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**. v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

LOFRANO, G.; RIZZO, L.; GRASSI, M.; BELGIORNO, V. Advanced Oxidation of Catechol: A Comparison among Photocatalysis, Fenton and Photo-Fenton Processes. **Desalination**. V. 249, p. 878-883, 2009.

MALATO, S., BLANCO, J.; RICHTER, C.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J., Low-Concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector, **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, p. 157-164, 1997.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Appl. Catal**. v. 37, 2002.

MALATO S., BLANCO J., MALDONADO M.I., FERNANDEZ P., ALARCON D., COLLARES M., FARINHA J. AND CORREIA J. Engineering of solar photocatalytic collectors. **Sol. Energy**. v. 77, p. 513-524, 2004.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-ILBÁÑEZ, P.; MALDONATO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. **Catalysis Today.** p.1-59, 2009.

MARTINS, R. C.; ROSSI, A. F.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Fenton's Oxidation Process for Phenolic Wastewater Remediation and Biodegradability Enhancement. **Journal of Hazardous Materials.** v. 180, p. 716-721, 2010.

MATTHEWS, R. W. Photocatalytic Oxidation of Organic Contaminants in Water: An Aid to Environmental Preservation. **Pure Appl. Chem.** v. 64, p. 1285, 1992.

MOTA, A. L. N. "Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo" Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2005.

NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A Fotoquímica no Brasil. Química Nova, v 25, supl. 1, p. 34-38, 2002.

NEYENS, E.; BAYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation an Advanced Oxidation Technique. **Journal of Hazardous Materials,** B98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M.R. A., VILLA, R. D., OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova.** v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, K. R. B.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDINI, R. Use of Solar Energy in the Treatment of Water Contaminated with Phenol by Photochemical Process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 25, n. 04, p. 671-682, 2008.

NOORJAHAN, M.; REDDY, M. P.; KUMARI, V.D.; LAVÉDRINE, B. Photocatalytic Degradation of H-acid, Over a Novel TiO_2 Thin Film Fixed bed Reactor and in Aqueous Suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** V. 156, p. 179-187, 2003.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOLHL, M.; MULLER, T.; BRAUN, A.M. Large Scale Development of a Light-Enhanced Fenton Reaction by Optical Experimental Design. *Water Research*, V. 35, p. 223-230.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G. *et al*. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio residual em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**. v. 24, n. 2, 188 – 190, 2001

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M.A.; GIMENEZ, J.; ESPUGLAS, S. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review. **Appl. Cat.**, B.V.47, p. 219, 2004.

PERES, J. A.; BELTRAN-HEREDIA, J.; DOMINGUEZ, J.R. Integrated Fenton's reagent-coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**. B107, p. 115–121, 2004.

PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe^{3+}Catalysed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **Env. Sci. Technol.** v. 26, n.5, 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton reaction. **Water Research.** v. 29, p. 1837-1844, 1995.

PIGNATELLO, J. J.; CHEN, R. Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds. **Environmental Science and Technology.** v. 31, p. 2399, 1997.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruonurundeuva*). **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 485 - 492, 2002.

RIBEIRO, K. Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar hibrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton. Tese Doutorado. Escola politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

SIERRA, A. Z. Descontaminación de Aguas Biorrecalcitrantes Mediante Foto-Fenton Solar y Oxidación Biológica a Escala Industrial. Efecto de las Variables del Processo Fotocatalítico sobre la Eficiencia del Tratamento Combinado. Tese de Doutorado. Universidade de Almería. Espanha, 2011.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da Aplicação do Processo Foto-Fenton Solar na Degradação de Efluentes da Indústria de Tintas. **Ecl. Quím.** v. 29, n. 2, p. 19-26, 2004.

SITE: http//www.scientech.com.br (acesso em 02-11-2011)

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Organic intermediates in the degradation of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid by Fe^{3+}/H_2O_2 and Fe^{3+}/H_2O_2/UV. J. **Agricul. Food Chem.** v. 41, p. 1139-1142, 1993.

SUNG-HO, K., RICHARD, J.W., JIN-HO, C. Treatment of Petroleum- Contaminated Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide. **Chemosphere.**v.37, n.8, p. 1473-1482, 1998.

VILAR, V. J. P.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; BOAVENTURA, R. A. R. Solar Treatment of Cork Boiling and Bleaching Wastewaters in a Pilot Plant. **Water Research.** V. 43, p. 4050-4062, 2009.

WILL, I. B. S.; MORAES, J.E.F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton Degradation of Wastewater Containing Organic compounds in Solar Reactors. **Separation and Purification Technology.** v. 34, p. 51-57, 2004.

XU, M.; WANG, O.; HAO, Y. Removal of Organic Carbon from Wastepaper Pulp Efluent by Lab-sacle Solar Photo-Fenton Process. **J. Hazard. Mat.** v. 148, p. 103-109, 2007.

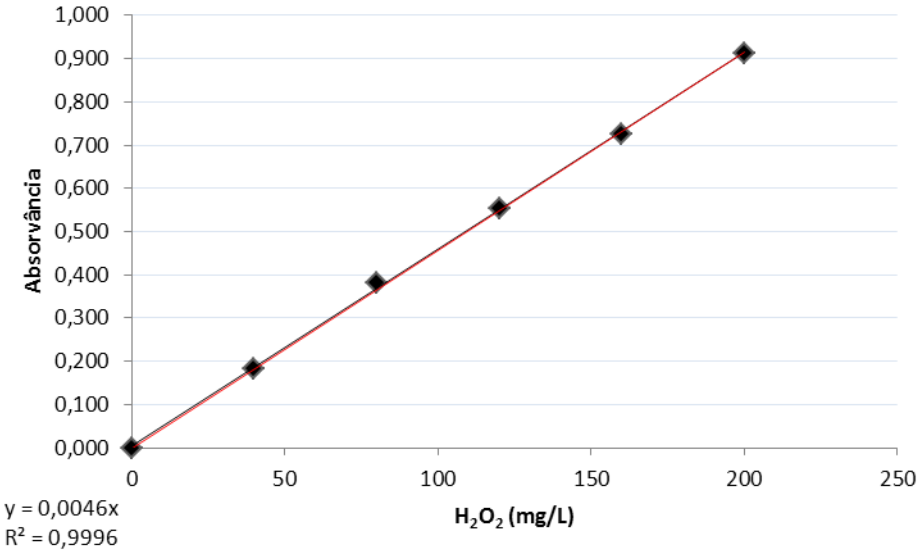
YANG, Y., WYATT, D. T., BAHORSKY, M. Decolorization of dyes using UV/H_2O_2 photochemical oxidation.**Textile Chemist Colorist.** v. 30, p. 27-35, 1998.

YANG, G. C. C.; LONG, Y. W., Removal and Degradation of Phenol in a Saturated Flow by in-situ Electrokinetic Remediation and Fenton-like Process, **J. Hazard. Mater.** 69, p. 259 271, 1999.

ZAYANI, G.; BOUSSELMI, L.; MHENNI, F.; GHRABI, A. Solar Photocatalytic Degradation of Commercial Textile Azo Dyes: Performance of Pilot Plant Scale Thin Film Fixed-Bed Reactor. **Desalination.** p. 344-352, 2009.

ANEXOS

Anexo 1. Curva de Calibração para a análise de peróxido de hidrogênio residual.

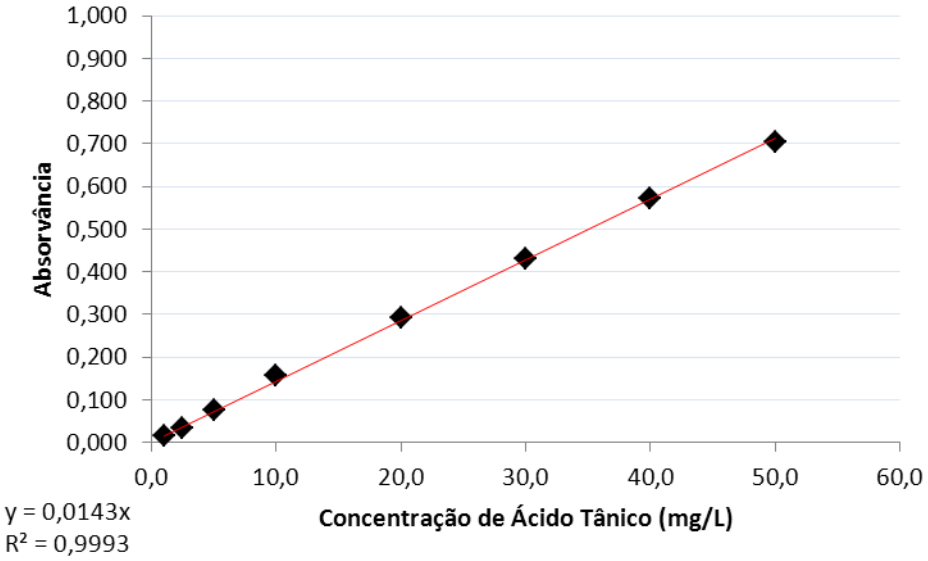


Anexo 2. Estudo da estabilidade das amostras preparadas para a análise de peróxido de hidrogênio residual durante o período de quatro horas.

	Padrão de 60 mg/L		**Padrão de 180 mg/L**	
Tempo* **(min)**	**Leitura da Concentração (mg/L)**	**Leitura da Absorvância**	**Leitura da Concentração (mg/L)**	**Leitura da Absorvância**
0	62	0,271	184	0,825
15	62	0,275	183	0,825
30	62	0,281	184	0,834
45	62	0,279	184	0,834
60	62	0,284	184	0,838
75	62	0,284	184	0,838
90	62	0,284	183	0,838
105	62	0,284	183	0,837
120	62	0,276	183	0,833
180	62	0,284	183	0,837
240	62	0,285	183	0,834

* Tempo de espera para se realizar a leitura da análise.

Anexo 3. Curva de calibração para determinação de fenóis total.



Anexo 4. Dados coletados durante o ensaio preliminar para escolha do horário no qual o reator será operado.

Hora	**Irr** **(W/m^2)**	**Irr$_m$** **(W/m^2)**	**E** **(Wh/m^2)**	**Ts** **(°C)**	**Tr** **(°C)**
09:00	559	563	0	26,0	30,0
09:10	594	566	66	27,0	31,0
09:30	545	568	249	28,0	31,0
09:50	528	544	404	28,0	32,0
10:00	743	554	504	29,0	32,0
10:00	613	673	0	28,0	32,0
10:10	488	708	166	29,0	32,0
10:30	757	679	377	29,0	32,0
10:50	767	711	623	29,0	32,0
11:00	762	718	749	29,0	32,0
11:00	894	780	0	27,0	31,0
11:10	814	747	143	28,0	32,0
11:30	813	765	387	29,0	32,0
11:50	797	773	650	30,0	33,0
12:00	799	775	738	30,0	34,0
12:00	789	790	0	28,0	33,0
12:10	800	794	157	30,0	34,0
12:30	852	769	594	31,0	35,0
12:50	855	777	677	31,0	35,0
13:00	135	711	712	30,0	34,0
13:00	777	757	0	28,0	32,0
13:10	779	777	133	29,0	33,0
13:30	760	773	402	29,0	33,0
13:50	738	765	653	28,0	32,0
14:00	788	760	771	28,0	31,0
14:00	788	766	0	28,0	32,0
14:10	137	521	141	29,0	33,0
14:30	86	296	179	28,0	30,0
14:50	109	237	201	27,0	28,0
15:00	193	221	222	26,0	28,0

Anexo 5. Dados Coletados Durante os Ensaios do Planejamento Experimental Estatístico

1. ***Resumo dos dados coletados durante o ensaio E1.***

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	756	756	0	0	30,0	34,0
10:20	19,875	0,125	1200	781	768	169	45	30,0	34,0
10:40	19,625	0,250	2400	802	780	392	93	31,0	34,0
11:00	19,375	0,250	3600	777	784	542	143	31,0	34,0
11:20	19,000	0,375	4800	786	786	793	195	31,0	34,0
11:40	18,625	0,375	6000	797	798	1205	252	32,0	35,0
12:00	18,250	0,375	7200	831	803	1414	310	32,0	36,0
12:20	17,750	0,500	8400	834	807	1647	374	32,0	36,0
12:40	17,500	0,250	9600	830	810	1926	435	32,0	37,0
13:00	17,250	0,250	10800	821	812	2168	498	32,0	37,0
13:20	16,625	0,625	12000	807	813	2525	575	32,0	36,0
13:40	16,125	0,500	13200	798	813	2731	652	32,0	36,0
14:00	16,125	0,000	14400	781	811	2953	710	32,0	36,0

2. ***Resumo dos dados coletados durante o ensaio E2.***

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	632	632	0	0	30,0	34,0
10:20	20,000	0,000	1200	645	591	254	35	30,0	34,0
10:40	19,750	0,250	2400	777	657	499	78	31,0	36,0
11:00	19,375	0,375	3600	761	694	768	126	32,0	37,0
11:20	19,125	0,250	4800	763	704	965	173	33,0	37,0
11:40	18,750	0,375	6000	809	706	1215	221	32,0	37,0
12:00	18,500	0,250	7200	797	699	1459	267	32,0	37,0
12:20	18,000	0,500	8400	761	706	1625	323	32,0	37,0
12:40	17,500	0,500	9600	748	716	2038	385	33,0	38,0
13:00	17,250	0,250	10800	735	717	2190	440	33,0	38,0
13:20	16,875	0,375	12000	714	718	2476	500	33,0	38,0
13:40	16,500	0,375	13200	695	718	2622	563	33,0	38,0
14:00	16,125	0,375	14400	669	714	2837	625	33,0	38,0

3. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E3.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	631	631	0	0	27,0	31,0
10:20	20,000	0,000	1200	665	649	205	38	29,0	32,0
10:40	19,750	0,250	2400	704	669	431	80	30,0	33,0
11:00	19,625	0,125	3600	732	684	625	123	30,0	33,0
11:20	19,125	0,500	4800	759	702	919	173	30,0	33,0
11:40	18,750	0,375	6000	777	712	1203	223	30,0	34,0
12:00	18,375	0,375	7200	779	727	1469	279	30,0	34,0
12:20	17,875	0,500	8400	788	735	1728	338	30,0	33,0
12:40	17,750	0,125	9600	788	741	1960	393	30,0	34,0
13:00	17,250	0,500	10800	784	747	2254	458	29,0	32,0
13:20	17,000	0,250	12000	773	750	2521	519	29,0	33,0
13:40	16,750	0,250	13200	756	751	2775	580	28,0	32,0
14:00	16,375	0,375	14400	737	751	2949	647	28,0	32,0

4. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E4.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	698	698	0	0	29,0	32,0
10:20	20,000	0,000	1200	726	715	257	42	30,0	34,0
10:40	19,500	0,500	2400	766	723	452	87	30,0	34,0
11:00	19,250	0,250	3600	708	747	733	137	30,0	34,0
11:20	19,000	0,250	4800	455	710	948	176	30,0	32,0
11:40	18,750	0,250	6000	558	697	1163	219	29,0	31,0
12:00	18,375	0,375	7200	798	685	1441	263	29,0	32,0
12:20	18,000	0,375	8400	576	692	1614	316	29,0	32,0
12:40	17,750	0,250	9600	804	707	1896	375	29,0	32,0
13:00	17,375	0,375	10800	821	716	2175	436	30,0	34,0
13:20	17,000	0,375	12000	706	710	2370	491	30,0	33,0
13:40	16,750	0,250	13200	757	719	2619	555	30,0	34,0
14:00	16,500	0,250	14400	726	720	2824	616	30,0	34,0

5. ***Resumo dos dados coletados durante o ensaio E5.***

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	797	778	0	0	29,0	30,0
10:20	19,875	0,125	1200	720	778	310	46	30,0	35,0
10:40	19,625	0,250	2400	714	781	583	94	31,0	36,0
11:00	19,375	0,250	3600	576	759	778	138	31,0	35,0
11:20	19,000	0,375	4800	657	743	1011	184	31,0	35,0
11:40	18,625	0,375	6000	797	741	1253	234	31,0	36,0
12:00	18,125	0,500	7200	870	740	1513	288	31,0	36,0
12:20	17,875	0,250	8400	845	751	1708	346	31,0	36,0
12:40	17,500	0,375	9600	822	766	2079	412	31,0	36,0
13:00	17,375	0,125	10800	814	770	2240	469	31,0	36,0
13:20	16,875	0,500	12000	782	772	2574	538	31,0	36,0
13:40	16,500	0,375	13200	746	771	2844	604	31,0	36,0
14:00	16,500	0,000	14400	732	770	2970	659	31,0	36,0

6. ***Resumo dos dados coletados durante o ensaio E6.***

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	733	558	0	0	28,0	32,0
10:20	20,000	0,000	1200	768	629	204	37	30,0	34,0
10:40	19,750	0,250	2400	828	659	435	78	31,0	34,0
11:00	19,625	0,125	3600	653	675	697	121	32,0	35,0
11:20	19,375	0,250	4800	784	683	925	166	32,0	36,0
11:40	19,125	0,250	6000	804	704	1207	216	32,0	36,0
12:00	18,625	0,500	7200	819	724	1527	274	32,0	36,0
12:20	18,250	0,375	8400	821	732	1695	330	32,0	36,0
12:40	17,625	0,625	9600	828	748	2076	399	32,0	37,0
13:00	17,250	0,375	10800	847	756	2308	464	33,0	37,0
13:20	17,000	0,250	12000	872	765	2603	529	33,0	37,0
13:40	16,750	0,250	13200	810	775	2849	599	33,0	37,0
14:00	16,125	0,625	14400	715	761	3045	666	32,0	36,0

7. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E7.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	19,900	---	0	633	625	0	0	28,0	33,0
10:20	19,900	0,000	1200	682	657	320	39	30,0	34,0
10:40	19,650	0,250	2400	708	670	477	80	31,0	35,0
11:00	19,250	0,250	3600	725	684	686	125	31,0	35,0
11:20	18,400	0,850	4800	762	701	971	179	31,0	36,0
11:40	18,025	0,375	6000	783	714	1227	233	31,0	35,0
12:00	17,750	0,125	7200	783	725	1484	288	30,0	34,0
12:20	17,275	0,475	8400	791	736	1781	351	31,0	35,0
12:40	16,900	0,375	9600	797	742	2026	413	31,0	36,0
13:00	16,400	0,350	10800	807	748	2267	483	32,0	36,0
13:20	16,025	0,375	12000	799	719	2477	528	32,0	36,0
13:40	15,650	0,375	13200	203	694	2598	574	32,0	36,0
14:00	15,600	0,050	14400	173	666	2637	602	32,0	36,0

8. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E8.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	611	601	0	0	29,0	33,0
10:20	20,000	0,000	1200	654	636	212	37	31,0	35,0
10:40	19,750	0,250	2400	688	655	445	78	31,0	35,0
11:00	19,625	0,125	3600	720	671	674	121	32,0	36,0
11:20	19,375	0,250	4800	734	687	931	167	32,0	35,0
11:40	19,125	0,250	6000	751	699	1187	215	32,0	36,0
12:00	18,625	0,500	7200	763	707	1391	268	32,0	36,0
12:20	18,250	0,375	8400	768	720	1695	325	32,0	36,0
12:40	17,625	0,625	9600	790	728	1942	389	32,0	36,0
13:00	17,250	0,375	10800	763	733	2192	450	33,0	37,0
13:20	17,000	0,250	12000	719	729	2447	504	32,0	36,0
13:40	16,750	0,250	13200	746	730	2695	564	32,0	35,0
14:00	16,300	0,450	14400	748	732	2960	634	32,0	35,0

9. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E9.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	19,900	---	0	669	664	0	0	28,0	33,0
10:20	19,900	0,000	1200	712	680	229	40	30,0	34,0
10:40	19,650	0,250	2400	742	702	443	84	31,0	35,0
11:00	19,250	0,250	3600	769	724	758	133	31,0	35,0
11:20	18,400	0,850	4800	791	738	1025	189	31,0	36,0
11:40	18,025	0,375	6000	804	749	1267	244	31,0	35,0
12:00	17,750	0,125	7200	811	758	1516	301	30,0	34,0
12:20	17,275	0,475	8400	818	766	1796	365	31,0	35,0
12:40	16,900	0,375	9600	820	774	2105	431	31,0	36,0
13:00	16,400	0,350	10800	815	778	2352	502	32,0	36,0
13:20	16,025	0,375	12000	801	781	2624	573	32,0	36,0
13:40	15,650	0,375	13200	779	782	2901	646	32,0	36,0
14:00	15,625	0,025	14400	751	781	3081	705	32,0	36,0

10. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E10.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	694	694	0	0	26,0	30,0
10:20	20,000	0,000	1200	715	704	262	41	28,0	32,0
10:40	19,750	0,250	2400	759	719	603	86	29,0	32,0
11:00	19,500	0,250	3600	777	731	781	132	30,0	33,0
11:20	19,250	0,850	4800	800	742	985	181	30,0	32,0
11:40	19,000	0,375	6000	791	754	1250	233	29,0	33,0
12:00	18,625	0,125	7200	804	760	1518	288	29,0	33,0
12:20	18,125	0,475	8400	782	767	1841	348	29,0	32,0
12:40	17,750	0,375	9600	792	771	2140	409	29,0	32,0
13:00	17,500	0,350	10800	775	772	2401	467	29,0	32,0
13:20	17,250	0,375	12000	774	772	2581	526	30,0	33,0
13:40	17,000	0,375	13200	755	772	1834	587	29,0	32,0
14:00	17,000	0,025	14400	732	771	2972	640	28,0	31,0

11. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E11.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	576	576	0	0	28,0	31,0
10:20	20,000	0,000	1200	635	628	214	37	29,0	32,0
10:40	19,750	0,250	2400	551	601	399	72	30,0	33,0
11:00	19,625	0,125	3600	836	608	619	109	30,0	34,0
11:20	19,500	0,125	4800	527	616	824	149	30,0	33,0
11:40	19,250	0,250	6000	800	654	1108	200	30,0	34,0
12:00	18,750	0,500	7200	688	665	1395	250	30,0	34,0
12:20	18,500	0,250	8400	754	663	1540	295	30,0	33,0
12:40	18,125	0,375	9600	854	692	1815	359	30,0	35,0
13:00	17,750	0,375	10800	600	694	2148	414	31,0	34,0
13:20	17,500	0,250	12000	386	673	2278	452	30,0	34,0
13:40	17,125	0,375	13200	354	649	2374	490	30,0	33,0
14:00	17,125	0,000	14400	261	633	2425	522	30,0	33,0

12. Resumo dos dados coletados durante o ensaio E12.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	811	811	0	0	33,0	30,0
10:20	20,000	0,000	1200	349	638	166	38	32,0	29,0
10:40	19,500	0,500	2400	702	610	438	74	32,0	29,0
11:00	19,375	0,125	3600	922	624	557	114	33,0	30,0
11:20	19,000	0,375	4800	946	657	969	163	33,0	30,0
11:40	18,500	0,500	6000	939	693	1237	220	34,0	30,0
12:00	18,125	0,375	7200	833	713	1402	278	34,0	30,0
12:20	18,000	0,125	8400	868	724	1628	331	34,0	30,0
12:40	17,625	0,375	9600	863	740	1877	395	34,0	30,0
13:00	17,375	0,250	10800	869	755	2192	460	34,0	31,0
13:20	16,875	0,500	12000	842	765	2504	533	35,0	31,0
13:40	16,500	0,375	13200	861	777	2825	609	35,0	31,0
14:00	16,000	0,500	14400	746	777	2997	685	34,0	30,0

Anexo 6. Dados Coletados Durante os Ensaios de Validação do Planejamento Experimental Estatístico

1. *Resumo dos dados coletados durante o ensaio V1.*

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	660	661	0	0	30,0	34,0
10:20	20,000	0,000	1200	708	691	221	41	31,0	35,0
10:40	19,875	0,125	2400	728	707	525	84	32,0	35,0
11:00	19,750	0,125	3600	756	716	782	128	32,0	35,5
11:20	19,250	0,350	4800	762	727	1029	178	32,0	35,5
11:40	19,000	0,250	6000	782	737	1307	228	32,0	36,0
12:00	18,625	0,375	7200	771	741	1467	281	31,0	35,0
12:20	18,125	0,350	8400	782	748	1786	340	31,0	35,0
12:40	17,750	0,375	9600	777	750	2009	398	31,0	35,0
13:00	17,625	0,125	10800	756	753	2252	452	31,0	35,0
13:20	17,125	0,350	12000	745	753	2503	517	32,0	36,0
13:40	16,875	0,250	13200	720	751	2658	576	32,0	36,0
14:00	16,375	0,350	14400	672	745	3004	642	32,0	36,0

2. *Resumo dos dados coletados durante o ensaio V2.*

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	662	661	0	0	29,0	32,0
10:20	19,875	0,125	1200	709	685	270	41	30,0	34,0
10:40	19,625	0,250	2400	746	706	543	85	32,0	35,0
11:00	19,375	0,250	3600	769	720	774	131	32,0	35,0
11:20	18,875	0,350	4800	792	736	1030	183	32,0	35,0
11:40	18,750	0,125	6000	805	746	1238	234	32,0	36,0
12:00	18,375	0,375	7200	817	756	1498	290	32,0	36,0
12:20	17,750	0,475	8400	826	768	2057	356	32,0	35,0
12:40	17,375	0,375	9600	827	771	1856	417	32,0	36,0
13:00	16,875	0,350	10800	823	778	2282	488	32,0	37,0
13:20	16,750	0,125	12000	807	782	2558	549	33,0	37,0
13:40	16,375	0,375	13200	783	783	2854	619	33,0	37,0
14:00	15,750	0,475	14400	764	783	3003	702	32,0	36,0

3. Resumo dos dados coletados durante o ensaio V3.

Hora	Volume Reator (L)	Vol. Evap. (L)	Tempo (min)	Irr (W/m^2)	Irr_m (W/m^2)	E (Wh/m^2)	Q (KJ/L)	Ts (°C)	Tr (°C)
10:00	20,000	---	0	757	756	0	0	29,0	33,0
10:20	20,000	0,250	1200	811	788	252	46	30,0	33,0
10:40	19,750	0,225	2400	899	810	513	96	31,0	35,0
11:00	19,375	0,375	3600	838	809	852	147	32,0	36,0
11:20	19,000	0,250	4800	800	811	1108	201	32,0	36,0
11:40	18,750	0,450	6000	789	808	1359	253	32,0	36,0
12:00	18,150	0,250	7200	759	803	1610	312	32,0	36,0
12:20	17,900	0,250	8400	831	786	1861	361	32,0	36,0
12:40	17,650	0,225	9600	826	789	2036	421	32,0	36,0
13:00	17,275	0,375	10800	772	789	2216	483	32,0	36,0
13:20	16,900	0,375	12000	695	781	2475	543	32,0	36,0
13:40	16,525	0,100	13200	756	780	2669	611	32,0	36,0
14:00	16,275	0,000	14400	760	779	2906	675	32,0	37,0