Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

MODELAGEM MATEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTE POR PROCESSO FOTO-FENTON EM REATOR SOLAR DE FILME LÍQUIDO DESCENDENTE

Dissertação de Mestrado

ABDÓN PARRA LÓPEZ

Rio de Janeiro
2014

MODELAGEM MATEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTE POR PROCESSO FOTO-FENTON EM REATOR SOLAR DE FILME LÍQUIDO DESCENDENTE.

Abdón Parra López

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, 14 de abril de 2014.

_____

Lídia Yokoyama, D.Sc. (Orientadora)

_____

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.(Orientadora)

_____

Luiz Alberto Cesar Teixeira, Ph.D.

_____

Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.

_____

Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

Parra, López Abdón.
Modelagem Matemática da Degradação de Azocorante por Processo Foto-Fenton em Reator Solar de Filme Líquido Descendente / Abdón Parra López. – 2014.
f. 70: il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadores: Lidia Yokoyama
Fabiana Valéria da Fonseca
1. Foto-Fenton Solar. 2. Reator de Filme Descendente. 3.Remoção de Azocorante. 4. Modelo. I. Yokoyama, Lidia e Da Fonseca, Fabiana V. (orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Quimica. III. Título.

RESUMO

PARRA, López Abdón. **Modelagem Matemática da Degradação de Azocorante por Processo Foto-Fenton em Reator Solar de Filme Líquido Descendente.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Os processos oxidativos avançados têm sido considerados uma alternativa de tratamento atrativa para o tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos de difícil biodegradação. Dentre as possíveis combinações dos processos oxidativos, o processo Foto-Fenton assistido pela radiação solar é de grande interesse em regiões com alta insolação anual.

No presente estudo, o processo Foto-Fenton Solar foi empregado na degradação de um corante azo reativo Vermelho Drimaren X-6BN. Os estudos foram desenvolvidos num reator solar de filme líquido descendente (TFR) conformado por um reator de mistura perfeita seguido de um reator de placa plana, e consistiram numa série de ensaios para determinar as melhores condições de reação tomando como parâmetros de interesse o pH, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$) e a razão mássica entre peróxido de hidrogênio e catalisador ($[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$). Estes ensaios foram realizados de acordo com um planejamento fatorial estatístico (2^3). A análise estatística indicou que todas as variáveis foram significativas no processo. As condições mais favoráveis à descoloração foram: pH 3,0, $[H_2O_2]_0$ 500 mg/L e $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ 20:1 para 100 mg/L do corante Vermelho Drimaren X-6BN. Nessas condições, após 10 minutos de reação, se conseguiram remoções de cor superiores a 90%.

Nestas condições de reação foram feitos ensaios para acompanhar a degradação do corante e determinar as constantes cinéticas para diferentes vazões de operação. A partir dos resultados obtidos dos ensaios cinéticos, encontrou-se uma dependência da constante cinética observada e o tempo de residência médio dos reatores.

A relação entre a constante cinética observada e os tempos de residência é analisada a partir da expressão matemática obtida dos balanços de massa, do momento e da cinética de reação. Esta expressão descreve de maneira aceitável o comportamento do reator.

Palavras chave: Processos Oxidativos Avançados, Degradação de Corante, Foto-Fenton Solar, Reator de filme descendente, Modelo.

ABSTRACT

PARRA, López Abdón. **Modelagem Matemática da Degradação de Azocorante por Processo Foto-Fenton em Reator Solar de Filme Líquido Descendente.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Advanced oxidation processes (AOPs) have been considered as an attractive alternative to the treatment of wastewaters containing organic pollutants of difficult degradation. Among the possible advanced oxidation process combinations, solar assisted Photo-Fenton process it's an interesting technology in places with a high annual insolation.

In the present work, solar assisted Photo-Fenton is tested in the degradation of a reactive azo dye Vermelho Drimaren X-6BN. The experiments were developed in a thin film slurry solar reactor (TFR) conformed by a stirred tank reactor in series with a flat plate reator, and consisted in a series of experiments conducted to determine the best reaction conditions, taking as an interest parameters the effect of pH, the initial concentration of hydrogen peroxide ($[H_2O_2]$), and the relation between the concentration of hydrogen peroxide and catalyst ($[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$). These experiments were made according to a statistical factorial design (2^3), after the statistical analysis all the effects of the independent parameters were found significant, and the best reaction conditions found were: pH 3,0, $[H_2O_2]_0$ 500 mg/L and $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ 20:1 for a 100 mg/L solution of azo dye Vermelho Drimaren X-6BN. Under these reaction conditions a 90% dye removal was achieved after 10 minutes of reaction.

Additional a series of experiments were developed under these conditions, to determine the kinetics constants for different operation flow rates. From these results dependence between the observed kinetic constant and the mean residence time of the reactors was identified.

This relationship between the observed kinetic constant and the residence time could be explained by a mathematical expression obtain from the Nusselt´s falling film analysis coupled with the mass balance and the reaction kinetics. The final expression describes in a good agreement the operation of the reactor.

Key words: Advance oxidation process, AOP´s, Solar assisted Photo-Fenton, Thin film Reactor, Model, Dye degradation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS 1
1.1 Objetivos 2
1.1.1 Objetivo Geral: 2
1.1.2 Objetivos Específicos: 2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 2
2.1 Corantes: 2
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs) 4
2.3 Processo Fenton e Foto-Fenton: 6
2.4 Fatores que afeitam o processo Fenton: 9
2.4.1 pH: 9
2.4.2 Concentração de H_2O_2: 10
2.4.3 Concentração de catalisador: 10
2.4.4 Concentração inicial de corante: 10
2.4.5 Temperatura: 11
2.5 Foto-Fenton Solar: 11
2.6 O Reator De Filme Descendente 13
2.7 Modelos matemáticos: 17
2.8 Distribuição de tempos de residência. 18
3 MATERIAIS E MÉTODOS 20
3.1 Soluções Do Corante 20
3.2 Reator De Filme Descendente 21
3.3 Descrição Dos Experimentos 22
3.4 Operação em batelada do reator de filme liquido descendente 22
3.5 Planejamento Experimental 23
3.6 Ensaios De Fotolise e H_2O_2/UVsolar 24
3.7 Distribuição de Tempos de Residência 25
3.7.1 Cálculo de Parâmetros 25
3.8 Determinação das Constantes Cinéticas de degradação 26
3.9 Metodologias Analíticas 27
3.9.1 Cor 27
3.9.2 Análise da Irradiância e Energia Total Acumulada 27

4 MODELO MATEMATICO 27
4.1 Reator de Filme Descendente (Placa Plana Isolada) 28
4.1.1 Modelo de Escoamento 28
4.1.2 Balanço De Massa 29
4.2 Sistema Operando Em Batelada (Reciclo Total) 34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 39
5.1 Resultados Do Planejamento Fatorial 39
5.1.1 Análise Estatística 46
5.2 Resultados dos ensaios de Fotólise e H_2O_2/UV-Vis 51
5.3 Determinação dos Tempos de Residência 53
5.4 Resultados dos ensaios Cinéticos 58
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 63
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeitos sobre o meio ambiente provocados por efluentes têxteis. 3
Figura 2. Espectro solar na PSA comparado com a densidade óptica de uma solução de $Fe_2(SO4)_3$ (0.25 mmol/Lcomo Fe^{3+}). 12
Figura 3. Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações e vazões em reator TFFR. (FREUDENHAMMER et al., 1997). 13
Figura 4. Resposta obtida dum experimento com perturbação tipo degrau (LEVENSPIEL, 2012). 19
Figura 5. Relações entre as curvas F e E(LEVENSPIEL, 1998)..... 20
Figura 6. Estrutura do corante azo vermelho Drimaren X-6BN 21
Figura 7. Reator de filme liquido descendente. Fonte (ALVES FREIRE, 2012) 22
Figura 8. Escoamento de um filme descendente. 28
Figura 9. Esquema do reator de filme descendente operando em batelada. 34
Figura 10. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E1. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4..... 40
Figura 11. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E2. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4..... 40
Figura 12. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E4. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4 41
Figura 13. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4 41
Figura 14. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3..... 42
Figura 15. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E6. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3..... 42
Figura 16. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E7. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3 43
Figura 17. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E8. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3 43
Figura 18. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E9. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5..... 44

Figura 19. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E10. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5 44
Figura 20. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E11. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5 45
Figura 21. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E12. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5 45
Figura 22. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis individuais e suas interações. 47
Figura 23. Resíduos puros dos valores calculados. 48
Figura 24. Distribuição dos residuos. 49
Figura 25. Media da variável resposta (%Remoção) quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior. 50
Figura 26. Superfícies de contorno obtidas para a variável remoção quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior. 51
Figura 27. Degradação de Corante por Fotolise direta (UV solar). 52
Figura 28. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. $[H_2O_2]$=5mmol/L, [Cor]= 100mg/L e pH=5,5(Natural). 53
Figura 29. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. $[H_2O_2]$=20mmol/L, [Cor]= 70mg/L e pH=5,5(Natural). 53
Figura 30. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 100L/h primeira repetição. 54
Figura 31. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 100L/h segunda repetição. 55
Figura 32. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 200L/h primeira repetição. 55
Figura 33. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 200L/h segunda repetição. 56
Figura 34. Efeito da concentração de peroxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ nas constantes cinéticas de primeira ordem dos ensaios de Fenton-Escuro: pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20. 59
Figura 35. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=100 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20. 59

Figura 36. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=50 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20..... 60
Figura 37. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=25 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20..... 61
Figura 38. Relação entre as constantes cinéticas observadas para os ensaios de Foto Fenton Solar e o numero de Reynolds, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20..... 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais de oxidação das espécies radical e os oxidantes moleculares mais comuns (BULL e ZEFF, 1991)..... 4
Tabela 2. Lista de POA típicos 5
Tabela 3. Processos Fenton aplicados ao tratamento de corantes – efluentes têxteis..... 8
Tabela 4. Aplicações do Reator de filme descendente..... 15
Tabela 5. Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^3. 24
Tabela 6. Condições do planejamento fatorial 2^3. 24
Tabela 7. Resultados do planejamento fatorial 2^3..... 46
Tabela 8. Análise da variância (ANOVA) para remoção da Cor em 10 minutos. 47
Tabela 9. Análise da variância (ANOVA) para o modelo ajustado..... 48
Tabela 10. Resultados da média e variância experimentais e calculados pelo modelo para a DTR 54
Tabela 11. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios escuros e iluminados, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]=20$..... 62

Nomenclatura e Abreviações

$Abs_{t=0}$= Absorbância da solução em 517 nm no tempo t=0

$Abs_{t=t}$= Absorbância da solução em 517 nm no tempo t=t minutos

ANOVA – Análise da Variância

$CE_{RFD}(t-\tau_{RFD})$ - Concentração de entrada do reator de filme descendente dependente do tempo para $t \geq \tau_{RFD}$

C_{RFD} - Concentração do reator de filme descendente

$CS_{RFD}(t)$ - Concentração de saída do reator de filme descendente dependente do tempo.

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DTR – Distribuição de Tempos de Residência

FFR - *Falling Film Reactor*

H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio

k_{RFD} - $k_{Foto.Fenton}$ - Constante cinética de Foto-Fenton

k_{RMP} – $k_{Fenton\ Escuro}$ - Constante cinética de Fenton Escuro

O.D. - Oxigênio Dissolvido

PEAD- Polietileno de Alta Densidade

POA - Processo Oxidativo Avançado

PSA - Plataforma Solar de Almería

Q - Vazão

Re – Número de Reynolds

TFFBR- *Thin Film Fixed-Bed Reactor*

TiO_2 - Dióxido de Titânio

UV – VIS - Ultravioleta Visível

$V^{Average}$ - Velocidade media ao longo da seção transversal do filme

V^{max} - Velocidade máxima do fluido

V_Z - Velocidade média

δ - Espessura do filme líquido

λ - Comprimento de onda da Radiação

τ_{RFD} - Tempo de residência do reator de filme descendente

τ_{RMP} - Tempo de residência do reator de mistura perfeita

$[Fe^{2+}]$ - Concentração de Ferro II

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

•OH - Radicais Hidroxila

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Tem sido demostrado que o processo Foto-Fenton pode ser empregado satisfatoriamente na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Entre as possíveis combinações do processo Fenton, o sistema Foto-Fenton assistido pela radiação solar resulta em um processo extremamente atrativo, do ponto de vista econômico em regiões com alta insolação global anual, onde se faz uso da radiação UV solar.

No entanto, a aplicação industrial desta tecnologia tem sido dificultada pela falta de modelos matemáticos de simples aplicação os quais permitam o dimensionamento e aumento de escala destas unidades.

Das possíveis configurações de reatores disponíveis, o reator de filme descendente resulta de especial interesse devido à facilidade de operação, simples construção e por aproveitar tanto o componente direto quanto o componente difuso da radiação solar.

Este trabalho procura contribuir para o entendimento sobre o processo fotoquímico desenvolvido no tipo de reator mencionado. Para tal, foi utilizada a aplicação de um modelo matemático obtido a partir dos balanços de momento, de matéria e da cinética da reação fotoquímica envolvidos, obtendo assim constantes e parâmetros que permitam o aumento de escala, a partir dos dados obtidos do estudo realizado em escala piloto, num reator solar de filme líquido descendente (FTR).

A maior parte das referências disponíveis sobre aplicações do processo Foto-Fenton solar abordam apenas a aplicação de processos, isto é, determinação de concentrações ótimas de reagentes, condições do meio reacional, tais como, pH, temperatura e radiação incidente. No entanto, na maioria dos casos, os resultados obtidos são reportados em constantes cinéticas aplicáveis somente aos sistemas estudados. Se estes mesmos resultados forem adequadamente tratados por um modelo matemático que descreva de forma aceitável o sistema empregado, poderiam gerar parâmetros e constantes intrínsecas que permitiriam o "*scale up*" e dimensionamento de aplicações industriais desta tecnologia.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral:

Neste trabalho pretende-se desenvolver um modelo matemático que descreva o funcionamento do reator solar de filme descendente, a partir dos balanços de massa, momento e estudos cinéticos realizados no equipamento piloto baseados no processo Foto-Fenton, determinando o grau de conversão alcançado para condições específicas de operação.

1.1.2 Objetivos Específicos:

- Determinar as melhores condições do meio reacional e concentrações ótimas de reagentes, para aplicação do processo Foto-Fenton solar na degradação do corante reativo.
- Formular um modelo de escoamento que permita determinar analiticamente o tempo de residência no reator de filme, assim como a velocidade e espessura do filme.
- Realizar a distribuição de tempos de residência (DTR) que permita determinar o grau de idealidade em termos de mistura do reator empregado, assim como a validação do modelo de escoamento.
- Formular uma expressão matemática a partir dos balanços de massa, do modelo de escoamento obtido para a conversão na unidade de estudo.
- Validação do modelo matemático a partir de dados experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes:

O rápido desenvolvimento das indústrias têxteis e crescimento de polos têxteis tem tornado este setor como grande fonte poluidor. Além disso, o uso crescente de corantes sintéticos pelo fato de seus baixos custos de produção, suas cores mais brilhantes, sua maior resistência ao desgaste, são fatores que tornam os corantes uma das principais fontes poluidoras de águas (NIDHEESH et al., 2013).

As características típicas das águas residuais das indústrias têxtis são: DQO entre 150 e 12000 mg/L, sólidos suspensos totais entre 2900 e 3100 mg/L, nitrogênio Kjeldalh total entre 70 e 80 mg/L, e uma DBO_5 entre 80 e 6000 mg/L, apresentando uma relação DBO/DQO de 0,25, indicando um alto grau de matéria orgânica não biodegradável (OLLER et al., 2011).

A presença de pequenas quantidades de corante na água (mesmo em concentrações menores que 1 mg/L para alguns corantes) é altamente visível e indesejável, conferindo um grande impacto visual (ROBINSON et al., 2001). Além disso, os corantes podem ser tóxicos para a vida aquática em função da presença de metais, cloretos etc., na sua estrutura (ANKILLER; CLARK, 1980). A maior parte dos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, e os níveis letais podem ser alcançados, afetando os sistemas aquáticos, a flora e a fauna (GUPTA et al., 2007).

Os efeitos sobre o meio ambiente provocados por efluentes têxteis são apresentados na Figura 1(VERMA et al., 2012).

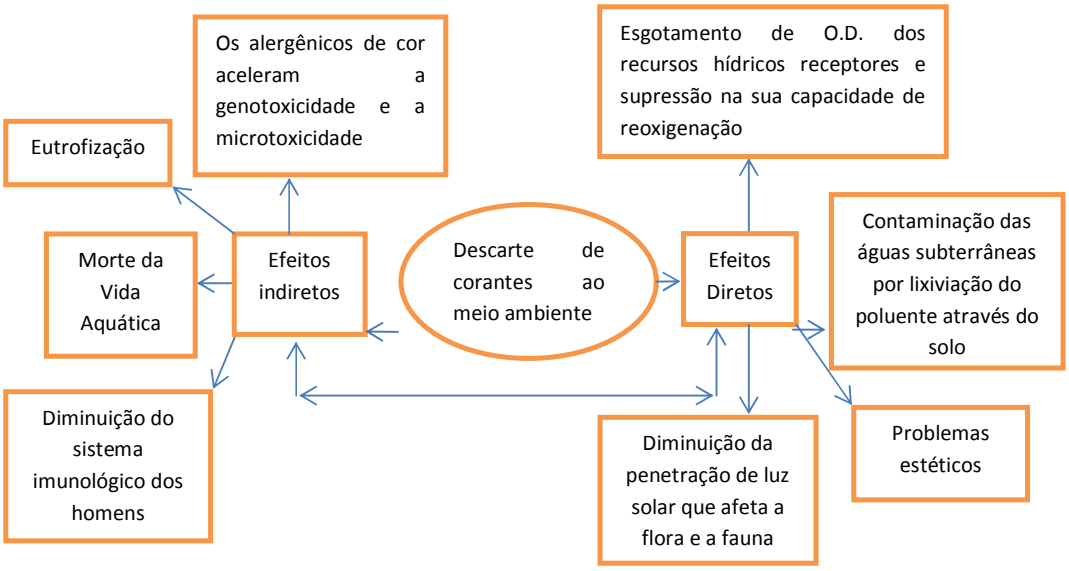


Figura 1. Efeitos sobre o meio ambiente provocados por efluentes têxteis. (VERMA et al., 2012).

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) consistem em uma série de metodologias, que têm em comum, a geração do radical hidroxila livre (HO•) e a sua utilização na oxidação de contaminantes presentes em efluentes e no solo. Os radicais hidroxila são oxidantes não específicos e com elevado potencial de oxidação (2,8V), capazes de degradar a maior parte das moléculas orgânicas (TEEL et al., 2001). Comparando-se os potenciais de oxidação dos vários oxidantes, o radical hidroxila é bastante elevado e somente inferior ao flúor, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Potenciais de oxidação das espécies radical e os oxidantes moleculares mais comuns (BULL e ZEFF, 1991).

Oxidantes	Potencial (volts)
F_2	3,06
OH•	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HOO•	1,70
HClO	1,49
Cl_2	1,39

A degradação da matéria orgânica recalcitrante através dos processos oxidativos avançados pode ocorrer de maneira completa, produzindo CO_2, H_2O e inorgânicos, ou, então, de maneira parcial, melhorando a biodegradabilidade do composto ou reduzindo a toxicidade a níveis aceitáveis.

A geração dos radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) pode ser obtida pela combinação de agentes oxidantes fortes (H_2O_2, O_3) e/ou catalisadores, como íons de metais de transição (Fe, TiO_2), na presença ou ausência de uma fonte de irradiação como ultravioleta (UV), ultra-som (US), ou feixe de elétrons (HUANG et al, 1993; ALATON et al., 2002).

Na Tabela 2, são listados os principais sistemas de oxidação avançada reportados na literatura.

Tabela 2. Lista de POA típicos

Sistemas homogéneos
Com irradiação
O_3/ultravioleta (UV)
H_2O_2 / UV
Feixe de elétrons (fe)
Ultra-som (US)
UV/US
Sem irradiação
O_3 / H_2O_2
O_3 / OH^-
H2O2 / Fe2+ (Reação de Fenton)
Sistemas Heterogêneos
Com radiação
TiO_2 / O_2 / UV
TiO_2 / H_2O_2 / UV
Sem irradiação
Eletro-Fenton

Fonte: Huang et al, (1993).

Esses processos podem ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas heterogêneos, um catalisador semicondutor é utilizado; neste caso, o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos (fase heterogênea). A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional à área respectiva. Em geral, o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos se distribuem em fases líquidas. Já nos sistemas homogêneos, a reação fotoquímica ocorre numa fase única. Utilizam-se como reagentes oxidantes: ozônio, peróxido de hidrogênio, ou a sua mistura, ou ainda o Reagente de Fenton como geradores de radicais, na presença ou ausência de irradiação luminosa.

Os POA aparecem como uma tecnologia alternativa, extremamente competitiva no cenário ambiental, e são aplicados com sucesso na descontaminação *in situ* de solos (WATSS et al., 2000), no tratamento de águas de subsolo e superfície contaminadas, na remoção de cor e de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais

(NAM et al., 2001, ALATON et al., 2002, GEORGEOU et al., 2002), além de uma gama de aplicações na destruição de passivos e ativos ambientais.

2.3 Processo Fenton e Foto-Fenton:

Um dos POA mais conhecidos é a reação de Fenton, a química básica deste processo e suas aplicações são bem conhecidos: os íons ferrosos combinados com o peróxido de hidrogênio (reagente Fenton) reagem estequiometricamente gerando radicais $HO^{\bullet}$ de acordo com a seguinte reação:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet} \qquad (2.3.1)$$

Estes radicais agem oxidando os poluentes orgânicos, causando sua decomposição química de acordo com a seguinte reação:

$$RH + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O_2 \qquad (2.3.2)$$

Além disso, o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$) pode oxidar outro íon ferroso (2.3.3), como também reagir com o peroxido de hidrogênio (2.3.4). Nestes casos, o íon ferroso e o peroxido de hidrogênio agem como "sequestrantes" de radicais hidroxila.

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad (2.3.3)$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad (2.3.4)$$

Segundo Neyens e Baeyens (2003), as principais vantagens do reagente de Fenton são o custo relativamente baixo, a abundância do ferro na natureza e a sua ocorrência em diferentes espécies de minerais.

A principal desvantagem da aplicação da reação de Fenton em escala industrial é a geração de lodo, atuando como penalizadora na avaliação de custos, pela necessidade de tratamento do resíduo sólido e disposição controlada.

Uma maneira de melhorar a eficiência do processo Fenton e reduzir a formação de complexos férricos é o emprego de radiação UV. Esta reação é conhecida como Foto-Fenton e tem a característica de gerar uma maior quantidade de radicais hidroxila do que os gerados no processo Fenton convencional, promovendo velocidades de reação maiores nos casos em que o radical $HO^{\bullet}$ é o responsável pela remoção dos compostos

orgânicos. Além disso, o uso da radiação UV no processo Fenton tem como resultado uma diminuição na produção de lodo (POYATOS et al., 2009).

No escuro, a reação de Fenton é retardada após completa conversão do Fe^{+2} a Fe^{+3}. No entanto, o poder oxidante do processo Fenton pode ser melhorado na presença de radiação UV ou UV visível (BAUER et al., 1999, LEGRINI et al., 1993, PIGNATELLO, 1992).

As possíveis razões do efeito positivo da irradiação sobre a taxa de degradação incluem a foto redução do Fe^{+3} a Fe^{+2}, que junto com o H_2O_2 gerariam novos radicais $HO^{\bullet}$ (2.3.1), ou de acordo com o seguinte mecanismo (RODRÍGUEZ et al., 2005):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+} \quad (2.3.5)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet} \ (\lambda < 400 \text{ nm}) \quad (2.3.6)$$

Os principais compostos que absorvem luz no sistema Foto-Fenton são complexos do íon férrico como $[Fe^{3+}(OH)^{-}]^{2+}$ e $[Fe^{3+}(RCO_2)^{-}]^{2+}$, os quais produzem íons Fe^{+2} adicionais de acordo com as seguintes reações de transferência de carga metal – ligante (SAGAWE et al., 2001):

$$[Fe^{3+}(OH)^{-}]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \ (\lambda < \text{c.a. } 450 \text{ nm}) \quad (2.3.7)$$

$$[Fe^{3+}(RCO_2)^{-}]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \ (\lambda < \text{c.a. } 500 \text{ nm}) \quad (2.3.8)$$

Adicionalmente, a equação (2.3.7) gera mais radicais $HO^{\bullet}$, enquanto a reação (2.3.8) resulta na redução do teor de carbono orgânico total (COT) do sistema, por conta da descarboxilação de ácidos orgânicos intermediários (RODRÍGUEZ et al., 2005).

O processo Fenton é efetivo para a remoção de corantes, além de ser uma das tecnologias ambientalmente mais amigáveis, permitindo o projeto de diferentes configurações de reatores, concentrações de reagentes, e condições de meio reagente (NIDHEESH et al., 2013).

Na Tabela 3 são apresentadas aplicações do processo Fenton na degradação de corantes e tratamento de efluentes têxteis.

Tabela 3. Processos Fenton aplicados ao tratamento de corantes – efluentes têxteis.

Corante/Efluente	Condições	Resultados	Referência
Efluente Têxtil	$[H_2O_2]$= 0,5 mmol/L $[FeSO_4]$= 0,08 mmol/L [corante]= 40 mg/L	Em média 90% de redução da DQO e 97% da coloração do efluente.	Solozhenkoet al., 1995
Corante reativo Procion Red HE7B	pH =3,0 Razão molar H_2O_2/Fe^{2+} = 20:1	Remoção completa de cor e degradação de 79% de COT.	Ince e Tezcanli, 1999
Corante básico azul de metileno	Melhor razão molar corante: Fe^{2+}/H_2O_2 = 1,15:14,1 pH = 2,2–2,6	98% de cor removida em 1 h de reação.	Duttaet al., 2001
Corante reativo amarelo 84 (RY84)e Corante reativo vermelho 120(RR120)	H_2O_2/Fe^{2+} = 20:1 pH = 2,0-3,0 [corante] = 100 mg/L	Remoção de 98% de cor.	Neamtuet al., 2003
20 diferentes tipos de corantes, incluindo corante azo, diretos catiônico e disperso.	$[Fe^{2+}]$ = 5 mmol/L $[H_2O_2]$ = 50 mmol/L pH= 3 [corante]= 150 mg/L.	Remoção de cor foi melhorada com adição de UV. A redução do COT não excedeu aos 50%.	Xuet al., 2004
Orange II	Fe^{2+}/H_2O_2 = 0,08 $[H_2O_2]$ =10 mmol/L pH = 3 [corante]=0,3mmol/L	Remoção de 99,7% de cor e 70,7% de redução de COT.	Ramirez et al., 2005
Efluente sintético com corante ácido e azo	$[Fe^{2+}]$ = 10 mmol/L $[H_2O_2]$ = 30 mmol/L pH= 3	Remoção de 99% de cor e redução de 30% da DQO.	Alaton e Teksoy, 2007
Corante reativo preto 5 (RB5)	$[H_2O_2]$ = 1,0 mmol/L $[Fe^{2+}]$ = 0,1 mmol/L pH = 3,0	Degradação de 91% do corante na condição inicial de 500 mg/L.	Lucas et al., 2007
Corante azo Vermelho Drimaren X-6BN	$[H_2O_2]$ = 500 mg/L $[Fe_{2+}]$ = 25 mg/L pH = 3,5	Remoção de 99,6% de cor e 50,2% de redução de DQO.	Araujo, 2008
Verde Malaquita	$[H_2O_2]$ = mg/L $[Fe^{2+}]$ = 0.1 mmol/L pH = 3,4 [corante]= 20 mg/L	Remoção de 100% de cor após 50 min.	Hameedand Lee, 2009

Acridina Laranja	$[H_2O_2]$ = 2 mmol/L $[Fe^{2+}]$ = 0,3 mmol/L pH = 3,0	Remoção de 93,2% de cor; o íon cloreto tem efeito negativo na remoção de cor.	Chen et al.,2009
Corante reativo azul 19	$[H_2O_2]$ = 2 mmol/L $[Fe^{2+}]$ = 1 mmol/L pH = 3,0	Os íons cloreto e sulfeto afetam a remoção de cor.	Emamiet al., 2010

2.4 Fatores que afetam o processo Fenton

2.4.1 pH

O pH é um parâmetro muito importante e afeta a eficiência de remoção de corantes no processo Fenton. O pH recomendável para o processo Fenton é próximo de 3,0 (MA e ZHOU, 2009). Em pH 3,5, o equilíbrio de solubilidade é controlado principalmente por Fe^{3+} e $Fe(OH)_3$ para o sistema Fe-H_2O. Para valores de pH maiores do que 3,5, a eficiência do processo é influenciada negativamente em função da diminuição de íons de ferro dissolvidos pela formação do $Fe(OH)_3$ (s), e, neste caso, a remoção de corante ocorre principalmente por meio da coagulação ou processo de sorção. No entanto, quando a espécie Fe^{3+} predomina no meio, o processo Fenton é responsável pela remoção do poluente, i.e., pH< 3,5. Além disso, íons hidroxila agem como sequestrantes do radical hidroxila.

Enquanto a reação continuar, a formação de ácidos orgânicos no processo Fenton gera uma diminuição no pH da solução. Em valores de pH menores do que 2, a reação entre o Fe^{+2} e o peróxido de hidrogênio pode tornar lenta, já que o H_2O_2 pode se manter estável, provavelmente pela solvatação com um próton para formar o íon oxônio (e.g. $H_3O_2^+$). Além disso, em baixos valores de pH, o excesso de íons H^+ pode reagir com os radicais hidroxila.

O processo Foto-Fenton apresenta uma faixa ótima de pH entre 2 e 3,5 e a maior parte dos estudos reportam 3,0 como o pH ótimo (NIDHEESH et al., 2013).

2.4.2 Concentração de H_2O_2

Geralmente a remoção de poluente aumenta com o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio até atingir uma concentração ótima de H_2O_2, desde que esse aumento ocorra dentro de uma razão molar ótima de Fe^{2+}/ H_2O_2. Quando o aumento na dosagem de H_2O_2 é superior ao limite máximo, há uma diminuição na eficiência de degradação. Excessos de peróxido de hidrogênio agem como sequestrantes de radical hidroxila (ARAUJO, 2008) como é apresentado na reação (2.3.4). Para corantes reativos, a razão Fe^{2+}/ H_2O_2 está geralmente na faixa de 1/10 a 1/40 (NEAMTU et al., 2003).

Por esta razão é importante avaliar a concentração de H_2O_2, já que concentrações muito elevadas podem apresentar efeitos indesejáveis, pela degradação de radicais hidroxilas, além de aumentar os custos de tratamento do efluente (HASSAN e HAMMED, 2011).

2.4.3 Concentração de catalisador

No processo Fenton, a presença do ferro (Fe^{2+}/ Fe^{3+}/ Fe^{0}) é importante para a degradação da molécula de peróxido de hidrogênio, a fim de formar radicais hidroxila. Geralmente a remoção de cor é proporcional à concentração de catalisador, principalmente por uma maior disponibilidade de sítios ativos que gerariam um maior número de radicais hidroxila (JI et al., 2011). Geralmente, a relação mássica Fe^{2+}/H_2O_2 usada no tratamento de efluentes é 1/5-10 (WANG et al., 2010).

No entanto, para o processo Foto-Fenton, a concentração de catalisador deve ser avaliada, já que um aumento demasiado da concentração de catalisador não só diminui a eficiência de remoção, como altera o pH do meio de 3,4 para 4,4, apresentando uma coloração amarela, aumentando assim a turbidez da solução e diminuindo a penetração da luz através da solução, gerando a diminuição de remoção (GOMATHI DEVI et al., 2011).

2.4.4 Concentração inicial de corante

A concentração de corantes usualmente encontrada em efluentes da indústria têxtil encontra-se entre 50 e 250 mg/L. Geralmente a degradação de corantes diminui enquanto a concentração de corante aumenta, porque a geração de radicais $HO^{\bullet}$ na superfície do catalisador diminui, já que os sítios ativos podem ser ocupados por íons de corante (IDEL-AOUAD et al., 2011).

Além disso, os produtos intermediários formados durante a oxidação do corante podem competir com outras moléculas de corante pelos sítios ativos do Fe^{2+}, inibindo a reação entre o H_2O_2 e o catalisador (PANDA et al., 2011).

2.4.5 Temperatura

A temperatura influencia na degradação de poluentes no processo Fenton; temperaturas muito altas ou muito baixas podem afetar negativamente a eficiência do processo (NIDHEESH et al., 2013).

No caso de efluentes têxteis, temperaturas altas favorecem a eficiência de remoção, já que um aumento na temperatura pode gerar um aumento na velocidade de reação de formação de radicais $^{\bullet}OH$ (IDEL-AOUAD et al., 2011). Por outro lado, temperaturas excessivamente altas favorecem a decomposição térmica do peróxido de hidrogênio, diminuindo assim a quantidade de radicais hidroxila gerada (DUTTA et al., 2001).

2.5 Foto-Fenton Solar:

A reação de Fenton pode ser associada às radiações UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400nm) e Visível (400 a 800 nm) (ALATON, 2002). Tal processo pode ser vantajoso quando realizado sob energia solar, uma vez que grande parte do espectro pode ser aproveitada. Por outro lado, os POA que utilizam a radiação UV, como é o caso do sistema Foto-Fenton, apresentam um problema chave na sua aplicação em escala industrial, que é a demanda de energia elétrica para lâmpadas UV. Por este motivo, os custos destes processos são geralmente altos. Nesse caso, o uso de energia solar como fonte de UV pode ser uma alternativa economicamente vantajosa.

A principal vantagem do processo Foto-Fenton é a possibilidade de usar a radiação solar (i.e. sensibilidade para comprimentos de onda $\lambda \leq 600$ nm) a qual reduz o custo do processo, especialmente quando este é empregado no tratamento de volumes grandes de água (PETROVIC et al., 2011).

Na Figura 2 é apresentada a relação entre o comprimento de onda do espectro solar e a densidade óptica de uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ (assumindo que o íon ferroso é a

maior espécie absorvente de radiação UV presente no sistema reativo). Nesta, pode-se observar que na região de 300 a 500 nm ocorre a maior absorção de radiação, além de uma penetração profunda da luz, havendo um contato íntimo entre o poluente e o agente oxidante por conta da fase homogênea (RODRÍGUEZ et al., 2005).

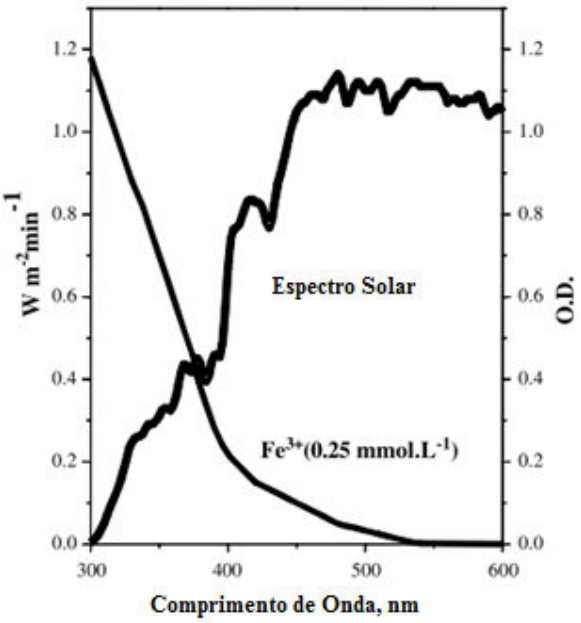


Figura 2. Espectro solar na PSA comparado com a densidade óptica de uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ (0,25 mmol/Lcomo Fe^{3+}).

O aproveitamento da radiação solar no tratamento de águas residuárias vem sendo proposto tomando em conta seu baixo custo, principalmente em países com elevado grau de insolação. Alguns autores têm pesquisado o uso de energia solar como fonte de irradiação para o processo Foto-Fenton (XU et al., 2007, LAPERTOT et al, 2006 e SILVA et al., 2004). Rodriguez *et al.* (2000) estudaram o uso de diferentes fontes de irradiação em POA para degradação de nitrobenzeno. Os autores observaram que a luz solar é uma excelente fonte de energia para a reação Foto-Fenton, promovendo uma completa oxidação da matéria orgânica e garantindo assim um processo mais econômico e vantajoso ambientalmente.

2.6 O Reator de Filme Descendente

O reator de filme líquido descendente é um sistema do tipo não concentrador da radiação solar, no qual a solução aquosa contendo o poluente escoa sobre um refletor plano inclinado, formando um filme líquido. Este tipo de reator apresenta entre suas vantagens, a utilização da radiação tanto direta quanto a difusa, uma alta eficiência óptica, assim como uma simples construção e baixo custo de investimento. No entanto, pode existir a evaporação dos poluentes voláteis, não há proteção do catalisador em relação às condições climáticas, além da necessidade de áreas relativamente grandes para o tratamento.

Freudenhammer et al.(1997) apresentam resultados entre a relação de tempo de retenção por unidade de comprimento da superfície coletora e a espessura do filme, em função da vazão de recirculação e o ângulo de inclinação (Figura 3). De acordo com os autores, filmes finos são resultantes das maiores inclinações e baixas vazões volumétricas, enquanto tempos de retenção elevados são obtidos para baixas vazões e inclinações pequenas da placa.

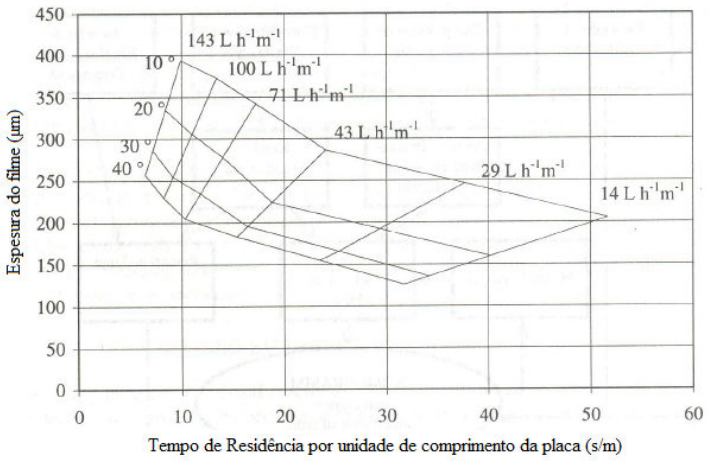


Figura 3. Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações e vazões em reator TFFR. (FREUDENHAMMER et al.,1997).

Zayani et al. (2009) estudaram o desempenho de uma planta piloto fotocatalítica para a remoção de corante comercial tipo azo, e os autores encontraram uma

dependência entre a velocidade de reação, a vazão volumétrica, a carga de catalisador e a concentração inicial de corante.

Na Tabela 4 é apresentado um resumo de trabalhos relacionados à aplicação de reatores de filme líquido descendente no tratamento de diferentes tipos de efluentes, empregando processos oxidativos avançados.

Tabela 4. Aplicações do Reator de filme descendente

Reator/Processo	Características/Condições	Resultados	Referência
Reator de filme liquido descendente com fotocatalisadorTiO_2 fixo na superfície (TFFBR).	Placa plana revestida com TiO_2. Vol. Tanque reação: 5L. Vazão de trabalho: 45L/h. Área irradiada: 7488 cm^2. Poluente: Acido – H.	100 % de remoção do Ácido-H após 15 h, 62% de redução da DQO e aumento na DBO de 18%.	Noorjahan et al., 2003
Reator de filme liquido descendente em cascata (FFR).	Nove placas de aço inoxidável revestidas com TiO_2. Vol. total de trabalho: 7L. Vazão de trabalho: 180L/h. Área irradiada de cada placa: 490 cm^2. Poluente: Acido benzoico.	A intensidade de radiação foi um efeito positivo na eficiência de remoção; a presença de H_2O_2 melhorou a remoção de TOC de 30 % a 83%.	Chan et al., 2003
Reator de filme liquido descendente (FFR)/Foto fenton.	Placa plana de PEAD. Área irradiada: 1m^2. Vol. total de trabalho: 19L. Poluente: 6 compostos fenólicos. pH: 2,8. $[H_2O_2]$ = Estequiométrica. $[Fe^{2+}]$ = 0,05 – 0,2 mmol/L. [composto fenólico]= 1 mmol/L.	Total degradação dos compostos alvo tanto isolados quanto em mistura destes; mineralização completa em todos os casos estudados.	Gernjak et al., 2003
Reator de filme liquido descendente (FFR) TiO_2Vs. Foto fenton.	Placa plana de PEAD. Área irradiada: 1m^2. Vol. total de trabalho: 19L. Poluente: Alpechín. pH: 2,8. $[H_2O_2]$ = 5 g/L.	O processo Foto-Fenton degradou efetivamente efluentes de diferentes indústrias de azeite de oliva. No entanto, a fotocatálise com TiO_2 não obteve resultados satisfatórios	Gernjak et al., 2004

	$[Fe^{2+}]$ = 5 mmol/L.	para este tipo de efluente.	
Reator de filme liquido descendente com fotocatalisadorTiO_2 fixo na superfície (TFFBR).	Placa plana de concreto revestida com TiO_2. Vol. Tanque reação: 1 m^3. Vazão de trabalho: 0,5 - 4 m^3/h. Área irradiada: 25 m^2. Poluente: Amarelo Cibacron. $[TiO_2]$ = 2,5 - 20 g/m^2.	A constante cinética aparente da reação mostrou dependência da vazão, da carga de catalizador e da concentração inicial de corante. A constante cinética apresentou uma tendência de pseudo primeira ordem.	Zayani et al., 2009
Reator de filme liquido descendente (FFR)/Foto fenton.	Placa plana de PEAD. Área irradiada: 1,12 m^2. Vol. total de trabalho: 20 L. Vazão de trabalho: 200 L/h. Poluente: Fenol. pH: 3,0. $[Fenol]/[H_2O_2]$ = 1 - 2. $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ = 5 – 10. [Fenol]= 100 - 300 mg/L.	Remoção de fenol até 97% após 60 minutos de reação; remoção efetiva da DQO após 60 minutos para as melhores condições de reação encontradas.	Alves, 2012

2.7 Modelos matemáticos

A modelagem matemática de foto-reatores de filme descendente resulta da composição de quatro submodelos que se encontram acoplados aos balanços de massa e energia (ALFANO e CASSANO, 1986). Estes submodelos estão relacionados com: (i) modelo de emissão de luz, (ii) modelo de absorção de luz, (iii) modelo da cinética de reação e (iv) modelo de escoamento. Um dos pontos a se considerar para maior representação da modelagem de processos em reatores solares é a análise do campo de radiação no foto-reator, resultando num conjunto complexo de equações diferenciais, as quais requerem aproximações, e de um adequado tratamento matemático para sua resolução (PUMA; YUE, 1998).

A modelagem da distribuição de absorção de energia radiante em sistemas fotocatalíticos é um dos fatores a ser considerado no dimensionamento dos reatores. Uma forma de obter esta informação é a partir da equação de transferência de radiação. Esta equação permite o cálculo da distribuição da radiação incidente num reator fotocatalítico, geralmente de difícil solução (CUEVAS, 2007).

Um número limitado de estudos tem sido publicado sobre modelagem de processos foto-Fenton solar, considerando a taxa de absorção de fótons pelo reator como função do comprimento de onda e da posição espacial (ROSSETTI et al., 2004).

Para o modelo de escoamento de um reator de filme, considerando que este se encontre em estado estacionário, onde as partículas do catalisador se encontram uniformemente distribuídas e não modificam as propriedades físicas do fluido. Além disso, considerando que a fase líquida é um fluido incompressível, o modelo pode ser resolvido empregando a análise de filme descendente apresentado por Nusselt, para a determinação da distribuição de velocidade, da velocidade média e da espessura do filme (LI PUMA; YUE, 2003).

Em relação aos balanços de massa para reatores fotocatalíticos, a conversão diferencial num reator de reciclo total, a velocidade de reação aparente é uma expressão composta por elementos tanto da cinética química quanto da dinâmica do reator. Além disso, as reações fotocatalíticas são dependentes da área iluminada e da espessura do

filme e, usando-se configurações e condições idênticas do reator, as velocidades de reação podem ser comparadas, mas uma grande quantidade dos dados cinéticos publicados não se torna útil para outros pesquisadores se o meio reacional não for completamente definido (DAVIS e HAO, 1991). Neste sentido, este trabalho visa parametrizar dados de escoamento e balanços de massa para que possam ser aplicados em reatores diferenciados.

2.8 Distribuição de tempos de residência

O tempo necessário para que uma partícula do fluido passe por um reator recebe o nome de tempo de residência (θ), e duas variáveis são importantes a serem consideradas na obtenção deste tempo: i) o tempo que uma partícula percorre desde que entra no reator até a sua saída (idade); ii) e, o tempo residual que esta partícula perpassa no reator. A soma destes tempos é igual ao tempo de residência (θ) (SMITH, 1991).

A função de distribuição de tempos de residência $F(\theta)$ corresponde à fração da corrente que sai do reator com um tempo de residência menor do que θ e nenhuma parte do fluido deve ter um tempo zero, portanto $\theta=0$, $F(\theta)=0$. Analogamente, nenhuma parte do fluido pode ficar indefinidamente no reator, portanto $F(\theta)$ tende a 1 quando θ tende para infinito.

Na prática é difícil determinar o instante em que as moléculas ingressam no reator, então geralmente se adiciona uma quantidade conhecida de uma sustância inerte (traçador) solúvel e colorida na corrente de alimentação, e, neste caso, a concentração inicial das moléculas C_0 será a concentração inicial do traçador. Este método é útil somente quando a detecção do traçador no efluente for rápida, já que, se o tempo de detecção foi muito maior do que o tempo de residência, não será possível acompanhar a resposta à perturbação na saída do reator (SMITH, 1991).

A descrição matemática da função degrau empregando uma solução colorida como traçador é:

$$C = \begin{cases} 0 \rightarrow para \quad t < 0 \\ C_0 \rightarrow para \quad t > 0 \end{cases}$$, para Z=0

Onde C_0 é a concentração inicial do traçador.

A curva de resposta ideal para um reator de fluxo pistonado submetido a uma perturbação de tipo degrau é apresentada na Figura 4.

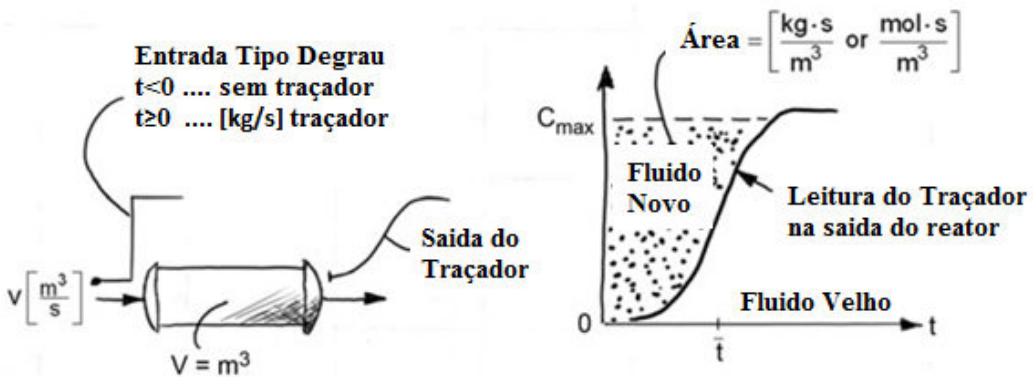


Figura 4. Resposta obtida de um experimento com perturbação tipo degrau (LEVENSPIEL, 2012).

Além da curva F para experimentos com função tipo degrau, tem-se a curva E equivalente para experimentos onde a perturbação empregada é de tipo pulso (Figura 5). Estas curvas estão relacionadas da seguinte forma (LEVENSPIEL, 1998):

$$\frac{dF}{dt} = E \text{, ou } F = \int_0^t E \qquad (2.8.1)$$

A entrada da função degrau é a forma integral da entrada pulso, e a saída da função degrau é a forma integral da função pulso para qualquer tempo (t) (LEVENSPIEL, 2012).

A Figura 5 representa a forma gráfica destas relações. No entanto, é importante esclarecer que estas relações são válidas somente para as condições de contorno de reatores em sistema fechado.

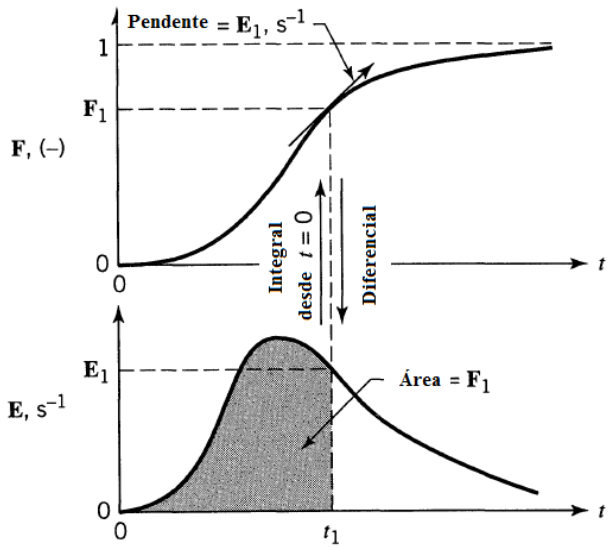


Figura 5. Relações entre as curvas F e E (LEVENSPIEL, 1998).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias empregados nos procedimentos experimentais realizados 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).

3.1 Soluções do Corante

Antes de cada ensaio foram preparadas, soluções de corante reativo vermelho Drimaren X-6BN 150 (C.I. ReactiveRed 243) fornecido pela Clariant, na concentração de 100 mg/L, empregando água fornecida pela companhia de abastecimento de água municipal. Na Figura 6 é apresentada a estrutura química do corante.

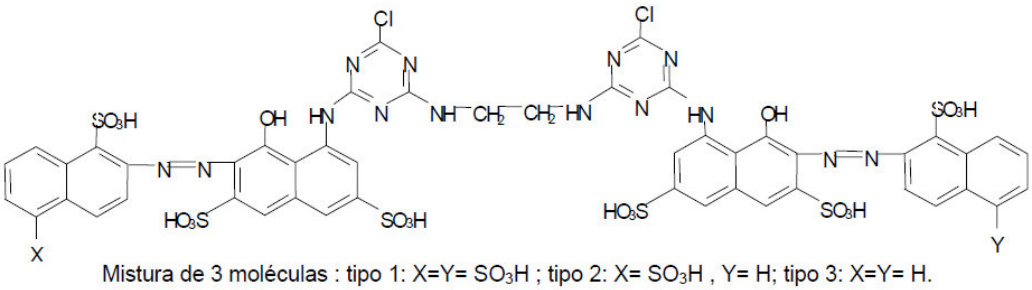


Figura 6. Estrutura do corante azo vermelho Drimaren X-6BN

3.2 Reator de Filme Descendente

Os ensaios de degradação do corante foram feitos no reator de filme líquido descendente, localizado no Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA-UFRJ).

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. Sobre esta placa encontra-se aderida uma placa de vidro de 5mm de espessura, com comprimento e largura iguais aos da placa de polietileno. Na parte superior das placas encontra-se instalado um sistema de distribuição da solução, através de um tubo 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 tem-se uma calha receptora de 0,82 m de comprimento e diâmetro de 0,087 m para coleta da solução; a placa plana do reator FFR tem um ângulo de inclinação de 22°, correspondente à latitude do Rio de Janeiro. A Figura 7 apresenta o reator de filme descendente e as partes que o compõem.

O reator está equipado com uma bomba de recirculação e um medidor de vazão, que permitem ajustar a vazão numa faixa de operação, de 100 a 1000 L/h.

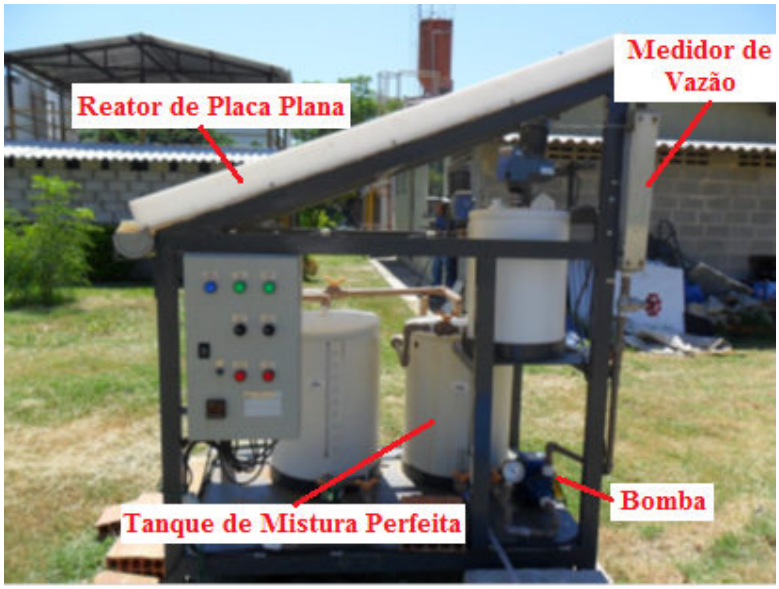


Figura 7. Reator de filme líquido descendente. (ALVES FREIRE, 2012).

3.3 Descrição Dos Experimentos

Para execução dos experimentos foram utilizadas soluções aquosas do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN, sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) P.A. e peróxido de hidrogênio produzido pela Peróxidos do Brasil.

Quando necessário, o pH das amostras foi ajustado com solução de ácido sulfúrico 3 mol/L e/ou hidróxido de sódio 2 mol/L.

3.4 Operação em batelada do reator de filme líquido descendente

Para cada ensaio de degradação do corante foram preparados 15 litros de solução de corante Vermelho Drimaren X-6BN na concentração de 100 mg/L, adicionados ao tanque de alimentação (Tanque de mistura perfeita). Em seguida, o agitador mecânico (IKA, Modelo: RW20 DIGITAL) era ligado e mantido numa velocidade de cerca de 130 rpm. Uma solução ácida de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ P.A. era adicionada ao tanque de alimentação, na concentração programada de acordo com o planejamento experimental.

Uma vez o pH ajustado de acordo com os valores do planejamento, acionou-se a bomba para a recirculação total do efluente na vazão ajustada de 200 L/h. A reação se iniciava no instante em que o peróxido de hidrogênio era adicionado.

O pH e a temperatura foram acompanhados por meio de um medidor de pH portátil (TECNOPON, Modelo: mPA-210P). A irradiação solar e a energia acumulada foram medidas por meio de um radiômetro (KIMO, Modelo: SL 100).

Todos os ensaios foram realizados em dias de sol e céu claro, e no horário de maior incidência de radiação, entre 12:00 e 14:00 horas, como realizado por Freire (2012), a irradiância instantânea medida pelo radiômetro durante os ensaios apresentou valores entre 700 e 800 w/m^2.

Foram coletadas alíquotas a cada 10 minutos, durante uma hora de reação, e logo após suas coletas, as amostras foram alcalinizadas a pH 8,0 ± 0,5 e filtradas em papel de filtro qualitativo. Por fim era realizada a medida da absorvância em 517nm.

3.5 Planejamento Experimental

Os experimentos seguiram um planejamento fatorial estatístico de dois níveis e três variáveis (2^3), com o objetivo de investigar os efeitos das seguintes variáveis: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e razão entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de Fe^{+2}, sobre a eficiência de remoção de corante. Foram realizadas ensaios em quadruplicata no ponto central, a fim de obter o erro experimental e avaliar a significância estatística (validação) do modelo obtido.

Nas Tabela 5 e 6, são apresentados os níveis das variáveis independentes do planejamento experimental e a matriz das condições realizadas em cada ensaio do planejamento experimental.

Os níveis das variáveis estudadas apresentados na Tabela 5 foram selecionados a partir de pesquisas realizadas nas referências bibliográficas e trabalhos realizados anteriormente com este corante (ARAUJO, 2008; NEAMTU et al., 2003).

Tabela 5. Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^3.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	**Central (0)**	**Superior (+1)**
[H2O2] (mg/L)	100	300	500
[H2O2] / [Fe+2]	5	12,5	20
pH	3	3,5	4

Tabela 6. Condições do planejamento fatorial 2^3.

Ensaio	[H2O2]	[H2O2] / [Fe+2]	pH
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

Os ensaios apresentados na Tabela 6 foram realizados de forma aleatória para minimizar os possíveis erros de execução.

Os resultados obtidos no planejamento fatorial foram analisados com o auxílio do programa *STATISTICA 10®*.

3.6 Ensaios de Fotólise e H_2O_2/UVsolar

Com o objetivo de verificar se a remoção do corante no reator de filme descendente ocorreu, preferencialmente, pelo processo Foto-Fenton

(Fe2+/H2O2/UVsolar), outros ensaios foram realizados separadamente. Foi avaliada a degradação da solução de corante apenas em presença de radiação UV visível e com H2O2/UVsolar. Estes ensaios foram feitos de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4.

3.7 Distribuição de Tempos de Residência

Para avaliar os possíveis desvios do comportamento ideal do reator de filme descendente foi empregado o seguinte método para a obtenção da distribuição de tempos de residência: submeter o reator a uma função de entrada tipo degrau e acompanhar os dados reais obtidos na saída do reator, obtendo a partir destes dados, a função de tempos de residência, a qual indica o grau de não idealidade do reator.

Para isto foi utilizado um traçador inerte num instante $\theta=0$ e medido seu efeito na corrente de saída, para uma corrente com uma concentração de entrada C_0, que flui por um reator com uma vazão volumétrica constante Q; todas as moléculas que entram no tempo $\theta=0$ são marcadas para diferenciá-las das moléculas que entraram antes de $\theta=0$ (esta forma de identificação não afeta a concentração total das moléculas e, portanto, a concentração inicial será C_0 para qualquer valor de θ); no entanto, a concentração de moléculas marcadas no efluente vai mudar com θ, já que algumas moléculas vão passar um tempo maior no reator. Com estes dados é obtida uma curva resposta, cuja forma vai depender do estado de mistura do sistema.

Para este trabalho, o traçador utilizado foi uma solução de corante vermelho Drimaren X6BN de concentração conhecida, e o acompanhamento da concentração na saída do reator foi realizado mediante determinações de cor, acordo com o procedimento 3.9.1.

3.7.1 Cálculo de Parâmetros

Com os resultados de concentração do corante obtidos na saída do reator é construída uma curva em função do tempo de residência $F(\theta)$ e, a partir desta, a curva na forma diferenciada $E(\theta)$ pôde ser obtida. Esta seria equivalente à curva para uma perturbação tipo pulso, a qual pode ser mais facilmente analisada, já que apresenta a forma de uma distribuição normal e, portanto, podem ser aplicados os seguintes critérios estatísticos:

(i) A média, $\bar{t}$: que indica quando a curva do traçador passou pelo ponto de medição, obtendo assim o tempo médio que o traçador leva para passar pelo reator.

(ii) A variância, σ^2: indica o grau de espalhamento da curva.

A partir de dados discretos, a média e a variância podem ser calculados conforme as equações (3.7.1) e (3.7.2) respectivamente:

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i E_i \Delta_i}{\sum E_i \Delta_i} \tag{3.7.1}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 E_i \Delta_i}{\sum E_i \Delta_i} - \bar{t}^2 \tag{3.7.2}$$

Uma vez obtidos os dados estatísticos (média e variância), estes podem ser usados para determinar o grau de desvio do comportamento ideal dos reatores, sendo obtidos os dois pontos extremos da idealidade, os modelos de reator de mistura perfeita e de fluxo pistonado, respectivamente.

3.8 Determinação das Constantes Cinéticas de degradação

Para as melhores condições de reação obtidas a partir do planejamento experimental, foram feitos ensaios para as vazões da solução de corante estudadas: 100, e 300 L/h. Em cada um destes testes foram tomadas amostras a cada 2 minutos durante os primeiros minutos da reação.

Após alcalinização das amostras e filtração, foi determinada a concentração de corante. A partir das curvas cinéticas foi possível determinar as respectivas constantes cinéticas..

Os ensaios de Fenton na ausência de irradiação foram feitos em béquer de vidro contendo 2 litros de solução de corante. Foi adicionada uma quantidade pré-determinada da solução de sulfato ferroso, seguida pelo ajuste do pH. Para dar início à reação foi adicionada a solução de peróxido de hidrogênio, na concentração pré-estabelecida. Todos os ensaios foram realizados a 30°C, sob agitação de 1000 rpm.

3.9 Metodologias Analíticas

3.9.1 Cor

A cor foi analisada através de medida de absorbâncias no comprimento de onda de maior absorção, que foi determinado a partir da varredura de vários comprimentos de onda na faixa do espectro visível (300-800 nm), de uma solução padrão de 100 mg/L de corante vermelho Drimarem X6BN.

A varredura na região do ultravioleta foi realizada num espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-mini 1240, num intervalo de comprimento de onda entre 190 e 800 nm, utilizando cubetas de quartzo.

3.9.2 Análise da Irradiância e Energia Total Acumulada

As medidas da irradiância e da energia solar 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 para 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.

4 MODELO MATEMÁTICO

Neste capítulo são apresentadas as expressões matemáticas envolvidas na formulação de um modelo matemático da operação do reator de filme descendente. Este encontra-se dividido na seguinte forma: na primeira parte são apresentadas as expressões obtidas para o reator de placa plana isolado, desenvolvido para as condições de estado estacionário e transiente; na segunda e terceira partes são desenvolvidas as expressões para o funcionamento em batelada e contínuo do reator de filme descendente, levando-se em consideração a presença do tanque de alimentação que atua

como um reator de mistura perfeita, onde ocorre a reação de Fenton em ambiente não iluminado (escuro).

4.1 Reator de Filme Descendente (Placa Plana Isolada)

O modelo matemático para o reator de filme descendente isolado, considerando a reação de Foto-Fenton Solar, que ocorre enquanto o efluente escoa livremente sobre a placa plana de vidro, é resultante dos balanços de massa, de um modelo de escoamento e da cinética de reação em estudo.

4.1.1 Modelo de Escoamento

Para a obtenção de uma expressão matemática que permita determinar as velocidades média e máxima do fluido sobre a superfície plana, além da espessura do filme formado, são feitas as seguintes considerações:

1. O sistema opera em estado estacionário (vazão de entrada = vazão de saída).
2. O fluxo do filme descendente é unidirecional, contínuo e incompressível além disso, encontra-se em regime laminar completamente desenvolvido e sem ondulações.
3. As partículas de catalisador (se existirem) estão uniformemente distribuídas no filme líquido e sua concentração é tão baixa que não afeta as propriedades reológicas do fluido.
4. O filme líquido é um fluido newtoniano com propriedades físicas constantes.

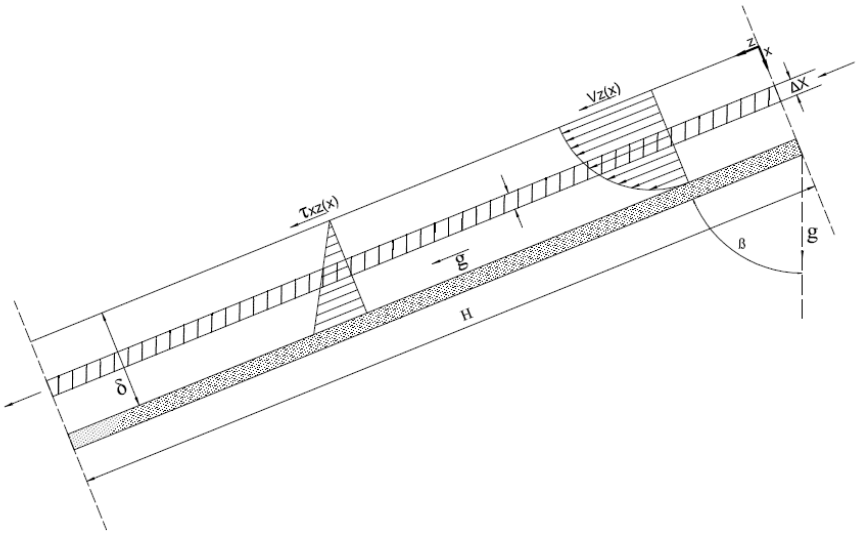


Figura 8. Escoamento de um filme descendente (BIRD et al., 1960).

Com estas considerações, e empregando a simbologia apresentada na Figura 8, se pode empregar a distribuição de velocidade obtida para um filme descendente sobre uma placa plana pranteada por Nusselt (BIRD et al., 1960):

$$V_Z^{Max} = \frac{3\rho g \delta^2 \cos\beta}{\mu} \tag{4.1.1}$$

$$V_Z^{Average} = \frac{\rho g \delta^2 \cos\beta}{2\mu} \tag{4.1.2}$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\mu Q}{\rho g T \cos\beta}} \tag{4.1.3}$$

$$Q = \frac{\rho g T \delta^3 \cos\beta}{3\mu} \tag{4.1.4}$$

$$\mathrm{Re} = \frac{4\delta V_z^{Average}}{\rho\mu} \tag{4.1.5}$$

Onde V^{max} é a velocidade máxima do fluido, $V^{Average}$ é a velocidade média ao longo da seção transversal do filme, δ é a espessura do filme líquido, e Q é a vazão.

4.1.2 Balanço de Massa

De acordo com as considerações admitidas para o modelo de escoamento, para um sistema com densidade e difusividade constantes, tem-se a seguinte equação da continuidade (BIRD et al., 1960):

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + \left(V \bullet \nabla C_j\right) = D_{ij}\nabla^2 C_j + r_j \tag{4.1.6}$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + \left(V_x \frac{\partial C_j}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_j}{\partial y} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z}\right) = D_{ij}\left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2}\right) + r_j \tag{4.1.7}$$

Onde o primeiro termo da esquerda corresponde ao termo de variação local da concentração, o segundo termo da esquerda corresponde ao efeito convectivo, o primeiro termo da direita representa o fenômeno difusivo e, finalmente, r_j é o termo de degradação.

Admitindo que só há velocidade na direção z e que o fenômeno difusivo ocorre no sentido do eixo x, a equação da continuidade (4.1.7) é simplificada para:

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + r_j \tag{4.1.8}$$

Neste caso, como o fluxo difusivo é muito menor que o fluxo convectivo, a equação pode se simplificada em:

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = r_j \tag{4.1.9}$$

Para uma cinética de primeira ordem, tem-se:

$$-r_j = k_T C_j \tag{4.1.10}$$

Logo, a expressão final é:

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = -k_T C_j \tag{4.1.11}$$

De acordo com a equação (4.1.11), têm-se duas possíveis soluções:

4.1.2.1 Solução para o sistema em estado estacionário

A expressão (4.1.11) transforma-se em:

$$V_z \frac{dC_{RFD}}{dz} = -k_{RFD} C_{RFD} \tag{4.1.12}$$

Onde V_Z é a velocidade média, C_{RFD} é a concentração da espécie no reator de filme descendente (no caso corante) e k_{RFD} a constante cinética da reação de foto-Fenton.

A equação (4.1.12) é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem com a seguinte condição de contorno:

$$CC : Z = 0; C_{RFD} = CE_{RFD} \tag{4.1.13}$$

Onde CE_{RFD} e CS_{RFD} são as concentrações de entrada e saída do reator de filme descendente, respectivamente.

Fazendo a separação de variáveis e rearrumando os termos, obtém-se:

$$\frac{dC_{RFD}}{C_{RFD}} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} dz \tag{4.1.14}$$

Após a integração da equação (4.1.14), obtém-se:

$$\ln C_{RFD} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} Z + C1 \tag{4.1.15}$$

A constante de integração C_1 é calculada usando-se a primeira condição de contorno:

Em $Z = 0; C_{RFD} = CE_{RFD}$, então $C_1 = \ln CE_{RFD}$. Substituindo esta expressão na equação (4.1.15), tem-se:

$$\ln C_{RFD} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} Z + \ln CE_{RFD} \tag{4.1.16}$$

Ao substituir o valor $C_{RFD}(Z = H) = CS_{RFD}$ na expressão anterior, obtém-se:

$$\ln CS_{RFD} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} H + \ln CE_{RFD} \tag{4.1.17}$$

Definindo o tempo de residência médio do reator de filme descendente como:

$$\tau_{RFD} = \frac{H}{V_z} \tag{4.1.18}$$

Após a substituição da equação (4.1.18) em (4.1.17) e rearrumação, tem-se:

$$\ln \frac{CS_{RFD}}{CE_{RFD}} = -k_{RFD} \tau_{RFD} \tag{4.1.19}$$

Finalmente, considerando a concentração de saída (CS_{RFD}), a equação (4.1.19) pode ser expressa em relação à concentração de entrada:

$$CS_{RFD} = CE_{RFD} \cdot e^{-k_{RFD} \tau_{RFD}} \tag{4.1.20}$$

4.1.2.2 Solução para o sistema em estado transiente

$$\frac{\partial C_{RFD}}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_{RFD}}{\partial z} = r_j \tag{4.1.21}$$

Considerando o sistema em estado transiente, o tempo médio de residência e a cinética de reação são, respectivamente:

$$\tau = \frac{Z}{V_z} \tag{4.1.22}$$

$$r_j = -k_{RFD} C_{RFD} \tag{4.1.23}$$

Ao substituir as equações (4.1.22) e (4.1.23) na equação (4.1.21), obtém-se:

$$\frac{\partial C_{RFD}(t,\tau)}{\partial t} = -\frac{\partial C_{RFD}(t,\tau)}{\partial \tau} - k_{RFD} C_{RFD}(t,\tau) \tag{4.1.24}$$

A expressão (4.1.24) é uma equação diferencial parcial linear de primeira ordem e tem uma condição inicial para a derivada no tempo e uma condição de contorno para a derivada em τ

$$CC : C_{RFD}(t,0) = CE_{RFD} \tag{4.1.25}$$

$$CI : C_{RFD}(0,\tau) = CE^{0}_{RFD}$$

A partir da equação (4.1.24), generalizando é uma expressão da forma:

$$P(x,y,z)\frac{\partial z}{\partial x} + Q(x,y,z)\frac{\partial z}{\partial y} = R(x,y,z) \tag{4.1.26}$$

Esta expressão pode ser resolvida empregando o método de Lagrange, que propõe obter a solução a partir da forma canônica do sistema de equações diferencias ordinárias equivalentes à equação (4.1.26); desta forma:

$$\frac{dx}{P(x,y,z)} = \frac{dy}{Q(x,y,z)} = \frac{dz}{R(x,y,z)} \tag{4.1.27}$$

Analogamente, a forma canônica da equação (4.1.24) pode ser expressa como:

$$\frac{dt}{P} = \frac{d\tau}{Q} = \frac{dC_{RFD}}{R}, \tag{4.1.28}$$

Onde:

$$P = Q = 1$$
$$R = -k_{RFD} C_{RFD}$$

Para encontrar a solução geral da equação diferencial, integra-se o sistema de equações (4.1.28) por meio de duas integrais independentes, levando-se em consideração o sistema de equações (4.1.28) após substituição dos valores de P,Q e R:

$$dt = d\tau \tag{4.1.29}$$

$$d\tau = \frac{dC_{RFD}}{-k_{RFD} C_{RFD}} \tag{4.1.30}$$

$$dt = \frac{dC_{RFD}}{-k_{RFD} C_{RFD}} \tag{4.1.31}$$

Após integração da equação (4.1.29), obtém-se:

$t = \tau + C1$. Logo:

$$C1 = t - \tau \tag{4.1.32}$$

Rearranjando-se a equação (4.1.30), tem-se:

$$\frac{dC_{RFD}}{C_{RFD}} = -k_{RFD} d\tau \tag{4.1.33}$$

Após integração da expressão (4.1.33), obtém-se:

$$\ln C_{RFD} = -k_{RFD}\tau + C2$$

$$C_{RFD} = e^{-k_{RFD}\tau + C2}$$

$$C_{RFD} = e^{-k_{RFD}\tau} e^{C2} = e^{-k_{RFD}\tau} C2$$

$$C2 = \frac{C_{RFD}}{e^{-k_{RFD}\tau}} \tag{4.1.34}$$

Onde as expressões (4.1.32) e (4.1.34) são as duas primeiras integrais independentes.

Levando-se em consideração a solução geral implícita:

$$\phi(C1, C2) = 0 \tag{4.1.35}$$

Onde ϕ é uma função arbitrária e, substituindo as equações (4.1.32) e (4.1.34) na expressão (4.1.35), tem-se:

$$\phi\left(t - \tau, \frac{C_{RFD}}{e^{-k_{RFD}\tau}}\right) = 0 \tag{4.1.36}$$

A solução geral na sua forma explícita, considerando a função arbitrária da expressão 4.1.36, seria:

$$\frac{C_{RFD}}{e^{-k_{RFD}\tau}} = f(t - \tau) \tag{4.1.37}$$

Logo, a concentração do reator será:

$$C_{RFD} = \varphi(t - \tau) \cdot e^{-k_{RFD}\tau} \tag{4.1.38}$$

Onde φ é uma função arbitrária que pode ser encontrada a partir da seguinte condição inicial:

$$C_{RFD}(t, 0) = CE_{RFD} \tag{4.1.39}$$

Substituindo a equação (4.1.39) em (4.1.38), tem-se:

$$C_{RFD}(t, 0) = CE_{RFD} = \varphi(t - 0) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot 0}$$

Logo,

$$CE_{RFD} = \varphi(t) \tag{4.1.40}$$

Finalmente, a solução exata da equação (4.1.24) para a condição inicial definida seria:

$$C_{RFD}(t) = CE_{RFD}(t-\tau) \cdot e^{-k_{RFD}\tau} \tag{4.1.41}$$

4.2 Sistema Operando em Batelada (Reciclo Total)

Neste item é desenvolvida uma expressão matemática a partir dos balanços de massa e da expressão para o reator de filme descendente em estado transiente obtida na seção 4.1.

O sistema é constituído de um tanque de alimentação e do reator de placa; no entanto, como no tanque de alimentação pode ocorrer reação de Fenton (tradicional, na ausência de radiação luminosa), este é considerado como um reator de mistura perfeita. A Figura 9 apresenta um esquema do sistema global.

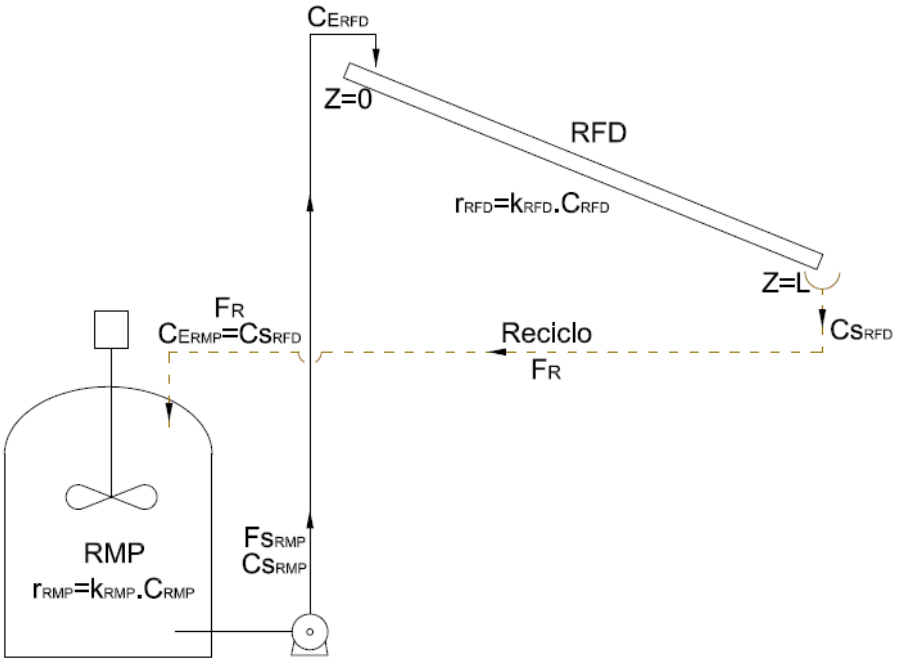


Figura 9. Esquema do reator de filme descendente operando em batelada.

A partir do balanço de massa para o reator de mistura perfeita (RMP):

$$E - S + G = A$$

Onde:

E: Taxa de escoamento de reagente para dentro do elemento de volume.
S: Taxa de escoamento de reagente para fora do elemento de volume.
G: Taxa de geração (consumo) de reagente devido à reação química no elemento de volume.
A: Taxa de acúmulo do reagente no elemento de volume.

Substituindo os elementos considerados nas partes do esquema da Figura 9, tem-se

$$FR - FS_{RMP} - (r_{RMP}) \cdot V = \frac{dM}{dt} \tag{4.2.1}$$

Avaliando os termos da equação (4.2.1) e considerando:

Taxa de alimentação, $FR=CE_{RMP}.QE_{RMP}$;

Taxa de saída, $FS=CS_{RMP}.QS_{RMP}$; e,

Consumo, $r_{RMP}=k_{RMP}.C_{RMP}$, onde $k_{RMP}=k_{Fenton.Escuro}$ (constante cinética Fenton).

Introduzindo estes três termos na equação (4.2.1), obtém-se:

$$CE_{RMP} \cdot QE_{RMP} - CS_{RMP} \cdot QS_{RMP} - k_{RMP} \cdot C_{RMP} \cdot V_{RMP} = \frac{dM}{dt} \tag{4.2.2}$$

Entretanto, para este sistema, sabe-se que $QE_{RMP} = QS_{RMP} = Q_{Operação} = Q$ e

$M=V.C=V_{RMP}.C_{RMP}$.. Substituindo estes termos em (4.2.2) e após arranjos, torna-se:

$$Q \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot CS_{RMP}(t) \cdot V_{RMP} = \frac{d(V_{RMP} \cdot C_{RMP}(t))}{dt} \tag{4.2.3}$$

Se o volume do reator permanece constante, então:

$$Q \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot C_{RMP}(t) \cdot V_{RMP} = V_{RMP} \cdot \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.4}$$

Fazendo-se alguns arranjos:

$$\frac{Q}{V_{RMP}} \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot C_{RMP}(t) = \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.5}$$

Definindo a razão entre o volume do reator de mistura perfeita (V_{RMP}) e a vazão (Q), como o tempo de residência médio do reator (τ_{RMP}), tem-se:

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot C_{RMP}(t) = \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.6}$$

Nesta última expressão, a concentração de entrada do reator de mistura perfeita (CE_{RMP}) pode ser expressa em termos da concentração de saída do reator de filme descendente (corrente de reciclo) a partir da equação da continuidade do reator de filme descendente (4.1.41), onde para o final da placa $\tau_{RFD} = \tau(Z = H)$ e fazendo $C_{RFD} = CS_{RFD}$ obtém-se::

$$CS_{RFD}(t) = CE_{RFD}(t - \tau_{RFD}) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} \tag{4.2.7}$$

Onde:

k_{RFD}=$k_{Foto.Fenton}$ (constante cinética de foto-Fenton).
τ_{RFD}=L/V_z (tempo de residência médio do reator de filme descendente).
$CS_{RFD}(t)$ = Concentração de saída do reator de filme descendente dependente do tempo.
$CE_{RFD}(t-\tau_{RFD})$ = Concentração de entrada do reator de filme descendente dependente do tempo para $t \geq \tau_{RFD}$.

Mas, de acordo com a Figura 9,

$CE_{RMP}(t) = CS_{RFD}(t)$ e $CE_{RFD}(t) = CS_{RMP}(t)$, logo (4.2.7) transforma-se em:

$$CE_{RMP}(t) = CS_{RMP}(t - \tau_{RFD}) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} \tag{4.2.8}$$

Assim, com o balanço de massa do reator de mistura perfeita (4.2.6), juntamente com a expressão do reator de filme descendente no estado transiente (4.2.8), o sistema da Figura 9 fica especificado para todos os t>0, independente do grau de conversão alcançado no reator de filme descendente.

No entanto, para a resolução do sistema é necessário considerar aproximações, já que a substituição da equação (4.2.8) em (4.2.6) gera uma nova expressão que envolve as concentrações $CS_{RMP}(t)$ e $CS_{RMP}(t-\tau_{RFD})$, as quais são essencialmente diferentes.

Para valores pequenos de τ_{RFD} como foi verificado experimentalmente (Tabela 10), pode-se empregar o teorema do valor médio para expressar o valor da CS_{RMP} (t-τ_{RFD}) em termos da CS_{RMP}(t), como a seguir:

$$CS_{RMP}(t-\tau_{RFD}) \approx CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.9}$$

Após a substituição de (4.2.9) em (4.2.8), e introduzindo o resultado em (4.2.6), obtém-se:

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot \left(\left(CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \right) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} - CS_{RMP}(t) \right) - k_{RMP} \cdot C_{RMP} = \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.10}$$

Por outro lado, pela definição de reator de mistura perfeita, a concentração de saída do tanque é igual à concentração no interior do tanque ($C_{RMP}(t) = CS_{RMP}(t)$), logo:

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot \left(\left(CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \right) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} - CS_{RMP}(t) \right) - k_{RMP} \cdot CS_{RMP} = \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.11}$$

O termo $e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}}$ pode ser expandido em séries de Taylor e truncado para o segundo termo, tentando tornar a expressão matemática final mais amigável, e facilitar a estimação de parâmetros:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-k_{RFD}\tau_{RFD})^n}{n!} = \sum_{n=0}^{1} (-1)^n \frac{(k_{RFD}\tau_{RFD})^n}{n!} = (1 - k_{RFD}\tau_{RFD}) \tag{4.2.12}$$

Introduzindo este resultado em (4.2.11):

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot \left(\left(CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \right) \cdot \left(1 - k_{RFD}\tau_{RFD}\right) - CS_{RMP}(t) \right) - k_{RMP} \cdot CS_{RMP} = \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.13}$$

Após alguns arranjos matemáticos:

$$CS_{RMP}(t)\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right) = \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt}\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right) \tag{4.2.14}$$

Considerando a separação de variáveis, a equação rearranjada torna-se:

$$\frac{dCS_{RMP}(t)}{CS_{RMP}(t)} = \frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} dt \tag{4.2.15}$$

Considerando o sistema em estudo, a equação diferencial (4.2.15) tem a seguinte condição inicial:

$$CI : t = 0; C_{RMP} = C_{RMP}^0 \tag{4.2.16}$$

Após a integração da equação (4.2.15), obtém-se:

$$\ln CS_{RMP} = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} \right) \cdot t + C1 \tag{4.2.17}$$

A constante de integração C_1 é calculada usando-se a condição inicial:

Para $t = 0; C_{RMP} = C_{RMP}^0$, então $C1 = \ln C_{RMP}^{Inicial}$

$$\ln CS_{RMP} = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} \right) \cdot t + \ln C_{RMP}^0 \tag{4.2.18}$$

Ordenando e fazendo alguns arranjos, a expressão anterior transforma-se em:

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C_{RMP}^0} \right) = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} \right) \cdot t \tag{4.2.19}$$

Para pequenos valores de τ_{RFD}, o terceiro termo do denominador da equação (4.2.19), $(k_{RFD}(\tau_{RFD})^2)$ pode ser desprezado, ficando:

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C_{RMP}^0} \right) = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD}\right)} \right) \cdot t \tag{4.2.20}$$

Após alguns arranjos, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C_{RMP}^0} \right) = -\left(\frac{k_{RFD}}{\left(\frac{\tau_{RMP}}{\tau_{RFD}} + 1\right)} + \frac{k_{RMP}}{\left(1 + \frac{\tau_{RFD}}{\tau_{RMP}}\right)} \right) \cdot t \tag{4.2.21}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados do Planejamento Fatorial

Após a seleção, baseada na literatura, das principais variáveis que interferem no sistema, bem como dos níveis destas variáveis, foi realizado um planejamento fatorial estatístico para avaliar a degradação da cor do azo-corante Drimaren X6BN por meio do processo Fenton e Foto-Fenton. As variáveis tempo de reação, temperatura, velocidade de agitação e vazão de operação foram mantidas constantes. Neste estudo foi feito um planejamento fatorial de dois níveis 2^3, com quadruplicata no ponto central, para a validação do modelo obtido a partir da determinação do erro experimental.

Os ensaios do planejamento realizados no reator solar foram feitos em batelada, com retorno do efluente ao tanque de alimentação após a passagem pelo reator de filme descendente, conforme descrito na seção 3.4. As quantidades de reagentes, assim como as condições da reação foram de acordo com o planejamento apresentado na Tabela 6.

A remoção de cor foi determinada a partir das absorvâncias medidas no comprimento de maior absorção para o corante em estudo (517nm), de acordo com a equação (5.1.1).

$$\%\mathrm{Re}moção_t = \frac{Abs_{t=0}^{517nm} - Abs_{t=t}^{517nm}}{Abs_{t=0}^{517nm}} * 100 \qquad (5.1.1)$$

Onde:

t = tempo, em minutos

$Abs_{t=0}$= Absorvância da solução em 517 nm no tempo t=0.

$Abs_{t=t}$= Absorvância da solução em 517 nm no tempo t=t minutos.

Durante uma hora de reação, foram retiradas alíquotas a cada 10 min para leitura das absorvâncias. Nas Figura 10 aFigura 21 apresentam-se os espectros superpostos para cada ensaio. As condições de cada experimento foram apresentadas na Tabela 6.

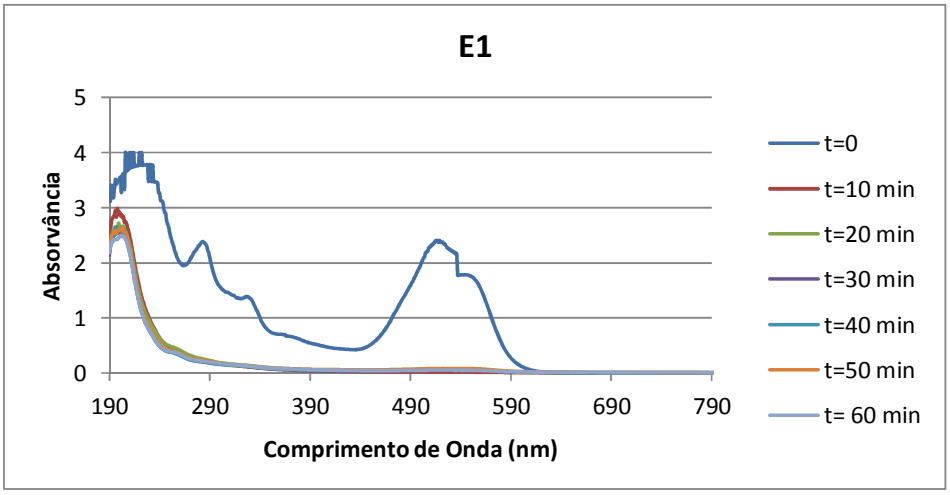


Figura 10. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E1. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4

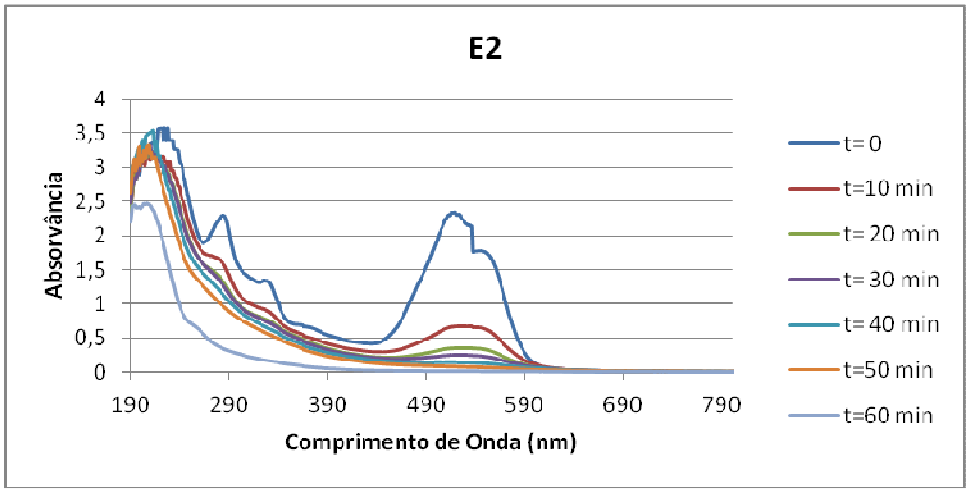


Figura 11. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E2. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4

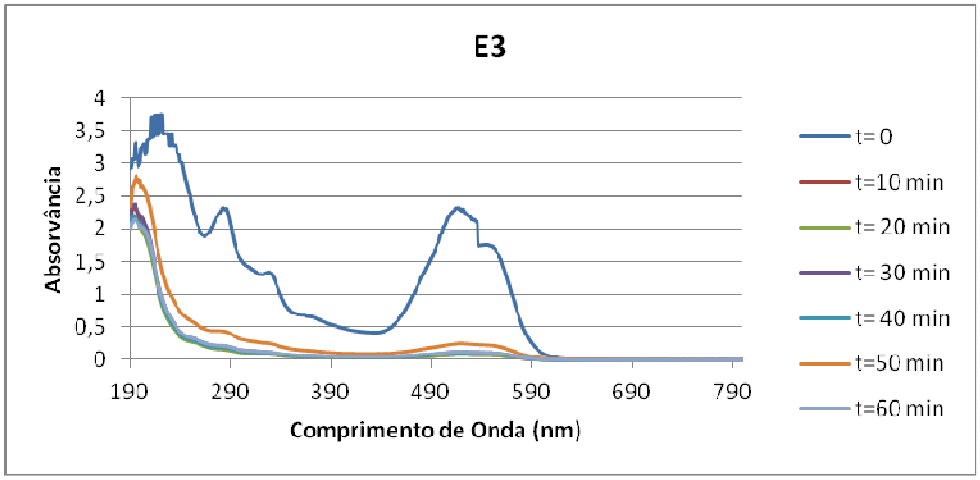


Figura 12. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E4. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4

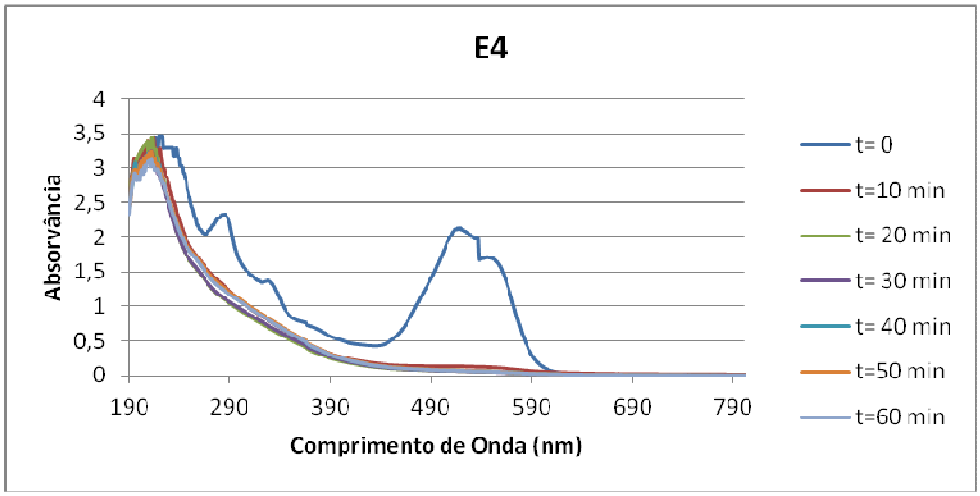


Figura 13. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4

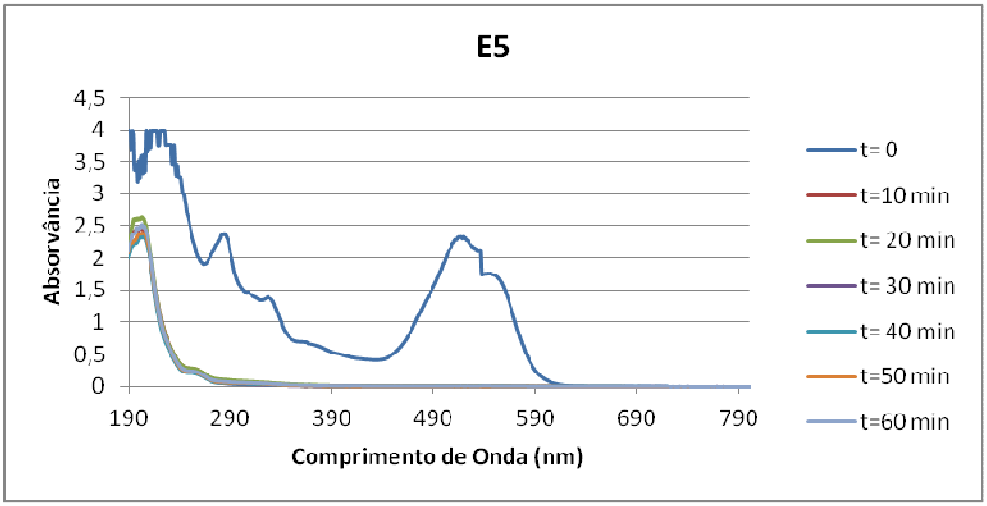


Figura 14. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3

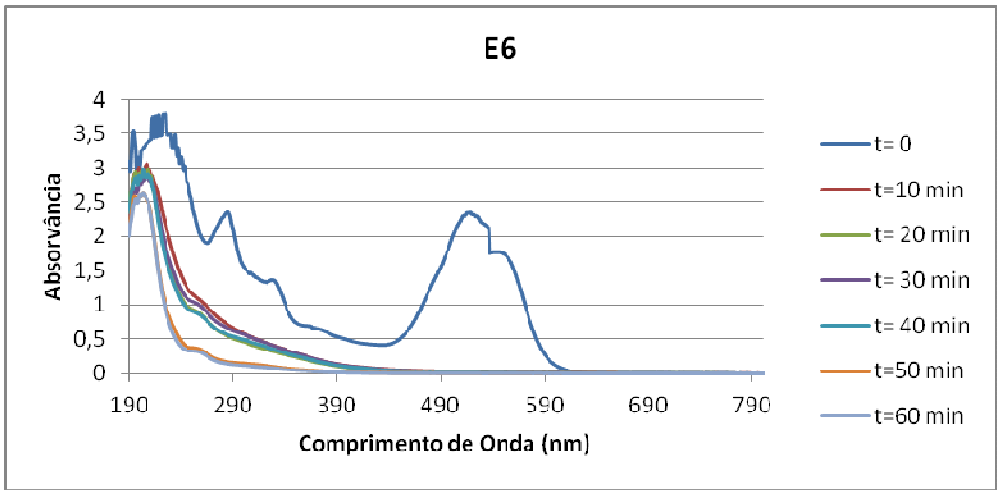


Figura 15. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E6. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3

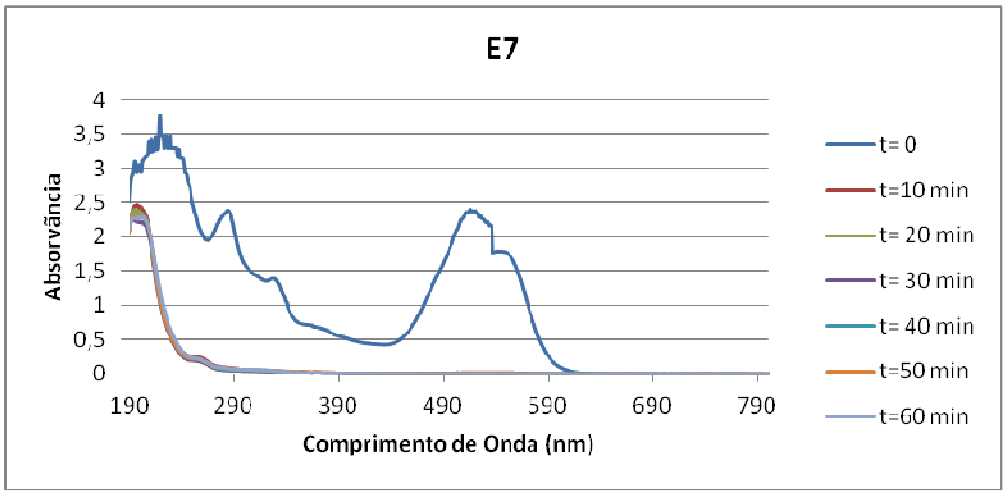


Figura 16. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E7. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3

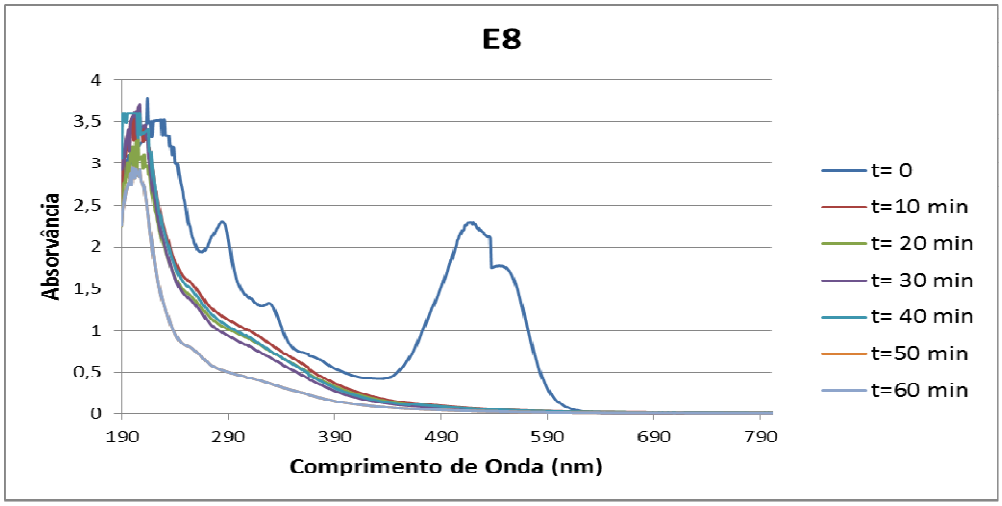


Figura 17. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E8. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3

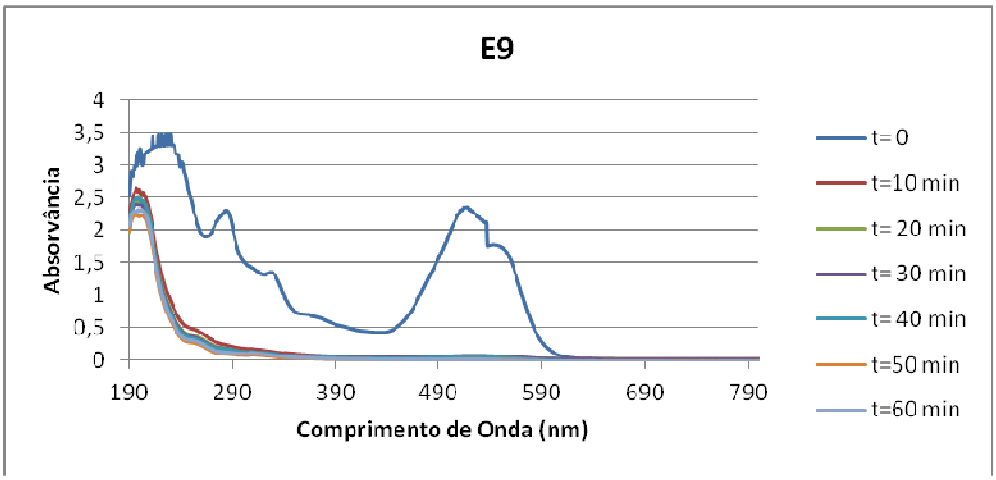


Figura 18. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E9. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

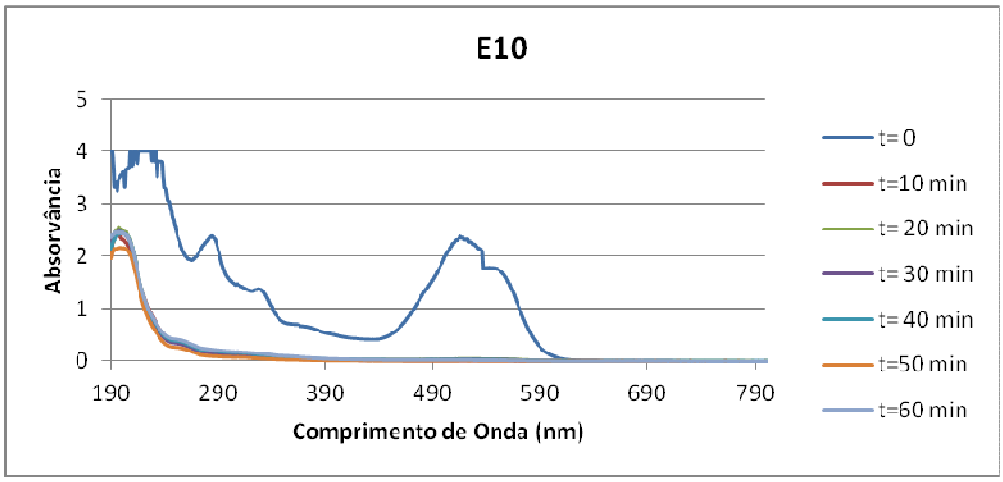


Figura 19. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E10. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

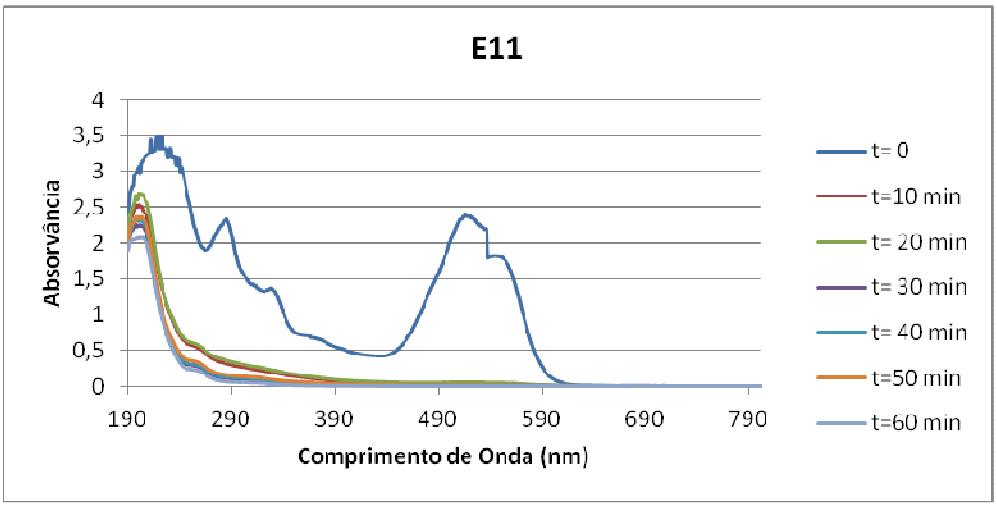


Figura 20. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E11. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

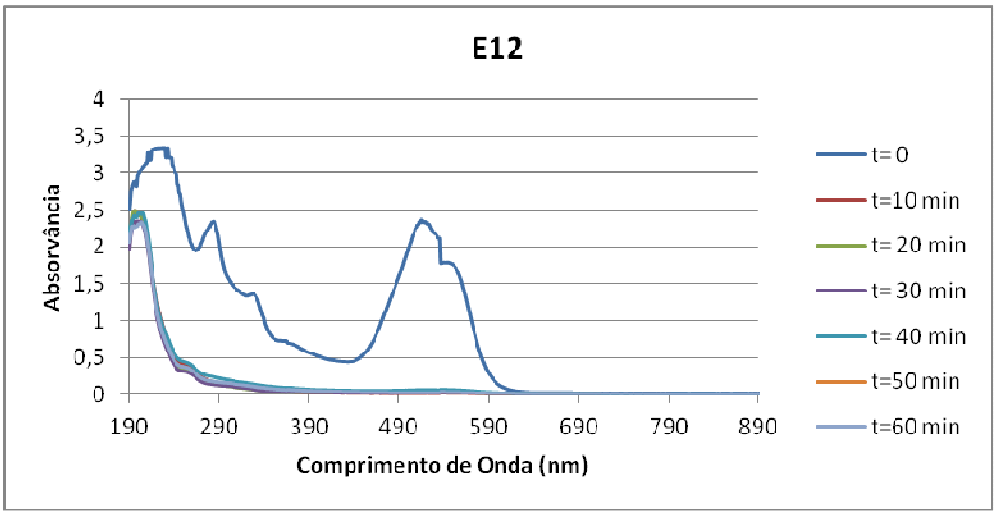


Figura 21. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E12. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

Nos espectros UV-VIS da solução de corante após tratamento, nota-se que o pico de máxima absorção do corante (λ = 517 nm), situado na região visível, diminuiu consideravelmente após os primeiros 10 minutos de reação em todos os experimentos, e desapareceu totalmente em todos os casos, após 60 minutos de tratamento, indicando a total remoção do corante vermelho Drimaren X6BN. Neste caso, os picos entre 300 e 700 nm correspondem aos grupos cromóforos presentes na ligação azo, enquanto os picos presentes na região ultravioleta (190 e 290 nm) são característicos de compostos orgânicos (ARAUJO, 2008). Nota-se também que os picos na região ultravioleta são reduzidos, demostrando que os compostos aromáticos também estão sendo removidos.

A Tabela 7 apresenta os valores das variáveis e as respostas obtidas para cada um dos ensaios irradiados por luz solar. Para a análise estatística, a variável de resposta selecionada foi a porcentagem de remoção de cor aos 10 minutos, já que após 30 minutos quase todos os ensaios já haviam atingido as eficiências máximas e similares e, portanto, a análise nestes pontos não teria validade estatística.

Tabela 7. Resultados do planejamento fatorial 2^3.

Ensaio	**$[H_2O_2]$ (mg/L)**	**$[H_2O_2]$ / $[Fe^{+2}]$**	**pH**	**% Remoção Cor**		
				10 min	**20 min**	**30 min**
E1	500	20	4	98,26	98,29	98,76
E2	100	20	4	95,29	94,83	99,27
E3	500	5	4	96,11	96,30	96,69
E4	100	5	4	94,03	96,63	96,72
E5	500	20	3	99,67	99,24	99,81
E6	100	20	3	98,72	99,12	99,01
E7	500	5	3	99,09	99,70	99,81
E8	100	5	3	97,52	97,20	97,01
E9(PC)	300	12,5	3,5	98,59	98,32	98,54
E10 (PC)	300	12,5	3,5	99,47	99,44	99,41
E11 (PC)	300	12,5	3,5	99,12	99,97	99,97
E12 (PC)	300	12,5	3,5	98,93	98,48	98,82

Uma análise preliminar dos dados apresentados na Tabela 7, e dos espectros das varreduras na faixa do UV-Visível, mostram que o processo Foto-Fenton assistido pela radiação solar é favorável para a remoção do corante vermelho Drimaren X6BN, já que em todos os ensaios foram obtidas remoções superiores a 90 % nos primeiros 10 minutos da reação.

5.1.1 Análise Estatística

Nesta etapa são apresentados os resultados da análise estatística dos ensaios de degradação de corante vermelho Drimaren X6BN, segundo o planejamento fatorial. A variável de reposta considerada é a porcentagem de remoção da cor aos 10 minutos. Os resultados foram obtidos e analisados usando o programa *STATISTICA 10*.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados do ANOVA (análise de variância) das variáveis envolvidas, determinados a partir do valor da probabilidade dos efeitos de cada variável. Através desta análise encontrou-se que somente os efeitos dos parâmetros individuais são significativos, indicando que nenhum dos efeitos das interações entre

variáveis é significativo. No entanto, o efeito da interação H_2O_2/Fe^{+2} é mantido no modelo, já que este melhora a distribuição dos resíduos.

Tabela 8. Análise da variância (ANOVA) para remoção da Cor em 10 minutos.

Contribuição	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Prob > F (P-Valor)
Curvatura	7,6275	1	7,6275	56,4619	0,004884
$[H_2O_2]$ (A)	7,1631	1	7,1631	53,0241	0,005346
$[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ (B)	3,3670	1	3,3670	24,9239	0,015457
pH (C)	15,9895	1	15,9895	118,3605	0,001662
AB	0,00911	1	0,00911	0,0675	0,811884
AC	0,80011	1	0,80011	5,9227	0,093025
BC	0,33211	1	0,33211	2,4584	0,214895
ABC	0,28501	1	0,28501	2,1098	0,242299
Erro Puro	0,40527	3	0,13509		
Soma de Quadrados Total	35,9788	11			
R^2=0,9887					

Na Figura 22 é apresentado o diagrama de Pareto, o qual relaciona de maneira ordenada as variáveis e os efeitos estimados para cada uma delas. Neste caso, observa-se que somente os parâmetros individuais são estatisticamente significativos. Além dos parâmetros individuais, a curvatura apresenta efeito estatisticamente significativo, indicando a possibilidade de encontrar um máximo ou um ponto de inflexão. Para a faixa estudada, encontrou-se, em todos os casos, remoções superiores a 95%, não sendo necessário continuar com a exploração da superfície resposta.

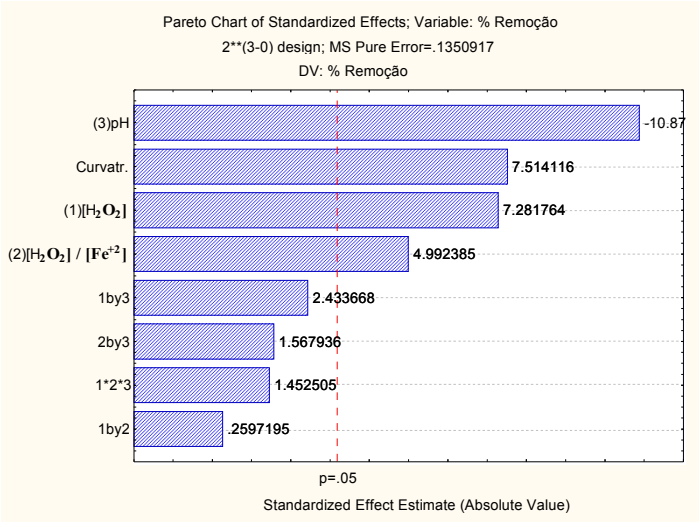


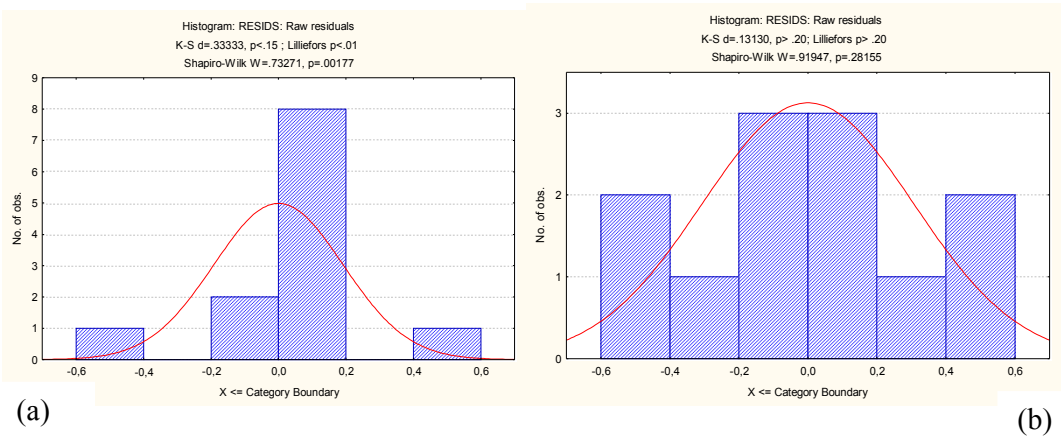
Figura 22. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis individuais e suas interações.

Embora a interação entre as variáveis concentração de peróxido de hidrogênio ([H_2O_2]) e pH não seja estatisticamente significativa (Figura 22), este efeito foi mantido no modelo com o objetivo de melhorar a distribuição dos resíduos puros e calculados, já que ao incluir o efeito desta interação, os resíduos adquiriam uma melhor distribuição (distribuição normal), como é apresentado na Figura 23.

Na Tabela 9 é apresentada a análise da variância (ANOVA) para o modelo ajustado (equação 5.1.2), o qual inclui o efeito da interação das variáveis concentração de peróxido de hidrogênio ([H_2O_2]) e pH. Foi obtido um valor de R^2 (correlação) de 0,971 e um valor de R^2 ajustado de 0,947, indicando um bom ajuste do modelo. O valor do erro puro obtido a partir dos dados dos pontos centrais foi de 0,318.

Tabela 9. Análise da variância (ANOVA) para o modelo ajustado.

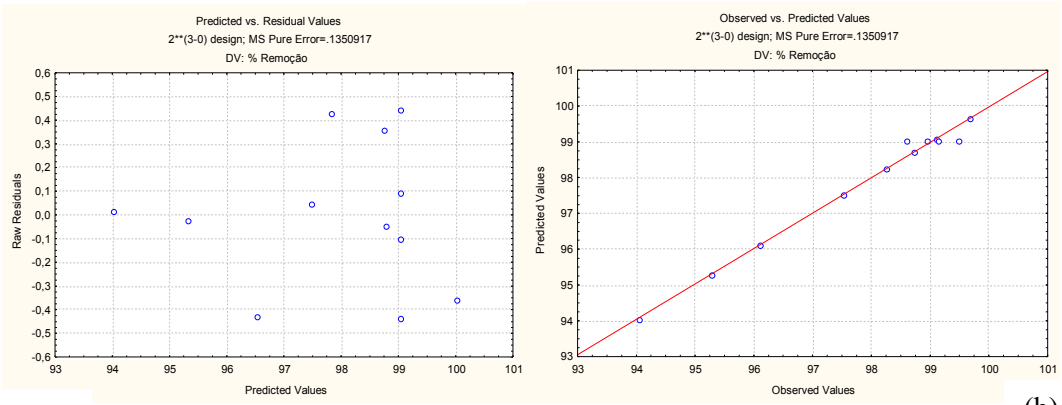
Contribuição	**Soma dos Quadrados**	**Graus de Liberdade**	**Quadrado Médio**	**F**	**Prob > F (P-Valor)**
Curvatura	7,6275	1	7,6275	56,4619	0,004884
[H_2O_2] (A)	7,1631	1	7,1631	53,0241	0,005346
[H_2O_2]/[Fe^{+2}] (B)	3,3670	1	3,3670	24,9239	0,015457
pH (C)	15,9895	1	15,9895	118,3605	0,001662
AC	0,80011	1	0,80011	5,9227	0,093025
Lack of Fit	0,6262	3	0,20875	1,5452	0,364679
Erro Puro	0,4052	3	0,13509		
Soma de Quadrados Total	35,9788	11			
R^2=0,9713					



(a) (b)

Figura 23. Resíduos puros dos valores calculados.

Na Figura 24 (a) são apresentados os valores dos resíduos para os valores preditos, os quais estão distribuídos de forma dispersa no gráfico e não apresentam tendência nenhuma. Nesta figura também é apresentado o ajuste dos valores preditos e os dados reais observados, onde pode ser constatado um bom ajuste, com um R^2 de 0,9713.



(a) (b)

Figura 24. Distribuição dos resíduos.

Na Figura 25 são apresentadas as médias da variável resposta quando as variáveis independentes mudam do nível inferior para o nível superior. Nesta, podem-se identificar as condições que favorecem a remoção da cor, que são pH = 3, razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ = 20, e a concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ no nível superior (500 mg/L). A razão mássica de $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ de 20 é um dado interessante neste processo, porque quanto menor a quantidade de catalisador Fe^{+2}, menor é a geração de lodos de hidróxido férrico que terão de ser descartados adequadamente.

Para o nível inferior da variável concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$, a remoção de cor alcançada foi próxima de 95%, que pode ser considerada uma boa remoção em relação às condições de processo, levando-se em consideração os custos associados ao consumo deste reagente. Sendo assim, a concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ de 100 mg/L é considerada como a dosagem a ser empregada nos ensaios cinéticos.

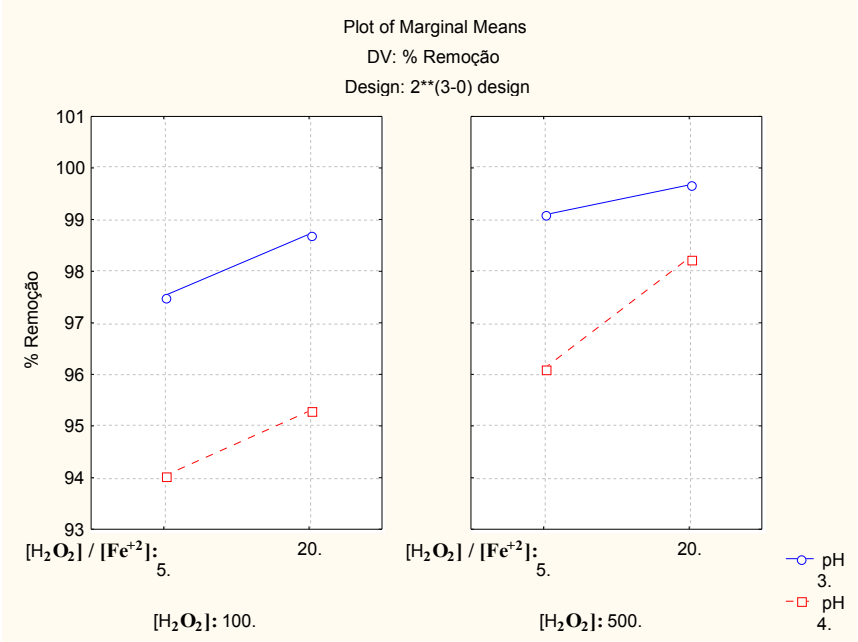


Figura 25. Média da variável resposta (%Remoção) quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior.

Na Figura 26 são apresentados os gráficos de contorno, onde se podem extrair as melhores condições de reação, isto é, aquelas que maximizam a remoção de corante. Nestas pode ser observado o efeito do deslocamento do pH do seu nível superior ao nível inferior onde a remoção de cor é favorecida. No caso da concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ e da razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$, quando estas se deslocam de seus níveis inferiores para o superior a remoção de cor é favorecida, portanto, pode-se concluir que um valor ótimo de pH próximo do seu nível inferior de 3 unidades; uma razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ de 20, e uma dosagem de peróxido de hidrogênio de 500 mg/L, são as melhores condições de reação para as faixas estudadas.

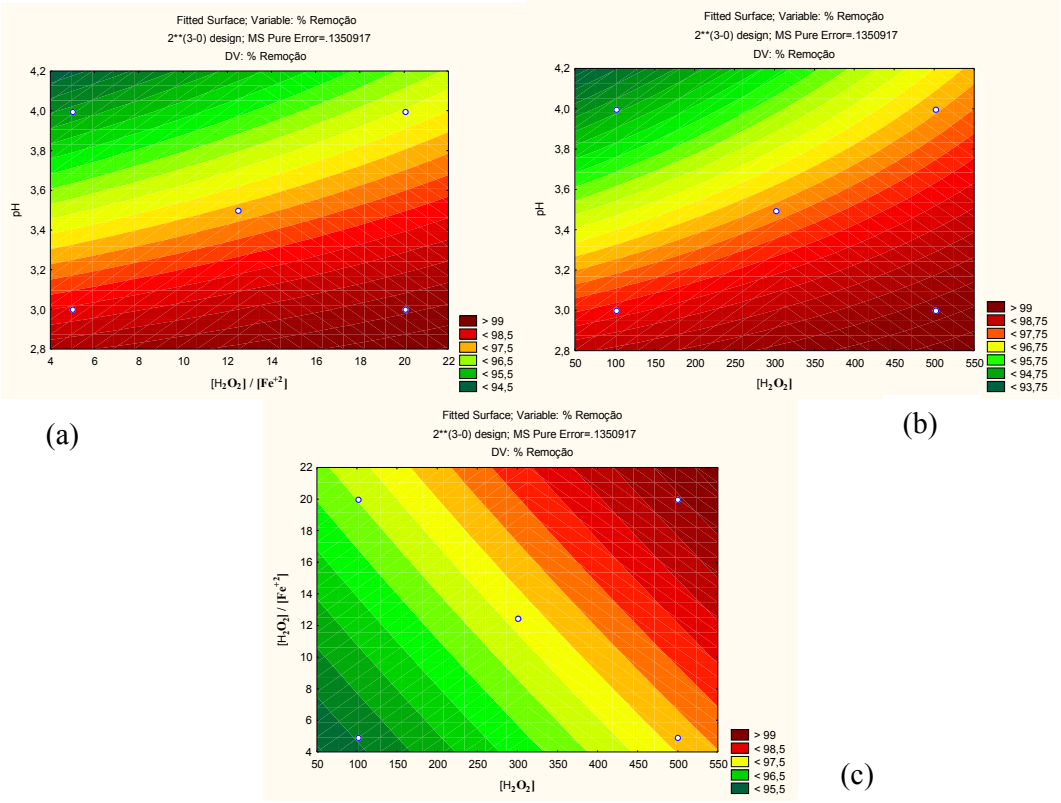


Figura 26. Superfícies de contorno obtidas para a variável remoção quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior.

Na equação (5.1.2) é apresentada a expressão empírica do modelo obtido para a variável resposta (% Remoção de Cor) em relação aos valores reais das variáveis independentes: pH, razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$, concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$, e o efeito da interação entre as variáveis pH e concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$.

$$\%\,\mathrm{Re}\,moção = +108,025 - 6,287 \cdot 10^{-3} * [H_2O_2] + 0,087 * [H_2O_2]/[Fe^{+2}] \qquad (5.1.2.)$$
$$-3,77 * \mathrm{pH} + 3,15 \cdot 10^{-3} * \mathrm{pH} * [H_2O_2] \pm 0,318$$

5.2 Resultados dos ensaios de Fotólise e H_2O_2/UV-Vis

Foram feitos ensaios de degradação da solução de corante na presença de radiação UV solar para determinar o efeito deste parâmetro isolado, isto é, avaliar se ocorre ou não degradação do corante por Fotólise direta. Na Figura 27 é apresentada a

razão de absorbância e absorbância inicial (ABS/ABSo) com o tempo de reação para o ensaio de fotólise direta. Nesta, pode-se observar que a solução de corante não sofre degradação na presença de radiação UV solar. Por esta razão, o corante pode ser empregado como traçador nos ensaios de distribuição de tempos de residência, conforme descrito no item 3.6.

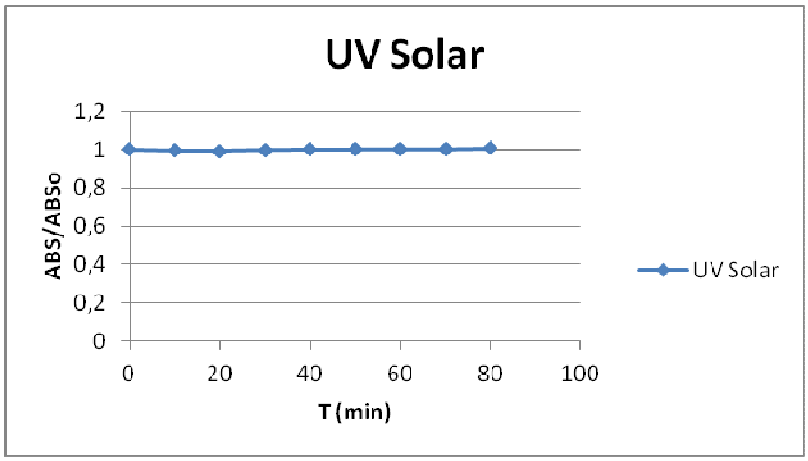


Figura 27. Degradação de Corante por Fotólise direta (UV solar).

Araujo et al. (2006) reportaram a remoção do Corante Vermelho Drimaren X-6BN na presença de H_2O_2 e UV artificial, atingindo a descoloração completa após 40 minutos para uma dosagem de peróxido de hidrogênio de 20mmol/L e, portanto, neste trabalho foram feitos dois ensaios, para avaliar a remoção de corante na presença de H_2O_2 e UV solar, com dosagens de 5 e 20 mmol/L, respectivamente. Os resultados destes testes são apresentados nas Figuras 28 e 29, onde pode-se observar que não ocorreu remoção significativa de cor nas condições estudadas. Sabe-se que o peróxido de hidrogênio em presença de radiação UV em 254nm é decomposto em radicais hidroxila (reação 2.3.6). Como a quantidade de radiação UV do Sol neste comprimento de onda que atinge a superfície terrestre é baixa, já que a maior parte desta radiação é absorvida pela camada de ozônio, pode-se inferir que não foram gerados radicais hidroxilas suficientes para degradar o corante(CHONG *et al.*, 2010).

Sendo assim, pode-se descartar a possibilidade de remoção de corante por Fotólise direta ou por processo H_2O_2/UV solar nas condições estudadas.

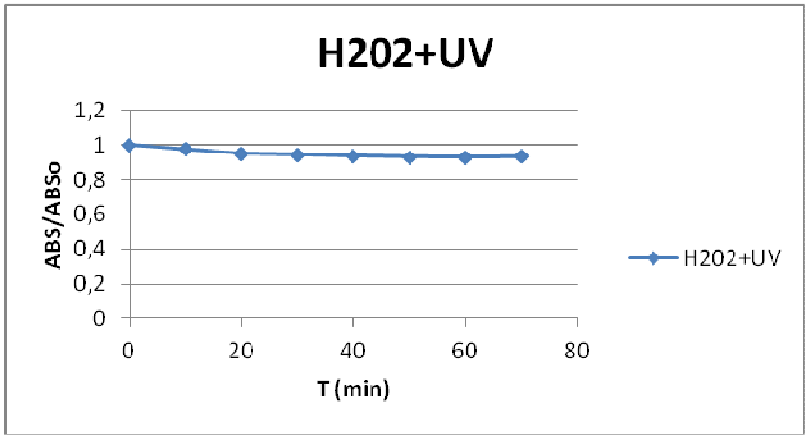


Figura 28. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. [H_2O_2]=5mmol/L, [Cor]= 100mg/L e pH=5,5(Natural).

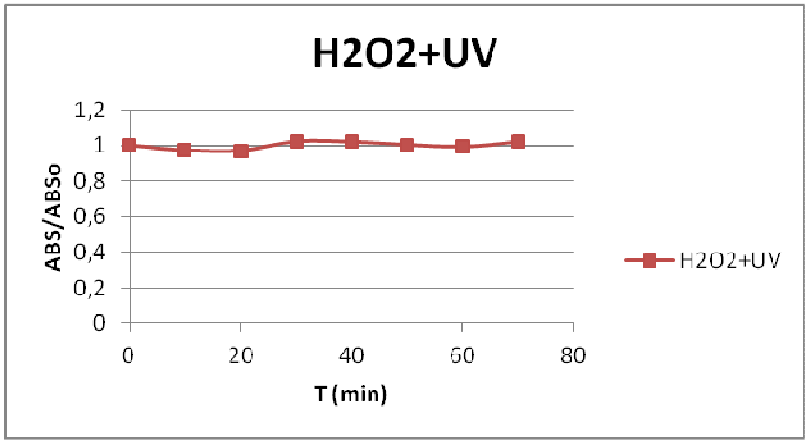


Figura 29. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. [H_2O_2]=20mmol/L, [Cor]= 70mg/L e pH=5,5(Natural).

5.3 Determinação dos Tempos de Residência

Para o modelo proposto do reator de filme descendente é importante demonstrar que o fluxo convectivo ao longo da seção longitudinal da placa plana é o efeito dominante na transferência de massa, isto é, demonstrar que a magnitude do fluxo difusivo ao longo da espessura do filme é muito menor do que a magnitude do fluxo convectivo. Além disso, a distribuição de tempos permite determinar o tempo médio de residência para validar a aplicabilidade do modelo de escoamento baseado na teoria de Nusselt.

Nas Figuras 30 a 33 são apresentadas as curvas obtidas da função de tempos de residência F(t) e suas correspondentes curvas diferenciadas E(t), para vazões de 100 e 200 L/h. Todos os ensaios foram feitos em duplicata, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.7.

A partir dos dados discretos das Figura 30 aFigura 33, e empregando as equações 3.7.1 e 3.7.2, podem ser calculados os dados estatísticos média e variância. Estes valores são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados da média e variância experimentais e calculados pelo modelo para a DTR

Vazão	τ_{medio} RDT(s)	σ^2	σ_θ^2	$D/ul_{iterado}$	$\sigma_{\theta\ iterado}^2$	τ_{medio} modelo (s)
100 L/h	11,243	34,169	0,270	0,138	0,271	9,191
100 L/h	11,383	50,861	0,393	0,204	0,393	9,191
200 L/h	6,589	17,288	0,398	0,207	0,398	5,790
200 L/h	6,156	13,459	0,355	0,184	0,357	5,790

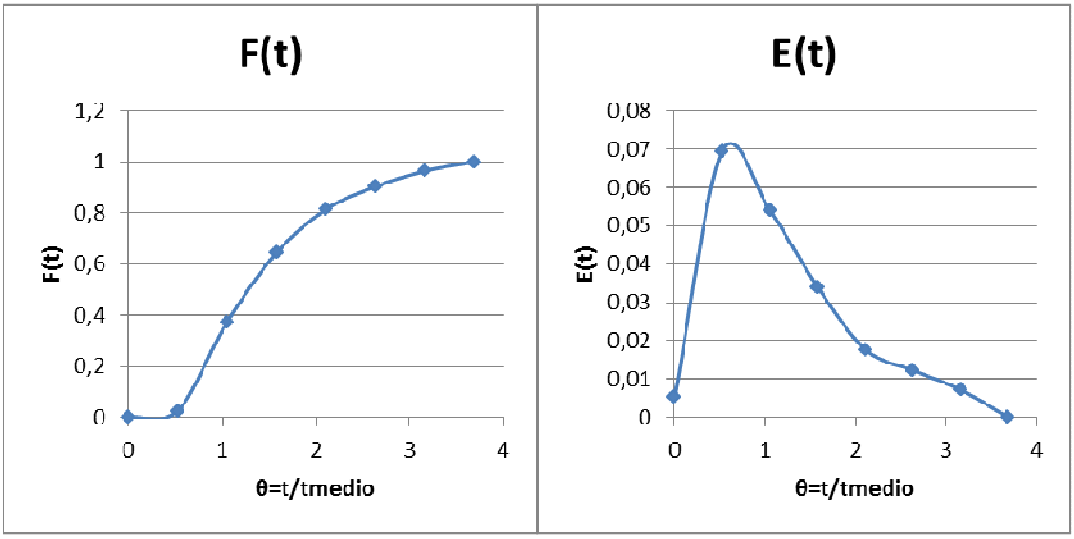


Figura 30. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferencial E(t). Vazão: 100L/h, primeira repetição.

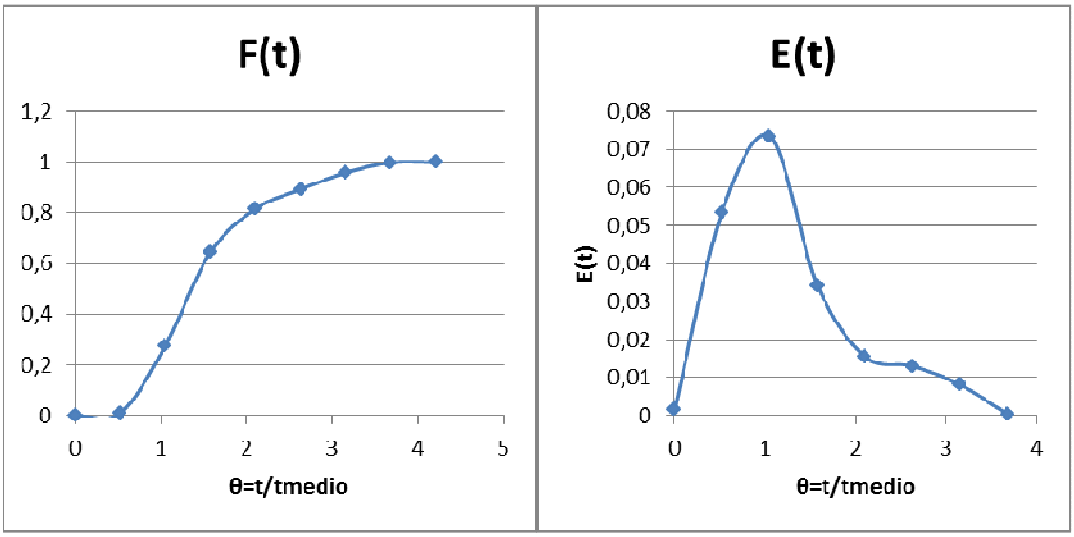


Figura 31. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t).
Vazão: 100L/h, segunda repetição.

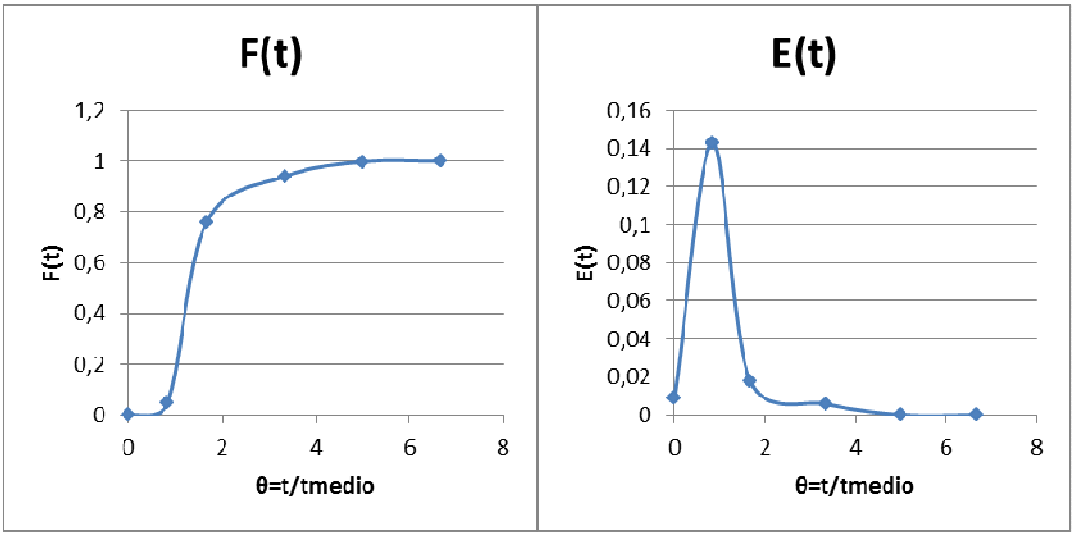


Figura 32. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t).
Vazão: 200L/h, primeira repetição.

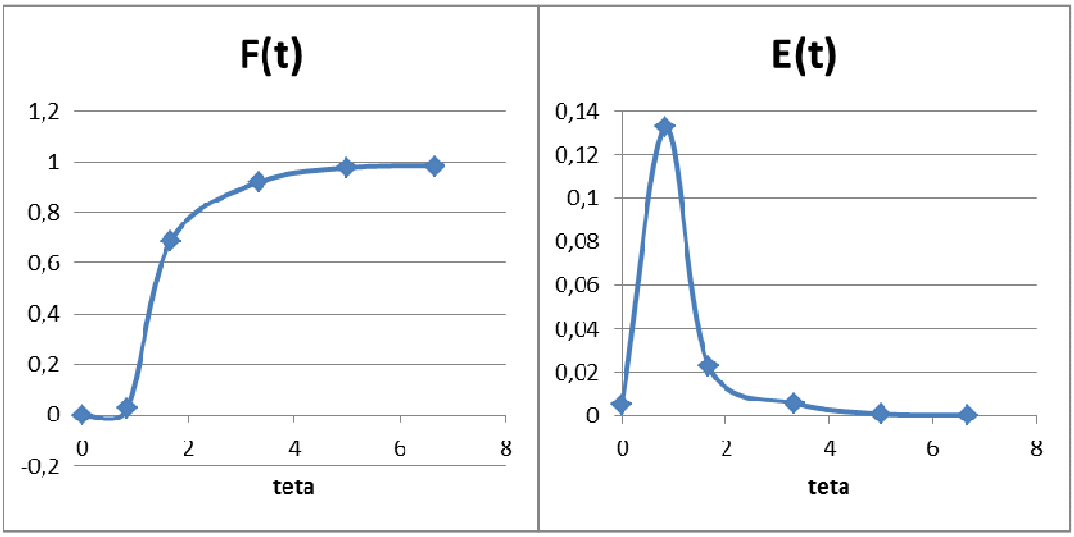


Figura 33. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t).
Vazão: 200L/h, segunda repetição.

A partir dos dados apresentados nas Figuras 30 a 33, e usando o modelo de dispersão, é possível determinar o número de dispersão (**D**/uL) ou inverso do número de Péclet do reator. Além do modelo de dispersão, tem-se outro modelo para tratar os desvios do fluxo pistonado (modelo de tanques em série); no entanto para cinéticas de primeira ordem, estes modelos são equivalentes (LEVENSPIEL, 2012).

D/uL, é chamado de número de dispersão, e caracteriza o grau de espalhamento do material que está fluindo no vaso causado por todos os fatores, tais como mistura turbulenta, perfil de velocidade laminar, difusão molecular, entre outros. De forma geral (LEVENSPIEL, 2012):

- Grandes valores de **D** representam um espalhamento rápido da curva do traçador.
- Pequenos valores de **D** representam um pequeno grau de espalhamento.
- **D**=0 significa nenhum grau de espalhamento, isto é, fluxo pistonado.

Para avaliar **D** ou **D**/uL determinam-se os parâmetros estatísticos $\bar{t}$ e σ^2 obtidos a partir dos dados experimentais da curva do traçador. Estes dados estão relacionados com a teoria do modelo de dispersão, de acordo com as condições de contorno selecionadas:

Para o reator de filme descendente é selecionada uma condição de contorno fechada, já que a amostra coletada ao final da placa corresponde a um vaso de mistura composto da saída de corante ao longo da largura da placa, e, segundo Levenspiel (2012), tomar uma amostra misturada na saída do reator corresponde a uma condição de contorno fechada.

Portanto, para valores de **D**/uL> 0,01 e condição de contorno fechada, a equivalência entre os parâmetros estatísticos encontrados experimentalmente e os parâmetros do modelo de dispersão são os seguintes (LEVENSPIEL, 2012):

$$\overline{t_E} = \bar{t} = \frac{V}{v}, \text{ ou } \overline{\theta_E} = \frac{\overline{t_E}}{\bar{t}} = \frac{\overline{t_E}V}{v} = 1 \tag{5.3.1}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2\left[1 - e^{-\frac{D}{uL}}\right] \tag{5.3.2}$$

Desta forma, ao fazer a correspondência da variância obtida dos dados experimentais apresentados nas Figuras 30 a 33, e usando a equação (5.3.2), pode-se obter o valor do número de dispersão **D**/uL. Além disso, ao comparar o tempo médio de residência obtido experimentalmente (distribuição de tempos) com aquele obtido a partir da velocidade estimada para o reator de filme descendente, o modelo de escoamento proposto pode ser avaliado. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

É importante esclarecer que para desvios muito grandes do fluxo pistonado (muitas flutuações aleatórias), o modelo de dispersão não deve ser empregado. Segundo Levenspiel (1998), esta condição é válida para valores de **D**/uL> 1. Além disso, se a forma da curva **E** obtida experimentalmente não for ajustada a uma distribuição normal, o modelo também não deve ser empregado.

Dos dados obtidos para a distribuição de tempos de residência apresentados na Tabela 10, observa-se que o tempo de residência real é muito próximo daquele predito pelo modelo de escoamento. Além disso, o número de dispersão **D**/uL nos ensaios realizados neste trabalho não foi maior do que 0,271, indicando um pequeno grau de

espalhamento da curva do traçador, e um comportamento próximo do reator ideal de fluxo pistonado.

5.4 Resultados dos ensaios Cinéticos

A regressão linear dos dados da concentração da Cor durante o processo de degradação contra o tempo de reação (Figuras 34 a 37), indica que a cinética da reação se ajusta a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Inicialmente foram feitos ensaios para a determinação das constantes cinéticas da reação para as vazões estudadas: 100 e 300 L/h, nas melhores condições determinadas a partir do planejamento estatístico, que são: pH de 3 unidades, razão mássica de peróxido de hidrogênio e catalisador ($[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$) de 20:1 e concentração de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$) de 100 mg/L. Além dos ensaios de Foto-Fenton Solar foi determinada a correspondente constante cinética da reação de Fenton realizada na ausência de luz nestas mesmas condições, e esta foi considerada na expressão (4.2.22) obtida para o modelo pranteado.

No entanto, os resultados mostram que para as condições estudadas, a reação de Fenton na ausência de luz ocorre muito rápida, apresentando quase a descoloração total aos 6 minutos (Figura 34). Por este motivo, para os ensaios de Foto-Fenton Solar realizados nestas condições não se verificou diferenças significativas nas constantes cinéticas para as vazões estudadas. As constantes cinéticas apresentaram valores muito próximos ao valor obtido para a reação de Fenton na ausência de luz e os resultados são apresentados na Figura 35.

Por este motivo decidiu-se avaliar novas condições experimentais na reação de Foto-Fenton Solar. Nestes, a concentração de peróxido de hidrogeno ($[H_2O_2]$) foi diminuída para 50 e 25 mg/L, mantendo o pH e a razão mássica de $[H_2O_2]/[Fe_{+2}]$ em 20. Esta modificação foi necessária para observar de forma acentuada o efeito da variação dos tempos de residência de acordo com a equação (4.2.22), para vazões de operação de 100 e 300 L/h. Estes resultados são apresentados nas Figuras 36 e 37.

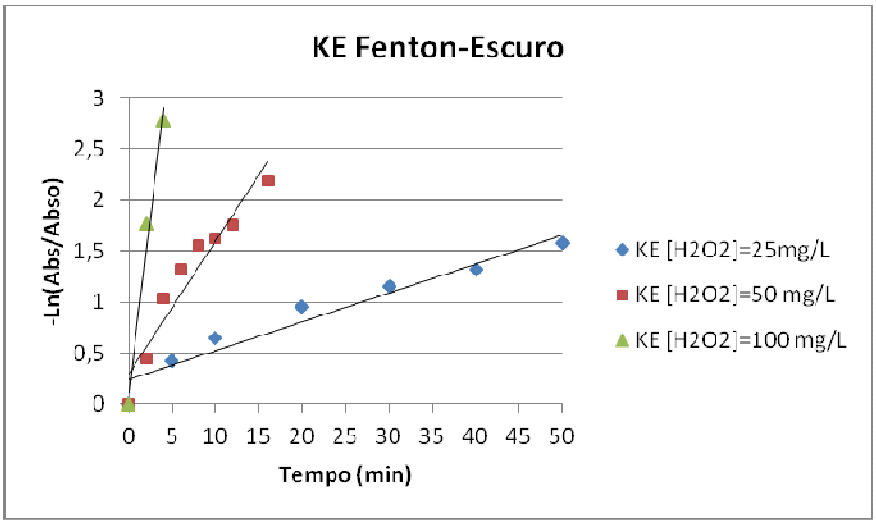


Figura 34. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio [H_2O_2] nas constantes cinéticas de primeira ordem dos ensaios de Fenton-Escuro: pH=3, razão [H_2O_2]/[Fe^{+2}]=20.

Na Figura 34 são apresentadas as regressões lineares para os ensaios cinéticos feitos para o processo Fenton-Escuro, onde se pode observar como o valor do coeficiente angular que corresponde à constante cinética de pseudo-primeira ordem varia com a concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Nestes casos, os valores dos coeficientes quadráticos de correlação foram maiores do que 0,92.

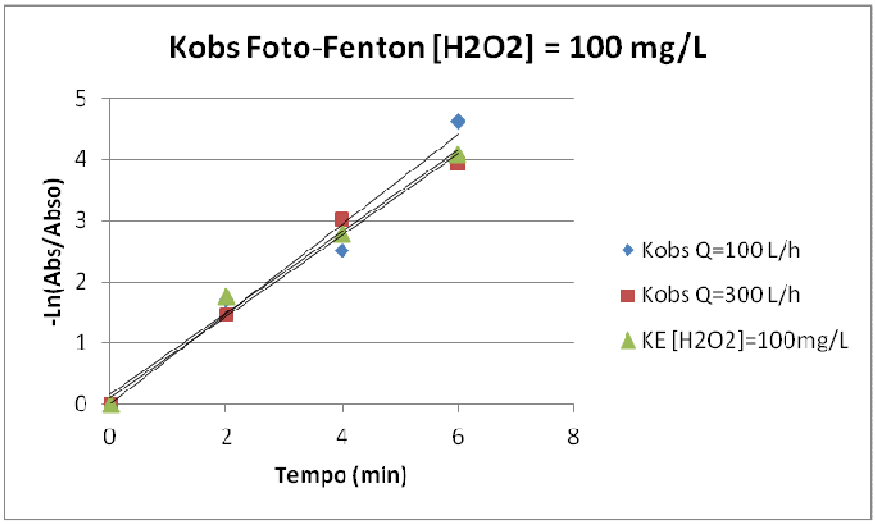


Figura 35. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: [H_2O_2]=100 mg/L, pH=3, razão [H_2O_2]/[Fe^{+2}] =20.

Na Figura 35 são apresentados os resultados dos ensaios cinéticos para o processo Foto-Fenton nas condições selecionadas como as melhores condições de reação, de acordo com o planejamento fatorial ($[H_2O_2]$=100 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/Fe^{+2}$ =20). No entanto, em função da magnitude da constante cinética do processo Fenton-Escuro, o efeito da vazão não ocasionou mudanças significativas nas constantes cinéticas, as quais podem ser observadas durante os ensaios de Foto-Fenton Solar, já que a reação no escuro ocorre muito rápida no tanque de mistura perfeita, mitigando por completo o efeito da reação iluminada. Para este gráfico, os valores dos coeficientes quadráticos de correlação foram maiores que 0,97.

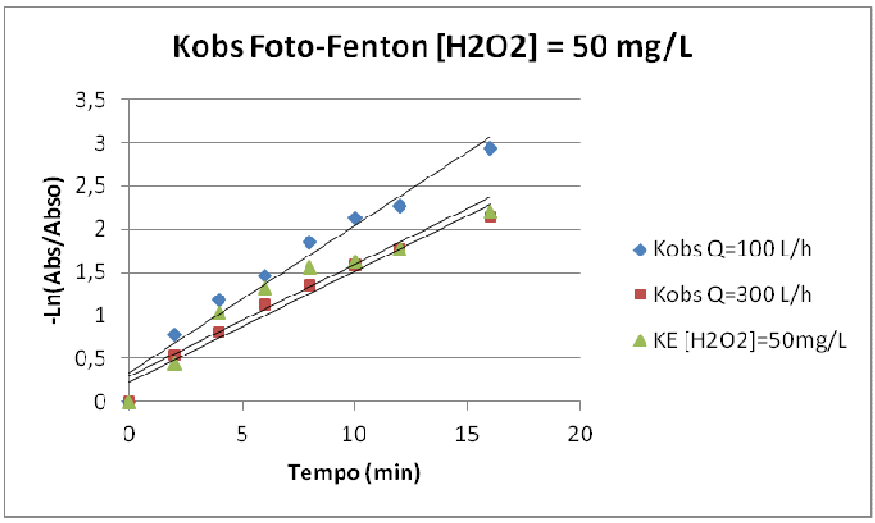


Figura 36. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=50 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20.

Na Figura 36 são apresentados os ensaios cinéticos quando a concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ foi diminuída para 50 mg/L, mantendo-se as demais variáveis nas suas melhores condições (pH=3, razão $[H_2O_2]/Fe^{+2}$ =20). Neste caso, pode-se observar que a constante cinética obtida para o ensaio de Foto-Fenton solar, quando a vazão de operação é de 300 L/h, é muito próxima do valor obtido para o ensaio de Fenton convencional (escuro), nestas mesmas condições. Isto pode ser explicado a partir da equação (4.2.21), que quando a vazão aumenta, o tempo de residência no reator de placa plana diminui, e o sistema completo (reator de mistura perfeita + reator de placa plana) se aproxima mais de um sistema completamente agitado, dominando o efeito da constante de Fenton escuro.

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C^0_{RMP}}\right) = -\left(\frac{k_{RFD}}{\left(\frac{\tau_{RMP}}{\tau_{RFD}}+1\right)} + \frac{k_{RMP}}{\left(1+\frac{\tau_{RFD}}{\tau_{RMP}}\right)}\right)\cdot t \qquad (4.2.21)$$

se $\tau_{RFD} << \tau_{RMP}$

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C^0_{RMP}}\right) = -k_{RMP}\cdot t$$

Para o ensaio realizado com uma vazão de 100 L/h encontrou-se um valor da constante cinética maior ao obtido para 300 L/h e o Fenton convencional (escuro), já que uma vazão menor representa um tempo de residência maior para o reator de placa plana (τ_{RFD}), permitindo evidenciar o efeito da etapa iluminada. No entanto, a diferença do valor da constante cinética obtida para 100 L/h ainda foi pequena (próximo ao 10%), e, dessa forma, decidiu-se diminuir ainda mais a concentração inicial de peróxido de hidrogênio.

Estes resultados são apresentados na Figura 37, onde a concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi de 25 mg/L. Em ambos os casos, tanto para 100 e 300 L/h, as constantes cinéticas observadas foram maiores do que a constante obtida para o respectivo ensaio na fase escura. Novamente, o ensaio com maior tempo de residência na etapa iluminada (100 L/h) reportou a maior eficiência de remoção.

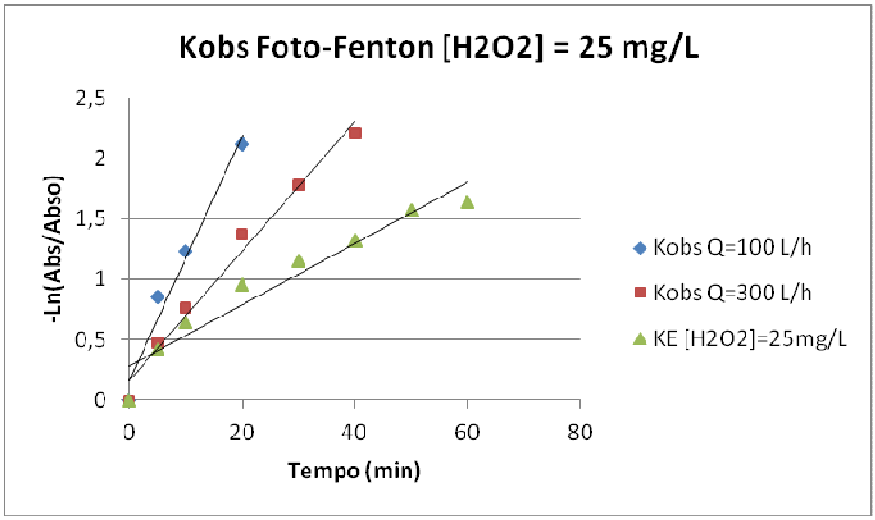


Figura 37. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=25 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20.

Na Tabela 11 são apresentados os valores numéricos das constantes cinéticas obtidas a partir do coeficiente angular das regressões lineares para os ensaios de Fenton-Escuro e Foto-Fenton Solar, obtidas a partir das Figuras 34 a 37.

Tabela 11. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios escuros e iluminados, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20.

Ensaio	Kobs (min^{-})	Vazão (L/h)	$[H_2O_2]$ (mg/L)	τ_{RFD} (min)	τ_{RMP} (min)	Re
Escuro	0,663	-	100	-	-	-
Escuro	0,130	-	50	-	-	-
Escuro	0,0284	-	25	-	-	-
Iluminado	0,7348	100	100	0,153	9	198
Iluminado	0,665	300	100	0,074	3	595
Iluminado	0,170	100	50	0,153	9	198
Iluminado	0,128	300	50	0,074	3	595
Iluminado	0,101	100	25	0,153	9	198
Iluminado	0,0535	300	25	0,074	3	595

Na Figura 38 é apresentado o efeito da vazão de reciclo sobre o valor da constante cinética observada para todos os ensaios de Foto-Fenton solar realizados no reator de filme descendente. Pode-se observar que vazões menores favorecem o aumento da constante cinética observada, já que geram tempos de residência maiores no reator de placa plana acentuando o efeito da reação iluminada na constante cinética global observada.

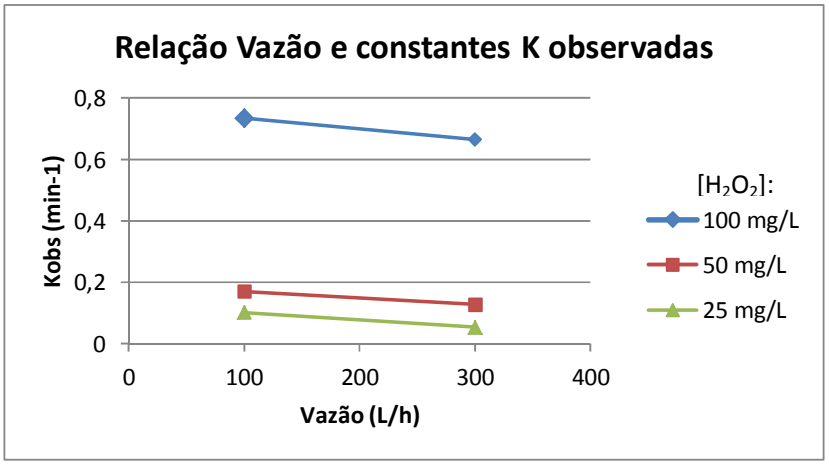


Figura 38. Relação entre as constantes cinéticas observadas para os ensaios de Foto Fenton Solar e a vazão de reciclo, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos ensaios experimentais realizados de acordo com o planejamento estatístico determinaram-se as melhores condições de reação para a remoção de corante, as quais foram: pH de 3,0, a razão mássica $[H_2O_2]/[Fe_{+2}]$ de 20 e concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ de 100mg/L. Destes, as variáveis que apresentaram maior influência sobre a eficiência de descoloração foram o pH e a razão mássica peróxido de hidrogênio e Fe^{2+}.

Foram obtidas remoções da cor maiores de 90% nos primeiros dez minutos da reação, mostrando que o processo Foto-Fenton Solar num reator de filme descendente pode ser uma alternativa altamente atrativa para a descoloração de efluentes da indústria têxteis.

Foi obtida uma expressão matemática a partir de um modelo de escoamento baseado na teoria de filme descendente de Nusselt, acoplado aos balanços de massa do reator de mistura perfeita e placa plana e da cinética de reação. A expressão resultante descreve o comportamento do reator de filme líquido descendente operando na modalidade de reciclo total. Esta sugere que quando o tempo de residência do reator de mistura perfeita é muito maior do tempo de residência do reator de placa plana ($\tau_{RMP} >> \tau_{RFD}$) o sistema se comporta como um reator de mistura perfeita, onde domina o efeito da reação convencional de fenton, por outra parte tempos de residência maiores do reator de placa plana favorecem o efeito da reação Foto-Fenton apresentando uma constante cinética global observada maior.

A partir da expressão matemática obtida para o modelo proposto, o tempo de reação poderia ser reduzido ainda mais, tornando viável a implementação desta tecnologia em escala industrial.

Pela presença do tanque de mistura perfeita no sistema, os efeitos combinados entre o processo Fenton e foto-Fenton devem ser levados em consideração. Portanto, para aplicações em escala industrial da configuração usada neste trabalho, o volume do tanque de alimentação tem de ser desejavelmente minimizado, já que a mistura de uma corrente de concentração baixa produto de uma conversão significativa na placa plana

com uma corrente concentrada de alimentação afetariam a velocidade de reação global observada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. - Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O3, H2O2/UV-C and TiO2/UV-A processes. **Water Research.** v.36,1143-1154, 2002

ALFANO, M.; CASSANO, E. "REVIEW RADIATION ARTICLE MODELLING", **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 1955, pp. 421–444, 1986.

ALVES FREIRE, L. F. **Estudo do Sistema Fenton-Solar Aplicado A Remoção de Fenol**, 2012. Universidade Federal de Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado.

ANKILLER, R.; CLARK, E. A. "The ecology and toxicology of synthetic organic pigments", **Chemosphere**, v. 9, pp. 595–609, 1980.

ARAUJO, F. V. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe2O3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**, 2008. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado.

ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L. "Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H2O2/UV", **Quimica Nova**, v. 29, n. 1, pp. 11–14, 2006.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; et al. "The photo-fenton reaction and the TiO 2 / UV process for waste water treatment − novel developments", **Catalysis Today**, v. 53, pp. 131–144, 1999.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Second ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

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, n. 5, pp. 1125–35, 2003.

CHEN, W. R.; WU, C.; ELOVITZ, M.; *et a*l. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, 137-144, 2007.

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

CUEVAS, S. A. "Modeling UV radiation absorption in a flat-plate photocatalytic reactor", 3rd IASME/WSEAS Int. Conf. on Energy, Environment, Ecosystems and Sustainable Development. **Anais...** pp.201–204, 2007.

DAVIS, A.; HAO, O. "Reactor Dynamics in the Evaluation of Photocatalytic Oxidation Kinetics C2", **Journal of Catalysis**, v. 131, pp. 285–288, 1991.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction.", **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 1, pp. 57–71, 2001.

EMAMI, F.; TEHRANI-BAGHA, A.R.; GHARANJIG, K.; MENGER, F.M. "Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye." **Desalination** v. 257, pp. 124–128, 2010.

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.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; et al. "Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants.", **Chemosphere**, v. 50, n. 1, pp. 71–8, 2003.

GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; et al. "Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO2 photocatalysis and solar photo-Fenton", **Solar Energy**, v. 77, n. 5, pp. 567–572, 2004.

GOMATHI DEVI, L.; ERAIAH RAJASHEKHAR, K.; ANANTHA RAJU, K. S.; GIRISH KUMAR, S. "Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye", **Desalination**, v. 270, n. 1-3, pp. 31–39, 2011. Elsevier B.V.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; VARSHNEY, S. "Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents.", **Journal of colloid and interface science**, v. 312, n. 2, pp. 292–6, 2007.

HAMMED, B. H.; LEE, T. W. "Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process." **J Hazard** Mater, v. 164, pp. 468–472, 2009.

HASSAN, H.; HAMMED, B. H. "Decolorization of Acid Red 1 by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-ball clay catalyst", International Conference on Environment Science and Engineering IPCBEE. **Anais...** v. 8, pp.232–236, 2011. Singapore.

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.

IDEL-AOUAD, R.; VALIENTE, M.; YAACOUBI, A.; TANOUTI, B.; LÓPEZ-MESAS, M. "Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction.", **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, pp. 745–50, 2011. Elsevier B.V.

INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation process: preparation for reuse. **Water Science and Technology**, v.40, n.1, 183-190, 1999.

JI, F.; LI, C.; ZHANG, J.; DENG, L. "Efficient decolorization of dye pollutants with LiFe(WO4)2 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst", **Desalination**, v. 269, n. 1-3, pp. 284–290, 2011. Elsevier B.V.

KANG, Y. W.; HWANG, K.-Y. "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", **Water Research**, v. 34, n. 10, pp. 2786–2790, 2000.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. "Photochemical processes for water treatment", **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, pp. 671–698, 1993.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. Third ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

LEVENSPIEL, O. **Tracer Technology**. 1a ed. New York, 2012.

LIMA, A.M., 1998, **Tratamento de Efluentes Têxteis com Peróxido de Hidrogênio fotoativado com radiação UV**. Dissertação de Mestrado. PUC, Rio de Janeiro, RJ.

LI PUMA, G.; YUE, P. L. "Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification", **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 11, pp. 2269–2281, 2003.

LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A. *et al*. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. **Water Research**, v. 41, n. 5, 1103-1109, 2007.

MA, X.; ZHOU, M. "A comparative study of azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes", **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 10, pp. 1544–1549, 2009.

NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P.G. Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe III-EDTA-H2O2 system. , **Chemosphere**, v.45, pp. 59-65, 2001

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. "Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 161, n. 1, pp. 87–93, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review.", **Environmental science and pollution research international**, v. 20, n. 4, pp. 2099–132, 2013.

NOORJAHAN, M.; PRATAP REDDY, M.; DURGA KUMARI, V.; et al. "Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO2 thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1-3, pp. 179–187, 2003.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review.", **The Science of the total environment**, v. 409, n. 20, pp. 4141–66, 2011. Elsevier B.V.

PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. "Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe(2)O(3)-SiO(2) composite.", **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, pp. 359–65, 2011. Elsevier B.V.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; BARCELO, D. "Advance oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals", **The Holistic Approach to Environment**, v. 1, pp. 63–74, 2011.

PIGNATELLO, J. J. "Dark and Photoassisted Fe3+ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide", **Environmental science & technology**, v. 26, n. 5, pp. 944–951, 1992.

POYATOS, J. M.; MUÑIO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; et al. "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art", **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, pp. 187–204, 2009.

PUMA, G. L.; YUE, P. L. "A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I—model development", **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 16, pp. 2993–3006, 1998.

RAMIREZ, J.H.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent **Catalysis Today**, v. 107-108, 68-76, 2005.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.", **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, pp. 247–55, 2001.

RODRÍGUEZ, M.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; et al. "Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up", **Solar Energy**, v. 79, n. 4, pp. 360–368, 2005.

ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. "Modeling of a flat-plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction", **Solar Energy**, v. 77, n. 5, pp. 461–470, 2004.

SAGAWE, G.; LEHNARD, A.; MICHAEL, L.; BAHNEMANN, D. "The Insulated Solar Fenton Hybrid Process : Fundamental Investigations", **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, pp. 3742–3759, 2001.

SMITH, J. M. **Ingenieria de la Cinetica Quimica**. 6th ed. Mexico, 1991.

SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V. Decolorizing of azodye solutions by Fenton's oxidation. **Water Research**,v. 29, 2206-2210, 1995.

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A. *et a*l. Comparisson of mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroetilene. **Water Research**, v.35, n.4, 977-984, 2001.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.", **Journal of environmental management**, v. 93, n. 1, pp. 154–68, 2012. Elsevier Ltd.

WANG, C.-T.; CHOU, W.-L.; CHUNG, M.-H.; KUO, Y.-M. "COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode", **Desalination**, v. 253, n. 1-3, pp. 129–134, 2010. Elsevier B.V.

WATTS, R.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 51, Issues 1-3, 209-224, 1996

WATTS, R. J.; HALLER, D.R.; JONES, A. *et al*. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B76, 73-79, 2000.

XU, X.R.; LI, H.B.; WANG, W. H.; *et al*. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. **Chemosphere**, v.57, n.7, 595-600, 2004.

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**, v. 246, n. 1-3, pp. 344–352, 2009. Elsevier B.V.

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

MODELAGEM MATEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTE POR PROCESSO FOTO-FENTON EM REATOR SOLAR DE FILME LÍQUIDO DESCENDENTE

Dissertação de Mestrado

ABDÓN PARRA LÓPEZ

Rio de Janeiro
2014

MODELAGEM MATEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTE POR PROCESSO FOTO-FENTON EM REATOR SOLAR DE FILME LÍQUIDO DESCENDENTE.

Abdón Parra López

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, 14 de abril de 2014.

_____

Lídia Yokoyama, D.Sc. (Orientadora)

_____

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.(Orientadora)

_____

Luiz Alberto Cesar Teixeira, Ph.D.

_____

Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.

_____

Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

Parra, López Abdón.
Modelagem Matemática da Degradação de Azocorante por Processo Foto-Fenton em Reator Solar de Filme Líquido Descendente / Abdón Parra López. – 2014.
f. 70: il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadores: Lidia Yokoyama
Fabiana Valéria da Fonseca
1. Foto-Fenton Solar. 2. Reator de Filme Descendente. 3.Remoção de Azocorante. 4. Modelo. I. Yokoyama, Lidia e Da Fonseca, Fabiana V. (orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Quimica. III. Título.

RESUMO

PARRA, López Abdón. **Modelagem Matemática da Degradação de Azocorante por Processo Foto-Fenton em Reator Solar de Filme Líquido Descendente.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Os processos oxidativos avançados têm sido considerados uma alternativa de tratamento atrativa para o tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos de difícil biodegradação. Dentre as possíveis combinações dos processos oxidativos, o processo Foto-Fenton assistido pela radiação solar é de grande interesse em regiões com alta insolação anual.

No presente estudo, o processo Foto-Fenton Solar foi empregado na degradação de um corante azo reativo Vermelho Drimaren X-6BN. Os estudos foram desenvolvidos num reator solar de filme líquido descendente (TFR) conformado por um reator de mistura perfeita seguido de um reator de placa plana, e consistiram numa série de ensaios para determinar as melhores condições de reação tomando como parâmetros de interesse o pH, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$) e a razão mássica entre peróxido de hidrogênio e catalisador ($[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$). Estes ensaios foram realizados de acordo com um planejamento fatorial estatístico (2^3). A análise estatística indicou que todas as variáveis foram significativas no processo. As condições mais favoráveis à descoloração foram: pH 3,0, $[H_2O_2]_0$ 500 mg/L e $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ 20:1 para 100 mg/L do corante Vermelho Drimaren X-6BN. Nessas condições, após 10 minutos de reação, se conseguiram remoções de cor superiores a 90%.

Nestas condições de reação foram feitos ensaios para acompanhar a degradação do corante e determinar as constantes cinéticas para diferentes vazões de operação. A partir dos resultados obtidos dos ensaios cinéticos, encontrou-se uma dependência da constante cinética observada e o tempo de residência médio dos reatores.

A relação entre a constante cinética observada e os tempos de residência é analisada a partir da expressão matemática obtida dos balanços de massa, do momento e da cinética de reação. Esta expressão descreve de maneira aceitável o comportamento do reator.

Palavras chave: Processos Oxidativos Avançados, Degradação de Corante, Foto-Fenton Solar, Reator de filme descendente, Modelo.

ABSTRACT

PARRA, López Abdón. **Modelagem Matemática da Degradação de Azocorante por Processo Foto-Fenton em Reator Solar de Filme Líquido Descendente.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Advanced oxidation processes (AOPs) have been considered as an attractive alternative to the treatment of wastewaters containing organic pollutants of difficult degradation. Among the possible advanced oxidation process combinations, solar assisted Photo-Fenton process it's an interesting technology in places with a high annual insolation.

In the present work, solar assisted Photo-Fenton is tested in the degradation of a reactive azo dye Vermelho Drimaren X-6BN. The experiments were developed in a thin film slurry solar reactor (TFR) conformed by a stirred tank reactor in series with a flat plate reator, and consisted in a series of experiments conducted to determine the best reaction conditions, taking as an interest parameters the effect of pH, the initial concentration of hydrogen peroxide ($[H_2O_2]$), and the relation between the concentration of hydrogen peroxide and catalyst ($[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$). These experiments were made according to a statistical factorial design (2^3), after the statistical analysis all the effects of the independent parameters were found significant, and the best reaction conditions found were: pH 3,0, $[H_2O_2]_0$ 500 mg/L and $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ 20:1 for a 100 mg/L solution of azo dye Vermelho Drimaren X-6BN. Under these reaction conditions a 90% dye removal was achieved after 10 minutes of reaction.

Additional a series of experiments were developed under these conditions, to determine the kinetics constants for different operation flow rates. From these results dependence between the observed kinetic constant and the mean residence time of the reactors was identified.

This relationship between the observed kinetic constant and the residence time could be explained by a mathematical expression obtain from the Nusselt´s falling film analysis coupled with the mass balance and the reaction kinetics. The final expression describes in a good agreement the operation of the reactor.

Key words: Advance oxidation process, AOP´s, Solar assisted Photo-Fenton, Thin film Reactor, Model, Dye degradation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS 1
1.1 Objetivos 2
1.1.1 Objetivo Geral: 2
1.1.2 Objetivos Específicos: 2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 2
2.1 Corantes: 2
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs) 4
2.3 Processo Fenton e Foto-Fenton: 6
2.4 Fatores que afeitam o processo Fenton: 9
2.4.1 pH: 9
2.4.2 Concentração de H_2O_2: 10
2.4.3 Concentração de catalisador: 10
2.4.4 Concentração inicial de corante: 10
2.4.5 Temperatura: 11
2.5 Foto-Fenton Solar: 11
2.6 O Reator De Filme Descendente 13
2.7 Modelos matemáticos: 17
2.8 Distribuição de tempos de residência. 18
3 MATERIAIS E MÉTODOS 20
3.1 Soluções Do Corante 20
3.2 Reator De Filme Descendente 21
3.3 Descrição Dos Experimentos 22
3.4 Operação em batelada do reator de filme liquido descendente 22
3.5 Planejamento Experimental 23
3.6 Ensaios De Fotolise e H_2O_2/UVsolar 24
3.7 Distribuição de Tempos de Residência 25
3.7.1 Cálculo de Parâmetros 25
3.8 Determinação das Constantes Cinéticas de degradação 26
3.9 Metodologias Analíticas 27
3.9.1 Cor 27
3.9.2 Análise da Irradiância e Energia Total Acumulada 27

4 MODELO MATEMATICO 27
4.1 Reator de Filme Descendente (Placa Plana Isolada) 28
4.1.1 Modelo de Escoamento 28
4.1.2 Balanço De Massa 29
4.2 Sistema Operando Em Batelada (Reciclo Total) 34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 39
5.1 Resultados Do Planejamento Fatorial 39
5.1.1 Análise Estatística 46
5.2 Resultados dos ensaios de Fotólise e H_2O_2/UV-Vis 51
5.3 Determinação dos Tempos de Residência 53
5.4 Resultados dos ensaios Cinéticos 58
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 63
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeitos sobre o meio ambiente provocados por efluentes têxteis. 3
Figura 2. Espectro solar na PSA comparado com a densidade óptica de uma solução de $Fe_2(SO4)_3$ (0.25 mmol/Lcomo Fe^{3+}). 12
Figura 3. Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações e vazões em reator TFFR. (FREUDENHAMMER et al., 1997). 13
Figura 4. Resposta obtida dum experimento com perturbação tipo degrau (LEVENSPIEL, 2012). 19
Figura 5. Relações entre as curvas F e E(LEVENSPIEL, 1998)..... 20
Figura 6. Estrutura do corante azo vermelho Drimaren X-6BN 21
Figura 7. Reator de filme liquido descendente. Fonte (ALVES FREIRE, 2012) 22
Figura 8. Escoamento de um filme descendente. 28
Figura 9. Esquema do reator de filme descendente operando em batelada. 34
Figura 10. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E1. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4..... 40
Figura 11. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E2. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4..... 40
Figura 12. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E4. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4 41
Figura 13. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4 41
Figura 14. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3..... 42
Figura 15. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E6. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3..... 42
Figura 16. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E7. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3 43
Figura 17. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E8. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3 43
Figura 18. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E9. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5..... 44

Figura 19. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E10. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5 44
Figura 20. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E11. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5 45
Figura 21. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E12. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5 45
Figura 22. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis individuais e suas interações. 47
Figura 23. Resíduos puros dos valores calculados. 48
Figura 24. Distribuição dos residuos. 49
Figura 25. Media da variável resposta (%Remoção) quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior. 50
Figura 26. Superfícies de contorno obtidas para a variável remoção quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior. 51
Figura 27. Degradação de Corante por Fotolise direta (UV solar). 52
Figura 28. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. $[H_2O_2]$=5mmol/L, [Cor]= 100mg/L e pH=5,5(Natural). 53
Figura 29. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. $[H_2O_2]$=20mmol/L, [Cor]= 70mg/L e pH=5,5(Natural). 53
Figura 30. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 100L/h primeira repetição. 54
Figura 31. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 100L/h segunda repetição. 55
Figura 32. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 200L/h primeira repetição. 55
Figura 33. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t). Vazão: 200L/h segunda repetição. 56
Figura 34. Efeito da concentração de peroxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ nas constantes cinéticas de primeira ordem dos ensaios de Fenton-Escuro: pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20. 59
Figura 35. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=100 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20. 59

Figura 36. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=50 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20..... 60
Figura 37. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=25 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20..... 61
Figura 38. Relação entre as constantes cinéticas observadas para os ensaios de Foto Fenton Solar e o numero de Reynolds, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20..... 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais de oxidação das espécies radical e os oxidantes moleculares mais comuns (BULL e ZEFF, 1991)..... 4
Tabela 2. Lista de POA típicos 5
Tabela 3. Processos Fenton aplicados ao tratamento de corantes – efluentes têxteis..... 8
Tabela 4. Aplicações do Reator de filme descendente..... 15
Tabela 5. Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^3. 24
Tabela 6. Condições do planejamento fatorial 2^3. 24
Tabela 7. Resultados do planejamento fatorial 2^3..... 46
Tabela 8. Análise da variância (ANOVA) para remoção da Cor em 10 minutos. 47
Tabela 9. Análise da variância (ANOVA) para o modelo ajustado..... 48
Tabela 10. Resultados da média e variância experimentais e calculados pelo modelo para a DTR 54
Tabela 11. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios escuros e iluminados, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]=20$..... 62

Nomenclatura e Abreviações

$Abs_{t=0}$= Absorbância da solução em 517 nm no tempo t=0

$Abs_{t=t}$= Absorbância da solução em 517 nm no tempo t=t minutos

ANOVA – Análise da Variância

$CE_{RFD}(t-\tau_{RFD})$ - Concentração de entrada do reator de filme descendente dependente do tempo para $t \geq \tau_{RFD}$

C_{RFD} - Concentração do reator de filme descendente

$CS_{RFD}(t)$ - Concentração de saída do reator de filme descendente dependente do tempo.

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DTR – Distribuição de Tempos de Residência

FFR - *Falling Film Reactor*

H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio

k_{RFD} - $k_{Foto.Fenton}$ - Constante cinética de Foto-Fenton

k_{RMP} – $k_{Fenton\ Escuro}$ - Constante cinética de Fenton Escuro

O.D. - Oxigênio Dissolvido

PEAD- Polietileno de Alta Densidade

POA - Processo Oxidativo Avançado

PSA - Plataforma Solar de Almería

Q - Vazão

Re – Número de Reynolds

TFFBR- *Thin Film Fixed-Bed Reactor*

TiO_2 - Dióxido de Titânio

UV – VIS - Ultravioleta Visível

$V^{Average}$ - Velocidade media ao longo da seção transversal do filme

V^{max} - Velocidade máxima do fluido

V_Z - Velocidade média

δ - Espessura do filme líquido

λ - Comprimento de onda da Radiação

τ_{RFD} - Tempo de residência do reator de filme descendente

τ_{RMP} - Tempo de residência do reator de mistura perfeita

$[Fe^{2+}]$ - Concentração de Ferro II

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

•OH - Radicais Hidroxila

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Tem sido demostrado que o processo Foto-Fenton pode ser empregado satisfatoriamente na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Entre as possíveis combinações do processo Fenton, o sistema Foto-Fenton assistido pela radiação solar resulta em um processo extremamente atrativo, do ponto de vista econômico em regiões com alta insolação global anual, onde se faz uso da radiação UV solar.

No entanto, a aplicação industrial desta tecnologia tem sido dificultada pela falta de modelos matemáticos de simples aplicação os quais permitam o dimensionamento e aumento de escala destas unidades.

Das possíveis configurações de reatores disponíveis, o reator de filme descendente resulta de especial interesse devido à facilidade de operação, simples construção e por aproveitar tanto o componente direto quanto o componente difuso da radiação solar.

Este trabalho procura contribuir para o entendimento sobre o processo fotoquímico desenvolvido no tipo de reator mencionado. Para tal, foi utilizada a aplicação de um modelo matemático obtido a partir dos balanços de momento, de matéria e da cinética da reação fotoquímica envolvidos, obtendo assim constantes e parâmetros que permitam o aumento de escala, a partir dos dados obtidos do estudo realizado em escala piloto, num reator solar de filme líquido descendente (FTR).

A maior parte das referências disponíveis sobre aplicações do processo Foto-Fenton solar abordam apenas a aplicação de processos, isto é, determinação de concentrações ótimas de reagentes, condições do meio reacional, tais como, pH, temperatura e radiação incidente. No entanto, na maioria dos casos, os resultados obtidos são reportados em constantes cinéticas aplicáveis somente aos sistemas estudados. Se estes mesmos resultados forem adequadamente tratados por um modelo matemático que descreva de forma aceitável o sistema empregado, poderiam gerar parâmetros e constantes intrínsecas que permitiriam o "*scale up*" e dimensionamento de aplicações industriais desta tecnologia.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral:

Neste trabalho pretende-se desenvolver um modelo matemático que descreva o funcionamento do reator solar de filme descendente, a partir dos balanços de massa, momento e estudos cinéticos realizados no equipamento piloto baseados no processo Foto-Fenton, determinando o grau de conversão alcançado para condições específicas de operação.

1.1.2 Objetivos Específicos:

- Determinar as melhores condições do meio reacional e concentrações ótimas de reagentes, para aplicação do processo Foto-Fenton solar na degradação do corante reativo.
- Formular um modelo de escoamento que permita determinar analiticamente o tempo de residência no reator de filme, assim como a velocidade e espessura do filme.
- Realizar a distribuição de tempos de residência (DTR) que permita determinar o grau de idealidade em termos de mistura do reator empregado, assim como a validação do modelo de escoamento.
- Formular uma expressão matemática a partir dos balanços de massa, do modelo de escoamento obtido para a conversão na unidade de estudo.
- Validação do modelo matemático a partir de dados experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes:

O rápido desenvolvimento das indústrias têxteis e crescimento de polos têxteis tem tornado este setor como grande fonte poluidor. Além disso, o uso crescente de corantes sintéticos pelo fato de seus baixos custos de produção, suas cores mais brilhantes, sua maior resistência ao desgaste, são fatores que tornam os corantes uma das principais fontes poluidoras de águas (NIDHEESH et al., 2013).

As características típicas das águas residuais das indústrias têxtis são: DQO entre 150 e 12000 mg/L, sólidos suspensos totais entre 2900 e 3100 mg/L, nitrogênio Kjeldalh total entre 70 e 80 mg/L, e uma DBO_5 entre 80 e 6000 mg/L, apresentando uma relação DBO/DQO de 0,25, indicando um alto grau de matéria orgânica não biodegradável (OLLER et al., 2011).

A presença de pequenas quantidades de corante na água (mesmo em concentrações menores que 1 mg/L para alguns corantes) é altamente visível e indesejável, conferindo um grande impacto visual (ROBINSON et al., 2001). Além disso, os corantes podem ser tóxicos para a vida aquática em função da presença de metais, cloretos etc., na sua estrutura (ANKILLER; CLARK, 1980). A maior parte dos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, e os níveis letais podem ser alcançados, afetando os sistemas aquáticos, a flora e a fauna (GUPTA et al., 2007).

Os efeitos sobre o meio ambiente provocados por efluentes têxteis são apresentados na Figura 1(VERMA et al., 2012).

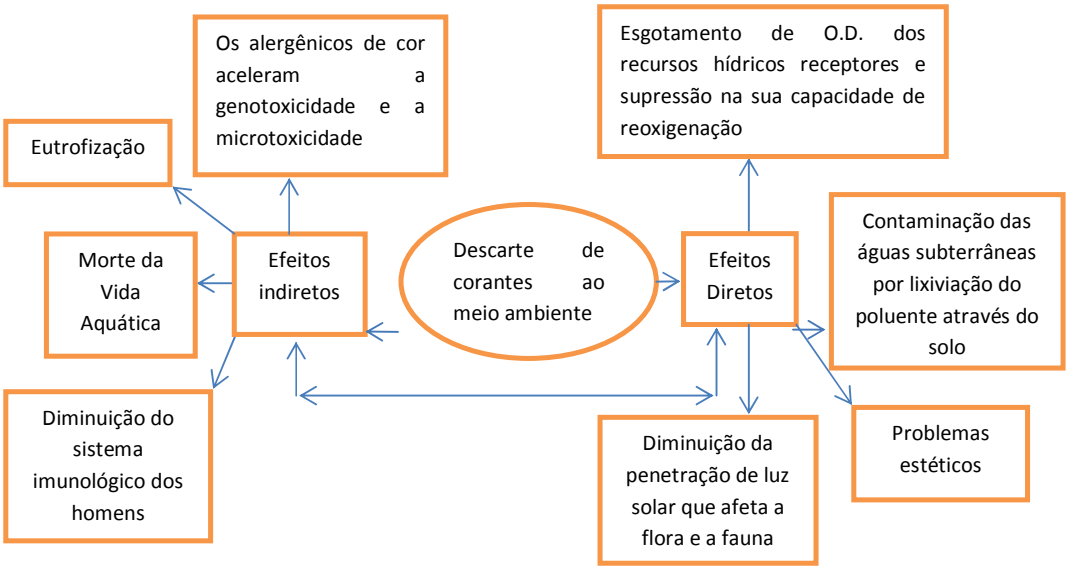


Figura 1. Efeitos sobre o meio ambiente provocados por efluentes têxteis. (VERMA et al., 2012).

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) consistem em uma série de metodologias, que têm em comum, a geração do radical hidroxila livre (HO•) e a sua utilização na oxidação de contaminantes presentes em efluentes e no solo. Os radicais hidroxila são oxidantes não específicos e com elevado potencial de oxidação (2,8V), capazes de degradar a maior parte das moléculas orgânicas (TEEL et al., 2001). Comparando-se os potenciais de oxidação dos vários oxidantes, o radical hidroxila é bastante elevado e somente inferior ao flúor, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Potenciais de oxidação das espécies radical e os oxidantes moleculares mais comuns (BULL e ZEFF, 1991).

Oxidantes	Potencial (volts)
F_2	3,06
OH•	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HOO•	1,70
HClO	1,49
Cl_2	1,39

A degradação da matéria orgânica recalcitrante através dos processos oxidativos avançados pode ocorrer de maneira completa, produzindo CO_2, H_2O e inorgânicos, ou, então, de maneira parcial, melhorando a biodegradabilidade do composto ou reduzindo a toxicidade a níveis aceitáveis.

A geração dos radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) pode ser obtida pela combinação de agentes oxidantes fortes (H_2O_2, O_3) e/ou catalisadores, como íons de metais de transição (Fe, TiO_2), na presença ou ausência de uma fonte de irradiação como ultravioleta (UV), ultra-som (US), ou feixe de elétrons (HUANG et al, 1993; ALATON et al., 2002).

Na Tabela 2, são listados os principais sistemas de oxidação avançada reportados na literatura.

Tabela 2. Lista de POA típicos

Sistemas homogéneos
Com irradiação
O_3/ultravioleta (UV)
H_2O_2 / UV
Feixe de elétrons (fe)
Ultra-som (US)
UV/US
Sem irradiação
O_3 / H_2O_2
O_3 / OH^-
H2O2 / Fe2+ (Reação de Fenton)
Sistemas Heterogêneos
Com radiação
TiO_2 / O_2 / UV
TiO_2 / H_2O_2 / UV
Sem irradiação
Eletro-Fenton

Fonte: Huang et al, (1993).

Esses processos podem ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas heterogêneos, um catalisador semicondutor é utilizado; neste caso, o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos (fase heterogênea). A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional à área respectiva. Em geral, o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos se distribuem em fases líquidas. Já nos sistemas homogêneos, a reação fotoquímica ocorre numa fase única. Utilizam-se como reagentes oxidantes: ozônio, peróxido de hidrogênio, ou a sua mistura, ou ainda o Reagente de Fenton como geradores de radicais, na presença ou ausência de irradiação luminosa.

Os POA aparecem como uma tecnologia alternativa, extremamente competitiva no cenário ambiental, e são aplicados com sucesso na descontaminação *in situ* de solos (WATSS et al., 2000), no tratamento de águas de subsolo e superfície contaminadas, na remoção de cor e de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais

(NAM et al., 2001, ALATON et al., 2002, GEORGEOU et al., 2002), além de uma gama de aplicações na destruição de passivos e ativos ambientais.

2.3 Processo Fenton e Foto-Fenton:

Um dos POA mais conhecidos é a reação de Fenton, a química básica deste processo e suas aplicações são bem conhecidos: os íons ferrosos combinados com o peróxido de hidrogênio (reagente Fenton) reagem estequiometricamente gerando radicais $HO^{\bullet}$ de acordo com a seguinte reação:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet} \qquad (2.3.1)$$

Estes radicais agem oxidando os poluentes orgânicos, causando sua decomposição química de acordo com a seguinte reação:

$$RH + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O_2 \qquad (2.3.2)$$

Além disso, o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$) pode oxidar outro íon ferroso (2.3.3), como também reagir com o peroxido de hidrogênio (2.3.4). Nestes casos, o íon ferroso e o peroxido de hidrogênio agem como "sequestrantes" de radicais hidroxila.

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad (2.3.3)$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad (2.3.4)$$

Segundo Neyens e Baeyens (2003), as principais vantagens do reagente de Fenton são o custo relativamente baixo, a abundância do ferro na natureza e a sua ocorrência em diferentes espécies de minerais.

A principal desvantagem da aplicação da reação de Fenton em escala industrial é a geração de lodo, atuando como penalizadora na avaliação de custos, pela necessidade de tratamento do resíduo sólido e disposição controlada.

Uma maneira de melhorar a eficiência do processo Fenton e reduzir a formação de complexos férricos é o emprego de radiação UV. Esta reação é conhecida como Foto-Fenton e tem a característica de gerar uma maior quantidade de radicais hidroxila do que os gerados no processo Fenton convencional, promovendo velocidades de reação maiores nos casos em que o radical $HO^{\bullet}$ é o responsável pela remoção dos compostos

orgânicos. Além disso, o uso da radiação UV no processo Fenton tem como resultado uma diminuição na produção de lodo (POYATOS et al., 2009).

No escuro, a reação de Fenton é retardada após completa conversão do Fe^{+2} a Fe^{+3}. No entanto, o poder oxidante do processo Fenton pode ser melhorado na presença de radiação UV ou UV visível (BAUER et al., 1999, LEGRINI et al., 1993, PIGNATELLO, 1992).

As possíveis razões do efeito positivo da irradiação sobre a taxa de degradação incluem a foto redução do Fe^{+3} a Fe^{+2}, que junto com o H_2O_2 gerariam novos radicais $HO^{\bullet}$ (2.3.1), ou de acordo com o seguinte mecanismo (RODRÍGUEZ et al., 2005):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+} \quad (2.3.5)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet} \ (\lambda < 400 \text{ nm}) \quad (2.3.6)$$

Os principais compostos que absorvem luz no sistema Foto-Fenton são complexos do íon férrico como $[Fe^{3+}(OH)^{-}]^{2+}$ e $[Fe^{3+}(RCO_2)^{-}]^{2+}$, os quais produzem íons Fe^{+2} adicionais de acordo com as seguintes reações de transferência de carga metal – ligante (SAGAWE et al., 2001):

$$[Fe^{3+}(OH)^{-}]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \ (\lambda < \text{c.a. } 450 \text{ nm}) \quad (2.3.7)$$

$$[Fe^{3+}(RCO_2)^{-}]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \ (\lambda < \text{c.a. } 500 \text{ nm}) \quad (2.3.8)$$

Adicionalmente, a equação (2.3.7) gera mais radicais $HO^{\bullet}$, enquanto a reação (2.3.8) resulta na redução do teor de carbono orgânico total (COT) do sistema, por conta da descarboxilação de ácidos orgânicos intermediários (RODRÍGUEZ et al., 2005).

O processo Fenton é efetivo para a remoção de corantes, além de ser uma das tecnologias ambientalmente mais amigáveis, permitindo o projeto de diferentes configurações de reatores, concentrações de reagentes, e condições de meio reagente (NIDHEESH et al., 2013).

Na Tabela 3 são apresentadas aplicações do processo Fenton na degradação de corantes e tratamento de efluentes têxteis.

Tabela 3. Processos Fenton aplicados ao tratamento de corantes – efluentes têxteis.

Corante/Efluente	Condições	Resultados	Referência
Efluente Têxtil	$[H_2O_2]$= 0,5 mmol/L $[FeSO_4]$= 0,08 mmol/L [corante]= 40 mg/L	Em média 90% de redução da DQO e 97% da coloração do efluente.	Solozhenkoet al., 1995
Corante reativo Procion Red HE7B	pH =3,0 Razão molar H_2O_2/Fe^{2+} = 20:1	Remoção completa de cor e degradação de 79% de COT.	Ince e Tezcanli, 1999
Corante básico azul de metileno	Melhor razão molar corante: Fe^{2+}/H_2O_2 = 1,15:14,1 pH = 2,2–2,6	98% de cor removida em 1 h de reação.	Duttaet al., 2001
Corante reativo amarelo 84 (RY84)e Corante reativo vermelho 120(RR120)	H_2O_2/Fe^{2+} = 20:1 pH = 2,0-3,0 [corante] = 100 mg/L	Remoção de 98% de cor.	Neamtuet al., 2003
20 diferentes tipos de corantes, incluindo corante azo, diretos catiônico e disperso.	$[Fe^{2+}]$ = 5 mmol/L $[H_2O_2]$ = 50 mmol/L pH= 3 [corante]= 150 mg/L.	Remoção de cor foi melhorada com adição de UV. A redução do COT não excedeu aos 50%.	Xuet al., 2004
Orange II	Fe^{2+}/H_2O_2 = 0,08 $[H_2O_2]$ =10 mmol/L pH = 3 [corante]=0,3mmol/L	Remoção de 99,7% de cor e 70,7% de redução de COT.	Ramirez et al., 2005
Efluente sintético com corante ácido e azo	$[Fe^{2+}]$ = 10 mmol/L $[H_2O_2]$ = 30 mmol/L pH= 3	Remoção de 99% de cor e redução de 30% da DQO.	Alaton e Teksoy, 2007
Corante reativo preto 5 (RB5)	$[H_2O_2]$ = 1,0 mmol/L $[Fe^{2+}]$ = 0,1 mmol/L pH = 3,0	Degradação de 91% do corante na condição inicial de 500 mg/L.	Lucas et al., 2007
Corante azo Vermelho Drimaren X-6BN	$[H_2O_2]$ = 500 mg/L $[Fe_{2+}]$ = 25 mg/L pH = 3,5	Remoção de 99,6% de cor e 50,2% de redução de DQO.	Araujo, 2008
Verde Malaquita	$[H_2O_2]$ = mg/L $[Fe^{2+}]$ = 0.1 mmol/L pH = 3,4 [corante]= 20 mg/L	Remoção de 100% de cor após 50 min.	Hameedand Lee, 2009

Acridina Laranja	$[H_2O_2]$ = 2 mmol/L $[Fe^{2+}]$ = 0,3 mmol/L pH = 3,0	Remoção de 93,2% de cor; o íon cloreto tem efeito negativo na remoção de cor.	Chen et al.,2009
Corante reativo azul 19	$[H_2O_2]$ = 2 mmol/L $[Fe^{2+}]$ = 1 mmol/L pH = 3,0	Os íons cloreto e sulfeto afetam a remoção de cor.	Emamiet al., 2010

2.4 Fatores que afetam o processo Fenton

2.4.1 pH

O pH é um parâmetro muito importante e afeta a eficiência de remoção de corantes no processo Fenton. O pH recomendável para o processo Fenton é próximo de 3,0 (MA e ZHOU, 2009). Em pH 3,5, o equilíbrio de solubilidade é controlado principalmente por Fe^{3+} e $Fe(OH)_3$ para o sistema Fe-H_2O. Para valores de pH maiores do que 3,5, a eficiência do processo é influenciada negativamente em função da diminuição de íons de ferro dissolvidos pela formação do $Fe(OH)_3$ (s), e, neste caso, a remoção de corante ocorre principalmente por meio da coagulação ou processo de sorção. No entanto, quando a espécie Fe^{3+} predomina no meio, o processo Fenton é responsável pela remoção do poluente, i.e., pH< 3,5. Além disso, íons hidroxila agem como sequestrantes do radical hidroxila.

Enquanto a reação continuar, a formação de ácidos orgânicos no processo Fenton gera uma diminuição no pH da solução. Em valores de pH menores do que 2, a reação entre o Fe^{+2} e o peróxido de hidrogênio pode tornar lenta, já que o H_2O_2 pode se manter estável, provavelmente pela solvatação com um próton para formar o íon oxônio (e.g. $H_3O_2^+$). Além disso, em baixos valores de pH, o excesso de íons H^+ pode reagir com os radicais hidroxila.

O processo Foto-Fenton apresenta uma faixa ótima de pH entre 2 e 3,5 e a maior parte dos estudos reportam 3,0 como o pH ótimo (NIDHEESH et al., 2013).

2.4.2 Concentração de H_2O_2

Geralmente a remoção de poluente aumenta com o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio até atingir uma concentração ótima de H_2O_2, desde que esse aumento ocorra dentro de uma razão molar ótima de Fe^{2+}/ H_2O_2. Quando o aumento na dosagem de H_2O_2 é superior ao limite máximo, há uma diminuição na eficiência de degradação. Excessos de peróxido de hidrogênio agem como sequestrantes de radical hidroxila (ARAUJO, 2008) como é apresentado na reação (2.3.4). Para corantes reativos, a razão Fe^{2+}/ H_2O_2 está geralmente na faixa de 1/10 a 1/40 (NEAMTU et al., 2003).

Por esta razão é importante avaliar a concentração de H_2O_2, já que concentrações muito elevadas podem apresentar efeitos indesejáveis, pela degradação de radicais hidroxilas, além de aumentar os custos de tratamento do efluente (HASSAN e HAMMED, 2011).

2.4.3 Concentração de catalisador

No processo Fenton, a presença do ferro (Fe^{2+}/ Fe^{3+}/ Fe^{0}) é importante para a degradação da molécula de peróxido de hidrogênio, a fim de formar radicais hidroxila. Geralmente a remoção de cor é proporcional à concentração de catalisador, principalmente por uma maior disponibilidade de sítios ativos que gerariam um maior número de radicais hidroxila (JI et al., 2011). Geralmente, a relação mássica Fe^{2+}/H_2O_2 usada no tratamento de efluentes é 1/5-10 (WANG et al., 2010).

No entanto, para o processo Foto-Fenton, a concentração de catalisador deve ser avaliada, já que um aumento demasiado da concentração de catalisador não só diminui a eficiência de remoção, como altera o pH do meio de 3,4 para 4,4, apresentando uma coloração amarela, aumentando assim a turbidez da solução e diminuindo a penetração da luz através da solução, gerando a diminuição de remoção (GOMATHI DEVI et al., 2011).

2.4.4 Concentração inicial de corante

A concentração de corantes usualmente encontrada em efluentes da indústria têxtil encontra-se entre 50 e 250 mg/L. Geralmente a degradação de corantes diminui enquanto a concentração de corante aumenta, porque a geração de radicais $HO^{\bullet}$ na superfície do catalisador diminui, já que os sítios ativos podem ser ocupados por íons de corante (IDEL-AOUAD et al., 2011).

Além disso, os produtos intermediários formados durante a oxidação do corante podem competir com outras moléculas de corante pelos sítios ativos do Fe^{2+}, inibindo a reação entre o H_2O_2 e o catalisador (PANDA et al., 2011).

2.4.5 Temperatura

A temperatura influencia na degradação de poluentes no processo Fenton; temperaturas muito altas ou muito baixas podem afetar negativamente a eficiência do processo (NIDHEESH et al., 2013).

No caso de efluentes têxteis, temperaturas altas favorecem a eficiência de remoção, já que um aumento na temperatura pode gerar um aumento na velocidade de reação de formação de radicais $^{\bullet}OH$ (IDEL-AOUAD et al., 2011). Por outro lado, temperaturas excessivamente altas favorecem a decomposição térmica do peróxido de hidrogênio, diminuindo assim a quantidade de radicais hidroxila gerada (DUTTA et al., 2001).

2.5 Foto-Fenton Solar:

A reação de Fenton pode ser associada às radiações UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400nm) e Visível (400 a 800 nm) (ALATON, 2002). Tal processo pode ser vantajoso quando realizado sob energia solar, uma vez que grande parte do espectro pode ser aproveitada. Por outro lado, os POA que utilizam a radiação UV, como é o caso do sistema Foto-Fenton, apresentam um problema chave na sua aplicação em escala industrial, que é a demanda de energia elétrica para lâmpadas UV. Por este motivo, os custos destes processos são geralmente altos. Nesse caso, o uso de energia solar como fonte de UV pode ser uma alternativa economicamente vantajosa.

A principal vantagem do processo Foto-Fenton é a possibilidade de usar a radiação solar (i.e. sensibilidade para comprimentos de onda $\lambda \leq 600$ nm) a qual reduz o custo do processo, especialmente quando este é empregado no tratamento de volumes grandes de água (PETROVIC et al., 2011).

Na Figura 2 é apresentada a relação entre o comprimento de onda do espectro solar e a densidade óptica de uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ (assumindo que o íon ferroso é a

maior espécie absorvente de radiação UV presente no sistema reativo). Nesta, pode-se observar que na região de 300 a 500 nm ocorre a maior absorção de radiação, além de uma penetração profunda da luz, havendo um contato íntimo entre o poluente e o agente oxidante por conta da fase homogênea (RODRÍGUEZ et al., 2005).

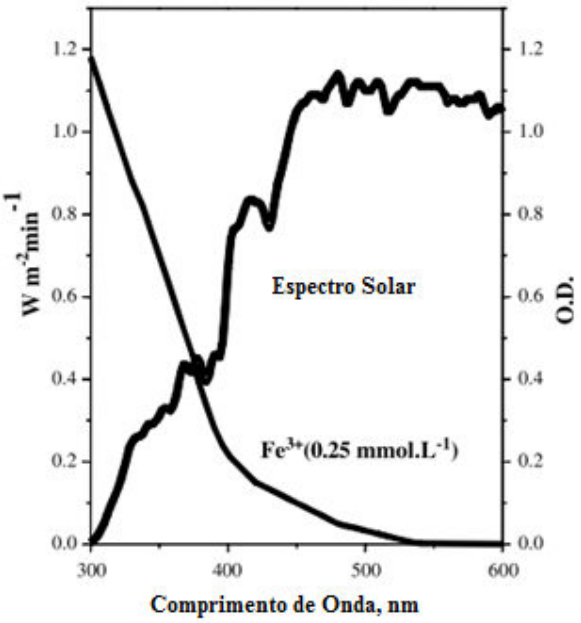


Figura 2. Espectro solar na PSA comparado com a densidade óptica de uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ (0,25 mmol/Lcomo Fe^{3+}).

O aproveitamento da radiação solar no tratamento de águas residuárias vem sendo proposto tomando em conta seu baixo custo, principalmente em países com elevado grau de insolação. Alguns autores têm pesquisado o uso de energia solar como fonte de irradiação para o processo Foto-Fenton (XU et al., 2007, LAPERTOT et al, 2006 e SILVA et al., 2004). Rodriguez *et al.* (2000) estudaram o uso de diferentes fontes de irradiação em POA para degradação de nitrobenzeno. Os autores observaram que a luz solar é uma excelente fonte de energia para a reação Foto-Fenton, promovendo uma completa oxidação da matéria orgânica e garantindo assim um processo mais econômico e vantajoso ambientalmente.

2.6 O Reator de Filme Descendente

O reator de filme líquido descendente é um sistema do tipo não concentrador da radiação solar, no qual a solução aquosa contendo o poluente escoa sobre um refletor plano inclinado, formando um filme líquido. Este tipo de reator apresenta entre suas vantagens, a utilização da radiação tanto direta quanto a difusa, uma alta eficiência óptica, assim como uma simples construção e baixo custo de investimento. No entanto, pode existir a evaporação dos poluentes voláteis, não há proteção do catalisador em relação às condições climáticas, além da necessidade de áreas relativamente grandes para o tratamento.

Freudenhammer et al.(1997) apresentam resultados entre a relação de tempo de retenção por unidade de comprimento da superfície coletora e a espessura do filme, em função da vazão de recirculação e o ângulo de inclinação (Figura 3). De acordo com os autores, filmes finos são resultantes das maiores inclinações e baixas vazões volumétricas, enquanto tempos de retenção elevados são obtidos para baixas vazões e inclinações pequenas da placa.

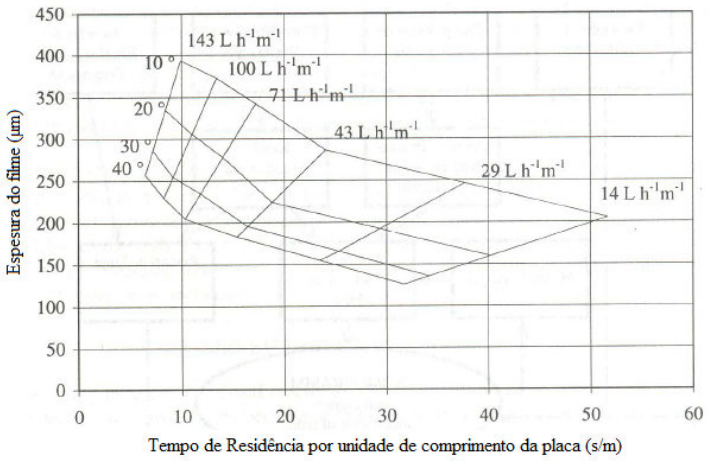


Figura 3. Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações e vazões em reator TFFR. (FREUDENHAMMER et al.,1997).

Zayani et al. (2009) estudaram o desempenho de uma planta piloto fotocatalítica para a remoção de corante comercial tipo azo, e os autores encontraram uma

dependência entre a velocidade de reação, a vazão volumétrica, a carga de catalisador e a concentração inicial de corante.

Na Tabela 4 é apresentado um resumo de trabalhos relacionados à aplicação de reatores de filme líquido descendente no tratamento de diferentes tipos de efluentes, empregando processos oxidativos avançados.

Tabela 4. Aplicações do Reator de filme descendente

Reator/Processo	Características/Condições	Resultados	Referência
Reator de filme liquido descendente com fotocatalisadorTiO_2 fixo na superfície (TFFBR).	Placa plana revestida com TiO_2. Vol. Tanque reação: 5L. Vazão de trabalho: 45L/h. Área irradiada: 7488 cm^2. Poluente: Acido – H.	100 % de remoção do Ácido-H após 15 h, 62% de redução da DQO e aumento na DBO de 18%.	Noorjahan et al., 2003
Reator de filme liquido descendente em cascata (FFR).	Nove placas de aço inoxidável revestidas com TiO_2. Vol. total de trabalho: 7L. Vazão de trabalho: 180L/h. Área irradiada de cada placa: 490 cm^2. Poluente: Acido benzoico.	A intensidade de radiação foi um efeito positivo na eficiência de remoção; a presença de H_2O_2 melhorou a remoção de TOC de 30 % a 83%.	Chan et al., 2003
Reator de filme liquido descendente (FFR)/Foto fenton.	Placa plana de PEAD. Área irradiada: 1m^2. Vol. total de trabalho: 19L. Poluente: 6 compostos fenólicos. pH: 2,8. [H_2O_2] = Estequiométrica. [Fe^{2+}] = 0,05 – 0,2 mmol/L. [composto fenólico]= 1 mmol/L.	Total degradação dos compostos alvo tanto isolados quanto em mistura destes; mineralização completa em todos os casos estudados.	Gernjak et al., 2003
Reator de filme liquido descendente (FFR) TiO_2Vs. Foto fenton.	Placa plana de PEAD. Área irradiada: 1m^2. Vol. total de trabalho: 19L. Poluente: Alpechín. pH: 2,8. [H_2O_2] = 5 g/L.	O processo Foto-Fenton degradou efetivamente efluentes de diferentes indústrias de azeite de oliva. No entanto, a fotocatálise com TiO_2 não obteve resultados satisfatórios	Gernjak et al., 2004

	$[Fe^{2+}]$ = 5 mmol/L.	para este tipo de efluente.	
Reator de filme liquido descendente com fotocatalisadorTiO_2 fixo na superfície (TFFBR).	Placa plana de concreto revestida com TiO_2. Vol. Tanque reação: 1 m^3. Vazão de trabalho: 0,5 - 4 m^3/h. Área irradiada: 25 m^2. Poluente: Amarelo Cibacron. $[TiO_2]$ = 2,5 - 20 g/m^2.	A constante cinética aparente da reação mostrou dependência da vazão, da carga de catalizador e da concentração inicial de corante. A constante cinética apresentou uma tendência de pseudo primeira ordem.	Zayani et al., 2009
Reator de filme liquido descendente (FFR)/Foto fenton.	Placa plana de PEAD. Área irradiada: 1,12 m^2. Vol. total de trabalho: 20 L. Vazão de trabalho: 200 L/h. Poluente: Fenol. pH: 3,0. $[Fenol]/[H_2O_2]$ = 1 - 2. $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ = 5 – 10. [Fenol]= 100 - 300 mg/L.	Remoção de fenol até 97% após 60 minutos de reação; remoção efetiva da DQO após 60 minutos para as melhores condições de reação encontradas.	Alves, 2012

2.7 Modelos matemáticos

A modelagem matemática de foto-reatores de filme descendente resulta da composição de quatro submodelos que se encontram acoplados aos balanços de massa e energia (ALFANO e CASSANO, 1986). Estes submodelos estão relacionados com: (i) modelo de emissão de luz, (ii) modelo de absorção de luz, (iii) modelo da cinética de reação e (iv) modelo de escoamento. Um dos pontos a se considerar para maior representação da modelagem de processos em reatores solares é a análise do campo de radiação no foto-reator, resultando num conjunto complexo de equações diferenciais, as quais requerem aproximações, e de um adequado tratamento matemático para sua resolução (PUMA; YUE, 1998).

A modelagem da distribuição de absorção de energia radiante em sistemas fotocatalíticos é um dos fatores a ser considerado no dimensionamento dos reatores. Uma forma de obter esta informação é a partir da equação de transferência de radiação. Esta equação permite o cálculo da distribuição da radiação incidente num reator fotocatalítico, geralmente de difícil solução (CUEVAS, 2007).

Um número limitado de estudos tem sido publicado sobre modelagem de processos foto-Fenton solar, considerando a taxa de absorção de fótons pelo reator como função do comprimento de onda e da posição espacial (ROSSETTI et al., 2004).

Para o modelo de escoamento de um reator de filme, considerando que este se encontre em estado estacionário, onde as partículas do catalisador se encontram uniformemente distribuídas e não modificam as propriedades físicas do fluido. Além disso, considerando que a fase líquida é um fluido incompressível, o modelo pode ser resolvido empregando a análise de filme descendente apresentado por Nusselt, para a determinação da distribuição de velocidade, da velocidade média e da espessura do filme (LI PUMA; YUE, 2003).

Em relação aos balanços de massa para reatores fotocatalíticos, a conversão diferencial num reator de reciclo total, a velocidade de reação aparente é uma expressão composta por elementos tanto da cinética química quanto da dinâmica do reator. Além disso, as reações fotocatalíticas são dependentes da área iluminada e da espessura do

filme e, usando-se configurações e condições idênticas do reator, as velocidades de reação podem ser comparadas, mas uma grande quantidade dos dados cinéticos publicados não se torna útil para outros pesquisadores se o meio reacional não for completamente definido (DAVIS e HAO, 1991). Neste sentido, este trabalho visa parametrizar dados de escoamento e balanços de massa para que possam ser aplicados em reatores diferenciados.

2.8 Distribuição de tempos de residência

O tempo necessário para que uma partícula do fluido passe por um reator recebe o nome de tempo de residência (θ), e duas variáveis são importantes a serem consideradas na obtenção deste tempo: i) o tempo que uma partícula percorre desde que entra no reator até a sua saída (idade); ii) e, o tempo residual que esta partícula perpassa no reator. A soma destes tempos é igual ao tempo de residência (θ) (SMITH, 1991).

A função de distribuição de tempos de residência $F(\theta)$ corresponde à fração da corrente que sai do reator com um tempo de residência menor do que θ e nenhuma parte do fluido deve ter um tempo zero, portanto $\theta=0$, $F(\theta)=0$. Analogamente, nenhuma parte do fluido pode ficar indefinidamente no reator, portanto $F(\theta)$ tende a 1 quando θ tende para infinito.

Na prática é difícil determinar o instante em que as moléculas ingressam no reator, então geralmente se adiciona uma quantidade conhecida de uma sustância inerte (traçador) solúvel e colorida na corrente de alimentação, e, neste caso, a concentração inicial das moléculas C_0 será a concentração inicial do traçador. Este método é útil somente quando a detecção do traçador no efluente for rápida, já que, se o tempo de detecção foi muito maior do que o tempo de residência, não será possível acompanhar a resposta à perturbação na saída do reator (SMITH, 1991).

A descrição matemática da função degrau empregando uma solução colorida como traçador é:

$$C = \begin{cases} 0 \rightarrow para \quad t < 0 \\ C_0 \rightarrow para \quad t > 0 \end{cases}$$, para Z=0

Onde C_0 é a concentração inicial do traçador.

A curva de resposta ideal para um reator de fluxo pistonado submetido a uma perturbação de tipo degrau é apresentada na Figura 4.

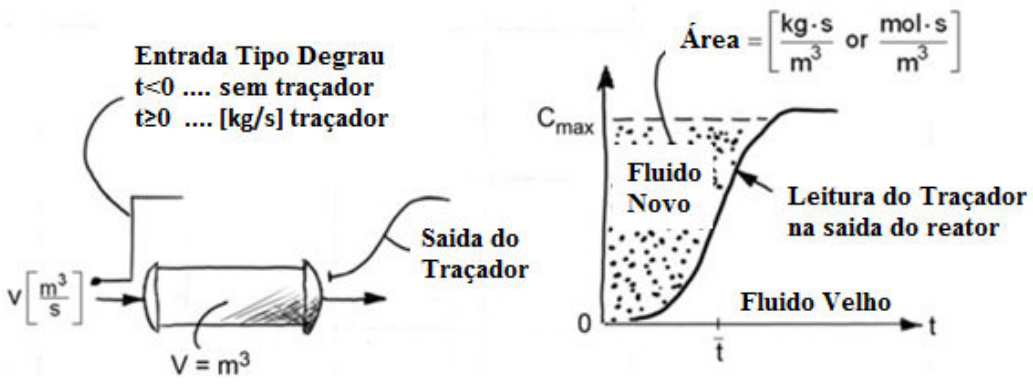


Figura 4. Resposta obtida de um experimento com perturbação tipo degrau (LEVENSPIEL, 2012).

Além da curva F para experimentos com função tipo degrau, tem-se a curva E equivalente para experimentos onde a perturbação empregada é de tipo pulso (Figura 5). Estas curvas estão relacionadas da seguinte forma (LEVENSPIEL, 1998):

$$\frac{dF}{dt} = E \text{, ou } F = \int_0^t E \qquad (2.8.1)$$

A entrada da função degrau é a forma integral da entrada pulso, e a saída da função degrau é a forma integral da função pulso para qualquer tempo (t) (LEVENSPIEL, 2012).

A Figura 5 representa a forma gráfica destas relações. No entanto, é importante esclarecer que estas relações são válidas somente para as condições de contorno de reatores em sistema fechado.

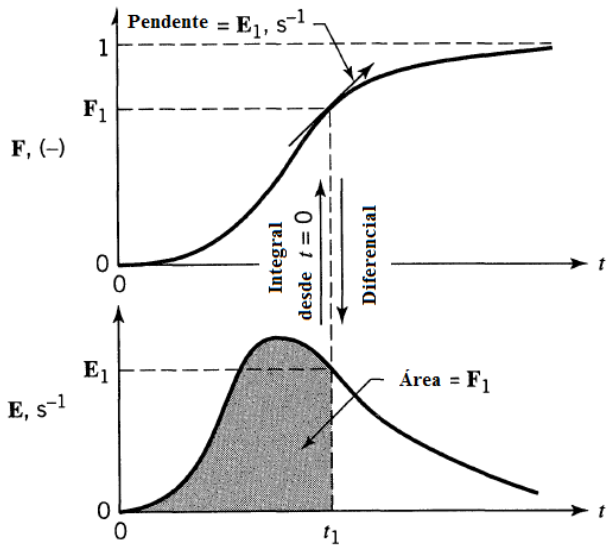


Figura 5. Relações entre as curvas F e E (LEVENSPIEL, 1998).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias empregados nos procedimentos experimentais realizados 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).

3.1 Soluções do Corante

Antes de cada ensaio foram preparadas, soluções de corante reativo vermelho Drimaren X-6BN 150 (C.I. ReactiveRed 243) fornecido pela Clariant, na concentração de 100 mg/L, empregando água fornecida pela companhia de abastecimento de água municipal. Na Figura 6 é apresentada a estrutura química do corante.

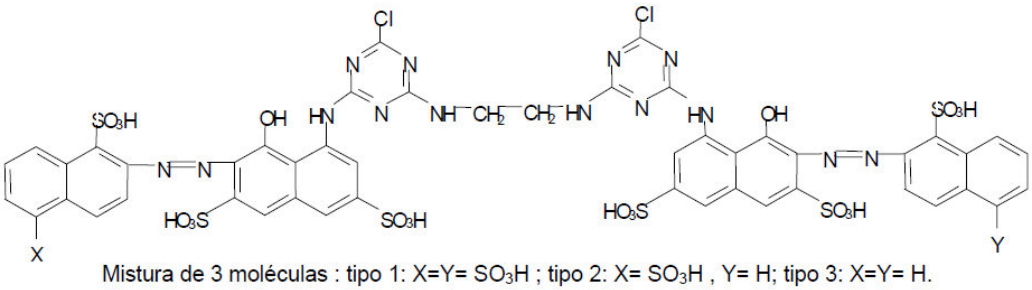


Figura 6. Estrutura do corante azo vermelho Drimaren X-6BN

3.2 Reator de Filme Descendente

Os ensaios de degradação do corante foram feitos no reator de filme líquido descendente, localizado no Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA-UFRJ).

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. Sobre esta placa encontra-se aderida uma placa de vidro de 5mm de espessura, com comprimento e largura iguais aos da placa de polietileno. Na parte superior das placas encontra-se instalado um sistema de distribuição da solução, através de um tubo 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 tem-se uma calha receptora de 0,82 m de comprimento e diâmetro de 0,087 m para coleta da solução; a placa plana do reator FFR tem um ângulo de inclinação de 22°, correspondente à latitude do Rio de Janeiro. A Figura 7 apresenta o reator de filme descendente e as partes que o compõem.

O reator está equipado com uma bomba de recirculação e um medidor de vazão, que permitem ajustar a vazão numa faixa de operação, de 100 a 1000 L/h.

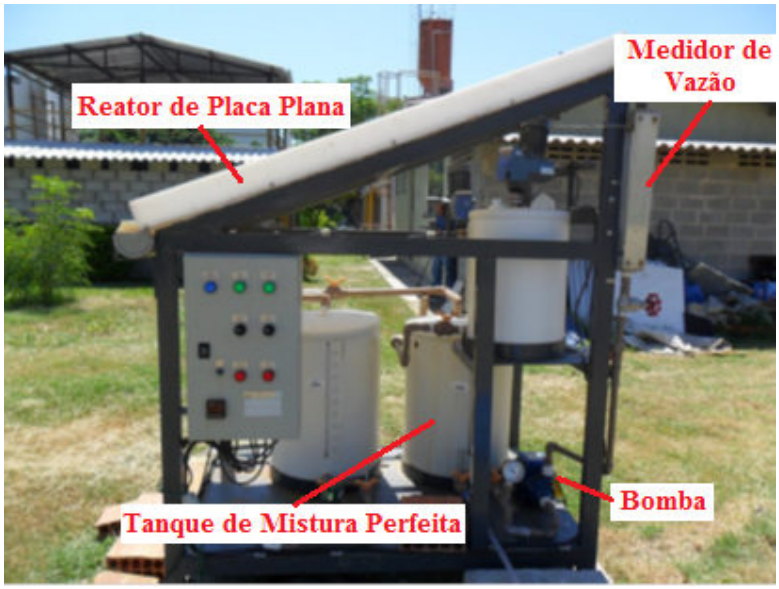


Figura 7. Reator de filme líquido descendente. (ALVES FREIRE, 2012).

3.3 Descrição Dos Experimentos

Para execução dos experimentos foram utilizadas soluções aquosas do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN, sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) P.A. e peróxido de hidrogênio produzido pela Peróxidos do Brasil.

Quando necessário, o pH das amostras foi ajustado com solução de ácido sulfúrico 3 mol/L e/ou hidróxido de sódio 2 mol/L.

3.4 Operação em batelada do reator de filme líquido descendente

Para cada ensaio de degradação do corante foram preparados 15 litros de solução de corante Vermelho Drimaren X-6BN na concentração de 100 mg/L, adicionados ao tanque de alimentação (Tanque de mistura perfeita). Em seguida, o agitador mecânico (IKA, Modelo: RW20 DIGITAL) era ligado e mantido numa velocidade de cerca de 130 rpm. Uma solução ácida de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ P.A. era adicionada ao tanque de alimentação, na concentração programada de acordo com o planejamento experimental.

Uma vez o pH ajustado de acordo com os valores do planejamento, acionou-se a bomba para a recirculação total do efluente na vazão ajustada de 200 L/h. A reação se iniciava no instante em que o peróxido de hidrogênio era adicionado.

O pH e a temperatura foram acompanhados por meio de um medidor de pH portátil (TECNOPON, Modelo: mPA-210P). A irradiação solar e a energia acumulada foram medidas por meio de um radiômetro (KIMO, Modelo: SL 100).

Todos os ensaios foram realizados em dias de sol e céu claro, e no horário de maior incidência de radiação, entre 12:00 e 14:00 horas, como realizado por Freire (2012), a irradiância instantânea medida pelo radiômetro durante os ensaios apresentou valores entre 700 e 800 w/m^2.

Foram coletadas alíquotas a cada 10 minutos, durante uma hora de reação, e logo após suas coletas, as amostras foram alcalinizadas a pH 8,0 ± 0,5 e filtradas em papel de filtro qualitativo. Por fim era realizada a medida da absorvância em 517nm.

3.5 Planejamento Experimental

Os experimentos seguiram um planejamento fatorial estatístico de dois níveis e três variáveis (2^3), com o objetivo de investigar os efeitos das seguintes variáveis: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e razão entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de Fe^{+2}, sobre a eficiência de remoção de corante. Foram realizadas ensaios em quadruplicata no ponto central, a fim de obter o erro experimental e avaliar a significância estatística (validação) do modelo obtido.

Nas Tabela 5 e 6, são apresentados os níveis das variáveis independentes do planejamento experimental e a matriz das condições realizadas em cada ensaio do planejamento experimental.

Os níveis das variáveis estudadas apresentados na Tabela 5 foram selecionados a partir de pesquisas realizadas nas referências bibliográficas e trabalhos realizados anteriormente com este corante (ARAUJO, 2008; NEAMTU et al., 2003).

Tabela 5. Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^3.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	**Central (0)**	**Superior (+1)**
[H2O2] (mg/L)	100	300	500
[H2O2] / [Fe+2]	5	12,5	20
pH	3	3,5	4

Tabela 6. Condições do planejamento fatorial 2^3.

Ensaio	[H2O2]	[H2O2] / [Fe+2]	pH
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

Os ensaios apresentados na Tabela 6 foram realizados de forma aleatória para minimizar os possíveis erros de execução.

Os resultados obtidos no planejamento fatorial foram analisados com o auxílio do programa *STATISTICA 10®*.

3.6 Ensaios de Fotólise e H_2O_2/UVsolar

Com o objetivo de verificar se a remoção do corante no reator de filme descendente ocorreu, preferencialmente, pelo processo Foto-Fenton

(Fe2+/H2O2/UVsolar), outros ensaios foram realizados separadamente. Foi avaliada a degradação da solução de corante apenas em presença de radiação UV visível e com H2O2/UVsolar. Estes ensaios foram feitos de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4.

3.7 Distribuição de Tempos de Residência

Para avaliar os possíveis desvios do comportamento ideal do reator de filme descendente foi empregado o seguinte método para a obtenção da distribuição de tempos de residência: submeter o reator a uma função de entrada tipo degrau e acompanhar os dados reais obtidos na saída do reator, obtendo a partir destes dados, a função de tempos de residência, a qual indica o grau de não idealidade do reator.

Para isto foi utilizado um traçador inerte num instante $\theta=0$ e medido seu efeito na corrente de saída, para uma corrente com uma concentração de entrada C_0, que flui por um reator com uma vazão volumétrica constante Q; todas as moléculas que entram no tempo $\theta=0$ são marcadas para diferenciá-las das moléculas que entraram antes de $\theta=0$ (esta forma de identificação não afeta a concentração total das moléculas e, portanto, a concentração inicial será C_0 para qualquer valor de θ); no entanto, a concentração de moléculas marcadas no efluente vai mudar com θ, já que algumas moléculas vão passar um tempo maior no reator. Com estes dados é obtida uma curva resposta, cuja forma vai depender do estado de mistura do sistema.

Para este trabalho, o traçador utilizado foi uma solução de corante vermelho Drimaren X6BN de concentração conhecida, e o acompanhamento da concentração na saída do reator foi realizado mediante determinações de cor, acordo com o procedimento 3.9.1.

3.7.1 Cálculo de Parâmetros

Com os resultados de concentração do corante obtidos na saída do reator é construída uma curva em função do tempo de residência $F(\theta)$ e, a partir desta, a curva na forma diferenciada $E(\theta)$ pôde ser obtida. Esta seria equivalente à curva para uma perturbação tipo pulso, a qual pode ser mais facilmente analisada, já que apresenta a forma de uma distribuição normal e, portanto, podem ser aplicados os seguintes critérios estatísticos:

(i) A média, $\bar{t}$: que indica quando a curva do traçador passou pelo ponto de medição, obtendo assim o tempo médio que o traçador leva para passar pelo reator.

(ii) A variância, σ^2: indica o grau de espalhamento da curva.

A partir de dados discretos, a média e a variância podem ser calculados conforme as equações (3.7.1) e (3.7.2) respectivamente:

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i E_i \Delta_i}{\sum E_i \Delta_i} \tag{3.7.1}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 E_i \Delta_i}{\sum E_i \Delta_i} - \bar{t}^2 \tag{3.7.2}$$

Uma vez obtidos os dados estatísticos (média e variância), estes podem ser usados para determinar o grau de desvio do comportamento ideal dos reatores, sendo obtidos os dois pontos extremos da idealidade, os modelos de reator de mistura perfeita e de fluxo pistonado, respectivamente.

3.8 Determinação das Constantes Cinéticas de degradação

Para as melhores condições de reação obtidas a partir do planejamento experimental, foram feitos ensaios para as vazões da solução de corante estudadas: 100, e 300 L/h. Em cada um destes testes foram tomadas amostras a cada 2 minutos durante os primeiros minutos da reação.

Após alcalinização das amostras e filtração, foi determinada a concentração de corante. A partir das curvas cinéticas foi possível determinar as respectivas constantes cinéticas..

Os ensaios de Fenton na ausência de irradiação foram feitos em béquer de vidro contendo 2 litros de solução de corante. Foi adicionada uma quantidade pré-determinada da solução de sulfato ferroso, seguida pelo ajuste do pH. Para dar início à reação foi adicionada a solução de peróxido de hidrogênio, na concentração pré-estabelecida. Todos os ensaios foram realizados a 30°C, sob agitação de 1000 rpm.

3.9 Metodologias Analíticas

3.9.1 Cor

A cor foi analisada através de medida de absorbâncias no comprimento de onda de maior absorção, que foi determinado a partir da varredura de vários comprimentos de onda na faixa do espectro visível (300-800 nm), de uma solução padrão de 100 mg/L de corante vermelho Drimarem X6BN.

A varredura na região do ultravioleta foi realizada num espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-mini 1240, num intervalo de comprimento de onda entre 190 e 800 nm, utilizando cubetas de quartzo.

3.9.2 Análise da Irradiância e Energia Total Acumulada

As medidas da irradiância e da energia solar 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 para 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.

4 MODELO MATEMÁTICO

Neste capítulo são apresentadas as expressões matemáticas envolvidas na formulação de um modelo matemático da operação do reator de filme descendente. Este encontra-se dividido na seguinte forma: na primeira parte são apresentadas as expressões obtidas para o reator de placa plana isolado, desenvolvido para as condições de estado estacionário e transiente; na segunda e terceira partes são desenvolvidas as expressões para o funcionamento em batelada e contínuo do reator de filme descendente, levando-se em consideração a presença do tanque de alimentação que atua

como um reator de mistura perfeita, onde ocorre a reação de Fenton em ambiente não iluminado (escuro).

4.1 Reator de Filme Descendente (Placa Plana Isolada)

O modelo matemático para o reator de filme descendente isolado, considerando a reação de Foto-Fenton Solar, que ocorre enquanto o efluente escoa livremente sobre a placa plana de vidro, é resultante dos balanços de massa, de um modelo de escoamento e da cinética de reação em estudo.

4.1.1 Modelo de Escoamento

Para a obtenção de uma expressão matemática que permita determinar as velocidades média e máxima do fluido sobre a superfície plana, além da espessura do filme formado, são feitas as seguintes considerações:

1. O sistema opera em estado estacionário (vazão de entrada = vazão de saída).
2. O fluxo do filme descendente é unidirecional, contínuo e incompressível além disso, encontra-se em regime laminar completamente desenvolvido e sem ondulações.
3. As partículas de catalisador (se existirem) estão uniformemente distribuídas no filme líquido e sua concentração é tão baixa que não afeta as propriedades reológicas do fluido.
4. O filme líquido é um fluido newtoniano com propriedades físicas constantes.

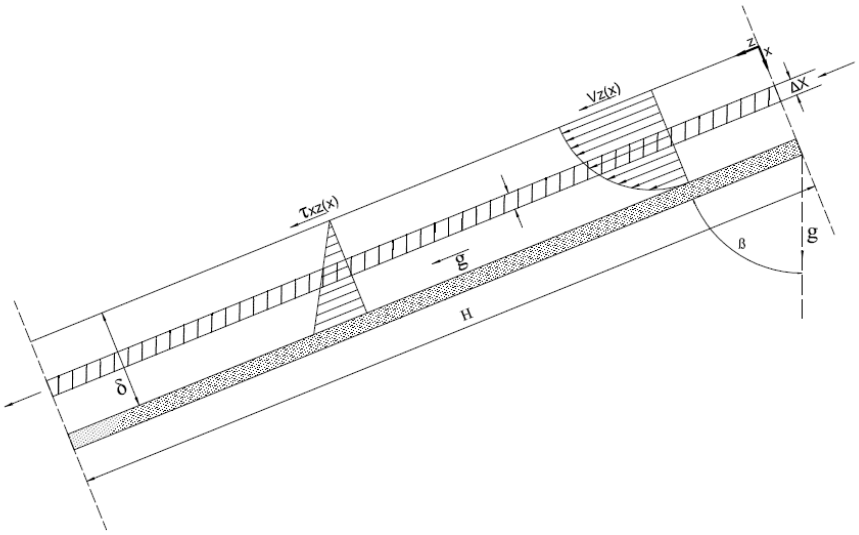


Figura 8. Escoamento de um filme descendente (BIRD et al., 1960).

Com estas considerações, e empregando a simbologia apresentada na Figura 8, se pode empregar a distribuição de velocidade obtida para um filme descendente sobre uma placa plana pranteada por Nusselt (BIRD et al., 1960):

$$V_Z^{Max} = \frac{3\rho g \delta^2 \cos\beta}{\mu} \tag{4.1.1}$$

$$V_Z^{Average} = \frac{\rho g \delta^2 \cos\beta}{2\mu} \tag{4.1.2}$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\mu Q}{\rho g T \cos\beta}} \tag{4.1.3}$$

$$Q = \frac{\rho g T \delta^3 \cos\beta}{3\mu} \tag{4.1.4}$$

$$\mathrm{Re} = \frac{4\delta V_z^{Average}}{\rho\mu} \tag{4.1.5}$$

Onde V^{max} é a velocidade máxima do fluido, $V^{Average}$ é a velocidade média ao longo da seção transversal do filme, δ é a espessura do filme líquido, e Q é a vazão.

4.1.2 Balanço de Massa

De acordo com as considerações admitidas para o modelo de escoamento, para um sistema com densidade e difusividade constantes, tem-se a seguinte equação da continuidade (BIRD et al., 1960):

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + \left(V \bullet \nabla C_j\right) = D_{ij}\nabla^2 C_j + r_j \tag{4.1.6}$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + \left(V_x \frac{\partial C_j}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_j}{\partial y} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z}\right) = D_{ij}\left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2}\right) + r_j \tag{4.1.7}$$

Onde o primeiro termo da esquerda corresponde ao termo de variação local da concentração, o segundo termo da esquerda corresponde ao efeito convectivo, o primeiro termo da direita representa o fenômeno difusivo e, finalmente, r_j é o termo de degradação.

Admitindo que só há velocidade na direção z e que o fenômeno difusivo ocorre no sentido do eixo x, a equação da continuidade (4.1.7) é simplificada para:

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + r_j \tag{4.1.8}$$

Neste caso, como o fluxo difusivo é muito menor que o fluxo convectivo, a equação pode se simplificada em:

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = r_j \tag{4.1.9}$$

Para uma cinética de primeira ordem, tem-se:

$$-r_j = k_T C_j \tag{4.1.10}$$

Logo, a expressão final é:

$$\frac{\partial C_j}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = -k_T C_j \tag{4.1.11}$$

De acordo com a equação (4.1.11), têm-se duas possíveis soluções:

4.1.2.1 Solução para o sistema em estado estacionário

A expressão (4.1.11) transforma-se em:

$$V_z \frac{dC_{RFD}}{dz} = -k_{RFD} C_{RFD} \tag{4.1.12}$$

Onde V_Z é a velocidade média, C_{RFD} é a concentração da espécie no reator de filme descendente (no caso corante) e k_{RFD} a constante cinética da reação de foto-Fenton.

A equação (4.1.12) é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem com a seguinte condição de contorno:

$$CC : Z = 0; C_{RFD} = CE_{RFD} \tag{4.1.13}$$

Onde CE_{RFD} e CS_{RFD} são as concentrações de entrada e saída do reator de filme descendente, respectivamente.

Fazendo a separação de variáveis e rearrumando os termos, obtém-se:

$$\frac{dC_{RFD}}{C_{RFD}} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} dz \tag{4.1.14}$$

Após a integração da equação (4.1.14), obtém-se:

$$\ln C_{RFD} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} Z + C1 \tag{4.1.15}$$

A constante de integração C_1 é calculada usando-se a primeira condição de contorno:

Em $Z = 0; C_{RFD} = CE_{RFD}$, então $C_1 = \ln CE_{RFD}$. Substituindo esta expressão na equação (4.1.15), tem-se:

$$\ln C_{RFD} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} Z + \ln CE_{RFD} \tag{4.1.16}$$

Ao substituir o valor $C_{RFD}(Z = H) = CS_{RFD}$ na expressão anterior, obtém-se:

$$\ln CS_{RFD} = -\frac{k_{RFD}}{V_z} H + \ln CE_{RFD} \tag{4.1.17}$$

Definindo o tempo de residência médio do reator de filme descendente como:

$$\tau_{RFD} = \frac{H}{V_z} \tag{4.1.18}$$

Após a substituição da equação (4.1.18) em (4.1.17) e rearrumação, tem-se:

$$\ln \frac{CS_{RFD}}{CE_{RFD}} = -k_{RFD} \tau_{RFD} \tag{4.1.19}$$

Finalmente, considerando a concentração de saída (CS_{RFD}), a equação (4.1.19) pode ser expressa em relação à concentração de entrada:

$$CS_{RFD} = CE_{RFD} \cdot e^{-k_{RFD} \tau_{RFD}} \tag{4.1.20}$$

4.1.2.2 Solução para o sistema em estado transiente

$$\frac{\partial C_{RFD}}{\partial_t} + V_z \frac{\partial C_{RFD}}{\partial z} = r_j \tag{4.1.21}$$

Considerando o sistema em estado transiente, o tempo médio de residência e a cinética de reação são, respectivamente:

$$\tau = \frac{Z}{V_z} \tag{4.1.22}$$

$$r_j = -k_{RFD} C_{RFD} \tag{4.1.23}$$

Ao substituir as equações (4.1.22) e (4.1.23) na equação (4.1.21), obtém-se:

$$\frac{\partial C_{RFD}(t,\tau)}{\partial t} = -\frac{\partial C_{RFD}(t,\tau)}{\partial \tau} - k_{RFD} C_{RFD}(t,\tau) \tag{4.1.24}$$

A expressão (4.1.24) é uma equação diferencial parcial linear de primeira ordem e tem uma condição inicial para a derivada no tempo e uma condição de contorno para a derivada em τ

$$CC : C_{RFD}(t,0) = CE_{RFD} \tag{4.1.25}$$

$$CI : C_{RFD}(0,\tau) = CE^{0}_{RFD}$$

A partir da equação (4.1.24), generalizando é uma expressão da forma:

$$P(x,y,z)\frac{\partial z}{\partial x} + Q(x,y,z)\frac{\partial z}{\partial y} = R(x,y,z) \tag{4.1.26}$$

Esta expressão pode ser resolvida empregando o método de Lagrange, que propõe obter a solução a partir da forma canônica do sistema de equações diferencias ordinárias equivalentes à equação (4.1.26); desta forma:

$$\frac{dx}{P(x,y,z)} = \frac{dy}{Q(x,y,z)} = \frac{dz}{R(x,y,z)} \tag{4.1.27}$$

Analogamente, a forma canônica da equação (4.1.24) pode ser expressa como:

$$\frac{dt}{P} = \frac{d\tau}{Q} = \frac{dC_{RFD}}{R}, \tag{4.1.28}$$

Onde:

$$P = Q = 1$$
$$R = -k_{RFD} C_{RFD}$$

Para encontrar a solução geral da equação diferencial, integra-se o sistema de equações (4.1.28) por meio de duas integrais independentes, levando-se em consideração o sistema de equações (4.1.28) após substituição dos valores de P,Q e R:

$$dt = d\tau \tag{4.1.29}$$

$$d\tau = \frac{dC_{RFD}}{-k_{RFD} C_{RFD}} \tag{4.1.30}$$

$$dt = \frac{dC_{RFD}}{-k_{RFD} C_{RFD}} \tag{4.1.31}$$

Após integração da equação (4.1.29), obtém-se:

$t = \tau + C1$. Logo:

$$C1 = t - \tau \tag{4.1.32}$$

Rearranjando-se a equação (4.1.30), tem-se:

$$\frac{dC_{RFD}}{C_{RFD}} = -k_{RFD} d\tau \tag{4.1.33}$$

Após integração da expressão (4.1.33), obtém-se:

$$\ln C_{RFD} = -k_{RFD}\tau + C2$$

$$C_{RFD} = e^{-k_{RFD}\tau + C2}$$

$$C_{RFD} = e^{-k_{RFD}\tau} e^{C2} = e^{-k_{RFD}\tau} C2$$

$$C2 = \frac{C_{RFD}}{e^{-k_{RFD}\tau}} \tag{4.1.34}$$

Onde as expressões (4.1.32) e (4.1.34) são as duas primeiras integrais independentes.

Levando-se em consideração a solução geral implícita:

$$\phi(C1, C2) = 0 \tag{4.1.35}$$

Onde ϕ é uma função arbitrária e, substituindo as equações (4.1.32) e (4.1.34) na expressão (4.1.35), tem-se:

$$\phi\left(t - \tau, \frac{C_{RFD}}{e^{-k_{RFD}\tau}}\right) = 0 \tag{4.1.36}$$

A solução geral na sua forma explícita, considerando a função arbitrária da expressão 4.1.36, seria:

$$\frac{C_{RFD}}{e^{-k_{RFD}\tau}} = f(t - \tau) \tag{4.1.37}$$

Logo, a concentração do reator será:

$$C_{RFD} = \varphi(t - \tau) \cdot e^{-k_{RFD}\tau} \tag{4.1.38}$$

Onde φ é uma função arbitrária que pode ser encontrada a partir da seguinte condição inicial:

$$C_{RFD}(t, 0) = CE_{RFD} \tag{4.1.39}$$

Substituindo a equação (4.1.39) em (4.1.38), tem-se:

$$C_{RFD}(t, 0) = CE_{RFD} = \varphi(t - 0) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot 0}$$

Logo,

$$CE_{RFD} = \varphi(t) \tag{4.1.40}$$

Finalmente, a solução exata da equação (4.1.24) para a condição inicial definida seria:

$$C_{RFD}(t) = CE_{RFD}(t-\tau) \cdot e^{-k_{RFD}\tau} \tag{4.1.41}$$

4.2 Sistema Operando em Batelada (Reciclo Total)

Neste item é desenvolvida uma expressão matemática a partir dos balanços de massa e da expressão para o reator de filme descendente em estado transiente obtida na seção 4.1.

O sistema é constituído de um tanque de alimentação e do reator de placa; no entanto, como no tanque de alimentação pode ocorrer reação de Fenton (tradicional, na ausência de radiação luminosa), este é considerado como um reator de mistura perfeita. A Figura 9 apresenta um esquema do sistema global.

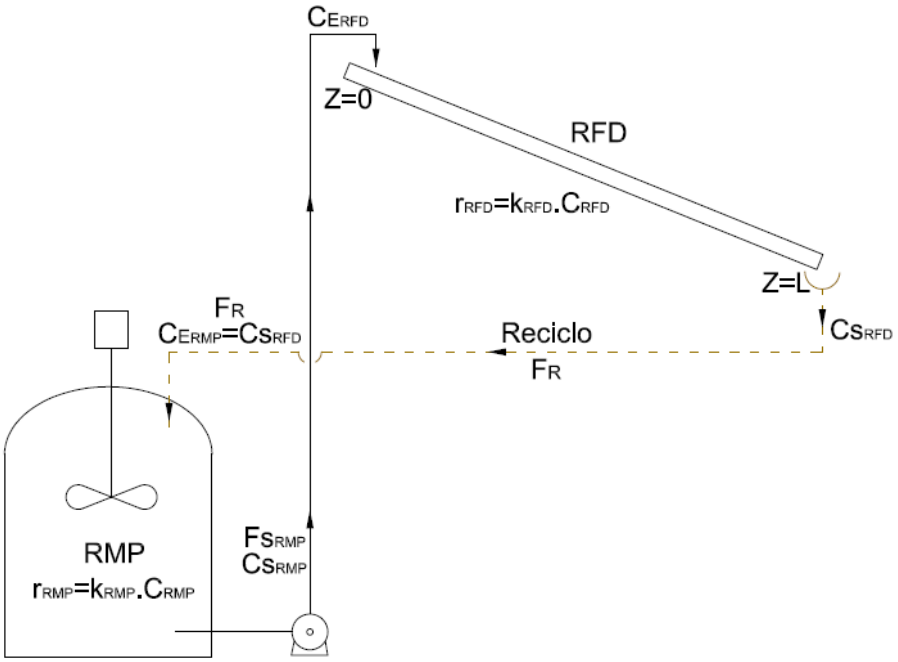


Figura 9. Esquema do reator de filme descendente operando em batelada.

A partir do balanço de massa para o reator de mistura perfeita (RMP):

$$E - S + G = A$$

Onde:

E: Taxa de escoamento de reagente para dentro do elemento de volume.
S: Taxa de escoamento de reagente para fora do elemento de volume.
G: Taxa de geração (consumo) de reagente devido à reação química no elemento de volume.
A: Taxa de acúmulo do reagente no elemento de volume.

Substituindo os elementos considerados nas partes do esquema da Figura 9, tem-se

$$FR - FS_{RMP} - (r_{RMP}) \cdot V = \frac{dM}{dt} \tag{4.2.1}$$

Avaliando os termos da equação (4.2.1) e considerando:

Taxa de alimentação, $FR=CE_{RMP}.QE_{RMP}$;

Taxa de saída, $FS=CS_{RMP}.QS_{RMP}$; e,

Consumo, $r_{RMP}=k_{RMP}.C_{RMP}$, onde $k_{RMP}=k_{Fenton.Escuro}$ (constante cinética Fenton).

Introduzindo estes três termos na equação (4.2.1), obtém-se:

$$CE_{RMP} \cdot QE_{RMP} - CS_{RMP} \cdot QS_{RMP} - k_{RMP} \cdot C_{RMP} \cdot V_{RMP} = \frac{dM}{dt} \tag{4.2.2}$$

Entretanto, para este sistema, sabe-se que $QE_{RMP} = QS_{RMP} = Q_{Operação} = Q$ e

$M=V.C=V_{RMP}.C_{RMP}$.. Substituindo estes termos em (4.2.2) e após arranjos, torna-se:

$$Q \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot CS_{RMP}(t) \cdot V_{RMP} = \frac{d(V_{RMP} \cdot C_{RMP}(t))}{dt} \tag{4.2.3}$$

Se o volume do reator permanece constante, então:

$$Q \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot C_{RMP}(t) \cdot V_{RMP} = V_{RMP} \cdot \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.4}$$

Fazendo-se alguns arranjos:

$$\frac{Q}{V_{RMP}} \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot C_{RMP}(t) = \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.5}$$

Definindo a razão entre o volume do reator de mistura perfeita (V_{RMP}) e a vazão (Q), como o tempo de residência médio do reator (τ_{RMP}), tem-se:

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot (CE_{RMP}(t) - CS_{RMP}(t)) - k_{RMP} \cdot C_{RMP}(t) = \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.6}$$

Nesta última expressão, a concentração de entrada do reator de mistura perfeita (CE_{RMP}) pode ser expressa em termos da concentração de saída do reator de filme descendente (corrente de reciclo) a partir da equação da continuidade do reator de filme descendente (4.1.41), onde para o final da placa $\tau_{RFD} = \tau(Z = H)$ e fazendo $C_{RFD} = CS_{RFD}$ obtém-se::

$$CS_{RFD}(t) = CE_{RFD}(t - \tau_{RFD}) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} \tag{4.2.7}$$

Onde:

k_{RFD}=$k_{Foto.Fenton}$ (constante cinética de foto-Fenton).
τ_{RFD}=L/V_z (tempo de residência médio do reator de filme descendente).
$CS_{RFD}(t)$ = Concentração de saída do reator de filme descendente dependente do tempo.
$CE_{RFD}(t-\tau_{RFD})$ = Concentração de entrada do reator de filme descendente dependente do tempo para $t \geq \tau_{RFD}$.

Mas, de acordo com a Figura 9,

$CE_{RMP}(t) = CS_{RFD}(t)$ e $CE_{RFD}(t) = CS_{RMP}(t)$, logo (4.2.7) transforma-se em:

$$CE_{RMP}(t) = CS_{RMP}(t - \tau_{RFD}) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} \tag{4.2.8}$$

Assim, com o balanço de massa do reator de mistura perfeita (4.2.6), juntamente com a expressão do reator de filme descendente no estado transiente (4.2.8), o sistema da Figura 9 fica especificado para todos os t>0, independente do grau de conversão alcançado no reator de filme descendente.

No entanto, para a resolução do sistema é necessário considerar aproximações, já que a substituição da equação (4.2.8) em (4.2.6) gera uma nova expressão que envolve as concentrações $CS_{RMP}(t)$ e $CS_{RMP}(t-\tau_{RFD})$, as quais são essencialmente diferentes.

Para valores pequenos de τ_{RFD} como foi verificado experimentalmente (Tabela 10), pode-se empregar o teorema do valor médio para expressar o valor da CS_{RMP} (t-τ_{RFD}) em termos da CS_{RMP}(t), como a seguir:

$$CS_{RMP}(t-\tau_{RFD}) \approx CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.9}$$

Após a substituição de (4.2.9) em (4.2.8), e introduzindo o resultado em (4.2.6), obtém-se:

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot \left(\left(CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \right) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} - CS_{RMP}(t) \right) - k_{RMP} \cdot C_{RMP} = \frac{dC_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.10}$$

Por outro lado, pela definição de reator de mistura perfeita, a concentração de saída do tanque é igual à concentração no interior do tanque ($C_{RMP}(t) = CS_{RMP}(t)$), logo:

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot \left(\left(CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \right) \cdot e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}} - CS_{RMP}(t) \right) - k_{RMP} \cdot CS_{RMP} = \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.11}$$

O termo $e^{-k_{RFD} \cdot \tau_{RFD}}$ pode ser expandido em séries de Taylor e truncado para o segundo termo, tentando tornar a expressão matemática final mais amigável, e facilitar a estimação de parâmetros:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-k_{RFD}\tau_{RFD})^n}{n!} = \sum_{n=0}^{1} (-1)^n \frac{(k_{RFD}\tau_{RFD})^n}{n!} = (1 - k_{RFD}\tau_{RFD}) \tag{4.2.12}$$

Introduzindo este resultado em (4.2.11):

$$\frac{1}{\tau_{RMP}} \cdot \left(\left(CS_{RMP}(t) - \tau_{RFD} \cdot \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \right) \cdot \left(1 - k_{RFD}\tau_{RFD}\right) - CS_{RMP}(t) \right) - k_{RMP} \cdot CS_{RMP} = \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt} \tag{4.2.13}$$

Após alguns arranjos matemáticos:

$$CS_{RMP}(t)\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right) = \frac{dCS_{RMP}(t)}{dt}\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right) \tag{4.2.14}$$

Considerando a separação de variáveis, a equação rearranjada torna-se:

$$\frac{dCS_{RMP}(t)}{CS_{RMP}(t)} = \frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} dt \tag{4.2.15}$$

Considerando o sistema em estudo, a equação diferencial (4.2.15) tem a seguinte condição inicial:

$$CI : t = 0; C_{RMP} = C_{RMP}^0 \tag{4.2.16}$$

Após a integração da equação (4.2.15), obtém-se:

$$\ln CS_{RMP} = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} \right) \cdot t + C1 \tag{4.2.17}$$

A constante de integração C_1 é calculada usando-se a condição inicial:

Para $t = 0; C_{RMP} = C_{RMP}^0$, então $C1 = \ln C_{RMP}^{Inicial}$

$$\ln CS_{RMP} = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} \right) \cdot t + \ln C_{RMP}^0 \tag{4.2.18}$$

Ordenando e fazendo alguns arranjos, a expressão anterior transforma-se em:

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C_{RMP}^0} \right) = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD} - k_{RFD}(\tau_{RFD})^2\right)} \right) \cdot t \tag{4.2.19}$$

Para pequenos valores de τ_{RFD}, o terceiro termo do denominador da equação (4.2.19), $(k_{RFD}(\tau_{RFD})^2)$ pode ser desprezado, ficando:

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C_{RMP}^0} \right) = \left(\frac{\left(-k_{RFD}\tau_{RFD} - k_{RMP}\tau_{RMP}\right)}{\left(\tau_{RMP} + \tau_{RFD}\right)} \right) \cdot t \tag{4.2.20}$$

Após alguns arranjos, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C_{RMP}^0} \right) = -\left(\frac{k_{RFD}}{\left(\frac{\tau_{RMP}}{\tau_{RFD}} + 1 \right)} + \frac{k_{RMP}}{\left(1 + \frac{\tau_{RFD}}{\tau_{RMP}} \right)} \right) \cdot t \tag{4.2.21}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados do Planejamento Fatorial

Após a seleção, baseada na literatura, das principais variáveis que interferem no sistema, bem como dos níveis destas variáveis, foi realizado um planejamento fatorial estatístico para avaliar a degradação da cor do azo-corante Drimaren X6BN por meio do processo Fenton e Foto-Fenton. As variáveis tempo de reação, temperatura, velocidade de agitação e vazão de operação foram mantidas constantes. Neste estudo foi feito um planejamento fatorial de dois níveis 2^3, com quadruplicata no ponto central, para a validação do modelo obtido a partir da determinação do erro experimental.

Os ensaios do planejamento realizados no reator solar foram feitos em batelada, com retorno do efluente ao tanque de alimentação após a passagem pelo reator de filme descendente, conforme descrito na seção 3.4. As quantidades de reagentes, assim como as condições da reação foram de acordo com o planejamento apresentado na Tabela 6.

A remoção de cor foi determinada a partir das absorvâncias medidas no comprimento de maior absorção para o corante em estudo (517nm), de acordo com a equação (5.1.1).

$$\%\mathrm{Re}moção_t = \frac{Abs_{t=0}^{517nm} - Abs_{t=t}^{517nm}}{Abs_{t=0}^{517nm}} * 100 \qquad (5.1.1)$$

Onde:

t = tempo, em minutos

$Abs_{t=0}$= Absorvância da solução em 517 nm no tempo t=0.

$Abs_{t=t}$= Absorvância da solução em 517 nm no tempo t=t minutos.

Durante uma hora de reação, foram retiradas alíquotas a cada 10 min para leitura das absorvâncias. Nas Figura 10 aFigura 21 apresentam-se os espectros superpostos para cada ensaio. As condições de cada experimento foram apresentadas na Tabela 6.

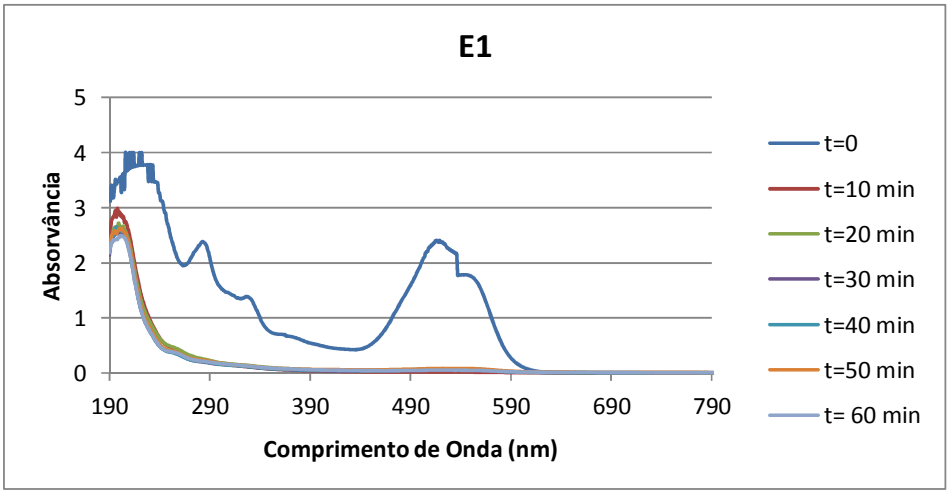


Figura 10. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E1. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4

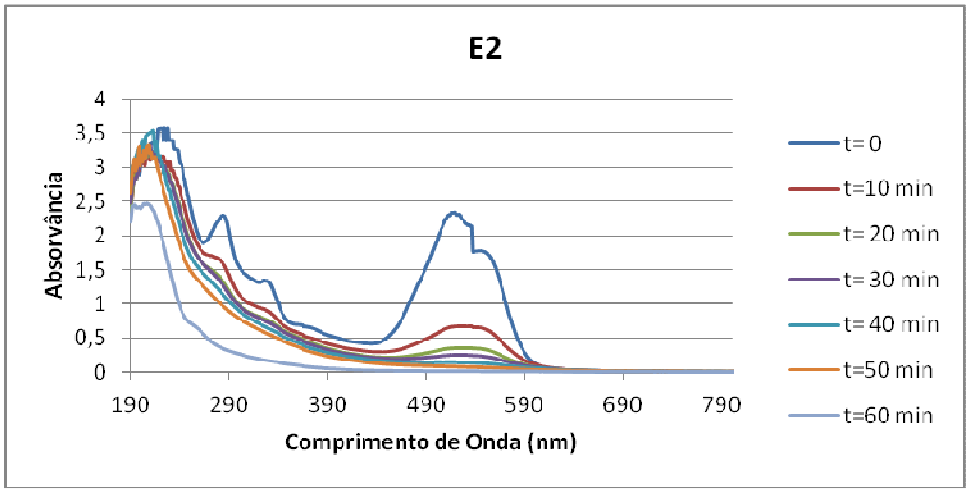


Figura 11. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E2. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=4

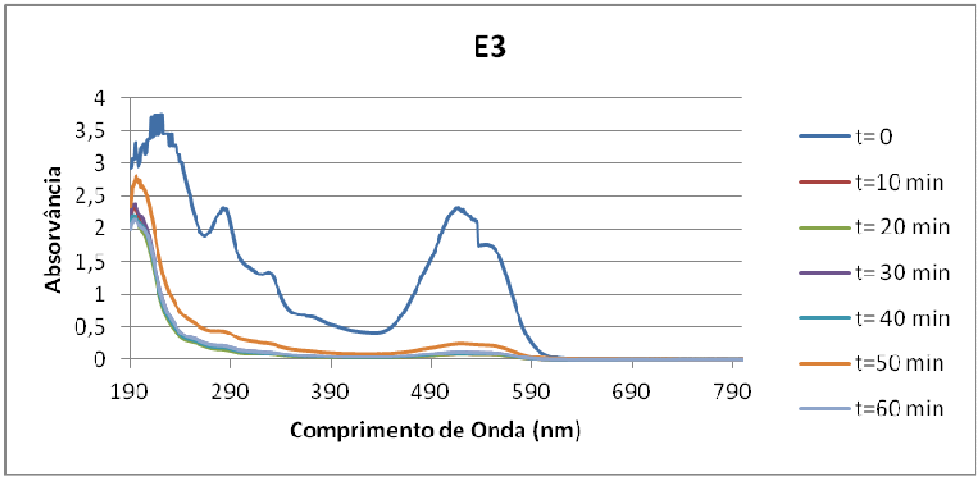


Figura 12. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E4. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4

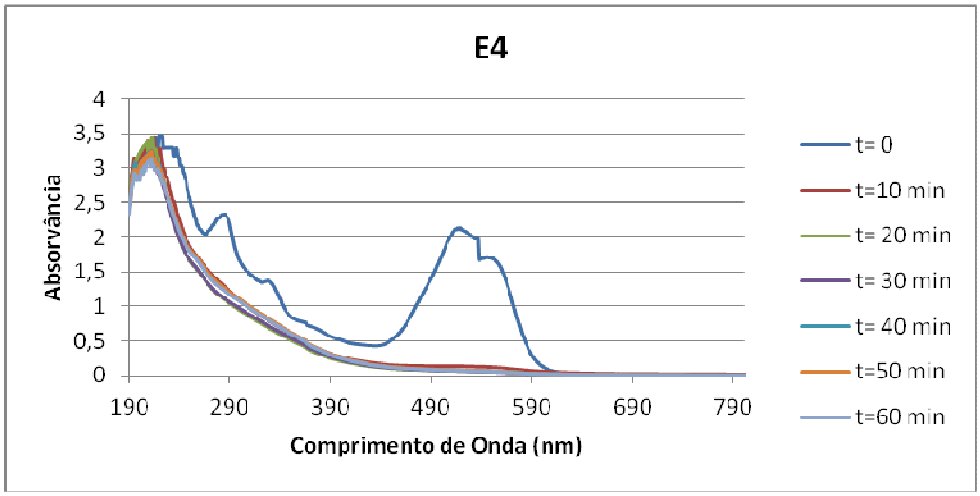


Figura 13. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=4

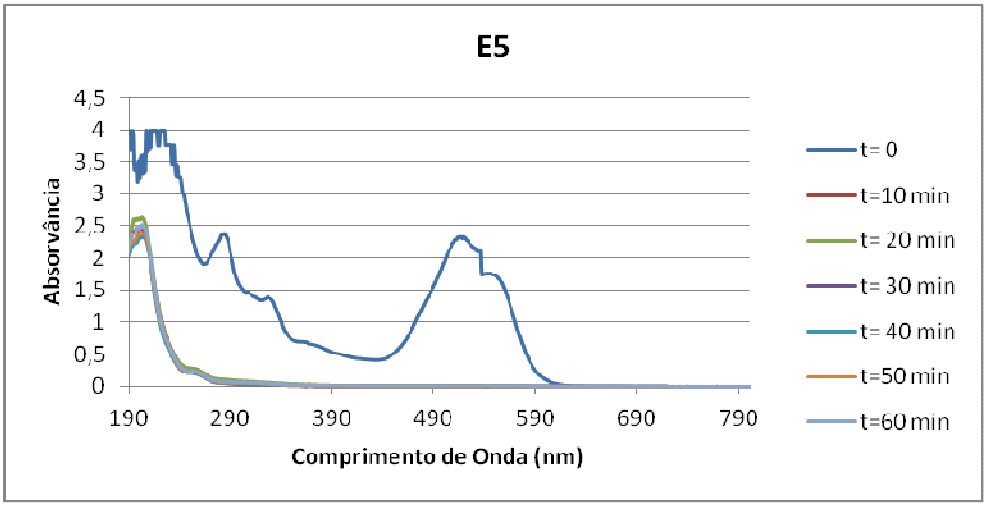


Figura 14. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E5. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3

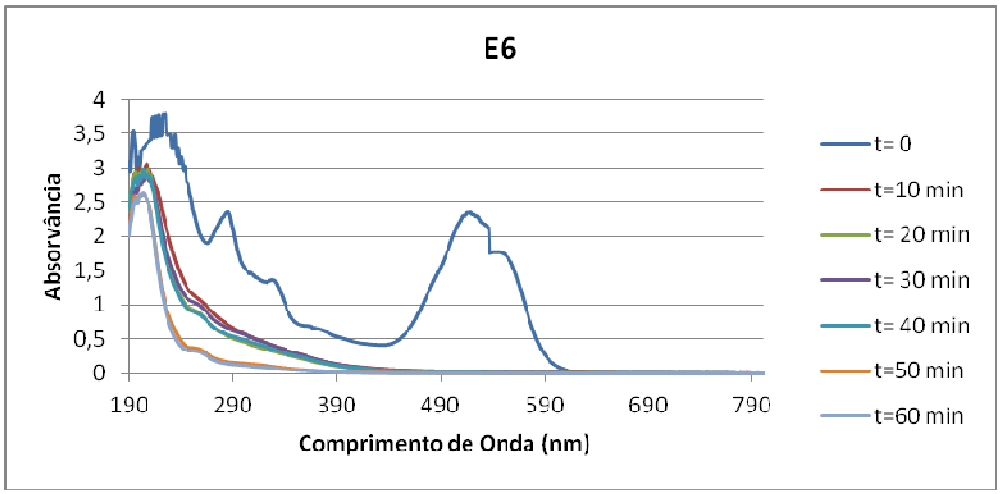


Figura 15. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E6. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=20 e pH=3

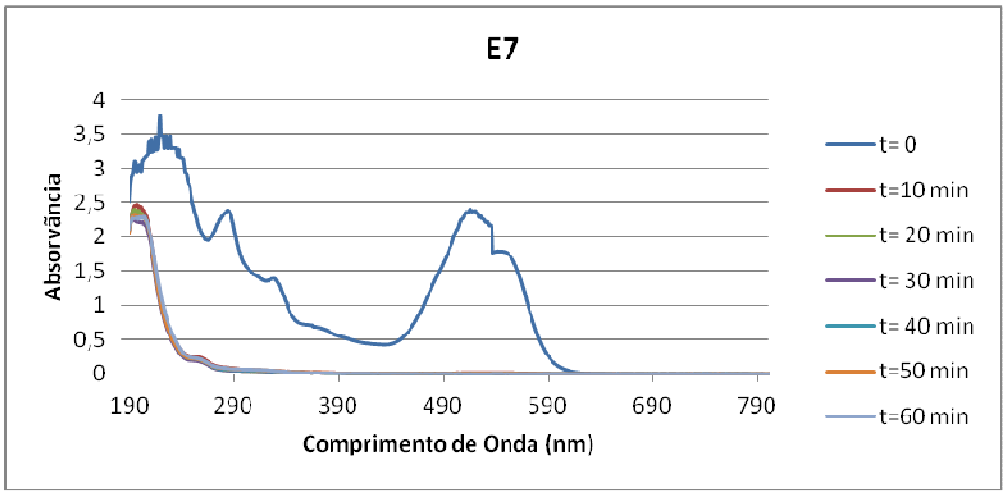


Figura 16. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E7. $[H_2O_2]$=500mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3

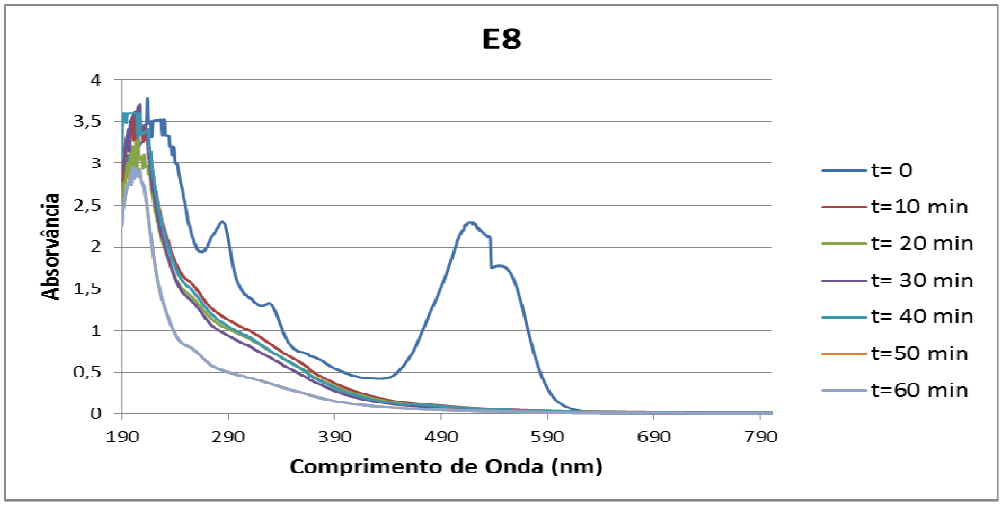


Figura 17. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E8. $[H_2O_2]$=100mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=5 e pH=3

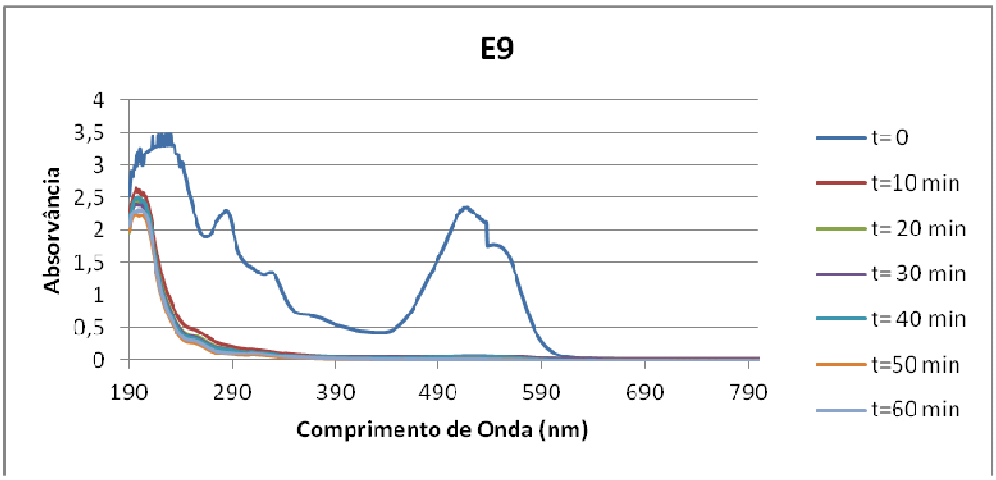


Figura 18. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E9. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

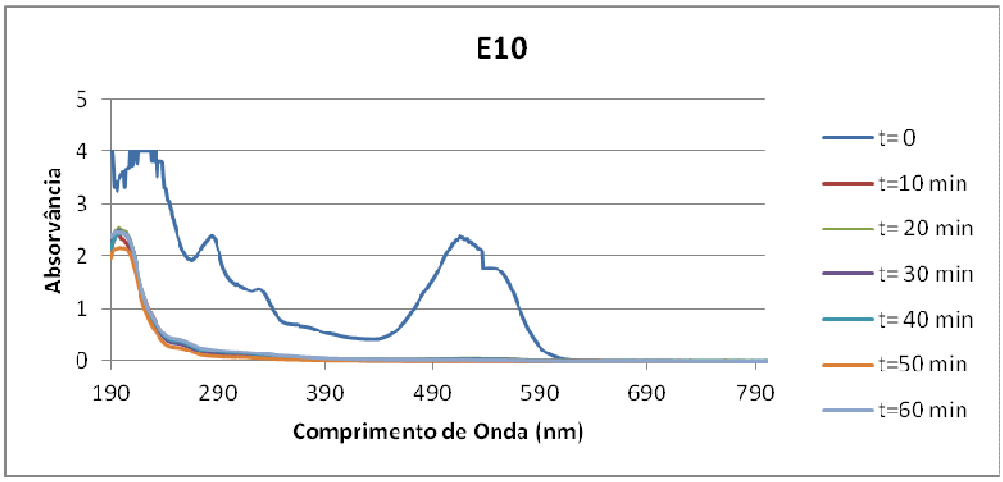


Figura 19. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E10. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

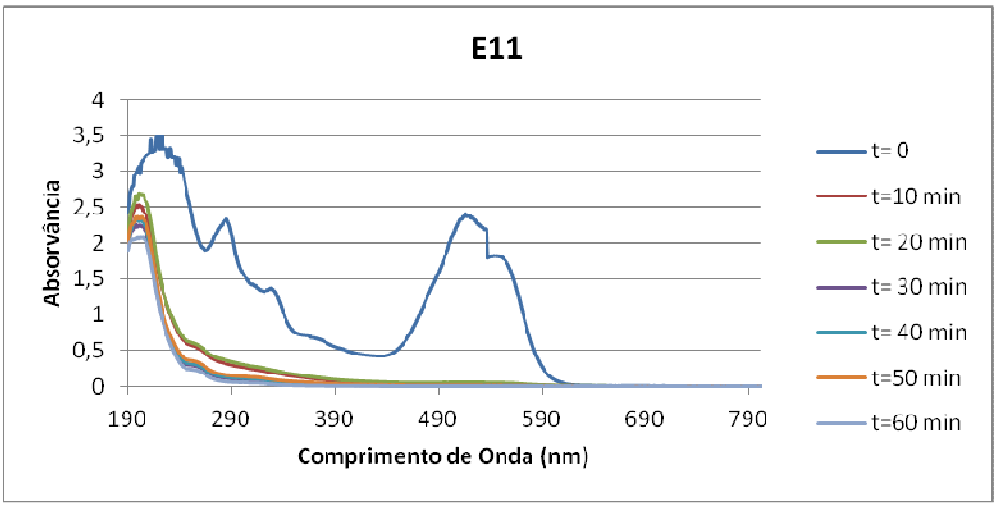


Figura 20. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E11. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

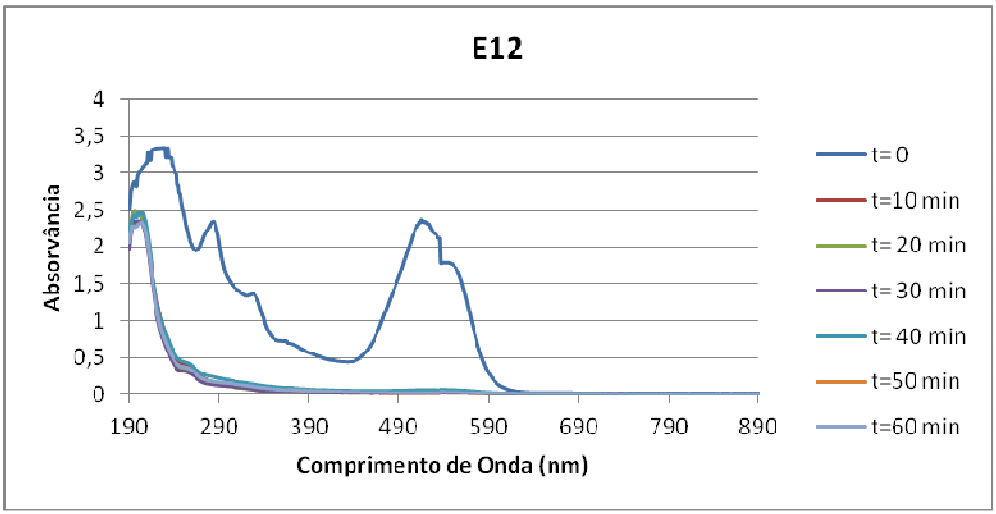


Figura 21. Espectro de absorção em função do comprimento de onda para o ensaio E12. $[H_2O_2]$=300mmol/L, $[H_2O_2]/Fe^{+2}$=12,5 e pH=3,5

Nos espectros UV-VIS da solução de corante após tratamento, nota-se que o pico de máxima absorção do corante (λ = 517 nm), situado na região visível, diminuiu consideravelmente após os primeiros 10 minutos de reação em todos os experimentos, e desapareceu totalmente em todos os casos, após 60 minutos de tratamento, indicando a total remoção do corante vermelho Drimaren X6BN. Neste caso, os picos entre 300 e 700 nm correspondem aos grupos cromóforos presentes na ligação azo, enquanto os picos presentes na região ultravioleta (190 e 290 nm) são característicos de compostos orgânicos (ARAUJO, 2008). Nota-se também que os picos na região ultravioleta são reduzidos, demostrando que os compostos aromáticos também estão sendo removidos.

A Tabela 7 apresenta os valores das variáveis e as respostas obtidas para cada um dos ensaios irradiados por luz solar. Para a análise estatística, a variável de resposta selecionada foi a porcentagem de remoção de cor aos 10 minutos, já que após 30 minutos quase todos os ensaios já haviam atingido as eficiências máximas e similares e, portanto, a análise nestes pontos não teria validade estatística.

Tabela 7. Resultados do planejamento fatorial 2^3.

Ensaio	**$[H_2O_2]$ (mg/L)**	**$[H_2O_2]$ / $[Fe^{+2}]$**	**pH**	**% Remoção Cor**		
				10 min	**20 min**	**30 min**
E1	500	20	4	98,26	98,29	98,76
E2	100	20	4	95,29	94,83	99,27
E3	500	5	4	96,11	96,30	96,69
E4	100	5	4	94,03	96,63	96,72
E5	500	20	3	99,67	99,24	99,81
E6	100	20	3	98,72	99,12	99,01
E7	500	5	3	99,09	99,70	99,81
E8	100	5	3	97,52	97,20	97,01
E9(PC)	300	12,5	3,5	98,59	98,32	98,54
E10 (PC)	300	12,5	3,5	99,47	99,44	99,41
E11 (PC)	300	12,5	3,5	99,12	99,97	99,97
E12 (PC)	300	12,5	3,5	98,93	98,48	98,82

Uma análise preliminar dos dados apresentados na Tabela 7, e dos espectros das varreduras na faixa do UV-Visível, mostram que o processo Foto-Fenton assistido pela radiação solar é favorável para a remoção do corante vermelho Drimaren X6BN, já que em todos os ensaios foram obtidas remoções superiores a 90 % nos primeiros 10 minutos da reação.

5.1.1 Análise Estatística

Nesta etapa são apresentados os resultados da análise estatística dos ensaios de degradação de corante vermelho Drimaren X6BN, segundo o planejamento fatorial. A variável de reposta considerada é a porcentagem de remoção da cor aos 10 minutos. Os resultados foram obtidos e analisados usando o programa *STATISTICA 10*.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados do ANOVA (análise de variância) das variáveis envolvidas, determinados a partir do valor da probabilidade dos efeitos de cada variável. Através desta análise encontrou-se que somente os efeitos dos parâmetros individuais são significativos, indicando que nenhum dos efeitos das interações entre

variáveis é significativo. No entanto, o efeito da interação H_2O_2/Fe^{+2} é mantido no modelo, já que este melhora a distribuição dos resíduos.

Tabela 8. Análise da variância (ANOVA) para remoção da Cor em 10 minutos.

Contribuição	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Prob > F (P-Valor)
Curvatura	7,6275	1	7,6275	56,4619	0,004884
$[H_2O_2]$ (A)	7,1631	1	7,1631	53,0241	0,005346
$[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ (B)	3,3670	1	3,3670	24,9239	0,015457
pH (C)	15,9895	1	15,9895	118,3605	0,001662
AB	0,00911	1	0,00911	0,0675	0,811884
AC	0,80011	1	0,80011	5,9227	0,093025
BC	0,33211	1	0,33211	2,4584	0,214895
ABC	0,28501	1	0,28501	2,1098	0,242299
Erro Puro	0,40527	3	0,13509		
Soma de Quadrados Total	35,9788	11			
R^2=0,9887					

Na Figura 22 é apresentado o diagrama de Pareto, o qual relaciona de maneira ordenada as variáveis e os efeitos estimados para cada uma delas. Neste caso, observa-se que somente os parâmetros individuais são estatisticamente significativos. Além dos parâmetros individuais, a curvatura apresenta efeito estatisticamente significativo, indicando a possibilidade de encontrar um máximo ou um ponto de inflexão. Para a faixa estudada, encontrou-se, em todos os casos, remoções superiores a 95%, não sendo necessário continuar com a exploração da superfície resposta.

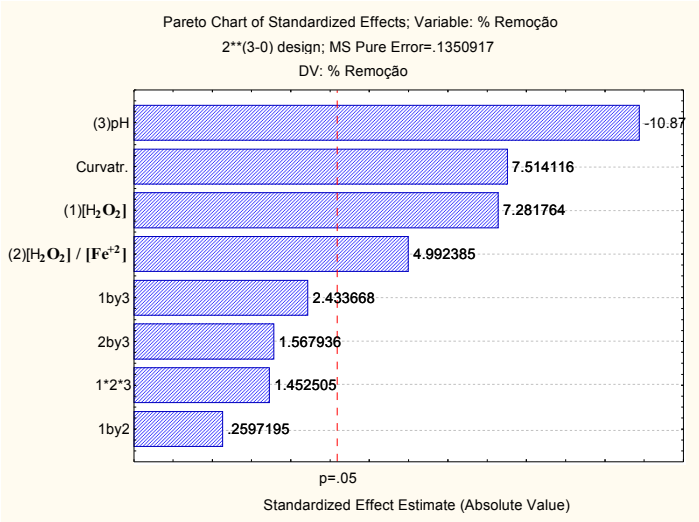


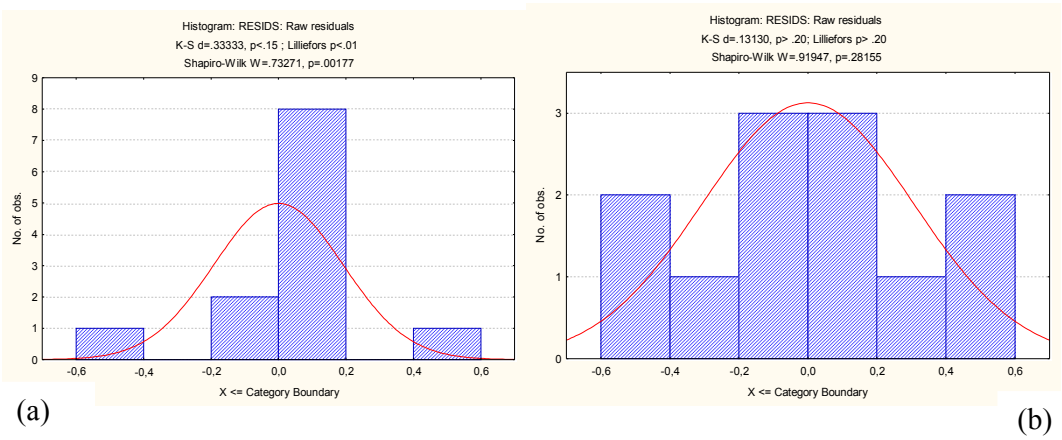
Figura 22. Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis individuais e suas interações.

Embora a interação entre as variáveis concentração de peróxido de hidrogênio ([H_2O_2]) e pH não seja estatisticamente significativa (Figura 22), este efeito foi mantido no modelo com o objetivo de melhorar a distribuição dos resíduos puros e calculados, já que ao incluir o efeito desta interação, os resíduos adquiriam uma melhor distribuição (distribuição normal), como é apresentado na Figura 23.

Na Tabela 9 é apresentada a análise da variância (ANOVA) para o modelo ajustado (equação 5.1.2), o qual inclui o efeito da interação das variáveis concentração de peróxido de hidrogênio ([H_2O_2]) e pH. Foi obtido um valor de R^2 (correlação) de 0,971 e um valor de R^2 ajustado de 0,947, indicando um bom ajuste do modelo. O valor do erro puro obtido a partir dos dados dos pontos centrais foi de 0,318.

Tabela 9. Análise da variância (ANOVA) para o modelo ajustado.

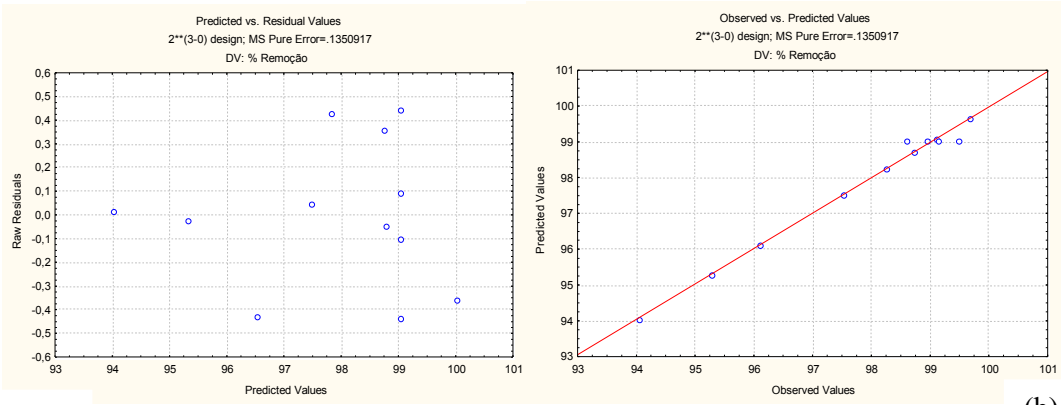
Contribuição	**Soma dos Quadrados**	**Graus de Liberdade**	**Quadrado Médio**	**F**	**Prob > F (P-Valor)**
Curvatura	7,6275	1	7,6275	56,4619	0,004884
[H_2O_2] (A)	7,1631	1	7,1631	53,0241	0,005346
[H_2O_2]/[Fe^{+2}] (B)	3,3670	1	3,3670	24,9239	0,015457
pH (C)	15,9895	1	15,9895	118,3605	0,001662
AC	0,80011	1	0,80011	5,9227	0,093025
Lack of Fit	0,6262	3	0,20875	1,5452	0,364679
Erro Puro	0,4052	3	0,13509		
Soma de Quadrados Total	35,9788	11			
R^2=0,9713					



(a) (b)

Figura 23. Resíduos puros dos valores calculados.

Na Figura 24 (a) são apresentados os valores dos resíduos para os valores preditos, os quais estão distribuídos de forma dispersa no gráfico e não apresentam tendência nenhuma. Nesta figura também é apresentado o ajuste dos valores preditos e os dados reais observados, onde pode ser constatado um bom ajuste, com um R^2 de 0,9713.



(a) (b)

Figura 24. Distribuição dos resíduos.

Na Figura 25 são apresentadas as médias da variável resposta quando as variáveis independentes mudam do nível inferior para o nível superior. Nesta, podem-se identificar as condições que favorecem a remoção da cor, que são pH = 3, razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ = 20, e a concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ no nível superior (500 mg/L). A razão mássica de $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ de 20 é um dado interessante neste processo, porque quanto menor a quantidade de catalisador Fe^{+2}, menor é a geração de lodos de hidróxido férrico que terão de ser descartados adequadamente.

Para o nível inferior da variável concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$, a remoção de cor alcançada foi próxima de 95%, que pode ser considerada uma boa remoção em relação às condições de processo, levando-se em consideração os custos associados ao consumo deste reagente. Sendo assim, a concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ de 100 mg/L é considerada como a dosagem a ser empregada nos ensaios cinéticos.

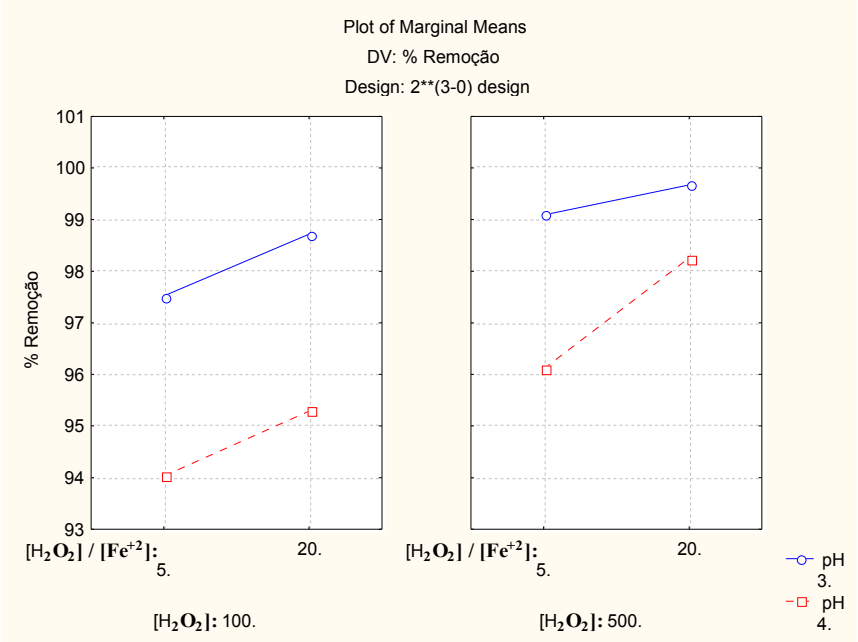


Figura 25. Média da variável resposta (%Remoção) quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior.

Na Figura 26 são apresentados os gráficos de contorno, onde se podem extrair as melhores condições de reação, isto é, aquelas que maximizam a remoção de corante. Nestas pode ser observado o efeito do deslocamento do pH do seu nível superior ao nível inferior onde a remoção de cor é favorecida. No caso da concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ e da razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$, quando estas se deslocam de seus níveis inferiores para o superior a remoção de cor é favorecida, portanto, pode-se concluir que um valor ótimo de pH próximo do seu nível inferior de 3 unidades; uma razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ de 20, e uma dosagem de peróxido de hidrogênio de 500 mg/L, são as melhores condições de reação para as faixas estudadas.

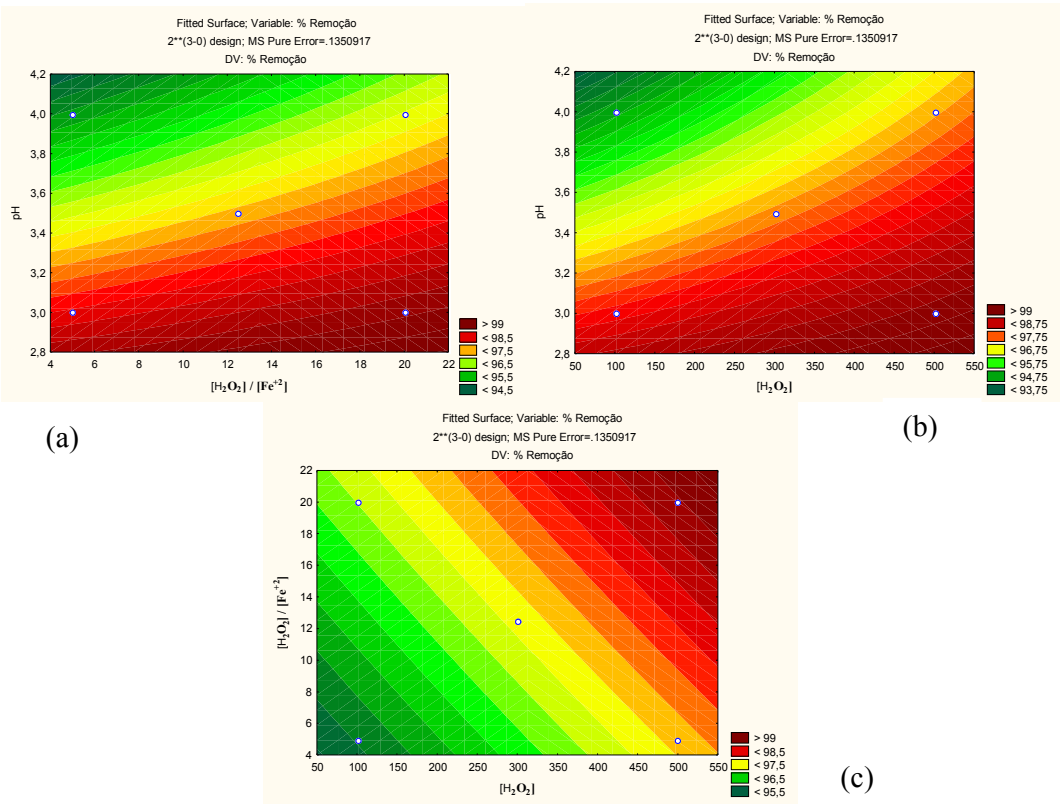


Figura 26. Superfícies de contorno obtidas para a variável remoção quando as variáveis independentes mudam do nível inferior ao superior.

Na equação (5.1.2) é apresentada a expressão empírica do modelo obtido para a variável resposta (% Remoção de Cor) em relação aos valores reais das variáveis independentes: pH, razão mássica de peróxido de hidrogênio e ferro $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$, concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$, e o efeito da interação entre as variáveis pH e concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$.

$$\%\,\mathrm{Re}\,moção = +108,025 - 6,287 \cdot 10^{-3} * [H_2O_2] + 0,087 * [H_2O_2]/[Fe^{+2}] \qquad (5.1.2.)$$
$$-3,77 * \mathrm{pH} + 3,15 \cdot 10^{-3} * \mathrm{pH} * [H_2O_2] \pm 0,318$$

5.2 Resultados dos ensaios de Fotólise e H_2O_2/UV-Vis

Foram feitos ensaios de degradação da solução de corante na presença de radiação UV solar para determinar o efeito deste parâmetro isolado, isto é, avaliar se ocorre ou não degradação do corante por Fotólise direta. Na Figura 27 é apresentada a

razão de absorbância e absorbância inicial (ABS/ABSo) com o tempo de reação para o ensaio de fotólise direta. Nesta, pode-se observar que a solução de corante não sofre degradação na presença de radiação UV solar. Por esta razão, o corante pode ser empregado como traçador nos ensaios de distribuição de tempos de residência, conforme descrito no item 3.6.

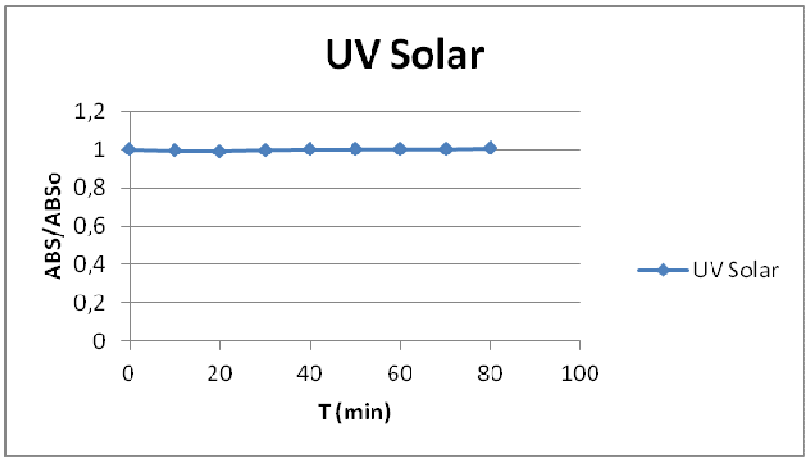


Figura 27. Degradação de Corante por Fotólise direta (UV solar).

Araujo et al. (2006) reportaram a remoção do Corante Vermelho Drimaren X-6BN na presença de H_2O_2 e UV artificial, atingindo a descoloração completa após 40 minutos para uma dosagem de peróxido de hidrogênio de 20mmol/L e, portanto, neste trabalho foram feitos dois ensaios, para avaliar a remoção de corante na presença de H_2O_2 e UV solar, com dosagens de 5 e 20 mmol/L, respectivamente. Os resultados destes testes são apresentados nas Figuras 28 e 29, onde pode-se observar que não ocorreu remoção significativa de cor nas condições estudadas. Sabe-se que o peróxido de hidrogênio em presença de radiação UV em 254nm é decomposto em radicais hidroxila (reação 2.3.6). Como a quantidade de radiação UV do Sol neste comprimento de onda que atinge a superfície terrestre é baixa, já que a maior parte desta radiação é absorvida pela camada de ozônio, pode-se inferir que não foram gerados radicais hidroxilas suficientes para degradar o corante(CHONG *et al.*, 2010).

Sendo assim, pode-se descartar a possibilidade de remoção de corante por Fotólise direta ou por processo H_2O_2/UV solar nas condições estudadas.

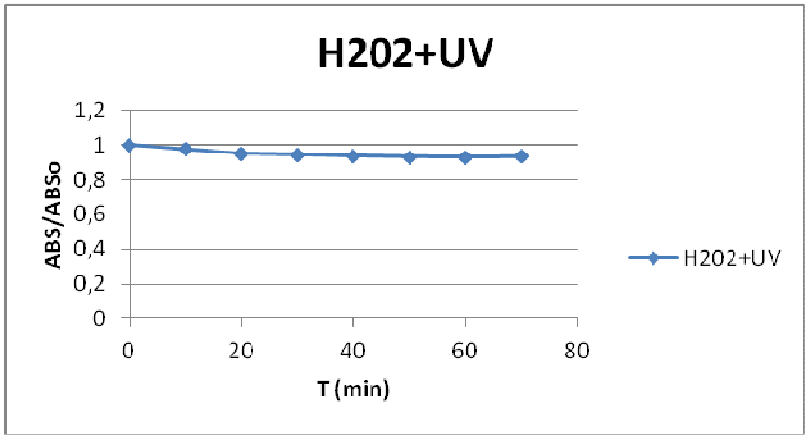


Figura 28. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. [H_2O_2]=5mmol/L, [Cor]= 100mg/L e pH=5,5(Natural).

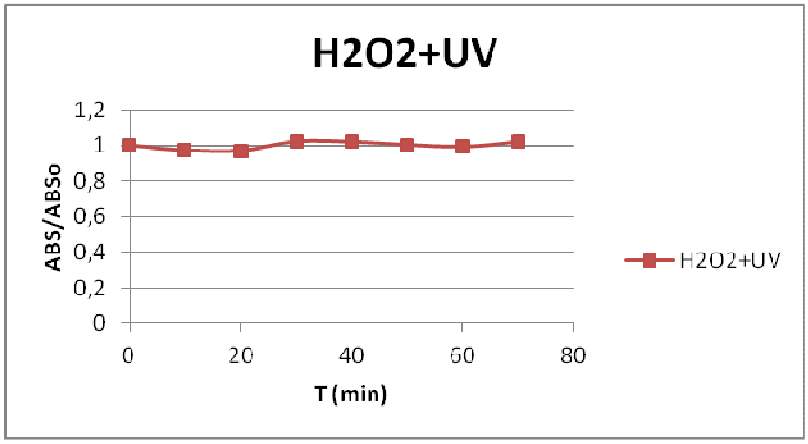


Figura 29. Degradação de Corante com H_2O_2/UV solar. [H_2O_2]=20mmol/L, [Cor]= 70mg/L e pH=5,5(Natural).

5.3 Determinação dos Tempos de Residência

Para o modelo proposto do reator de filme descendente é importante demonstrar que o fluxo convectivo ao longo da seção longitudinal da placa plana é o efeito dominante na transferência de massa, isto é, demonstrar que a magnitude do fluxo difusivo ao longo da espessura do filme é muito menor do que a magnitude do fluxo convectivo. Além disso, a distribuição de tempos permite determinar o tempo médio de residência para validar a aplicabilidade do modelo de escoamento baseado na teoria de Nusselt.

Nas Figuras 30 a 33 são apresentadas as curvas obtidas da função de tempos de residência F(t) e suas correspondentes curvas diferenciadas E(t), para vazões de 100 e 200 L/h. Todos os ensaios foram feitos em duplicata, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.7.

A partir dos dados discretos das Figura 30 aFigura 33, e empregando as equações 3.7.1 e 3.7.2, podem ser calculados os dados estatísticos média e variância. Estes valores são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados da média e variância experimentais e calculados pelo modelo para a DTR

Vazão	τ_{medio} RDT(s)	σ^2	σ_θ^2	$D/ul_{iterado}$	$\sigma_{\theta\ iterado}^2$	τ_{medio} modelo (s)
100 L/h	11,243	34,169	0,270	0,138	0,271	9,191
100 L/h	11,383	50,861	0,393	0,204	0,393	9,191
200 L/h	6,589	17,288	0,398	0,207	0,398	5,790
200 L/h	6,156	13,459	0,355	0,184	0,357	5,790

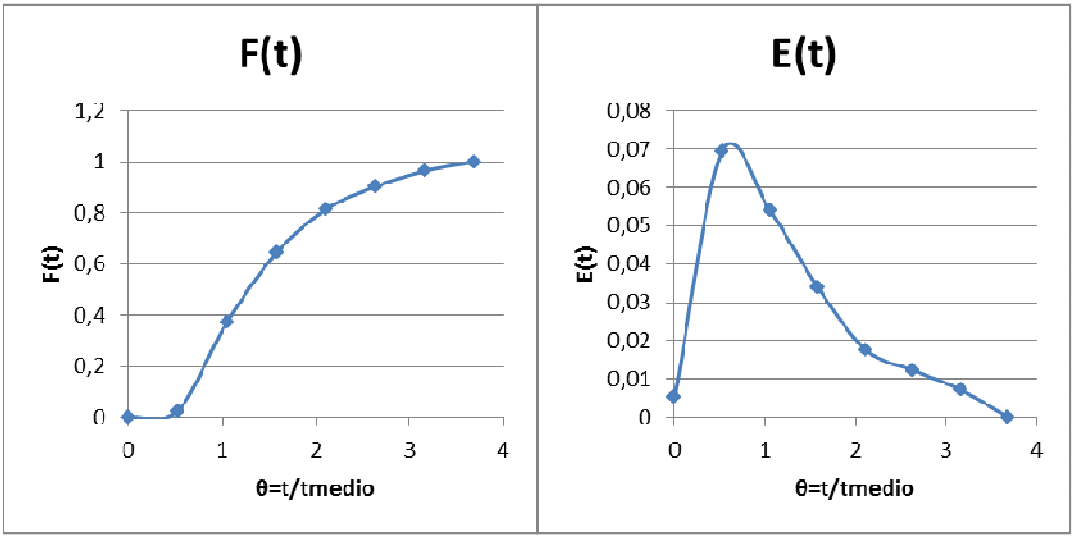


Figura 30. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferencial E(t). Vazão: 100L/h, primeira repetição.

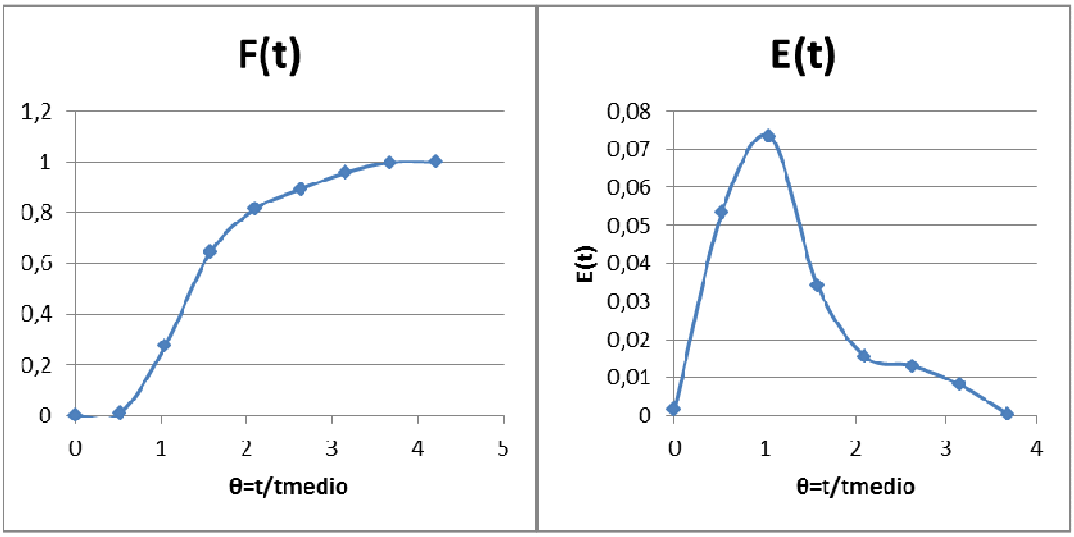


Figura 31. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t).
Vazão: 100L/h, segunda repetição.

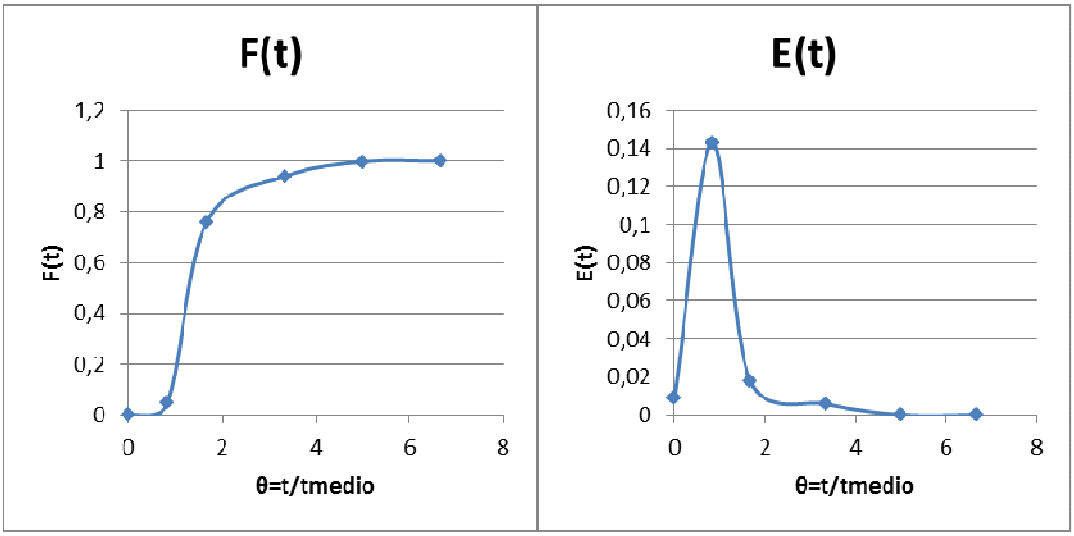


Figura 32. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t).
Vazão: 200L/h, primeira repetição.

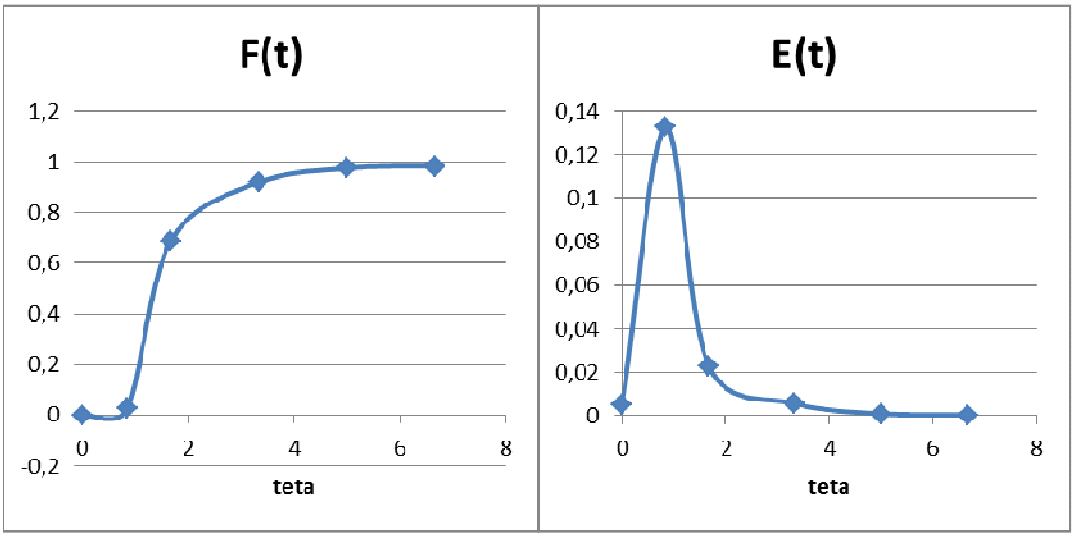


Figura 33. Função de Tempo de Residência F(t) e sua forma diferenciada E(t).
Vazão: 200L/h, segunda repetição.

A partir dos dados apresentados nas Figuras 30 a 33, e usando o modelo de dispersão, é possível determinar o número de dispersão (**D**/uL) ou inverso do número de Péclet do reator. Além do modelo de dispersão, tem-se outro modelo para tratar os desvios do fluxo pistonado (modelo de tanques em série); no entanto para cinéticas de primeira ordem, estes modelos são equivalentes (LEVENSPIEL, 2012).

D/uL, é chamado de número de dispersão, e caracteriza o grau de espalhamento do material que está fluindo no vaso causado por todos os fatores, tais como mistura turbulenta, perfil de velocidade laminar, difusão molecular, entre outros. De forma geral (LEVENSPIEL, 2012):

- Grandes valores de **D** representam um espalhamento rápido da curva do traçador.
- Pequenos valores de **D** representam um pequeno grau de espalhamento.
- **D**=0 significa nenhum grau de espalhamento, isto é, fluxo pistonado.

Para avaliar **D** ou **D**/uL determinam-se os parâmetros estatísticos $\bar{t}$ e σ^2 obtidos a partir dos dados experimentais da curva do traçador. Estes dados estão relacionados com a teoria do modelo de dispersão, de acordo com as condições de contorno selecionadas:

Para o reator de filme descendente é selecionada uma condição de contorno fechada, já que a amostra coletada ao final da placa corresponde a um vaso de mistura composto da saída de corante ao longo da largura da placa, e, segundo Levenspiel (2012), tomar uma amostra misturada na saída do reator corresponde a uma condição de contorno fechada.

Portanto, para valores de **D**/uL> 0,01 e condição de contorno fechada, a equivalência entre os parâmetros estatísticos encontrados experimentalmente e os parâmetros do modelo de dispersão são os seguintes (LEVENSPIEL, 2012):

$$\overline{t_E} = \bar{t} = \frac{V}{v}, \text{ ou } \overline{\theta_E} = \frac{\overline{t_E}}{\bar{t}} = \frac{\overline{t_E}V}{v} = 1 \tag{5.3.1}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2\left[1 - e^{-\frac{D}{uL}}\right] \tag{5.3.2}$$

Desta forma, ao fazer a correspondência da variância obtida dos dados experimentais apresentados nas Figuras 30 a 33, e usando a equação (5.3.2), pode-se obter o valor do número de dispersão **D**/uL. Além disso, ao comparar o tempo médio de residência obtido experimentalmente (distribuição de tempos) com aquele obtido a partir da velocidade estimada para o reator de filme descendente, o modelo de escoamento proposto pode ser avaliado. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

É importante esclarecer que para desvios muito grandes do fluxo pistonado (muitas flutuações aleatórias), o modelo de dispersão não deve ser empregado. Segundo Levenspiel (1998), esta condição é válida para valores de **D**/uL> 1. Além disso, se a forma da curva **E** obtida experimentalmente não for ajustada a uma distribuição normal, o modelo também não deve ser empregado.

Dos dados obtidos para a distribuição de tempos de residência apresentados na Tabela 10, observa-se que o tempo de residência real é muito próximo daquele predito pelo modelo de escoamento. Além disso, o número de dispersão **D**/uL nos ensaios realizados neste trabalho não foi maior do que 0,271, indicando um pequeno grau de

espalhamento da curva do traçador, e um comportamento próximo do reator ideal de fluxo pistonado.

5.4 Resultados dos ensaios Cinéticos

A regressão linear dos dados da concentração da Cor durante o processo de degradação contra o tempo de reação (Figuras 34 a 37), indica que a cinética da reação se ajusta a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Inicialmente foram feitos ensaios para a determinação das constantes cinéticas da reação para as vazões estudadas: 100 e 300 L/h, nas melhores condições determinadas a partir do planejamento estatístico, que são: pH de 3 unidades, razão mássica de peróxido de hidrogênio e catalisador ($[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$) de 20:1 e concentração de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$) de 100 mg/L. Além dos ensaios de Foto-Fenton Solar foi determinada a correspondente constante cinética da reação de Fenton realizada na ausência de luz nestas mesmas condições, e esta foi considerada na expressão (4.2.22) obtida para o modelo pranteado.

No entanto, os resultados mostram que para as condições estudadas, a reação de Fenton na ausência de luz ocorre muito rápida, apresentando quase a descoloração total aos 6 minutos (Figura 34). Por este motivo, para os ensaios de Foto-Fenton Solar realizados nestas condições não se verificou diferenças significativas nas constantes cinéticas para as vazões estudadas. As constantes cinéticas apresentaram valores muito próximos ao valor obtido para a reação de Fenton na ausência de luz e os resultados são apresentados na Figura 35.

Por este motivo decidiu-se avaliar novas condições experimentais na reação de Foto-Fenton Solar. Nestes, a concentração de peróxido de hidrogeno ($[H_2O_2]$) foi diminuída para 50 e 25 mg/L, mantendo o pH e a razão mássica de $[H_2O_2]/[Fe_{+2}]$ em 20. Esta modificação foi necessária para observar de forma acentuada o efeito da variação dos tempos de residência de acordo com a equação (4.2.22), para vazões de operação de 100 e 300 L/h. Estes resultados são apresentados nas Figuras 36 e 37.

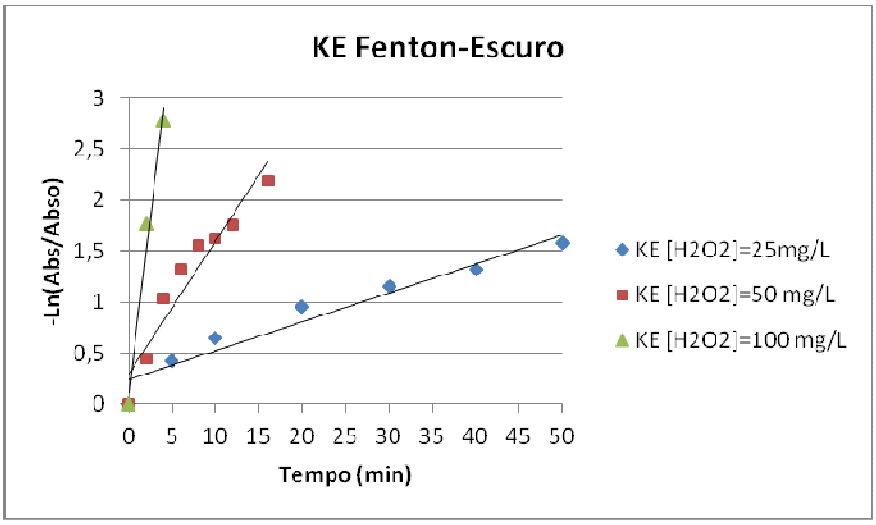


Figura 34. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio [H_2O_2] nas constantes cinéticas de primeira ordem dos ensaios de Fenton-Escuro: pH=3, razão [H_2O_2]/[Fe^{+2}]=20.

Na Figura 34 são apresentadas as regressões lineares para os ensaios cinéticos feitos para o processo Fenton-Escuro, onde se pode observar como o valor do coeficiente angular que corresponde à constante cinética de pseudo-primeira ordem varia com a concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Nestes casos, os valores dos coeficientes quadráticos de correlação foram maiores do que 0,92.

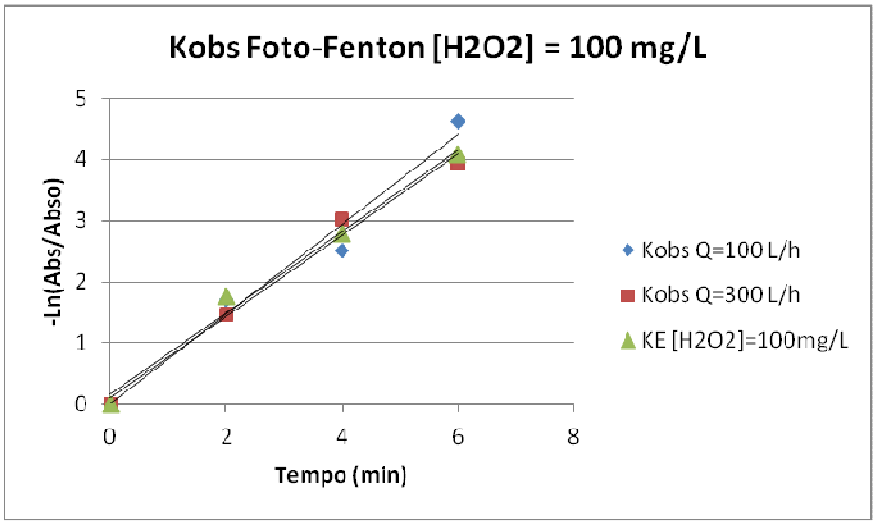


Figura 35. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: [H_2O_2]=100 mg/L, pH=3, razão [H_2O_2]/[Fe^{+2}] =20.

Na Figura 35 são apresentados os resultados dos ensaios cinéticos para o processo Foto-Fenton nas condições selecionadas como as melhores condições de reação, de acordo com o planejamento fatorial ($[H_2O_2]$=100 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/Fe^{+2}$ =20). No entanto, em função da magnitude da constante cinética do processo Fenton-Escuro, o efeito da vazão não ocasionou mudanças significativas nas constantes cinéticas, as quais podem ser observadas durante os ensaios de Foto-Fenton Solar, já que a reação no escuro ocorre muito rápida no tanque de mistura perfeita, mitigando por completo o efeito da reação iluminada. Para este gráfico, os valores dos coeficientes quadráticos de correlação foram maiores que 0,97.

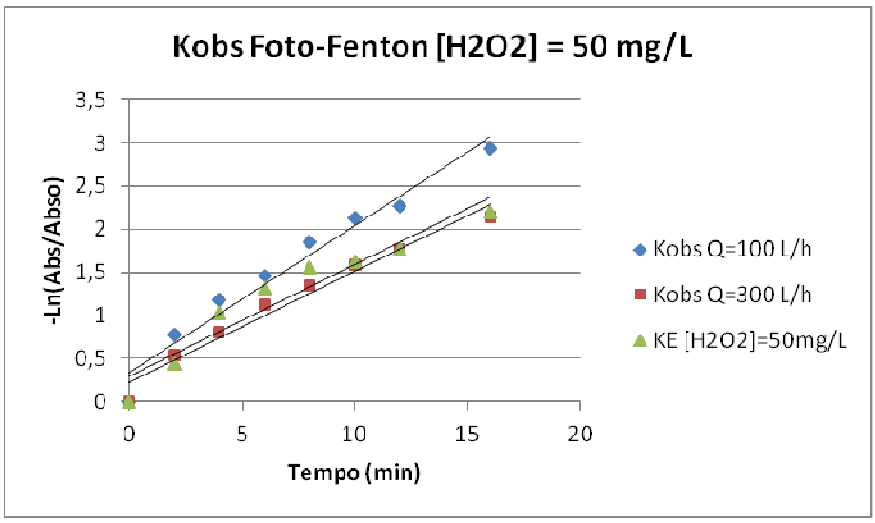


Figura 36. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=50 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20.

Na Figura 36 são apresentados os ensaios cinéticos quando a concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ foi diminuída para 50 mg/L, mantendo-se as demais variáveis nas suas melhores condições (pH=3, razão $[H_2O_2]/Fe^{+2}$ =20). Neste caso, pode-se observar que a constante cinética obtida para o ensaio de Foto-Fenton solar, quando a vazão de operação é de 300 L/h, é muito próxima do valor obtido para o ensaio de Fenton convencional (escuro), nestas mesmas condições. Isto pode ser explicado a partir da equação (4.2.21), que quando a vazão aumenta, o tempo de residência no reator de placa plana diminui, e o sistema completo (reator de mistura perfeita + reator de placa plana) se aproxima mais de um sistema completamente agitado, dominando o efeito da constante de Fenton escuro.

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C^0_{RMP}}\right) = -\left(\frac{k_{RFD}}{\left(\frac{\tau_{RMP}}{\tau_{RFD}}+1\right)} + \frac{k_{RMP}}{\left(1+\frac{\tau_{RFD}}{\tau_{RMP}}\right)}\right)\cdot t \qquad (4.2.21)$$

se $\tau_{RFD} << \tau_{RMP}$

$$\ln\left(\frac{CS_{RMP}(t)}{C^0_{RMP}}\right) = -k_{RMP}\cdot t$$

Para o ensaio realizado com uma vazão de 100 L/h encontrou-se um valor da constante cinética maior ao obtido para 300 L/h e o Fenton convencional (escuro), já que uma vazão menor representa um tempo de residência maior para o reator de placa plana (τ_{RFD}), permitindo evidenciar o efeito da etapa iluminada. No entanto, a diferença do valor da constante cinética obtida para 100 L/h ainda foi pequena (próximo ao 10%), e, dessa forma, decidiu-se diminuir ainda mais a concentração inicial de peróxido de hidrogênio.

Estes resultados são apresentados na Figura 37, onde a concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi de 25 mg/L. Em ambos os casos, tanto para 100 e 300 L/h, as constantes cinéticas observadas foram maiores do que a constante obtida para o respectivo ensaio na fase escura. Novamente, o ensaio com maior tempo de residência na etapa iluminada (100 L/h) reportou a maior eficiência de remoção.

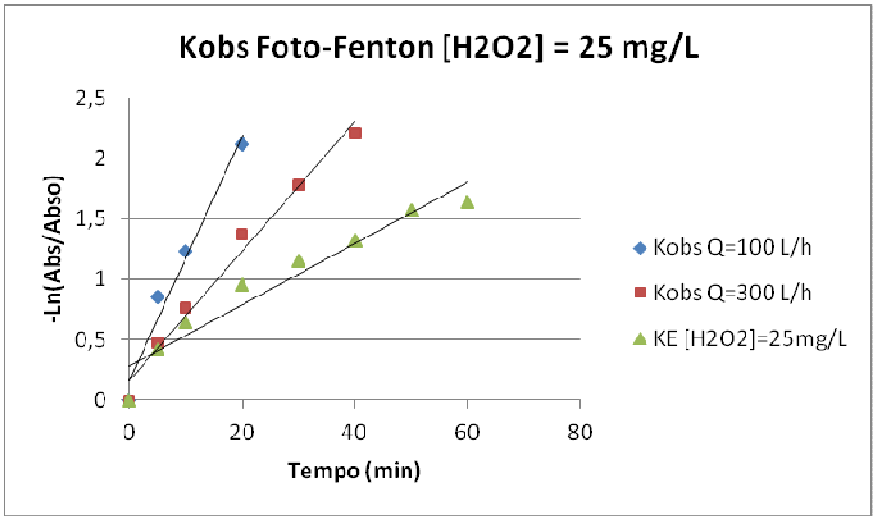


Figura 37. Efeito da vazão de operação nas constantes cinéticas observadas nos ensaios de Foto-Fenton Solar: $[H_2O_2]$=25 mg/L, pH=3, razão $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ =20.

Na Tabela 11 são apresentados os valores numéricos das constantes cinéticas obtidas a partir do coeficiente angular das regressões lineares para os ensaios de Fenton-Escuro e Foto-Fenton Solar, obtidas a partir das Figuras 34 a 37.

Tabela 11. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios escuros e iluminados, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20.

Ensaio	Kobs (min^{-})	Vazão (L/h)	$[H_2O_2]$ (mg/L)	τ_{RFD} (min)	τ_{RMP} (min)	Re
Escuro	0,663	-	100	-	-	-
Escuro	0,130	-	50	-	-	-
Escuro	0,0284	-	25	-	-	-
Iluminado	0,7348	100	100	0,153	9	198
Iluminado	0,665	300	100	0,074	3	595
Iluminado	0,170	100	50	0,153	9	198
Iluminado	0,128	300	50	0,074	3	595
Iluminado	0,101	100	25	0,153	9	198
Iluminado	0,0535	300	25	0,074	3	595

Na Figura 38 é apresentado o efeito da vazão de reciclo sobre o valor da constante cinética observada para todos os ensaios de Foto-Fenton solar realizados no reator de filme descendente. Pode-se observar que vazões menores favorecem o aumento da constante cinética observada, já que geram tempos de residência maiores no reator de placa plana acentuando o efeito da reação iluminada na constante cinética global observada.

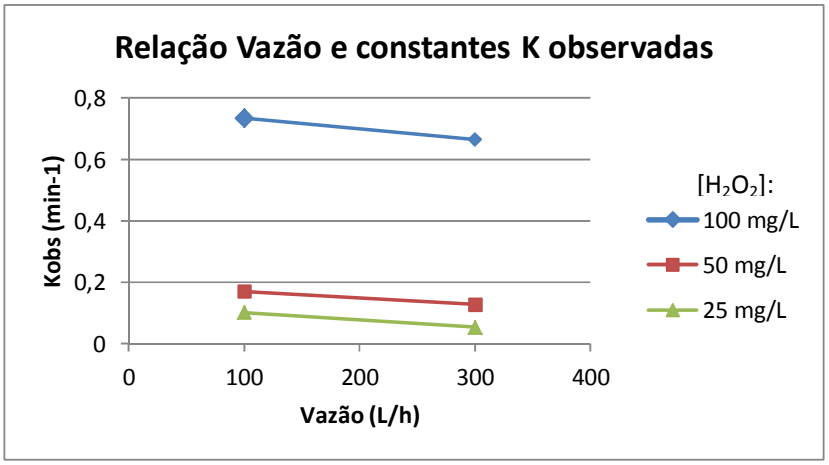


Figura 38. Relação entre as constantes cinéticas observadas para os ensaios de Foto Fenton Solar e a vazão de reciclo, pH= 3, $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$=20.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos ensaios experimentais realizados de acordo com o planejamento estatístico determinaram-se as melhores condições de reação para a remoção de corante, as quais foram: pH de 3,0, a razão mássica $[H_2O_2]/[Fe_{+2}]$ de 20 e concentração de peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ de 100mg/L. Destes, as variáveis que apresentaram maior influência sobre a eficiência de descoloração foram o pH e a razão mássica peróxido de hidrogênio e Fe^{2+}.

Foram obtidas remoções da cor maiores de 90% nos primeiros dez minutos da reação, mostrando que o processo Foto-Fenton Solar num reator de filme descendente pode ser uma alternativa altamente atrativa para a descoloração de efluentes da indústria têxteis.

Foi obtida uma expressão matemática a partir de um modelo de escoamento baseado na teoria de filme descendente de Nusselt, acoplado aos balanços de massa do reator de mistura perfeita e placa plana e da cinética de reação. A expressão resultante descreve o comportamento do reator de filme líquido descendente operando na modalidade de reciclo total. Esta sugere que quando o tempo de residência do reator de mistura perfeita é muito maior do tempo de residência do reator de placa plana ($\tau_{RMP} >> \tau_{RFD}$) o sistema se comporta como um reator de mistura perfeita, onde domina o efeito da reação convencional de fenton, por outra parte tempos de residência maiores do reator de placa plana favorecem o efeito da reação Foto-Fenton apresentando uma constante cinética global observada maior.

A partir da expressão matemática obtida para o modelo proposto, o tempo de reação poderia ser reduzido ainda mais, tornando viável a implementação desta tecnologia em escala industrial.

Pela presença do tanque de mistura perfeita no sistema, os efeitos combinados entre o processo Fenton e foto-Fenton devem ser levados em consideração. Portanto, para aplicações em escala industrial da configuração usada neste trabalho, o volume do tanque de alimentação tem de ser desejavelmente minimizado, já que a mistura de uma corrente de concentração baixa produto de uma conversão significativa na placa plana

com uma corrente concentrada de alimentação afetariam a velocidade de reação global observada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. - Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O3, H2O2/UV-C and TiO2/UV-A processes. **Water Research.** v.36,1143-1154, 2002

ALFANO, M.; CASSANO, E. "REVIEW RADIATION ARTICLE MODELLING", **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 1955, pp. 421–444, 1986.

ALVES FREIRE, L. F. **Estudo do Sistema Fenton-Solar Aplicado A Remoção de Fenol**, 2012. Universidade Federal de Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado.

ANKILLER, R.; CLARK, E. A. "The ecology and toxicology of synthetic organic pigments", **Chemosphere**, v. 9, pp. 595–609, 1980.

ARAUJO, F. V. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe2O3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**, 2008. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado.

ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L. "Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H2O2/UV", **Quimica Nova**, v. 29, n. 1, pp. 11–14, 2006.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; et al. "The photo-fenton reaction and the TiO 2 / UV process for waste water treatment − novel developments", **Catalysis Today**, v. 53, pp. 131–144, 1999.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Second ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

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, n. 5, pp. 1125–35, 2003.

CHEN, W. R.; WU, C.; ELOVITZ, M.; *et a*l. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, 137-144, 2007.

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

CUEVAS, S. A. "Modeling UV radiation absorption in a flat-plate photocatalytic reactor", 3rd IASME/WSEAS Int. Conf. on Energy, Environment, Ecosystems and Sustainable Development. **Anais...** pp.201–204, 2007.

DAVIS, A.; HAO, O. "Reactor Dynamics in the Evaluation of Photocatalytic Oxidation Kinetics C2", **Journal of Catalysis**, v. 131, pp. 285–288, 1991.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction.", **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 1, pp. 57–71, 2001.

EMAMI, F.; TEHRANI-BAGHA, A.R.; GHARANJIG, K.; MENGER, F.M. "Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye." **Desalination** v. 257, pp. 124–128, 2010.

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.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; et al. "Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants.", **Chemosphere**, v. 50, n. 1, pp. 71–8, 2003.

GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; et al. "Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO2 photocatalysis and solar photo-Fenton", **Solar Energy**, v. 77, n. 5, pp. 567–572, 2004.

GOMATHI DEVI, L.; ERAIAH RAJASHEKHAR, K.; ANANTHA RAJU, K. S.; GIRISH KUMAR, S. "Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye", **Desalination**, v. 270, n. 1-3, pp. 31–39, 2011. Elsevier B.V.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; VARSHNEY, S. "Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents.", **Journal of colloid and interface science**, v. 312, n. 2, pp. 292–6, 2007.

HAMMED, B. H.; LEE, T. W. "Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process." **J Hazard** Mater, v. 164, pp. 468–472, 2009.

HASSAN, H.; HAMMED, B. H. "Decolorization of Acid Red 1 by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-ball clay catalyst", International Conference on Environment Science and Engineering IPCBEE. **Anais...** v. 8, pp.232–236, 2011. Singapore.

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.

IDEL-AOUAD, R.; VALIENTE, M.; YAACOUBI, A.; TANOUTI, B.; LÓPEZ-MESAS, M. "Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction.", **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, pp. 745–50, 2011. Elsevier B.V.

INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation process: preparation for reuse. **Water Science and Technology**, v.40, n.1, 183-190, 1999.

JI, F.; LI, C.; ZHANG, J.; DENG, L. "Efficient decolorization of dye pollutants with LiFe(WO4)2 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst", **Desalination**, v. 269, n. 1-3, pp. 284–290, 2011. Elsevier B.V.

KANG, Y. W.; HWANG, K.-Y. "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", **Water Research**, v. 34, n. 10, pp. 2786–2790, 2000.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. "Photochemical processes for water treatment", **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, pp. 671–698, 1993.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. Third ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

LEVENSPIEL, O. **Tracer Technology**. 1a ed. New York, 2012.

LIMA, A.M., 1998, **Tratamento de Efluentes Têxteis com Peróxido de Hidrogênio fotoativado com radiação UV**. Dissertação de Mestrado. PUC, Rio de Janeiro, RJ.

LI PUMA, G.; YUE, P. L. "Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification", **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 11, pp. 2269–2281, 2003.

LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A. *et al*. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. **Water Research**, v. 41, n. 5, 1103-1109, 2007.

MA, X.; ZHOU, M. "A comparative study of azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes", **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 10, pp. 1544–1549, 2009.

NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P.G. Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe III-EDTA-H2O2 system. , **Chemosphere**, v.45, pp. 59-65, 2001

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. "Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 161, n. 1, pp. 87–93, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review.", **Environmental science and pollution research international**, v. 20, n. 4, pp. 2099–132, 2013.

NOORJAHAN, M.; PRATAP REDDY, M.; DURGA KUMARI, V.; et al. "Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO2 thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1-3, pp. 179–187, 2003.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review.", **The Science of the total environment**, v. 409, n. 20, pp. 4141–66, 2011. Elsevier B.V.

PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. "Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe(2)O(3)-SiO(2) composite.", **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, pp. 359–65, 2011. Elsevier B.V.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; BARCELO, D. "Advance oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals", **The Holistic Approach to Environment**, v. 1, pp. 63–74, 2011.

PIGNATELLO, J. J. "Dark and Photoassisted Fe3+ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide", **Environmental science & technology**, v. 26, n. 5, pp. 944–951, 1992.

POYATOS, J. M.; MUÑIO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; et al. "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art", **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, pp. 187–204, 2009.

PUMA, G. L.; YUE, P. L. "A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I—model development", **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 16, pp. 2993–3006, 1998.

RAMIREZ, J.H.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent **Catalysis Today**, v. 107-108, 68-76, 2005.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.", **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, pp. 247–55, 2001.

RODRÍGUEZ, M.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; et al. "Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up", **Solar Energy**, v. 79, n. 4, pp. 360–368, 2005.

ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. "Modeling of a flat-plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction", **Solar Energy**, v. 77, n. 5, pp. 461–470, 2004.

SAGAWE, G.; LEHNARD, A.; MICHAEL, L.; BAHNEMANN, D. "The Insulated Solar Fenton Hybrid Process : Fundamental Investigations", **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, pp. 3742–3759, 2001.

SMITH, J. M. **Ingenieria de la Cinetica Quimica**. 6th ed. Mexico, 1991.

SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V. Decolorizing of azodye solutions by Fenton's oxidation. **Water Research**,v. 29, 2206-2210, 1995.

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A. *et a*l. Comparisson of mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroetilene. **Water Research**, v.35, n.4, 977-984, 2001.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.", **Journal of environmental management**, v. 93, n. 1, pp. 154–68, 2012. Elsevier Ltd.

WANG, C.-T.; CHOU, W.-L.; CHUNG, M.-H.; KUO, Y.-M. "COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode", **Desalination**, v. 253, n. 1-3, pp. 129–134, 2010. Elsevier B.V.

WATTS, R.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 51, Issues 1-3, 209-224, 1996

WATTS, R. J.; HALLER, D.R.; JONES, A. *et al*. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B76, 73-79, 2000.

XU, X.R.; LI, H.B.; WANG, W. H.; *et al*. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. **Chemosphere**, v.57, n.7, 595-600, 2004.

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**, v. 246, n. 1-3, pp. 344–352, 2009. Elsevier B.V.