



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NELSON ALVES DA SILVA SOBRINHO

ESTUDO DE UM REATOR TIPO ANULAR DE CONTATO DIRETO APLICADO NA
DEGRADAÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS

RECIFE

2019

NELSON ALVES DA SILVA SOBRINHO

**ESTUDO DE UM REATOR TIPO ANULAR DE CONTATO DIRETO APLICADO
NA DEGRADAÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

RECIFE

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S586e Silva Sobrinho, Nelson Alves da.
Estudo de um reator tipo anular de contato direto aplicado na degradação de cor de efluentes têxteis / Nelson Alves da Silva Sobrinho. - 2019.
103 folhas, il., tab., abr., sigl. e símb.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências, Apêndice e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Corantes têxteis. 3. Degradação. 4. Luz UVC. 5. POA.
6. Reator anular. 7. Remoção. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador).
II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-332

NELSON ALVES DA SILVA SOBRINHO

**ESTUDO DE UM REATOR TIPO ANULAR DE CONTATO DIRETO APLICADO
NA REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco.

Aprovada em: 29/05/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra M. Barbosa (Examinadora interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Mohand Benachour (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Sergio Lucena (Examinador externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmiento (Examinador externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao SENHOR, criador de todas as coisas, por todas as bênçãos em minha vida.

À minha esposa Roberta Dionizio de Oliveira, por dividir comigo parte do peso das abdições que houveram ao longo dos últimos anos.

Aos meus pais José Alves e Irani Couto, por todo incentivo, apoio e exemplos dados durante os anos mais importantes da minha formação como cidadão e ser humano.

Aos professores Nelson Medeiros de Lima Filho e Eliane Bezerra de Moraes Medeiros por terem me aceito em diversos momentos da minha vida acadêmica (desde a graduação) e nesta etapa (doutorado).

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Processos Catalíticos que estiveram juntos durante alguns períodos do doutorado: José Eustáquio, Deivson, Bruno, Cristiane Moraes, Paula Barone, as meninas da limpeza, e tantos outros que conheci nos últimos anos.

Aos alunos do IFPE, bolsistas e voluntários que cooperaram diretamente na pesquisa desenvolvidas no campus Ipojuca, como Diana Gomes, Gabriela Gomes, Reivson José, Samuel Artur, Tainá Natália, Amanda Lucena entre outros.

Aos professores Celmy Maria Bezerra, Cesar Augusto Moraes de Abreu por terem composto a banca de qualificação da presente pesquisa e pelas cruciais contribuições realizadas.

Aos professores que desde a graduação contribuíram na minha formação como pesquisador, Celmy Maria, Eliane Bezerra, Cesar Abreu, Jornandes Dias, Nelson Medeiros, Sérgio Lucena e tantos outros que admiro desde as primeiras aulas que presenciei.

Ao IFPE e a UFPE pelo apoio e concessões sempre que foram necessárias, sem a qual não seria possível a realização desse trabalho como se encontra disposto.

E a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A implantação de indústrias têxteis, grandes consumidoras de água, no agreste pernambucano contrasta com a realidade da região, que historicamente sofre com a escassez desse recurso. Nesse âmbito, o processamento têxtil é gerador de uma grande quantidade de efluente caracterizado por uma elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos, que, dependendo do corante empregado, pode também conter substâncias mutagênicas, carcinogênicas e genotóxicas. Existem vários processos de tratamentos para esse tipo de poluentes, sendo destaque nas 2 últimas décadas os processos oxidativos avançados (POA), que apresentam como vantagem a sua eficiência na remoção de grande número de compostos orgânicos a baixos custos operacionais, além da possibilidade de uma total degradação dos poluentes. O objetivo do presente estudo, foi construir e avaliar o desempenho de um reator de fluxo anular de contato direto com a lâmpada ultravioleta-C (UVC), onde foram aplicados três tipos de procedimentos diferentes, no intuito da otimização da geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, que, em quantidade suficiente, provocam a mineralização dos corantes. Os resultados obtidos comprovam que a associação da radiação da luz UVC e o H_2O_2 é mais eficiente na geração de radicais hidroxilas. Para o corante Preto Remazol os resultados da remoção de cor, para uma condição de $1\text{mL H}_2\text{O}_2/\text{L}$, vazão volumétrica de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, temperatura de 28°C e irradiação UVC, nos processos estudados $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto UVC (sem H_2O_2), apenas H_2O_2 , foram 100%, 13,07% e 1,25%, respectivamente. No caso do corante Azul Remazol os resultados da remoção de cor, para uma condição de $1\text{mL H}_2\text{O}_2/\text{L}$, vazão volumétrica de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, temperatura de 28°C e irradiação UVC, nos processos estudados $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, fotólise direta (sem H_2O_2) e apenas H_2O_2 , foram 89,59%, 5,90% e 2,02%, respectivamente. Avaliação hidrodinâmica do sistema reativo foi obtida através da distribuição dos tempos médios de residência – DTR, para a vazão volumétrica da fase fluida compreendida entre $5,0 \times 10^{-6}$ a $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, que contribuiu para a aquisição dos seguintes parâmetros: i) número de misturadores, J (8, sistema água-corante); ii) número de Damköhler, Da ($2,64 \times 10^{-3}$, sistema água-corante); iii) número de dispersão, $1/Pe$ (0,13 - 0,08 sistema água-corante). Os resultados obtidos através dos modelos propostos e avaliados, se mostraram satisfatórios apontando para o comportamento do tipo tanques em série. Nestas condições, a função objetivo corresponde ao valor de 0,0111 podendo constituir os primeiros indicadores de possibilidades de processamento contínuo processos oxidativos avançados (POA).

Palavras-chave: Corantes têxteis. Degradação. Luz UVC. POA. Reator anular. Remoção.

ABSTRACT

The implantation of textile industries, big consumers of water, in the agreste of Pernambuco contrasts with the reality of the region, which historically suffers from the scarcity of this resource. In this context, textile processing generates a large amount of effluent characterized by high organic load, sharp color and toxic chemical compounds, which, depending on the dye used, may also contain mutagenic, carcinogenic and genotoxic substances. There are several treatment processes for this type of pollutants, being the highlight in the last two decades the advanced oxidative processes (POA), which have the advantage of their efficiency in the removal of large numbers of organic compounds at low operating costs, besides the possibility of a total degradation of pollutants. The objective of the present study was to construct and evaluate the performance of a direct-flux annular flow reactor with ultraviolet-C lamp (UVC), where three different types of procedures were applied in order to optimize hydroxyl radical generation ($\cdot\text{OH}$), which are highly oxidizing species, which, in sufficient quantity, cause the mineralization of the dyes. The results obtained prove that the association of UVC light radiation and H_2O_2 is more efficient in the generation of hydroxyl radicals. For the Black Remazol dye the color removal results, for a condition of $1\text{ mL H}_2\text{O}_2 / \text{L}$, volumetric flow rate of $15.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, temperature of 28°C and UVC irradiation, in the studied processes $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, photo UVC (without H_2O_2), only H_2O_2 , were 100%, 13.07% and 1.25%, respectively. In the case of the Remazol Blue dye the color removal results, for a condition of $1\text{ mL H}_2\text{O}_2 / \text{L}$, volumetric flow rate of $15.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, temperature of 28°C and UVC irradiation, in the studied $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ processes, Direct photolysis (without H_2O_2) and H_2O_2 alone were 89.59%, 5.90% and 2.02%, respectively. Hydrodynamic evaluation of the reactive system was obtained through the distribution of mean residence times (DTR) for the volumetric flow rate of the fluid phase from 5.0×10^{-6} to $15.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, which contributed to the acquisition of following parameters: i) number of mixers, J (8, water-color system); ii) number of Damköhler, Da (2.64×10^{-3} , water-color system); iii) dispersion number, $1 / \text{Pe}$ (0.13 - 0.08 water-dye system). The results obtained through the models proposed and evaluated, were satisfactory pointing to the behavior of the tanks type in series. Under these conditions, the objective function corresponds to the value of 0.0111 and may be the first indicator of continuous processing possibilities for advanced oxidative processes (POA).

Keywords: Textile dyes. Degradation. UVC light. POA. Ring reactor. Removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Etapas gerais de um processo produtivo na indústria têxtil	22
Figura 2-	Fotoreatores com diferentes configurações de posicionamento da fonte radiante. (a) Fluxo anular com lâmpada posicionada axialmente. (b) Lâmpada externa com refletor. (c) Lâmpada perpendicular ao fluxo. (d) Filme líquido descendente	37
Figura 3-	Esquema do sistema de oxidação avançada para redução da cor de efluentes têxteis. (1) Reator; (2) Lâmpada Germicida (30W) Osram; (3) Condensador; (4) Reservatório efluente.	54
Figura 4-	Espectro de absorbância UV-Vis do Preto Remazol ($190 < \lambda < 1100$).....	55
Figura 5-	Espectro de absorbância UV-Vis do Azul Remazol ($190 < \lambda < 1100$)	55
Figura 6-	Curva analítica para o corante Preto Remazol no comprimento de onda de 598 nm.....	56
Figura 7-	Curva analítica para o corante Azul Remazol no comprimento de onda de 595 nm.....	56
Figura 8-	Malha intercalada no espaço e no tempo.	58
Figura 9-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo foto-oxidação. (Condições operacionais: $T = 28^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0\text{M}$, com UVC, $\text{Vazão}=15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	63
Figura 10-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo foto-oxidação. (Condições operacionais: $T = 28^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0\text{M}$, com UVC, $\text{Vazão}=15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	63
Figura 11-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo de foto-oxidação. (Condições operacionais: $T = 28^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2}= 0,1 \text{ mL}$, luz desligada, $\text{Vazão}=15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	65
Figura 12-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo foto-oxidação.(Condições operacionais: $T = 28^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2}= 0,1 \text{ mL}$, luz desligada, $\text{Vazão}=15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).....	66
Figura 13-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. (Condições operacionais: $T = 28^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2}= 0,1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$; com luz UV).....	68

Figura 14-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo H ₂ O ₂ /UV. (Condições operacionais: T = 28°C; V _{H₂O₂} = 0,1 mL.L ⁻¹ , c/ luz).....	69
Figura 15-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo H ₂ O ₂ /UV. (Condições operacionais: T = 28°C; V _{H₂O₂} = 0,01 mL.L ⁻¹ , c/ luz).....	70
Figura 16-	Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo de H ₂ O ₂ /UV. Condições operacionais: T = 28°C, [H ₂ O ₂] = 0,01 mL, com luz UVC.	71
Figura 17-	Espectro de absorção UV-visível do Azul Remazol (100 mg.L ⁻¹). Processo H ₂ O ₂ /UV, [H ₂ O ₂] = 1mL.L ⁻¹ e vazão volumétrica= 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	72
Figura 18-	Espectro de absorção UV-visível do Preto Remazol (100 mg.L ⁻¹). Processo H ₂ O ₂ /UV, [H ₂ O ₂] = 1mL.L ⁻¹ e vazão volumétrica= 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	72
Figura 19-	Amostras após reação com luz UVC, [H ₂ O ₂] = 1mL.L ⁻¹ e vazão volumétrica=15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ,(a) para o Azul Remazol e (b)para o Preto Remazol (100 mg.L ⁻¹)	73
Figura 20-	Gráfico -ln(C/C ₀) vs tempo (min) para o corante Azul Remazol. Condições: vazão volumétrica = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=0,1mL e Luz UVC	74
Figura 21-	Gráfico -ln(C/C ₀) vs tempo (min) para o corante Preto Remazol. Condições: vazão volumétrica = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=0,1mL e Luz UVC	75
Figura 22-	Curva C x t com um pulso de traçado para vazão volumétrica de 5,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	76
Figura 23-	Curva C x t com um pulso de traçado para vazão volumétrica de 10,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	77
Figura 24-	Curva C x t com um pulso de traçado para vazão volumétrica de 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	77
Figura 25-	Curva E(θ) para um pulso de traçado com escoamento de 5,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	78
Figura 26-	Curva E(θ) para um pulso de traçado com escoamento de 10,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	78
Figura 27-	Curva E(θ) para um pulso de traçado com escoamento de 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	79
Figura 28-	Variação da função objetivo, F, em função do número de tanques em série, J (Q= 5,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ , T =28°C)	81
Figura 29-	Ajustamento da DTR experimental pelo modelo de tanques em série para J =10 (Q= 5,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ , T =28°C)	81

Figura 30-	Variação da função objetivo, F, em função do número de tanques em série, J ($Q= 10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)	82
Figura 31-	Ajustamento da DTR experimental pelo modelo de tanques em série para J =10 ($Q= 10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)	82
Figura 32-	Variação da função objetivo, F, em função do número de tanques em série, J ($Q= 15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)	83
Figura 33-	Ajustamento da DTR experimental pelo modelo de tanques em série para J =10 ($Q= 15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)	84
Figura 34-	Perfil axial de concentração do corante Azul Remazol. Condições ($Da=2,628 \times 10^{-3}$ $Pe=12,05$)	85
Figura 35-	Perfil axial de concentração do Preto Remazol. Condições ($Da=1,17 \times 10^{-2}$ $Pe=12,05$)	86
Figura 36-	Perfil axial de concentração do Azul Remazol ao longo de 10 reatores em série. Condições ($Da=2,628 \times 10^{-2}$ $Pe=12,05$)	87
Figura 37-	Perfil axial de concentração do Preto Remazol ao longo de 10 reatores em série. Condições ($Da=1,17 \times 10^{-1}$ $Pe=12,05$)	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Métodos importantes para tratamento de efluentes indústrias têxtil	24
Tabela 2-	Potencial redox de algumas espécies química.....	25
Tabela 3-	Exemplo de compostos oxidáveis por radicais hidroxila.....	26
Tabela 4-	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	27
Tabela 5-	Revisões sobre alguns POA e observações	31
Tabela 6-	Revisões sobre equipamentos experimentais para POA e observações.....	36
Tabela 7-	Transmitância de alguns tubos de quartzo disponíveis comercialmente.....	38
Tabela 8-	Características do corante Azul Remazol.....	52
Tabela 9-	Características do corante Preto Remazol.....	53
Tabela 10-	Efeito do tempo na degradação do corante Preto Remazol com o tempo para fotólise. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0 x 10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=0M.....	61
Tabela 11-	Efeito do tempo na degradação do corante Azul Remazol para fotólise. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0 x 10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=0M..	62
Tabela 12-	Efeito da concentração na degradação do corante Preto Remazol. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0 x 10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=0M.....	62
Tabela 13-	Efeito da concentração na degradação do corante Azul Remazol. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0 x 10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=0M.....	63
Tabela 14-	Efeito do tempo na degradação do corante Preto Remazol ([H ₂ O ₂]=1mL.L ⁻¹). Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; sem UVC.....	64
Tabela 15-	Efeito do tempo na degradação do corante Azul Remazol ([H ₂ O ₂]=1mL.L ⁻¹). Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; sem UVC.....	64
Tabela 16-	Efeito da [H ₂ O ₂] na remoção do corante Preto Remazol (com diferentes concentrações). Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; luz desligada.....	65
Tabela 17-	Efeito da [H ₂ O ₂] na remoção do corante Remazol Azul (com diferentes concentração de corante). Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; luz desligada	66
Tabela 18-	Efeito do H ₂ O ₂ (1ml.L ⁻¹) e radiação UV na remoção de cor do corante Preto Remazol. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	67
Tabela 19-	Efeito do H ₂ O ₂ (1ml.L ⁻¹) e radiação UV na remoção de cor do corante Azul Remazol. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	67

Tabela 20-	Efeito da concentração de Preto Remazol na remoção de cor em contato com radiação UVC e 0,1mL H ₂ O ₂ .L ⁻¹ , Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; com luz UV	68
Tabela 21-	Efeito da concentração de Azul Remazol na remoção de cor em contato com radiação UVC e 0,1mL H ₂ O ₂ .L ⁻¹ . Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; com UVC	68
Tabela 22-	Remoção do Preto Remazol (em diferentes concentrações) com 0,01mL.L ⁻¹ H ₂ O ₂ .L ⁻¹ . Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; com UVC	70
Tabela 23-	Remoção do Azul Remazol (em diferentes concentrações) com 0,01mL H ₂ O ₂ .L ⁻¹ . Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹ ; com UVC	70
Tabela 24-	Taxa de reação de pseudo-primeira-ordem para fotodegradação do Azul Remazol.....	74
Tabela 25-	Taxa de reação de pseudo-primeira-ordem para fotodegradação do Preto Remazol.....	75
Tabela 26-	Avaliação do grau de dispersão no reator	79
Tabela 27-	Dados da simulação por MDF para os corantes Preto e Azul Remazol.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTR	Distribuição do Tempo de Residência
EDF	Equações de Diferenças Finitas
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EDP	Equação Diferencial Parcial
MDF	Método das Diferenças Finitas
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta (Radiação)
UVA	Ultravioleta A (Radiação)
UVB	Ultravioleta B (Radiação)
UVC	Ultravioleta C (Radiação)

LISTA DE SÍMBOLOS

$C()$	Concentração (mg L^{-1})
C^*	Concentração adimensional
D	Coeficiente de dispersão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Da	Número de Damkohler
$E()$	Função distribuição do tempo de residência
i	Índice dos pontos da malha do reator
j	Índice das iterações no tempo
F	Função objetivo
k	Constante cinética de reação (min^{-1})
L	Comprimento do reator (m)
M	Número de divisões da malha do reator
J	Número de tanques em série
N	Número de divisões do intervalo de tempo
Pe	Número de Peclet
Q	Vazão volumétrica ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
\bar{t}	Tempo médio de passagem (s)
u	Velocidade superficial de escoamento ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
V	Volume do reator (m^3)
Letras Gregas	
σ^2	Variância da curva de DTR
Δx	Tamanho da divisão da malha do reator (m)
$\Delta\theta$	Intervalo das iterações no tempo
θ	Tempo adimensionalizado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Corantes.....	19
2.1.1	Corantes utilizados na indústria têxtil	19
2.1.2	Processos de tratamento utilizados na indústria têxtil	22
2.2	Processos Oxidativos Avançados.....	24
2.3	Reatores fotoquímicos e fontes de luz.....	31
2.4	Projeto de reatores fotoquímicos.....	35
2.4.1	Estudo hidrodinâmico de reatores	38
2.4.1.1	<i>Técnica da avaliação do tipo de escoamento.....</i>	<i>39</i>
2.4.1.2	<i>Graus de dispersão da mistura.....</i>	<i>41</i>
2.4.1.3	<i>Modelos matemáticos para representação da hidrodinâmica de reatores.....</i>	<i>44</i>
2.4.1.4	<i>Modelo de tanques em série.....</i>	<i>44</i>
2.4.1.5	<i>Modelo de Dispersão Axial.....</i>	<i>45</i>
2.4.2	Modelagem do reator.....	46
2.4.2.1	<i>Modelagem adimensional.....</i>	<i>47</i>
2.5	Métodos Numéricos	48
2.5.1	Método das diferenças finitas (MDF).....	48
2.5.2	Consistência, convergência e estabilidade.....	50
3	MATÉRIAS E MÉTODOS	52
3.1	Reagentes.....	52
3.2	Dispositivo experimental.....	53
3.3	Determinações Analíticas.....	54
3.3.1	Espectrofotometria UV-Visível.....	54
3.4	Discretização das equações do modelo matemático.....	57
3.5	Determinação da DTR do reator.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	Estudo da Degradação do Corante	61
4.1.1	Efeito da radiação UV (Fotólise direta).....	61
4.1.2	Efeito da H ₂ O ₂	64
4.1.3	Efeito da radiação UV combinada com o H ₂ O ₂	67

4.1.4	Descoloração do Preto Remazol e Azul Remazol	72
4.1.5	Cinética de reação.....	73
4.2	Estudo do escoamento	76
4.2.1	Modelagem hidrodinâmica	80
4.3	Modelagem matemática do balanço material no reator	84
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	89
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE A - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DTR's	98
	ANEXO A - INFORMAÇÕES TÉCNICAS DO ESPECTROFOTÔMETRO.....	101
	ANEXO B - SERIE DE TAYLOR	102
	ANEXO C - ALGORITMO PARA SOLUÇÃO POR MDF.....	103

1 INTRODUÇÃO

Na economia brasileira, os polos têxteis constituem fator de grande impacto social e econômico. O polo de confecções do agreste pernambucano, por exemplo, que se concentra nas cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, é o segundo maior polo do País – só perde para São Paulo e registra crescentes aumentos de investimento ligados ao setor (AGRESTETEX, 2019). Contudo o processamento têxtil é responsável pela geração de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os efluentes industriais têxteis apresentam como características uma cor forte, uma grande quantidade de sólidos suspensos, um pH variável e uma alta Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os corantes são classificados entre os poluentes orgânicos mais persistentes devido à sua natureza bio-refratária, ecotóxica e bioacumulativa (ASSÉMIAN *et al.*, 2018).

A poluição gerada pela liberação de corantes em efluentes de indústrias têxtil não tratados tem sido alarmante em todo o mundo, principalmente em países em desenvolvimento como Índia, China e Brasil (SINHA *et al.*, 2018). No seu processamento as indústrias têxteis consomem grandes volumes de água por unidade de malha, o que contribui para uma alta taxa de esgotamento dos níveis de água do planeta (HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018).

Os despejo de águas residuais das indústrias têxteis são altamente coloridos e possuem uma concentração superior aos padrões exigidos. Representam uma ameaça constante, uma vez que causam riscos ambientais e à saúde. Esses riscos advêm das propriedades físicas e complexas estruturas químicas dos corantes sintéticos amplamente utilizados por essas indústrias durante as operações de tingimento, impressão e acabamento (ASSÉMIAN *et al.*, 2018).

Dentre as classes das substâncias utilizadas para tingimento, os corantes reativos são amplamente aplicados devido às suas vantagens, como cores brilhantes, excelente solidez da cor e fácil aplicação. Estas moléculas possuem diferentes estruturas químicas, e os corantes contendo grupos azo-aromáticos são poluentes que se espalham com facilidade e podem contribuir para a toxicidade da água. Com isso, a remoção de corantes das águas residuais e a reutilização da água são necessárias para evitar a contaminação e a destruição dos recursos naturais (LEAL *et al.*, 2018).

Atualmente diversas técnicas para descontaminar as águas de rejeito da indústria têxtil são possíveis de aplicação, visto que os efluentes industriais têxteis têm uma cor forte, uma grande quantidade de sólidos suspensos, um pH flutuante e uma alta demanda química de

oxigênio. As Estações de Tratamento de Efluentes atendem às necessidades de tratamento de pequenas indústrias, principalmente poluentes dos setores de curtumes, têxteis, farmacêuticos, etc. No Brasil, os tratamentos devem ser adaptados às exigências da legislação vigente, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N°430/2001 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Mesmo que cada Estações de Tratamento de Efluentes atenda a um tipo específico de indústrias, os desafios são muitos. Todas as unidades não empregam os mesmos processos de produção, as demandas são sazonais e, portanto, os efluentes que emergem de diferentes processos são de natureza imprevisível. Além disso, a maioria das unidades tem dificuldade em tratar as águas residuais em limites aceitáveis usando um conjunto fixo de processos de tratamentos (HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018; SIVAGAMI; SAKTHIVEL, NAMBI, 2018).

Como uma forma alternativa aos tratamentos convencionais para descontaminar as águas de rejeito da indústria têxtil, existe a possibilidade do uso dos Processos Oxidativos Avançados, que têm como característica comum, a redução da toxicidade do efluente através da mineralização, parcial ou completa, dos contaminantes deixando como subprodutos o gás carbônico, água e íons inorgânicos. A efetividade desse processo se deve à geração de radicais hidroxila, que são espécies altamente oxidantes que reagem degradando inúmeros compostos de maneira não seletiva. A produção desses radicais pode ser feita por variados modos, com reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio, peróxido de hidrogênio e usando radiação ultravioleta e semicondutores como dióxido de titânio e óxido de zinco (POLEZI, 2003; SIVAGAMI; SAKTHIVEL, NAMBI, 2018).

Uma grande vantagem do uso dos POA é que são processos de menor dificuldade de operação quando comparado aos tratamentos biológicos convencionais, pois não são tão sensíveis às condições ambientais e as do meio reacional. Além disso conseguem degradar compostos não biodegradáveis com baixo custo operacional. Dentre os principais processos oxidativos avançados, é comum a combinação de agentes oxidantes com o uso combinado da radiação Ultravioleta (UV). Se destacam os seguintes processos: H_2O_2/UV , Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), ozônio com peróxido e radiação ($O_3/H_2O_2/UV$) (ARAÚJO, 2002; GOMES; FERNANDES; SIMÕES, 2012; SIVAGAMI; SAKTHIVEL, NAMBI, 2018).

Neste contexto o presente trabalho teve por objetivo geral a degradação dos azocorantes Azul Remazol e Preto Remazol através da técnica de fotólise direta e POA com H_2O_2 , utilizando reator anular de baixo custo e simples montagem, com lâmpada de baixa pressão em contato direto com a solução. Buscou-se a otimização do processo de degradação, um estudo

hidrodinâmico do escoamento no reator e uma modelagem matemática do processo. Com essa finalidade, os objetivos específicos foram:

- Montar um reator anular de bancada laboratorial de baixo custo, com lâmpada de baixa pressão;
- Avaliar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados na remoção de cor do efluente têxtil contendo azocorantes Azul Remazol e Preto Remazol;
- Otimizar o processo de degradação dos azocorantes Azul Remazol e Preto Remazol;
- Estudar a hidrodinâmica de escoamento no reator tubular, utilizando-se da técnica de distribuição de tempos de residência;
- Realizar o estudo da modelagem matemática do sistema reacional com previsão de conversões para reatores maiores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados aspectos teóricos relacionados aos corantes, os processos de tratamento utilizados na indústria têxtil, aos POA, aos reatores fotoquímicos aplicados na degradação de corante têxtil e aos métodos numéricos aplicados a engenharia.

2.1 Corantes

Corantes são substâncias que conferem cor a um determinado substrato após fixação, porém estão associados a poluição ambiental. Possuem em sua estrutura dois componentes chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Para os diversos corantes existentes na atualidade, é comum a classificação de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) e com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.1.1 Corantes utilizados na indústria têxtil

Devido à rápida industrialização, o uso de corantes químicos como corantes também aumenta dia a dia. No geral, 40.000 corantes e pigmentos com mais de 7.000 estruturas químicas diferentes foram relatados. A produção de corantes e pigmentos anualmente em todo o mundo é de mais de 700.000 toneladas. Entre estes, 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são fabricados anualmente em todo o mundo (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

Os principais corantes utilizados na indústria são os corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metálico, branqueadores (GUARATINI; ZANONI, 2000), descritos a seguir:

Corantes reativos - Existem vários tipos de corantes reativos, contudo, os principais contêm a função Azo e Antraquinona como grupos cromóforos e os grupos Clorotriazinila e Sulfatoetilsulfona como grupos reativos. Segundo Garatini e Zanoni (2000) nesses corantes, a reação química se processa através da substituição direta do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.

Corantes diretos - São corantes substantivos, solúveis em água, de relativa facilidade de aplicação. Com boa solidez à luz, são utilizados basicamente para a coloração do algodão, pelo qual possui grande afinidade. Unem-se à fibra somente através de Ligações de Hidrogênio e Forças de Van der Waals (SALEM, 2010).

Corantes azoicos - Em sua estrutura molecular, podem estar presentes grupamentos arila, que se caracterizam pelo anel benzênico, formando compostos aromáticos, ou por radicais alquila, formando cadeias orgânicas não aromáticas fechadas ou abertas. Substâncias azo usadas como corantes são geralmente derivadas de aminas aromáticas, apresentando anéis benzênicos em sua estrutura ligados por um ou mais grupamento azo (FATIMA *et al.*, 2017).

Corantes ácidos - Os corantes ácidos, são corantes aniônicos. Quimicamente a sua base cromófora é formada por grupos Azo, Antraquinona, trifenilmetânico, nitro e ftalocianina. São solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos (PERKINS, 1996).

Corantes à cuba - Os corantes à cuba, também chamados de corantes à tina e de redução, são insolúveis em água. Através de redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, convertem-se em derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido o tingimento de algodão (SILVA, 2002)

Corantes dispersivos - Os corantes dispersos são compostos aniônicos, insolúveis em água. Quase todos os corantes dispersos são aminas primárias, secundárias ou terciárias. Com aplicação principal em fibras poliéster, também podem ser utilizados no tingimento de cores claras de nylon e acrílico (COSTA, 1992).

Corantes pré-metálico – São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carbonila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A interação entre o metal e os agrupamentos funcionais dos pares de elétrons livres do tecido são explorados para a fixação final do corante (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Corantes branqueadores - Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes reativos são comumente usados para tingir fibras têxteis tais como nylon, algodão, lã, celulose e acrílico pois são solúveis em água. Um problema em seu uso é que uma quantidade considerável desses corantes é hidrolisada durante o tingimento. Como resultado, quase 10-50% do corante inicial não reage com a fibra sendo tingida e é descarregada com o efluente (ASSÉMIAN *et al.*, 2018). Esses corantes são amplamente utilizados devido às suas vantagens, como cores brilhantes, excelente solidez da cor e fácil aplicação. Estas moléculas possuem diferentes estruturas químicas, e os corantes contendo grupos azo-aromáticos são

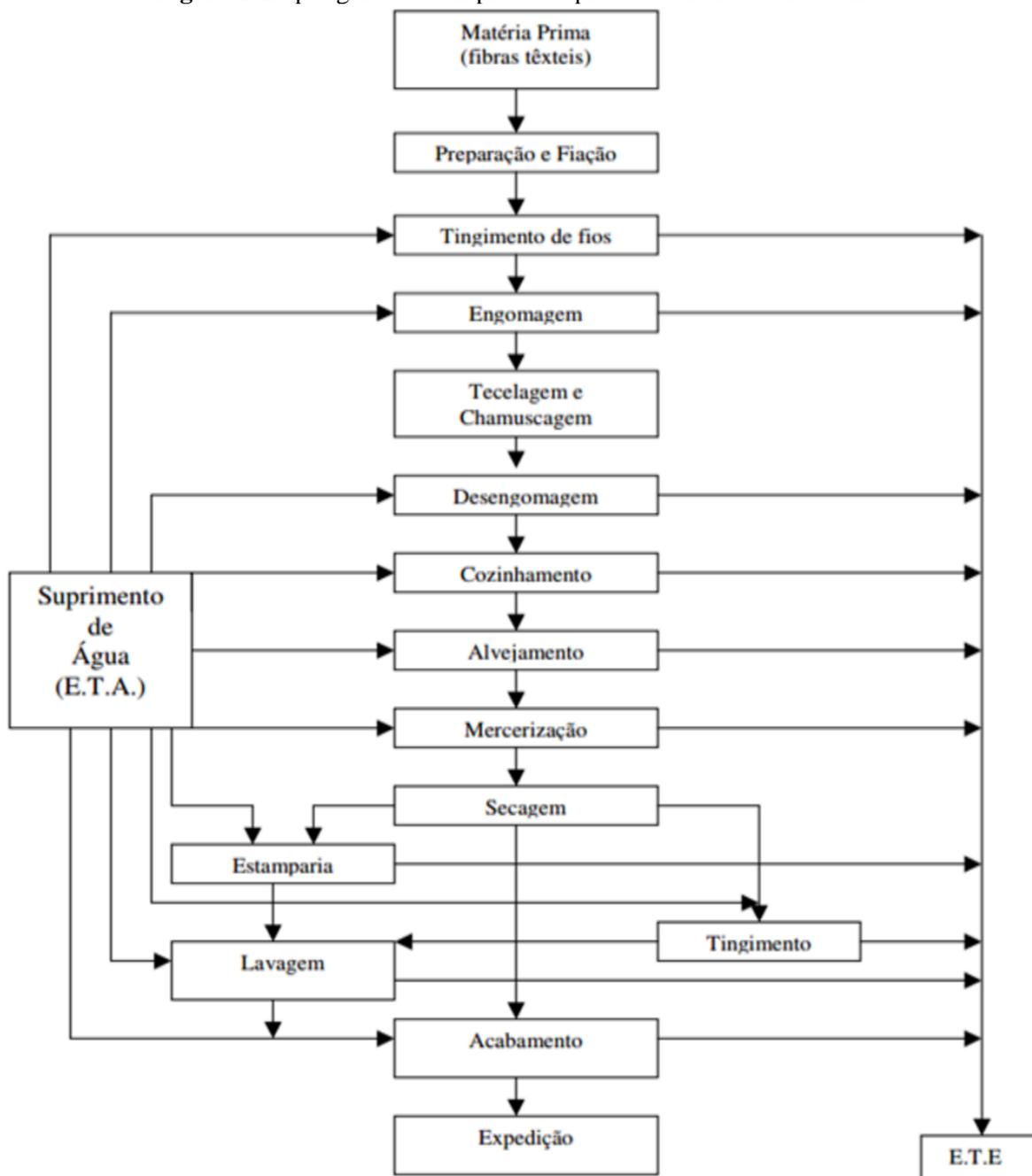
poluentes altamente dispersíveis e podem contribuir para a toxicidade da água (LEAL et al., 2018).

Os azocorantes (corantes azoicos) pertencem à maior família de corantes têxteis que compreende 60-70% de todos os corantes têxteis na prática, são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações azo ($-N = N-$) na sua estrutura. A toxicidade dos corantes azo é a principal preocupação, uma vez que a maioria dos corantes é xenobiótica e carcinogênica na natureza. A liberação de corante presente nas águas residuais afeta a transparência da água, bem como reduz a penetração da luz solar, levando à redução do nível de fotossíntese, inibindo assim o crescimento biótico em corpos de água. Devido à sua resistência química e ao aumento do tempo de meia-vida, eles permanecem persistentes no ambiente e afetam a qualidade do solo e da água subterrânea (CHEN *et al.*, 2017; SINHA *et al.*, 2018).

A indústria têxtil brasileira consome grandes quantidades de corantes. A hidrólise dos corantes reativos representa uma reação desfavorável no banho de tingimento levando a uma menor quantidade de corante ligado covalentemente à fibra de celulose. O mecanismo da hidrólise alcalina é o mesmo que a formação de ligações covalentes entre o corante e as fibras, e depende de vários fatores: estrutura do corante (grupo cromóforo, grupo reativo), da temperatura, do pH do meio e do estado físico da solução de corante. (KLANCNIK; GORENSEK, 1997).

Na indústria têxtil a água é utilizada para lavagem, resfriamento e tingimento, sendo o tingimento, a etapa que mais consome água, pois estar relacionado com as tinturarias. Essas utilizam cerca da metade da água industrial, e o pré-tratamento, que elimina as impurezas, como cera, óleos lubrificantes, gomas, parafínicas, consome 41% da água total (BEAL; FERREIRA; RAUBER, 2014). O processo produtivo na indústria têxtil é representado na Figura 1.

Figura 1-Etapas gerais de um processo produtivo na indústria têxtil



Fonte: Braille; Cavalcanti, 1993

2.1.2 Processos de tratamento utilizados na indústria têxtil

Como o processo industrial do setor têxtil envolve sequências de produção e acabamento têxtil, seus efluentes possuem uma grande variação de cargas. Uma característica das águas residuárias têxteis é a presença de concentração elevada dos níveis de sólidos

dissolvidos totais, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Os produtos químicos presentes no efluente têxtil representam um alto risco para a saúde e a exposição prolongada leva a irritação da pele, queimação nos olhos, dermatite, distúrbios na formação do sangue, alergias e irritações em humanos (SINHA *et al.*, 2018).

Um problema dos corantes têxtil é que são facilmente perceptíveis a olho, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg.L^{-1} (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os efluentes líquidos, devem obedecer aos critérios e padrões de lançamento da legislação estadual (Norma técnica do CPRH N°2001) e não deverão conferir, ao corpo receptor cor em desacordo com os critérios e padrões de qualidade.

Nas últimas quatro décadas, métodos como adsorção, destruição eletroquímica e culturas microbiológicas vem sendo estudado e aperfeiçoado para tratamento de efluentes coloridos. Entretanto, poucos têm sido aplicados nas indústrias de papel e de tecidos (GHOREISHI; HAGHIGHI, 2003; SIVAGAMI; SAKTHIVEL, NAMBI, 2018).

Atualmente, não existe nenhum processo simples que trate os efluentes têxteis de forma adequada, por causa principalmente da sua natureza complexa. Na prática, o emprego de processos combinados tem sido adotado visando uma água de qualidade e uma redução nos custos, como ocorre com os processos biológicos combinados com alternativas físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica. (CRINI, 2006; ASSÉMIAN *et al.*, 2018; NIDHEESH, ZHOU; OTURAN, 2018).

A literatura a respeito de degradação de corantes têxteis contém diversos artigos de trabalhos que buscam o melhor processo e as melhores condições dentro desse processo para a degradação. Os parâmetros usados como referência são tipicamente o Carbono Orgânico Total (COT), o percentual de degradação da cor e redução da toxicidade (ROBINSON *et al.*, 2001; KHATRI *et al.*, 2018; NIDHEESH, ZHOU; OTURAN, 2018).

Os métodos mais importantes para o tratamento de efluentes da indústria têxtil (que possuem uma alta eficiência e baixo custo), são apresentados na Tabela 1. Os métodos podem ser divididos em três categorias gerais: biológica, física e química (ROBINSON *et al.*, 2001; SAUER, 2002).

Tabela 1-Métodos importantes para tratamento de efluentes indústrias têxtil

MÉTODO	TIPOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTIL
Biológico	<ul style="list-style-type: none"> • Descoloração através de <i>white-rot fungi</i> • Outras culturas microbiológicas • Adsorção através da biomassa de micro-organismos • Anaeróbio – Sistemas de biorremediação de corante têxtil
Físico	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorção --Carvão ativado --Turfa --Madeira e resíduos celulósicos --Mistura de cinzas suspensas e carvão --Sílica gel --Outros materiais (argila natural, milho, casca de arroz, etc) <ul style="list-style-type: none"> • Filtração com membrana • Troca iônica • Irradiação • Coagulação eletrocinética
Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Processos oxidativos -- Reagente Fenton (H_2O_2 - sais de Fe^{2+}) -- Ozonização -- Fotoquímico <ul style="list-style-type: none"> • Hipoclorito de sódio (NaOCl) • Cucurbituril • Destruição eletroquímica

Fonte: Robinson *et al.*, 2001; Sauer, 2002

Os efluentes contendo corantes são uma das principais ameaças ao meio ambiente. Mesmo em concentrações reduzidas, os corantes são altamente visíveis (poluição estética) e afetam a vida aquática e a cadeia alimentar (poluição química). A concentração média de corantes em um efluente têxtil é de cerca de 300 mg.L^{-1} (NIDHEESH, ZHOU; OTURAN, 2018).

2.2 Processos Oxidativos Avançados

Uma das características dos processos oxidativos avançados (POA) é que se baseiam na produção de espécies altamente oxidantes que permitem destruir e/ou degradarem compostos que resistem aos tratamentos convencionais. É comum que tal degradação ocorra de forma rápida e com uma alta eficiência. Uma das rotas dos POA produz o radical hidroxila ($OH\bullet$) que é uma espécie oxidante altamente reativa e não seletiva. Esse radical pode ser gerado através de vários POA, tanto homogêneos como heterogêneos. Em geral, essas tecnologias podem ser consideradas como limpas, devido à introdução de produtos químicos em níveis de

concentração muito baixa, e por não necessitar da remoção dos mesmos posteriormente (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017; VASILIADOU *et al.*, 2018; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

O uso de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água já é estudado a mais de 100 anos. Os POA usam oxidantes químicos potentes para reduzir o nível de contaminantes na água. Além dessa função, esses processos também são capazes de matar micróbios (como desinfetante) e remover odores, além de melhorar o sabor da água potável (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

A classificação das características de um POA foi definida por Glaze, Kang e Chapin (1987). Eles consideraram que os POA são tratamentos que ocorrem em ambientes com temperatura e pressão adequadas, o qual envolve a geração de radicais altamente reativos em quantidade suficiente para interferir na purificação de água. A grande vantagem desses processos de tratamento é que são considerados bastante promissores para a remediação de solo contaminado, superfície, e efluentes contendo poluentes orgânicos não biodegradáveis como os das indústrias farmacêutica que são um tipo de poluentes persistente no meio aquático, com crescentes preocupações ambientais e de saúde.

Uma característica positiva desses processos é a transformação da grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies oxidantes transitórias, principalmente os radicais hidroxila. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 eV, menor do que o flúor, que é de 3,03 eV, como está apresentado na Tabela 2 (MUNTER *et al.*, 2001).

Tabela 2- Potencial redox de algumas espécies química

ESPÉCIE	POTENCIAL REDOX (eV)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,77
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: Munter *et al.*, 2001

O radical hidroxila é um dos mais fortes oxidantes inorgânicos ao lado do flúor elementar. O radical hidroxila é estável ao longo de ampla faixa de pH, até pH 10. Ele reage

com compostos orgânicos por meio de três mecanismos principais: adição de hidróxi, abstração de hidrogênio e transferência de elétrons (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Uma boa característica dos radicais hidroxila, que o tornam um atrativo para uso em águas industriais, é que também possuem uma baixa seletividade de ataque. Devido a essa particularidade uma grande variedade de compostos orgânicos tem sido degradada ou removida por esses radicais conforme apresentado na Tabela 3. Entretanto, alguns compostos orgânicos simples como os ácidos acético, maleico e oxálico, a acetona e haletos orgânicos com cloro, como o clorofórmio e o tetracloroetano, não são atacados pelos radicais hidroxila (BIGDA, 1995; RODRÍGUEZ, 2003).

Tabela 3- Exemplo de compostos oxidáveis por radicais hidroxila

CLASSE ORGÂNICA	COMPOSTOS
Ácidos	Fórmico, glucônico, láctico, propiônico, tartárico
Álcoois	Benzil, terc-butil, etanol, etileno glicol, glicerol, isopropanol, metanol, propenodiol
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutiraldeído, tricloroacetaldeído
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, EDTA, n-propilamina
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, colorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno
Cetonas	Dihidroxí-cetona, metiletilcetona
Corantes	Antraquinona, diazo, monoazo
Éteres	Tetrahidrofurano

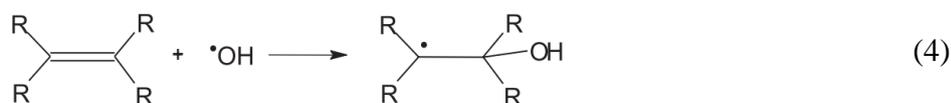
Fonte: Bigda, 1995; Rodríguez, 2003

São possíveis três caminhos para o ataque dos radicais hidroxila (MANSILLA *et al.*, 2007). Pela abstração de um átomo de hidrogênio para formar água gerando radicais orgânicos. Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido que são intermediários bastante reativos.





Pela adição eletrolítica, como ocorre no caso das olefinas e aromáticos.



E por transferência eletrônica, como nos casos dos hidrocarbonetos clorados:



Os radicais hidroxila podem ser gerados de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO), e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA *et al.*, 2007).

Na classificação dos processos POA podem ser separados em homogêneos e heterogêneos. Nos processos heterogêneos emprega-se catalisadores sólidos, enquanto nos homogêneos os processos ocorrem numa única fase. Os principais sistemas POA estão apresentados na Tabela 4 (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Tabela 4- Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
COM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
H ₂ O ₂ /UV FEIXE DE ELÉTRONS Ultrassom H ₂ O ₂ /US H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (FOTO-FENTON) UV/ Ultrassom	TiO ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV TiO ₂ /O ₂ /UV O ₃ /UV
SEM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)	ELETRO-FENTON

Fonte: Huang; Dong; Tang, 1993

Devido as diferentes formas de se produzir os radicais hidroxila, os POA são bastante versáteis, permitindo uma melhor interação com tratamentos específicos. A combinação dos POA com os processos de tratamento para águas industriais convencionais tem sido estudada,

e se apresenta como uma solução viável sob o ponto de vista ambiental e econômico (BHATNAGAR; JAIN, 2004; TORRADES *et al.*, 2004; SHU; CHANG, 2005).

Dewil *et al.* (2017) fizeram uma revisão sobre diversos POA para avaliação dos avanços e melhores aplicações quanto ao custo benefício. Observaram que tais processos se apresentam vantajosos por serem capazes de mineralizar os poluentes em condições brandas/suaves de operação no que diz respeito a pressão, a temperatura e a densidade de energia empregada (eletroquímica e/ou luminosa). Tais processos preenchem a lacuna alcançada pelos tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais e os limites mais exigentes do dia-a-dia fixados pelas regulamentações ambientais. Concluíram que mesmo após anos de pesquisa na área, está faltando à área de pesquisas, sair dos estudos puramente acadêmicos (em escala de laboratório) e iniciar as aplicações em grande escala. Um grande obstáculo é a crença de diversos autores de que o principal entrave é o nível de custo específico (ou seja, o custo por unidade de massa de contaminante removido ou volume unitário de efluente tratado) associado aos POA e em comparação com outras técnicas de tratamento mais "convencionais".

Uma característica dos processos de degradação por oxidação avançada é que se obtém de forma eficiente um efluente com redução significativa de cor e do carbono orgânico total. Estudos indicam obtenção de aproximadamente 100% de redução de cor e acima de 90% de COT em tempos de reação de 60 minutos. Apesar do grande desenvolvimento alcançado, os POA ainda não podem ser considerados maduros e existem muitos novos campos que merecem pesquisa (DEWIL *et al.*, 2017).

A combinação de radiação ultravioleta e H₂O₂ tem grande potencial e pode ser aplicada para a conversão de contaminantes. O processo UV/H₂O₂ tem se mostrado eficiente no tratamento de águas contaminadas com compostos refratários como as nitrosaminas, vários alifáticos halogenados, aromáticos (benzeno, tolueno, clorobenzeno, fenol, clorofenóis, dimetilftalato, entre outros), 2,4-dinitrotolueno, águas subterrâneas contaminadas com TCE (tricloroetileno) (HUANG *et al.*, 1994).

Shen e Wang (2002) estudaram o tratamento de um efluente com corante *direct yellow* 86 por meio do processo H₂O₂/UV. As soluções das reações foram mantidas a uma temperatura de 25°C por meio de um trocador de calor. No melhor resultado obtiveram uma degradação de 60% num reator contínuo com vazão de 80mL min⁻¹ e concentração inicial do corante de 50mg L⁻¹.

No trabalho de Khatri *et al.* (2018) foi estudado o POA com o uso do alumínio de valência zero (ZVAI)/Fe³⁺/O₂/H₂O₂. O efluente foi coletado em uma indústria têxtil situado em Ahmadabad, Gujarat, Índia. Algumas características do efluente foram: pH 7,10-7,8 , COT

2155 mg L⁻¹, cloreto 1463 mg L⁻¹. Observou-se que mais de 95% da conversão ocorria em até 60 min de reação, onde obteve-se uma redução de DQO de 97,9% e de 94,4% na remoção da cor com uma quantidade externa de peróxido de hidrogênio de 6,7g L⁻¹.

Hassaan *et al.* (2017) trabalharam na remoção do corante Mordant Violet 40 e obtiveram 98% na degradação da cor dentro de 20 min com tratamento UV/O₃ numa solução de 100 mg.L⁻¹ de concentração de corante. Porém para o melhor resultado houve necessidade de manter o pH na faixa de 9 por causa do uso do ozônio. Nos testes com diferentes faixas de pH (3-11) não houve uma variação significativa após 10 min de reação.

No trabalho de Navarro, Gabaldón e Gómez-López (2017), foi utilizado pulso de luz UV (luz de alta intensidade) em reator batelada para o sistema H₂O₂/UV onde nenhuma degradação de fotólise direta ou efeitos térmicos foram observados. A mineralização foi incompleta para o corante “Direct yellow 106 (DY106) (CAS: 12222-60-5)” com um resultado de 90% da remoção de cor que foi alcançada em 40 J cm⁻², o que foi possível em menos de 30 segundos. Os testes foram realizados com uma solução de corante de 20 mg L⁻¹ e 600 mg L⁻¹ de H₂O₂, com pH natural da mistura de 9,15. A cinética de reação foi considerada como de pseudo primeira ordem. O aumento de temperatura no final de todos os testes foi inferior a 3°C, excluindo contribuição de calor no processo.

Blanco *et al.* (2014) utilizaram um efluente real de uma indústria têxtil na Espanha para ser tratado por meio da combinação de processo biológico, foto fenton e osmose reversa. O efluente tratado foi reutilizado para teste de tingimentos. Os melhores resultados foram obtidos no processo de foto fenton que conseguiu obter uma degradação de 79% de DBO, 75% de DQO, remoção de coliformes fecais (*Escherichia coli*) e compostos aromáticos.

No trabalho de Laohaprapanon *et al.* (2015) foi estudado a fotodegradação do corante Preto Remazol 5 em um reator de membrana operando com catalisador ZnO. A degradação do corante foi realizada com concentração inicial de corante de 25 – 150 mg L⁻¹ e pH de 3 – 11. Os autores concluíram pelos resultados que a degradação do corante depende apenas do tempo de reação e concentração do corante. A reação foi mais rápida em baixa concentração do corante. Com relação ao efeito do pH a degradação foi mais rápida em pH elevado devido ao efeito da atividade fotocatalítica do ZnO (que é favorecido em pH acima de 9). Foi obtido uma degradação de 80% após 60 min de reação a pH 11. Ao trabalhar a pH 9 e valores menores, a degradação do corante ficou em torno de 5-10%, evidenciando uma dificuldade de tratamento do corante em meio não muito alcalino e ácido. Para a descrição da taxa cinética da degradação do Preto Remazol foi utilizado um modelo de pseudo primeira ordem. As constantes cinéticas determinadas variavam de 0,1981 min⁻¹ a 0,0090 min⁻¹. Para a reutilização do catalisador ZnO,

verificou-se que a atividade catalítica diminuiu um pouco após o 3º ciclo e após o 5º ciclo a eficiência caiu para 11% com relação ao primeiro teste.

Kalsoom *et al.* (2012) trabalharam na degradação do corante azul turquesa Remazol usando H_2O_2 e luz UV. A degradação fotocatalítica do corante obedeceu a cinética de primeira ordem com valores da constante cinética de $0,02 \text{ min}^{-1}$ a $0,048 \text{ min}^{-1}$ para uma concentração de 25 mg.L^{-1} de corante e 3 mM de H_2O_2 em 10 min de irradiação (desenvolvidas à $25 \pm 2^\circ\text{C}$). Nas condições ótimas (25 mg.L^{-1} de corante, 1 mM de Na_3PO_4 , e 3 mM de H_2O_2) 50% de degradação do corante foi conseguido em 10 min. Com relação ao efeito do pH, observaram que na faixa de 3 a 8 praticamente não existiu mudança na degradação do corante. Ao testarem o efeito de diferentes cátions, pela adição de sais como $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ observaram que não houve melhora na degradação do azul turquesa Remazol.

A degradação do corante vermelho ácido 18, utilizando ZnO como fotocatalisador sob radiação UV foi investigado por Sobana e Swaminathan (2007). Seus resultados mostraram uma degradação de 99,4% do corante após 2h de reação em contraste com uma degradação de 8,11% quando o experimento foi realizado na ausência da luz UV e de 0,2% para o ensaio na presença de luz UV, porém sem ZnO. Na modelagem cinética para degradação do corante foi considerado um modelo de pseudo primeira ordem. Na concentração de 120 mg.L^{-1} a taxa de degradação encontrada foi de $0,059 \text{ min}^{-1}$. Os autores observaram que o aumento na concentração inicial de corante causou uma diminuição na taxa de reação.

Rosa, Baptista e Santana (2010) estudaram o reuso da água obtida de efluente têxtil tratado por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. O corante reativo preto 5 foi degradado na faixa de pH de 7 a 11 e os resultados mostraram uma degradação maior que 95% em todos os ensaios, demonstrando que o pH não interfere nessa faixa. Os efluentes foram reutilizados em tingimentos de mesma cor e posteriormente comparados com um tingimento efetuado com água bifiltrada. Concluíram que o efluente de tingimento com corante reativo preto 5 tratado com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ nas faixas de pH estudado pode ser reutilizado em novos tingimentos sem nenhum comprometimento na qualidade final das peças.

Na Tabela 5, encontram-se resumidos alguns outros trabalhos desenvolvidos em POA.

Tabela 5 - Revisões sobre alguns POA e observações

Ano	Referência	Condições experimentais e resultados
2001	Galindo, Jacques, Kalt	Corante Acid Orange 5, 6, 7, 20 e 52 foi tratado por meio de processos UV/H ₂ O ₂ com degradação de 99% após 120min
2005	Shu, Chang	O corante Acid Orange 10 foi tratado com processo UV/H ₂ O ₂ obtendo-se uma degradação de 99% com um tempo de residência de 26,9 min
2006	Peternel, Koprivanac, Kusic	Corante Reactive Red 45 foi tratado com processos UV/H ₂ O ₂ , UV/O ₃ , e UV/H ₂ O ₂ /O ₃ . A degradação foi completa em 60 min e a mineração dependeu do tipo de processo, onde o melhor resultado foi para o UV/H ₂ O ₂ /O ₃ com 61,1% de remoção de COT
2006	Shu, Hsieh	O corante Acid Black 24 teve 100% de degradação da cor por meio do processo UV/H ₂ O ₂ em 60 min de reação
2007	Hopper	Corante Remazol Vermelho foi tratado com processo Foto-Fenton, obtendo-se remoção maior que 89%
2008	Dwyer, Kavanagh, Lant	Melanoidinas foi degradada com remoção de 99% de cor, 50% de DBO e 25% de nitrogênio orgânico dissolvido, por processo UV/H ₂ O ₂
2010	Sales	Corante Preto Remazol foi tratado pelo processo fotocatalítico TiO ₂ /UV, obtendo uma remoção de 89,89% para uma solução de 30mg.L ⁻¹ de corante e 1g.L ⁻¹ de fotocatalisador
2017	Bilińska, Gmurek, Ledakowicz	Mistura de 3 corantes (Reativo amarelo 145 / (reativo vermelho 195/ reativo azul 221) degradados com O ₃ /UV/H ₂ O ₂ com 80% de redução da DQO
2018	Chen <i>et al.</i>	Acetamiprida foi degradado em 60% por processo UV/H ₂ O ₂ em 60 min
2018	Moissa <i>et al.</i>	Trabalharam em diversas condições de degradação do corante Reactive Blue 182 usando UV/H ₂ O ₂ . Conseguiram obter uma degradação 98,9% em 225 min a 70°C

Fonte: Autor (2019)

Como é possível observar na Tabela 5 a versatilidade dos POA é grande, atuando tanto em corantes quanto em fármacos. E seus resultados vem se mostrando significativos quanto a redução de cor, COT e DQO.

2.3 Reatores fotoquímicos e fontes de luz

Na área de desenvolvimento dos POA, alguns tipos de reatores vêm sendo utilizados para os seus testes reacionais. Equipamentos como reator de placa (fluxo tangencial), reator labirinto, reator batelada agitado, reator anular, entre outros modelos, vêm sendo avaliados. O

desafio do projeto destes reatores está relacionado com diversas variáveis como potência e geometria da lâmpada, vazão e concentração de efluente, tempo de residência entre vários outros fenômenos que ocorrem simultaneamente (GOGATE; PANDIT, 2004a).

Dentre os modelos de reatores utilizados para avaliação dos POA os reatores anulares tiveram atenção especial devido a sua melhor distribuição geométrica para espalhar a radiação UV a partir de lâmpadas. Romero *et al.* (1983) estudaram o efeito na conversão final com relação aos perfis dos reagentes, espécies intermediárias e concentrações de produto, sugerindo as variáveis chaves para o projeto ótimo do reator fotoquímico anular. Os parâmetros de projetos de tais reatores empregando cinética complexa são altamente sensíveis e por isso afetam consideravelmente a conversão final do produto. Em geral, estas variações estão associadas com os pares de parâmetros devido a inevitável união entre os números adimensionais que governam estes tipos de reatores, tais como o número de Peclet e o coeficiente de dispersão.

Matthews e McEvoy (1992) trabalharam em um reator anular simples utilizando lâmpada fluorescentes de luz negra e lâmpada germicida para a determinação da taxa de degradação do fenol atingindo uma mineralização em 180 minutos medido a partir do COT.

Shiraishi, Nagano e Wang (2006) realizaram estudos teóricos e experimentais de um reator anular com um filme interno de TiO_2 para degradação do ácido fórmico em diversos regime de escoamento com refluxo.

Ao estudar o POA para a degradação e mineralização do cianeto em água, Moussavi *et al.* (2016) fizeram uso de um um fotorreator tubular de vidro com diâmetro interno de 25 mm e um comprimento de 400 mm. Observaram que a toxicidade do cianeto foi efetivamente removida ao transformar em produtos menos tóxicos como carbonatos, nitratos e amônio.

A maior parte dos estudos de reator fotoquímico anular, considera dois tubos cilíndricos concêntricos, sendo que o tubo interior é necessário ser transparente à radiação empregada. A lâmpada, de geometria tubular é colocada no eixo central do reator e refrigerada por meio de uma camisa de resfriamento. Os reagentes e produtos fluem no espaço anular (CASSANO *et al.*, 1995).

Nas reações fotoquímicas, o desenvolvimento do reator precisa levar em conta problemas específicos relacionados a excitação eletrônica dos reagentes. A geometria do sistema se torna importante para que a distribuição de luz seja a mais efetiva possível. É comum que mesmo em um sistema bem misturado, onde uma reação ocorreria em todas as partes do reator, uma reação fotoquímica só ocorra dentro do volume onde a luz é absorvida (BRAUN *et al.*, 1993).

Para a geração da potência radiante existem diversos tipos de fontes de luz que podem ser utilizadas nos reatores fotoquímicos com irradiação artificial, como as lâmpadas com emissão de radiação UVA, UVB e UVC. Essas fontes apresentam diferentes espectros de emissão, potência e geometria. As principais fontes de luz artificial são: lâmpadas a arco, lâmpadas incandescentes, lâmpadas e tubos fluorescentes e lasers. A escolha da fonte de luz para uma dada aplicação fotoquímica deve considerar os seguintes fatores: espectro de absorção do reagente, seu estado físico, sua concentração e a massa total de reagente a ser convertida (BRAUN, 1991).

O processo de fotólise direta envolve a interação entre radiação e moléculas com o objetivo de degradar / dissociar em fragmentos. Para que ocorra fotólise (dissociação) de uma molécula pela absorção de um fóton, é necessário que a energia do fóton exceda a energia da ligação a ser quebrada (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). A Equação (6) mostra que a energia (E) transportada pelos fótons de uma radiação eletromagnética é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ) da luz, sabendo que h é a constante Planck, c a velocidade da luz e v a frequência (Hertz), a energia (E):

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hv \quad (6)$$

Para a maioria das quebras de ligações por meio de reações fotolíticas, necessita-se que o comprimento de onda esteja na região ultravioleta do espectro.

O espectro de ultravioleta é arbitrariamente dividido em três bandas:

- UVA: 315 a 400 nm;
- UVB: 280 a 315 nm;
- UVC: 100 a 280 nm.

Destas bandas, geralmente o UVA e o UVC são as radiações mais utilizadas para fins ambientais devido a sua melhor eficiência na quebra de ligações. O alto conteúdo de energia associado com a radiação ultravioleta possibilita a fotólise direta de compostos, além de poder fotolisar a água gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ou radicais hidrogênio ($\text{H}\cdot$), que podem atuar na degradação de contaminantes da água (SOUZA, 2006).

O processo que utiliza apenas lâmpadas de ultravioleta de alta intensidade, sem adição de oxidantes ou catalisadores, é limitado a compostos que absorvem fortemente luz entre 200 e

300nm e fotodegradam com bastante facilidade. Geralmente é um processo prático para a degradação de um componente único presente na água. É aconselhável a adição de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio para auxiliar a oxidação de subprodutos, visto que a mineralização completa normalmente não ocorre apenas com fotólise mas também devido aos radicais formados (GALINDO *et al.*, 2001; MIKLOS *et al.*, 2018).

Para que uma reação fotoquímica ocorra, a luz deve ser absorvida pelo reagente, conseqüentemente, a escolha da fonte de luz é ditada pelo espectro de absorção do mesmo. A frequência de emissão da fonte deve corresponder ao valor mais próximo possível da frequência de absorção do reagente. Geralmente, também é necessário considerar a frequência de absorção dos produtos para minimizar fotólises eventuais. Krutzler e Bauer (1999) estudaram a influência das diferentes fontes de luz e o espectro de emissão de algumas lâmpadas na taxa de degradação de compostos orgânicos.

A potência também é um critério importante na escolha da fonte de luz, determinando a taxa de fótons emitida e conseqüentemente a taxa na qual o reagente é transformado quimicamente. Comercialmente, as fontes de luz são classificadas de acordo com a sua potência elétrica, a qual é em geral dissipada como calor durante o funcionamento da lâmpada. A potência radiante da lâmpada ou também chamada de fluxo radiante é a energia radiante emitida por unidade de tempo. Nas lâmpadas nem toda a potência elétrica (energia elétrica por unidade de tempo) é convertida em fluxo radiante. Uma parte é perdida por efeitos térmicos (BRAUN, 1991).

No projeto e na construção de um reator fotoquímico alguns aspectos devem ser avaliados. Os materiais utilizados para separar a lâmpada e o meio reacional devem ser transparentes ao comprimento de onda utilizado e os materiais que refletem a luz necessitam minimizar ou eliminar a perda de luz. Existe também a necessidade de instalação, de um sistema de controle de temperatura para a fonte de luz e/ou meio de reação. Um outro aspecto é a análise da reação (rota, mecanismos, produtos, eficiências etc.) juntamente com a escolha do POA mais eficiente. Para o projeto do reator para diferentes geometrias é preciso conhecer a cinética da reação para uma melhor eficiência. Como a luz é fundamental em tais processos, deve-se buscar um fornecimento da radiação adequada para todo o volume do reator (BRAUN, 1991).

Shen e Wang (2002) na investigação da degradação do corante *direct yellow 86*, estudaram a influência da relação entre os raios internos e externo de um reator anular com o uso de uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio como emissor de radiação UV. Na construção dos reatores, foi utilizado na parte interna um tubo de quartzo e na externa de Pyrex. Os resultados mostraram que a taxa de degradação do corante aumenta com a diminuição do raio

interno, usando o mesmo raio externo do fotoreator. Ao estudarem a influência da quantidade de H_2O_2 , observaram que a degradação do corante aumenta com o aumento da dosagem de peróxido até um limite de 150 mg.L^{-1} , onde valores maiores causam uma pequena melhora na taxa de reação.

No estudo realizado por Daneshvar *et al.* (2005) na descoloração e mineralização do corante ácido vermelho 27, foi utilizado uma série de 4 reatores tubulares de fluxo contínuo ligados em série. As lâmpadas UV-C de mercúrio (30W, produzido pela Philips) eram separadas do fluxo do corante por meio de tubos de quartzo. Observaram que a eficiência na degradação do corante (150 mg.L^{-1}) melhora com o aumento na concentração inicial de H_2O_2 , na faixa de 150 mg.L^{-1} a 650 mg.L^{-1} . Porém ao aumentar a concentração de H_2O_2 , resultou numa melhora pequena na taxa cinética da degradação. A faixa de vazão trabalhada variou de 19 mL.min^{-1} a 47 mL.min^{-1} . Em seus resultados obtiveram que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ conseguiu mineralizar totalmente o efluente testado. Porém a velocidade de descoloração do corante foi maior que a velocidade de degradação. Com relação a potência da fonte da lâmpada, os resultados mostraram que o percentual de remoção aumentou constantemente com o aumento da intensidade da luz. O aumento na intensidade da luz de $13,55$ para $58,5 \text{ W.m}^{-2}$ aumenta a descoloração de $16,8$ para 81% e degradação de $7,9$ para $46,5\%$ para um comprimento de reator de 86 cm .

2.4 Projeto de reatores fotoquímicos

O projeto de um reator trata com múltiplos aspectos de engenharia, onde trabalha-se visando obter a maximização dos valores para as reações. Deve-se garantir que a reação se processe com maior eficiência para o produto de saída desejado, produzindo o mais alto rendimento do produto, mas gerando o mínimo de custos de operação.

A reação fotoquímica se dá em um volume restrito do reator chamado zona da fotoreação que é o local onde a luz UV é realmente absorvida. A escolha do método POA depende do tipo de contaminante ser removido. O espectro de emissão da fonte de radiação UV, deve ajustar-se ao espectro de absorção dos reagentes (SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Existem reatores fotoquímicos com fontes de radiação artificial ou solar. Na construção de reatores que utilizam fonte artificial UV, existem pontos a serem levados em conta no seu desenvolvimento: (1) a reação química (rotas, mecanismos, produtos e eficiência) bem como a escolha do POA mais eficiente; (2) a análise da cinética de reação e dos métodos de projeto de

reatores para diferentes geometrias de reatores e (3) O fornecimento da radiação adequada para todo o volume do reator (ALFANO *et al.*, 2000).

A Tabela 6 apresenta algumas tipos de reatores e lâmpadas utilizadas em POA onde observa-se a grande variedade de dispositivos experimentais e potência de lâmpadas UV.

Tabela 6 - Revisões sobre equipamentos experimentais para POA e observações

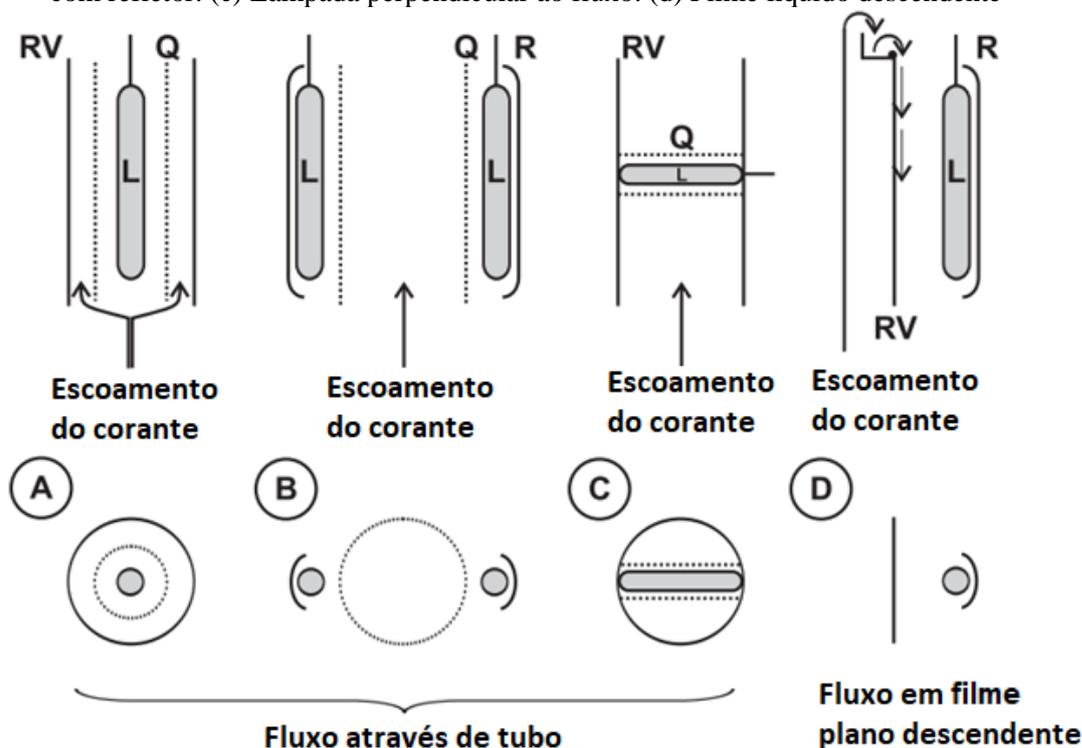
Ano	Referência	Tipo de reator e fonte de radiação UV
2001	Galindo, Jacques, Kalt.	Reator anular com lâmpada de baixa pressão de mercúrio com 15W
2002	Shen, Wang.	Reator anular de diâmetro variável fornecendo uma faixa de volume útil de 283 à 1257 mL com lâmpada UV de 5,3W
2006	Peternel, Koprivanac, Kusic	Reator anular de 0,75L com lâmpada de mercúrio de 125W
2006	Shu e Hsieh.	Quatro reatores anular em serie com lâmpadas UV de 36W
2008	Dwyer, Kavanagh, Lant	Reator anular de 424 ml com lâmpada de vapor de mercúrio de 60W
2014	Blanco <i>et al.</i>	Tubo cilíndrico de Pyrex com 2 L de capacidade com 4 lâmpada UVA ao redor do reator
2017	Bilińska, Gmurek, Ledakowicz	Reator semi-batelada de 1L com agitação magnética acoplado com lâmpada UVC de 15W
2018	Chen <i>et al.</i>	Reator em batelada com lâmpada UVC de 55W
2018	Moissa <i>et al.</i>	Reator em batelada de 100mL com lâmpada UVA de 8W

Fonte: Autor (2019)

Outros fatores para a construção de reatores fotoquímico são citados por Oppenlander (2003), como: (1) assegurar a absorvância total da radiação eletromagnética para evitar perdas desnecessárias de energia radiante, por exemplo, através da absorção pelas paredes do reator; (2) as perdas de radiação por reflexão e espalhamento devem ser minimizadas; (3) a convergência da geometria da lâmpada e do reator e a separação espacial entre a lâmpada e a mistura de reação são importantes e (4) o resfriamento eficiente quando se usa lâmpadas de média pressão de Hg e quando se desejam condições isotérmicas durante a operação do fotorreator.

Nos reatores fotoquímicos que utilizam fonte de radiação artificial, existem diversas maneiras de dispor a fonte de radiação com relação a solução, como mostrado na Figura 2:

Figura 2- Fotoreatores com diferentes configurações de posicionamento da fonte radiante. (a) Fluxo anular com lâmpada posicionada axialmente. (b) Lâmpada externa com refletor. (c) Lâmpada perpendicular ao fluxo. (d) Filme líquido descendente



Fonte: Oppenlander, 2003

Dois arranjos diferentes de lâmpadas são possíveis, o que leva a duas classes de fotoreatores: os de fluxo tubular e os sem contato. A primeira categoria pode ser subdividida em reatores anulares, com a (s) lâmpada (s) centralizada (s) paralelamente ao eixo do vaso do reator (Figura 2, situação A) e em reatores cilíndricos com campo de radiação coaxial gerado por lâmpadas que são colocados fora do tubo de quartzo (Figura 2, situação B). Outros fotoreatores fazem uso de lâmpadas que são dispostas perpendicularmente ao fluxo do meio (Figura 2, situação C). Os arranjos possíveis para sistemas sem contato incluem o fotoreator de filme descendente (Figura 2, situação D) (OPPENLANDER, 2003)

As propriedades ópticas dos materiais transparentes (vidro / borossilicato, quartzo comum ou quartzo de alta pureza e máxima transmitância) usados na construção de reatores fotoquímicos são de muita importância na construção dos reatores, pois podem filtrar a radiação com o comprimento de onda de interesse (BRAUN; MAURETTE E OLIVEROS, 1991).

A Tabela 7 apresenta as transmissões de algumas luvas de quartzo disponíveis no mercado, obtidas na página da internet dos fabricantes (MIERZWA; RODRIGUES E TEIXEIRA, 2018).

Tabela 7- Transmitância de alguns tubos de quartzo disponíveis comercialmente

Fabricante	Especificação do produto	Espessura (mm)	Comprimento de onda da luz UV(nm)	Transmitância (%)	
GVB GmbH— Solutions in glass	Quartz— EN09UB	1,5	254	89,7	
			185	43,5	
Helios Quartz Group S/A	Fused quartz— NH	n.i.	254	80-95	
			180	55-85	
Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG	Purasil	2	254	90	
			172	60	
			Purasil—XP	254	90
			172	85-90	
			Suprasil— 130	254	90
			172	85-90	
			Suprasil— 310	254	90
Technical Glass Products, Inc.	Fuse quartz— Tubing	1,0	254	85	
			172	15	

Fonte: Mierzwa; Rodrigues e Teixeira, 2018

Como por ser observado na Tabela 7, por melhor que seja o tubo de quartzo, antes da radiação alcançar a solução, sempre haverá uma perda da radiação UV referente a uma pequena absorção da energia pelo quartzo. Tal problema não existe quando um reator anular é do tipo contato direto, favorecendo a máxima transmitância da radiação para a solução efluente.

2.4.1 Estudo hidrodinâmico de reatores

A hidrodinâmica de reatores estuda o escoamento dos fluidos dentro de uma determinada configuração geométrica. O conhecimento da hidrodinâmica de um fluido reagente é de fundamental importância na previsão da taxa de conversão dos reagentes e compreensão do fenômeno de mistura e de contato no sistema reacional. Existem modelos hidrodinâmicos ideais de escoamento em reatores químicos, entre eles destacamos o de mistura perfeita e de fluxo pistão. Estes correspondem a situações idealizadas de escoamento.

Em reatores reais, a formação de canais preferenciais, a recirculação do fluido ou a criação de zonas de estagnação, desviam seu comportamento da idealidade. O desvio pode ser bem compreendido e quantificado pela função distribuição do tempo de residência, que serve tanto para caracterizar o escoamento, quanto para propor modelos matemáticos ao reator.

O conceito de distribuição de tempo de residência, desenvolvido por Danckwerts (1953), é utilizado até hoje na obtenção de modelos matemáticos que auxiliam o entendimento e otimização dos processos. A importância das curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR) se devem a quantificação das anomalias do escoamento como zonas mortas, caminhos preferenciais e curto-circuito que ocorrem em reatores, em unidades em escalas de laboratório, piloto e real. Uma característica relevante na DTR é que em alguns casos toda mudança de perfil pode ser atribuída pela geometria do reator.

O estudo da DTR em vasos com fluxo contínuo tornou-se uma ferramenta valiosa na tecnologia de processo na engenharia química pois permite avaliar quantitativamente os parâmetros cinéticos e o transporte em reatores químicos, bem como em outros tipos de reatores de fluxo. Conceitualmente a DTR representa o tempo médio de permanência do composto a ser tratado em uma unidade de tratamento, alimentada continuamente (LEVENSPIEL, 2000). Para análises da resposta de experimentos de pulso ou degrau, alguns métodos podem ser usados (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002), como o ajuste da curva no domínio do tempo, o ajuste da curva no domínio de Laplace ou o método dos momentos. Sendo este último bastante utilizado na literatura e capaz de fornecer duas informações importante para a DTR: o tempo médio de residência e a variação em relação a este tempo.

2.4.1.1 *Técnica da avaliação do tipo de escoamento*

A distribuição do tempo de residência (DTR) é uma característica importante na análise de reatores não ideais. Por meio dessa função é possível obter informações como (FAZLI-ABUKHEYLI e DARVISHI, 2018):

- O tempo gasto por vários elementos em um reator;
- Determinar o grau de mistura dentro do reator;
- Diagnosticar os problemas de fluxo associados;
- Previsão do comportamento do reator;
- Estimar propriedades do efluente;

- Realizar projeto do reator para aumento de escala.

A DTR pode ser determinada experimentalmente pela injeção de uma substância inerte, chamada traçador, na entrada do reator, junto à alimentação, no instante zero do experimento ($t=0$) e posterior leitura de sua concentração no efluente de saída como uma função do tempo. O traçador utilizado é, em geral, não-reativo, possui propriedades semelhantes ao fluxo, é facilmente detectável e não é absorvido pelas superfícies do reator, para que seu fluxo dentro do reator possa representar corretamente o fluxo real de escoamento. A técnica pode ser desenvolvida principalmente com uso de dois tipos de perturbação: o pulso e o degrau (VIANNA e NICHELE, 2010).

O pulso acontece quando a injeção do traçador é feita instantaneamente na alimentação do reator, num tempo muito curto em comparação ao tempo espacial τ ($<0,01\tau$). A curva obtida pela leitura de sua concentração em função do tempo ($C(t)$) representa o comportamento dos elementos de fluido dentro o reator. A função distribuição do tempo de residência ($E(t)$) é obtida pela sua normalização, que se dá fazendo sua a área igual a um. Sua expressão é apresentada na Equação (7) (FOGLER, 2002).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (7)$$

sendo:

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (8)$$

Os ensaios com traçadores são do tipo estímulo-resposta, isto é, adiciona-se uma quantidade conhecida de traçador no líquido afluente, no início do ensaio, e mede-se continuamente, ou em intervalos de tempo regular, a concentração do traçador no efluente. Segundo Levenspiel (2000), no estudo de reatores, a perturbação para obtenção da DTR é preferível o uso da injeção em pulso no lugar do degrau. Isso se deve a possibilidade de obter informações importantes do escoamento que podem ser camufladas no experimento em degrau (que geralmente apresenta uma curva suave e com boa aparência).

2.4.1.2 Graus de dispersão da mistura

Uma característica dos reatores reais é o seu desvio dos escoamentos considerados ideais. E para a quantificação desse desvio, também conhecido como grau de dispersão da mistura, injeta-se uma solução na forma de um pulso. Quando um pulso ideal de traçador é introduzido no fluido que entra em um reator, o pulso se espalha à medida que passa através do vaso. Para caracterizar o espalhamento de acordo com o modelo de dispersão axial, considera-se que um processo parecido com a difusão seja imposto ao escoamento pistonado (FOGLER, 2002).

O coeficiente de dispersão \mathbf{D} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) representa este processo de espalhamento de modo que um valor grande significa um espalhamento rápido da curva de traçador. Para um pequeno \mathbf{D} , implica um espalhamento lento e quando $\mathbf{D}=0$ mostra que o espalhamento ao longo do reator inexistente (caracterizando um escoamento pistonado) (LEVENSPIEL, 2000).

Normalmente os gradientes radiais (e conseqüentemente a dispersão radial) não são pronunciados em reatores industriais adiabáticos uma vez que não existe troca térmica e os efeitos de parede envolvem uma parte pequena da seção transversal total. Reatores com transferência de calor podem promover gradientes de temperatura radiais, conseqüentemente criando gradientes de concentrações na mesma dimensão. Assim sendo, o projeto de reatores não adiabáticos tende a minimizar os efeitos radiais através da escolha de tubos com diâmetros pequenos com a implementação de altas velocidades de escoamento para facilitar a troca térmica (RASE, 1990).

Uma outra forma de avaliar o espalhamento no reator é pelo grupo adimensional (\mathbf{D}/uL), onde u é a velocidade de escoamento e L o comprimento do reator. O acompanhamento desses fatores é feito registrando a forma da curva do traçador ao passar pela saída do vaso. E desse modo se obtém:

\bar{t} = tempo médio de passagem

σ^2 = variância ou medida do espalhamento da curva

Essas medidas, \bar{t} e σ^2 , estão diretamente ligadas pela teoria a \mathbf{D} ou a \mathbf{D}/uL . A média, para dados contínuos, é definida como:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (9)$$

A variância é definida como:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (10)$$

A variância, cuja unidade é (tempo)², representa o quadrado do espalhamento da distribuição à medida que esta passa através da saída do vaso. Portanto σ^2 grande e pequenos fornecem informação importante do escoamento dentro do reator (LEVENSPIEL, 2000).

A função distribuição do tempo de residência, corresponde à distribuição da concentração de saída do traçador adimensionalizada. A variável independente, o tempo, também pode ser apresentada na forma adimensional pela Equação (11).

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (11)$$

Substituindo a variável adimensional (θ) nas expressões de $E(t)$ e do desvio padrão (σ) encontra-se as relações seguintes:

$$E(\theta) = \bar{t}E(t) \quad (12)$$

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma}{\bar{t}} \quad (13)$$

A difusão molecular na direção z é governada pela equação diferencial dada pela lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (14)$$

O parâmetro \mathbf{D} é conhecido como *coeficiente de dispersão axial* ou *longitudinal*, que caracteriza unicamente o grau de mistura completa durante o escoamento. O termo *longitudinal* ou *axial* é utilizado para distinguir entre mistura na direção de escoamento e mistura na direção lateral ou radial. Estas duas quantidades podem ser bem diferentes em magnitude. Por exemplo, no escoamento laminar de fluidos através de tubos, a mistura axial acontece principalmente devido aos gradientes de velocidade, enquanto que a mistura radial ocorre devido apenas à difusão molecular (LEVENSPIEL, 2000).

Na forma adimensional, com $y = (ut + z)/L$ e $\theta = t/\bar{t} = tu/L$, a equação diferencial básica que representa este modelo de dispersão se transforma na Equação (15):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{\mathbf{D}}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{\partial C}{\partial y} \quad (15)$$

O grupo adimensional (\mathbf{D}/uL), chamado de número de dispersão do vaso, é o parâmetro que mede a extensão (ou grau) da dispersão axial.

Os escoamentos não ideais em reatores tubulares com pequenos desvios do fluxo pistonado, geralmente são representados pelo modelo de dispersão axial. Quando se tem uma mistura radial completa, o perfil de velocidade é uniforme na direção radial deste modelo e há uma dispersão axial devido à difusão molecular e convecção. O parâmetro do modelo de dispersão axial é o número de Peclet (Pe), que é a razão de fluxos convectivos e a velocidade de transporte por difusão ou dispersão (FAZLI-ABUKHEYLI e DARVISHI, 2018) (Equação (16)).

$$Pe = \frac{uL}{\mathbf{D}} \quad (16)$$

Sendo:

u: velocidade superficial de escoamento ($m.s^{-1}$)

L: comprimento do reator (m)

D: coeficiente de dispersão (difusividade efetiva)

Quando o número de Peclet é muito grande, a dispersão é insignificante e a DTR de fluxo considerada como ideal. No entanto, quando o número de Peclet é muito pequeno, a dispersão é grande (FAZLI-ABUKHEYLI e DARVISHI, 2018).

Quando a resposta ao pulso é espalhada, passando pelo ponto de medição de modo suficientemente lento para provocar a mudança em sua forma — ela se espalha — à medida que está sendo medida. Isto dá uma curva E não simétrica. Uma complicação adicional aparece para \mathbf{D}/uL grande: o que acontece exatamente na entrada e na saída do vaso afeta fortemente a forma da curva do traçador, assim como a relação entre \mathbf{D}/uL e os parâmetros da curva.

Para as condições de contorno pode-se considerar dois tipos: o escoamento não sendo perturbado ao passar pelos contornos de entrada e de saída (conhecido como de condições de contorno abertas), ou se tem escoamento pistonado no lado de fora do vaso até os seus contornos

(condições de contorno fechadas). Isto leva a quatro combinações de condições de contorno; fechada-fechada, aberta-aberta e misturadas.

Uma condição de contorno apropriada para escoamentos experimentais é aquela que usa a condição de vaso aberto. Os resultados da curva de resposta são mostrados na Equação (22) e sua variância pela Equação (18) (LEVENSPIEL, 2000).

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\left(\frac{D}{uL}\right)\theta}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\frac{D}{uL}}\right] \quad (17)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 2\frac{D}{uL} + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \quad (18)$$

2.4.1.3 Modelos matemáticos para representação da hidrodinâmica de reatores

Correspondem à equações matemáticas capazes de predizer os resultados experimentais da DTR e auxiliar a previsão da conversão dos reagentes com conhecimento da cinética das reações. Os modelos são caracterizados pela existência de um determinado número de parâmetros. Estes ajustam o modelo aos dados experimentais obtidos com traçadores apropriados. Foram adotados diversos modelos utilizando um, dois ou até mais parâmetros.

2.4.1.4 Modelo de tanques em série

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

As funções DTR, as médias e as variâncias em unidades de tempo e em unidades adimensionais de tempo foram deduzidas primeiramente por MacMullin e Weber (LEVENSPIEL, 2000), sendo resumidas pela sua forma adimensional na Equação (19).

$$E(\theta) = \frac{J(J\theta)^{J-1}}{(J-1)!} \exp(-J\theta) \quad (19)$$

O número de tanques em série (J) também pode ser determinado através da variância pela Equação (25):

$$J = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{\bar{t}}{\sigma^2} \quad (20)$$

2.4.1.5 Modelo de Dispersão Axial

Este modelo também é utilizado para descrever principalmente reatores tubulares não ideais. Baseia-se no fluxo pistão dos elementos (ausência de perfil radial de velocidade) e na presença de dispersão axial do material, governada pela lei da difusão de Fick. Desta forma, além do fluxo convectivo, ao longo do reator, é considerado também o fluxo difusivo. Nessas condições, o balanço de massa unidirecional, na direção axial, de um reator na ausência do termo reativo pode ser apresentado pela Equação (15) (FOGLER, 2002). Na forma adimensional, utilizando-se o número de Peclet (Pe), se escreve como mostrado na Equação (21):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{\partial C}{\partial y} \quad (21)$$

A Equação (21) é caracterizada pelo número de Peclet (Pe), parâmetro adimensional cujo valor quantifica a dispersão axial existente e o desvio do reator ao escoamento pistão ideal. Altos valores de correspondem a baixa dispersão e enquanto baixos valores indicam o inverso.

As condições de contorno aplicadas ao sistema considerando-o como recipiente aberto, levam em conta a existência de dispersão do material interno do reator com àquele externo. A solução, nestas condições, pode ser encontrada analiticamente através da transformada de Laplace (Equação (22)) (VILLERMAUX, 1993).

$$C(\theta) = \left(\frac{Pe}{4\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2 Pe}{4}\right] \quad (22)$$

Desta forma pode-se estimar o valor de Pe através da variância da DTR (Equação (23)) ou pelo ponto máximo da função distribuição do tempo de residência como mostra a Equação (24).

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe} [1 - \exp(-Pe)] \quad (23)$$

$$E_{\theta\text{Max}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4\pi}{Pe}}} \quad (24)$$

2.4.2 Modelagem do reator

O balanço material no reator para o estado transiente, levando em conta o fluxo difusivo na direção axial e a degradação cinética de pseudo primeira ordem, assume, a seguinte forma da Equação (25) :

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \left(u_r \frac{\partial C}{\partial r} + u_{\vartheta} \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \vartheta} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) - kC \quad (25)$$

De acordo com Shen e Wang (2002) pode-se fazer algumas simplificações para a Equação (25):

1. Assumindo fluxo pistonado, então $u_r=0$ $u_{\vartheta}=0$, e $u_z=V/\tau$ constante, onde V é o volume do reator anular, τ é o tempo de retenção da solução de corante no fotoreator, u_z é a velocidade da solução na direção z ;
2. Os termos de difusão são considerados insignificante em comparação com os termos de convecção
3. Os intermediários gerados durante a reação de foto-oxidação não irão interferir no comportamento de fotodecomposição do corante original.

Com as simplificações aplicadas a Equação (25), obtém-se a Equação (31) :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{dC}{dz} - kC \quad (26)$$

que apresentam característica referente ao tempo transiente, ao termo difusivo, ao termo convectivo e ao termo cinético.

A condições de contorno a esquerda mostra a situação na entrada do reator, onde a concentração do efluente é igual a concentração inicial do corante:

$$C(z = 0, t) = C_0 \quad (27)$$

Com condições de contorno a esquerda, defendida por Danckwerts (1953), que considera não haver fluxo difusivo na direção axial na saída do reator:

$$\frac{dC(z = L, t)}{dt} = 0 \quad (28)$$

Condição inicial:

$$C(z, t = 0) = C_0 \quad (29)$$

2.4.2.1 Modelagem adimensional

Para condição adimensional, utiliza-se as seguintes variáveis:

$$x = \frac{z}{L} \quad (30)$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{tu}{L} \quad (31)$$

$$C^* = \frac{C}{C_0} \quad (32)$$

Substituindo as variáveis adimensionais, na Equação (26) na equação do balanço material no reator, obtém-se:

$$\frac{uC_0}{L} \frac{dC^*}{d\theta} = \frac{DC_0}{L^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - \frac{uC_0}{L} \frac{dC^*}{dx} - kC_0 C^* \quad (33)$$

Reorganizando:

$$\frac{dC^*}{d\theta} = \frac{D}{uL} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - \frac{dC}{dx} - kC_0 C^* \quad (34)$$

Com aparecimento dos números adimensionais Peclet ($Pe=uL/D$) e Damköhler ($Da=kL/u$).

O número de Peclet relaciona a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão (ou dispersão). Dessa forma, esse parâmetro relaciona o movimento das partículas devido ao escoamento no reator e o movimento devido à difusão, e é utilizado na obtenção do parâmetro de dispersão em um reator.

Já o número de Damkohler, relaciona a taxa de reação com a taxa de transferência de massa por convecção, ou seja, a velocidade de consumo de um determinado componente devido à reação e a velocidade que o mesmo é transportado devido ao escoamento no reator. Devido a isso, verifica-se que um alto valor para o número de Damkohler indica que uma alta conversão no reator pode ser atingida, assim quando esse número for baixo espera-se baixa conversão.

O balanço de massa, na forma adimensional, fica:

$$\frac{dC^*}{d\theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - \frac{dC}{dx} - Da C^* \quad (35)$$

com as condições de contorno adimensional:

$$C^*(x = 0, \theta) = 1 \quad (36)$$

$$\frac{dC^*(x = 1, \theta)}{dt} = 0 \quad (37)$$

e condição inicial adimensional:

$$C^*(x, \theta = 0) = 1 \quad (38)$$

2.5 Métodos Numéricos

2.5.1 Método das diferenças finitas (MDF)

O Método das Diferenças Finitas (MDF) é utilizado como uma forma alternativa para obtenção da solução aproximada de equação diferencial parcial. Seu objetivo principal é

transformar em um sistema de equações algébricas o resultado de uma equação diferencial, substituindo as derivadas por diferenças.

Nos problemas de engenharia, dificilmente se conhece a solução matemática analítica dos fenômenos físicos. As equações diferenciais que regem esses fenômenos são muitas vezes complicadas e em geral não lineares. O Método das Diferenças Finitas consiste em resolver a equação diferencial em pontos discretos. Estes pontos são igualmente espaçados, ou seja, a malha é regular. O uso da técnica de Diferenças Finitas procura escrever os operadores diferenciais em sua forma discreta, ou seja, em função de valores pontuais da solução.

A Equação (39) descreve a derivada de uma função $f(x)$ em um ponto x_i .

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_i} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_i + h) - f(x_i)}{h} \quad (39)$$

Sendo $h = \Delta x$. De forma aproximada pode-se escrever:

Derivada Progressiva:

$$f'_i \approx \frac{f_{i+1} - f_i}{h} \quad (40)$$

Derivada Central:

$$f''_i \approx \frac{f_{i-1} - 2f_i + f_{i+1}}{h^2} \quad (41)$$

Derivada Regressiva:

$$f'_i \approx \frac{f_i - f_{i-1}}{h} \quad (42)$$

Com:

$$h = \frac{x_n - x_1}{n - 1} \quad (43)$$

$$x_i = x_1 + (i - 1)h \quad (44)$$

$$f_{i+1} = f(x_i + h) \quad (45)$$

$$f_i = f(x_i) \quad (46)$$

$$f_{i-1} = f(x_i - h) \quad (47)$$

2.5.2 Consistência, convergência e estabilidade

Para se garantir que a solução numérica fornecida por um esquema numérico represente uma aproximação razoável da solução exata do problema matemático, é necessário que o esquema utilizado apresente propriedades de consistência, convergência e estabilidade. O MDF permite resolver equações diferenciais ordinárias ou parciais, através da substituição de tais equações (exatas) por equações de diferenças finitas (EDF) (aproximações). A resposta das equações de diferenças finitas (EDF) são satisfatória quando atendem a certos critérios de consistência, estabilidade e convergência numéricas (STRIKWERDA, 2004):

- Uma equação de diferenças finitas é consistente com uma equação diferencial parcial (EDP) se a diferença entre elas (isto é, o erro de truncamento da série de Taylor) vai a zero quando o espaçamento da malha e o incremento de tempo vão a zero independentemente, ou seja:

$$|\text{EDP-EDF}| \rightarrow 0 \quad \text{se } \Delta t \rightarrow 0, h \rightarrow 0$$

Pode acontecer da condição acima ser satisfeita somente quando uma certa relação é satisfeita entre o espaçamento da malha e o passo de tempo. Neste caso a EDF é dita condicionalmente consistente.

- Um esquema de diferenças finitas não pode amplificar artificialmente os erros numéricos da solução, o que degradaria completamente a solução numérica do problema ao longo da análise. Neste sentido, se a solução de uma EDP é ilimitada, então a solução numérica deve ser ilimitada também. Como na maioria das vezes a solução de problemas físicos de interesse é limitada, como nos casos estudados neste trabalho, pode-se definir estabilidade numérica como a seguir:

Um esquema de diferenças finitas (ou EDF) é estável se produz uma solução limitada quando a solução exata é limitada, e, inversamente, é instável se produz uma solução ilimitada, sendo a solução exata limitada.

Há casos em que a estabilidade do esquema depende do espaçamento da malha e do passo de tempo, sendo tais esquemas chamados de condicionalmente estáveis. Neste sentido, o pior dos casos ocorre quando o esquema apresenta soluções numéricas ilimitadas para quaisquer valores de espaçamento da malha e incremento temporal, sendo em tais situações chamados de incondicionalmente instáveis.

- As diferenças finitas também devem possuir convergência, ou seja, a solução discreta deve convergir para a solução do problema original (da EDP) quando o espaçamento da malha e o incremento temporal tenderem a zero. Entretanto, provar que um esquema é convergente é bem mais complicado do que provar a consistência e a estabilidade. Neste sentido, um teorema de importância prática imensa é conhecido como Teorema da Equivalência de Lax-Richtmyer (STRIKWERDA, 2004). Tal teorema estabelece que um esquema é convergente se ele é estável e consistente. Assim, a tarefa de provar a convergência de um esquema — tarefa esta que apresenta dificuldades matemáticas consideráveis, envolvendo conceitos de análise matemática — é substituída pelas tarefas mais simples de provar a consistência e a estabilidade numérica do mesmo.

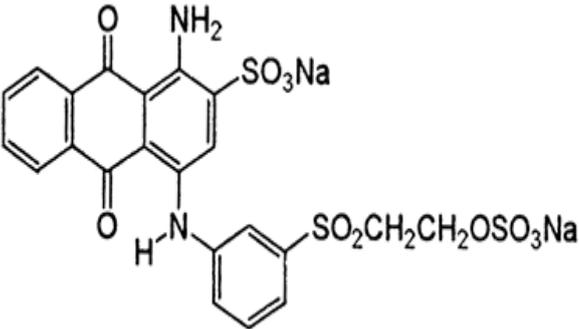
3 MATÉRIAS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados aspectos relacionados aos materiais e métodos utilizados na parte experimental e de modelagem matemática da pesquisa.

3.1 Reagentes

Os corantes Azul Remazol e Preto Remazol foram, todos cedidos pela empresa DyStar do Brasil, fabricante de corantes e pigmentos para indústrias têxteis. As soluções foram preparadas utilizando-se o corante e água deionizada, nas concentrações desejadas para cada teste, sem correção do pH. Na Tabela 8 encontram-se as principais características do corantes Azul Remazol e na Tabela 9 para o corante Preto Remazol.

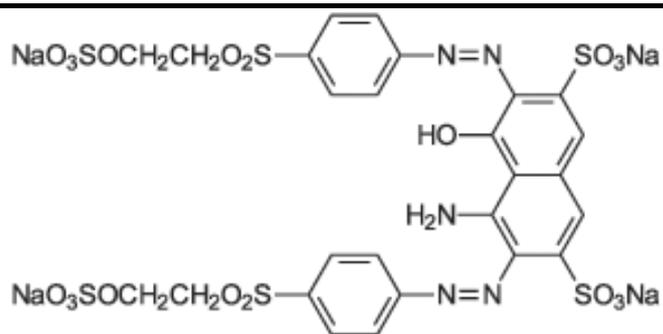
Tabela 8- Características do corante Azul Remazol

Estrutura química:	
Nome genérico (<i>color index</i>):	C.I Reactive Blue 19
Sinônimo:	Remazol Azul Brilhante R
Nome utilizado nesse trabalho:	Azul Remazol
Fórmula molecular:	$C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$
Massa molar:	$626.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Registro no CAS:	2580-78-1
λ_{max}	592 nm

Fonte: Autor (2019)

Tabela 9- Características do corante Preto Remazol

Estrutura química:

Nome genérico (*color index*):

Sinônimo: Remazol Black B

Nome utilizado nesse

trabalho: Preto Remazol

Fórmula molecular: $C_{26}H_{21}O_{19}N_5S_6Na_4$

Massa molar: 991.789 g/mol

Registro no CAS: 17095-24-8

 λ_{max} : 598nm

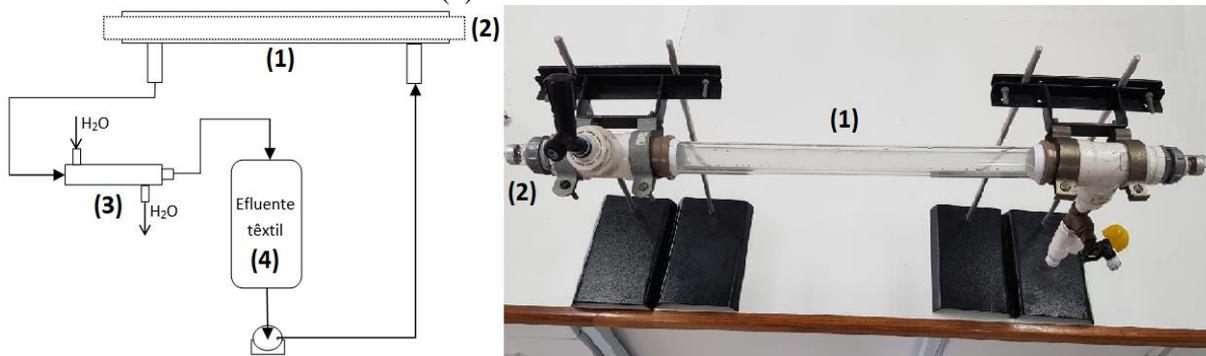
Fonte: Autor (2019)

Os corantes Azul Remazol e Preto Remazol foram escolhidos por serem amplamente utilizados em fábricas de jeans e merece destaque, pois sua presença em efluentes industriais pode gerar subprodutos com caráter carcinogênico e mutagênico.

3.2 Dispositivo experimental

Um esquema do sistema experimental utilizado no presente trabalho é apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema do sistema de oxidação avançada para redução da cor de efluentes têxteis. (1) Reator; (2) Lâmpada Germicida (30W) Osram; (3) Condensador; (4) Reservatório efluente.



Fonte: Autor (2019)

O reator construído ficou com um volume útil de 334 mL, diâmetro interno de escoamento de 3,45 cm, diâmetro externo 2,58 cm e comprimento de 0,78 m.

Para as avaliações fotocatalíticas dos corantes Azul Remazol e Preto Remazol, 1L de soluções de concentração conhecida dos corantes (10, 25, 50, 75 e 100 mg.L⁻¹) foram preparadas e em seguida a vazão foi calibrada com auxílio de proveta e cronômetro e durante a reação era verificada o valor ajustado para assegurar a estabilidade do escoamento. Os ajustes das vazões foram feitos por meio de uma fonte de alimentação digital modelo PS-4000 da MedTEC. Para as amostras foram coletados 5 mL de alíquotas e analisados logo em seguida no espectrofotômetro UV/Visível (Evolution 60) da Thermo Scientific, para determinação da absorbância. A temperatura durante as reações, foi mantida em 28°C. Quando necessário era acionado água do sistema de refrigeração que passava por 2 condensadores ligados em série para a realização de troca de calor. Após cada reação o reator era lavado para evitar a contaminação das reações seguintes.

3.3 Determinações Analíticas

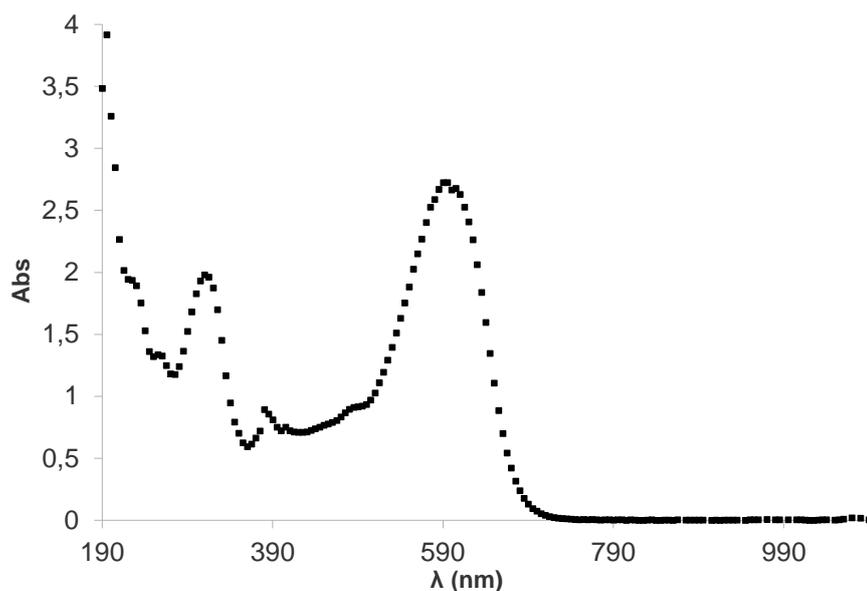
3.3.1 Espectrofotometria UV-Visível

A concentração dos corantes foi determinada por espectrofotometria, relacionando-se a absorbância de uma amostra à concentração de corante presente na mesma, por meio de uma curva de calibração. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-visível (*Evolution 60*) (Figura 38 / Tabela 31– Anexo A).

Picos característicos de absorvância dos corantes

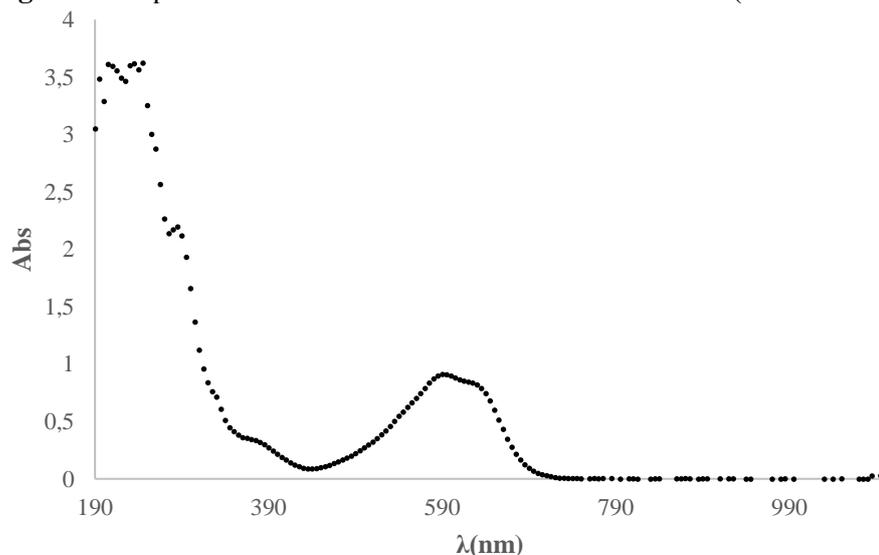
Para identificar o comprimento de onda característico dos corantes Preto Remazol e Azul Remazol, foi utilizada uma concentração do corante com 100 mg.L^{-1} , e analisada no espectrofotômetro UV-visível. O espectro de absorvância UV-Vis para o corante Preto Remazol está apresentada na Figura 4 e para o Azul Remazol na Figura 5.

Figura 4 – Espectro de absorvância UV-Vis do Preto Remazol ($190 < \lambda < 1100$)



Fonte: Autor (2018)

Figura 5 - Espectro de absorvância UV-Vis do Azul Remazol ($190 < \lambda < 1100$)



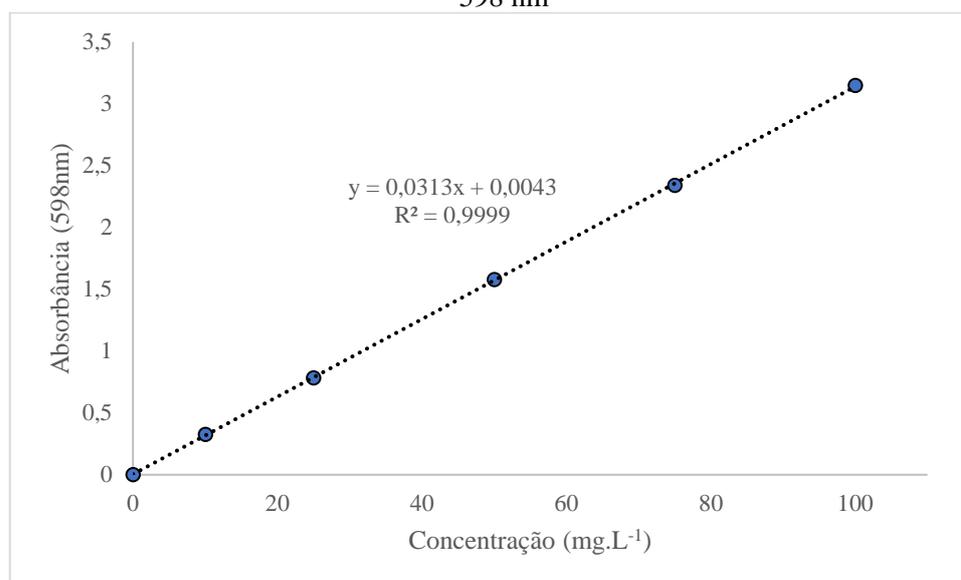
Fonte: Autor (2018)

Como pode ser visto na Figura 4, o pico característico, ou seja, o pico de maior absorvância para o corante Preto Remazol encontra-se no comprimento de onda de 598nm. Já

para o corante Azul Remazol, visto na Figura 5, o comprimento de onda característico ocorre no valor de 595nm.

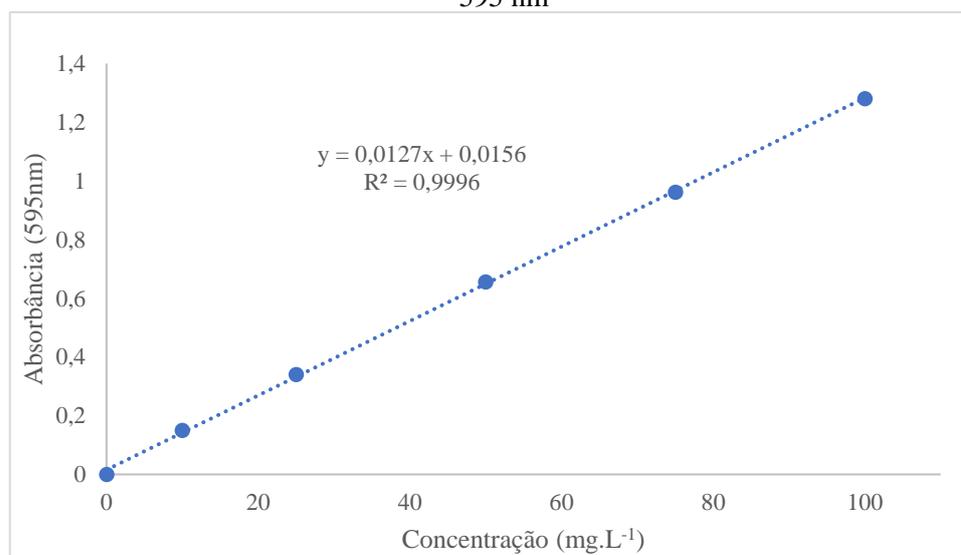
A partir dos picos característicos dos corantes, foi construída uma curva analítica para nas concentrações de 10 mg.L⁻¹, 25 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹ utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. A curva analítica juntamente com a linha de tendência para o Preto Remazol encontra-se na Figura 6 e para o Azul Remazol na Figura 7.

Figura 6 - Curva analítica para o corante Preto Remazol no comprimento de onda de 598 nm



Fonte: Autor (2018)

Figura 7 - Curva analítica para o corante Azul Remazol no comprimento de onda de 595 nm



Fonte: Autor (2018)

De acordo com a Figura 6 e Figura 7, pode-se observar que os dados tiveram bom ajuste linear expresso nos valores da variância experimental, para o Preto Remazol ($R^2=0,9999$) e Azul Remazol ($R^2=0,9996$) na faixa de 0-100 mg.L⁻¹.

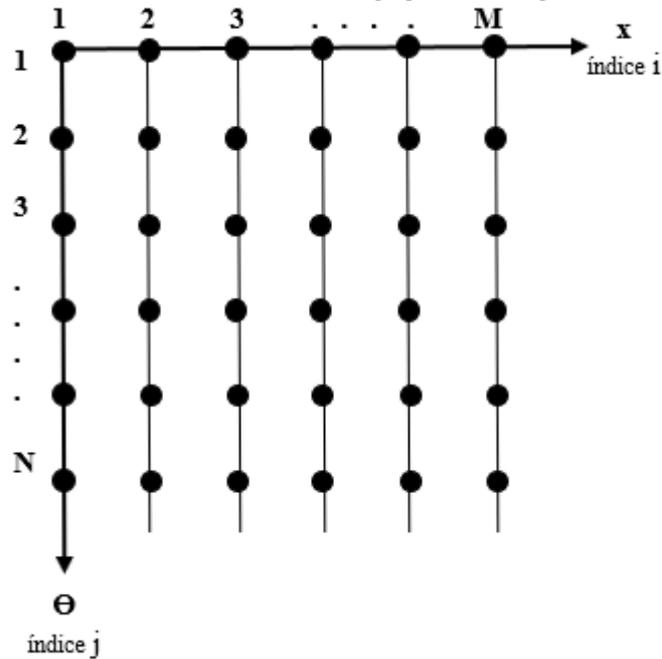
Para acompanhar a degradação dos corantes ao longo do tempo de reação as absorbâncias das amostras foram medidas imediatamente depois de cada coleta. Realizada em intervalos menores nos tempos iniciais devido a rápida degradação nas condições mais favoráveis. Como após um intervalo de 60 min várias amostras (com condições diferentes) apresentavam uma degradação semelhante, obteve-se a nível de comparação a degradação para um tempo de 30 minutos.

3.4 Discretização das equações do modelo matemático

Para o tratamento computacional de uma equação diferencial é necessário expressar de maneira correta a região (domínio) onde o problema será resolvido. Visando a facilidade das soluções numéricas, o domínio estudado é dividido, de forma discretizada, em um conjunto finito de pontos representativos (malha). É nessa região em que as soluções serão obtidas.

A Figura 8 representa uma malha unidimensional uniforme em um determinado tempo, onde o espaçamento é igual para cada intervalo e os subíndice i e j inteiros correspondem à coordenada dos nós da malha normal.

Figura 8 – Malha intercalada no espaço e no tempo.



Fonte: Autor (2019)

Para a solução numérica, as derivadas da função existentes na equação diferencial devem ser substituídas pelos valores discretos da função. A maneira de obter essas equações algébricas é que caracteriza o tipo do método numérico.

A Equação (48) mostra a primeira derivada atrasada para um determinado tempo j :

$$\frac{dC^*(x, \theta)}{dx} = \frac{C^*(x_i, \theta_j) - C^*(x_{i-1}, \theta_j)}{\Delta x} \quad (48)$$

A Equação (35), que exhibe o balanço material requer aproximações para a segunda derivada no espaço e a primeira derivada no tempo. Utiliza-se a diferença central para representar a aproximação da segunda derivada no espaço, da seguinte maneira:

Segunda derivada (central):

$$\frac{\partial^2 C^*(x, \theta)}{dx^2} = \frac{C^*(x_{i+1}, \theta_j) - 2C^*(x_i, \theta_j) + C^*(x_{i-1}, \theta_j)}{(\Delta x)^2} \quad (49)$$

Substituído na Equação (35) e após algum algebrismo tem-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{dC^*}{d\theta} \\
&= \frac{1}{Pe} \left(\frac{C^*(x_{i+1}, \theta_j) - 2C^*(x_i, \theta_j) + C^*(x_{i-1}, \theta_j)}{(\Delta x)^2} \right) - \frac{C^*(x_i, \theta_j) - C^*(x_{i-1}, \theta_j)}{\Delta x} \\
&- Da C^*(x_i, \theta_j)
\end{aligned} \tag{50}$$

A primeira derivada no tempo pode ser representada utilizando a diferença progressiva, expressa da seguinte forma da Equação (51):

$$\frac{dC^*(x, \theta)}{d\theta} = \frac{C^*(x_i, \theta_{j+1}) - C^*(x_i, \theta_j)}{\Delta \theta} \tag{51}$$

Após algum algebrismo tem-se:

$$C^*(x_i, \theta_{j+1}) = \alpha C^*(x_{i-1}, \theta_j) - \beta C^*(x_i, \theta_j) - \gamma C^*(x_{i+1}, \theta_j) \tag{52}$$

sendo:

$$\alpha = \left(\frac{1}{Pe(\Delta x)^2} + \frac{1}{\Delta x} \right) \Delta \theta \tag{53}$$

$$\beta = \left(\frac{2}{Pe(\Delta x)^2} + \frac{1}{\Delta x} + Da \right) \Delta \theta - 1 \tag{54}$$

$$\gamma = \frac{\Delta \theta}{Pe(\Delta x)^2} \tag{55}$$

e as condições de contorno e inicial na forma discretizada:

$$C^*(x_1, \theta_j) = 1 \tag{56}$$

$$C^*(x_M, \theta_j) = C^*(x_{M-1}, \theta_j) \tag{57}$$

$$C^*(x_i, \theta_1) = 1 \tag{58}$$

3.5 Determinação da DTR do reator

O padrão de escoamento em reatores pode ser caracterizado através da determinação experimental da distribuição de tempos de residência (DTR) e a sua modelagem pode indicar a qualidade da mistura em seu interior. A caracterização do reator foi realizada utilizando o corante Preto Remazol, sem irradiação, para vazões de 5×10^{-6} , 10×10^{-6} e $15 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Para conhecer o comportamento do grau de mistura dentro do reator em relação a variação da vazão de circulação, foram realizados ensaios de determinação do tempo de residência (DTR). Além de se obter o tempo médio de residência, uma análise de DTR permite um retrato da dispersão de componentes dentro do sistema estudado. A dispersão ou grau de mistura é comumente associado à vazão (ou velocidade média) com a qual o fluido atravessa o sistema. Este comportamento está intimamente associado com o tipo de escoamento desenvolvido no interior do sistema: laminar, turbulento ou na faixa de transição.

Os ensaios de DTR foram realizados com um dos corantes utilizados nos testes de degradação, o Preto Remazol que tem seu máximo de absorção em 598 nm. As amostras foram lidas no espectrofotômetro e as concentrações anotadas. As concentrações foram normalizadas em relação à concentração inicial de corante no teste.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados referentes aos estudos da degradação dos corantes Azul Remazol e Preto Remazol em contato em diferentes meios reacionais, como presença de radiação UV, concentração de corante, concentração de H₂O₂. As soluções das equações dos modelos foram submetidas a ajustes experimental versus calculado, dando origem a uma avaliação paramétrica.

4.1 Estudo da Degradação do Corante

Baseado nos trabalhos de Hassaan, El Nemr e Madkour (2017), Laohaprapanon *et al.* (2015), Peternel *et al.* (2006), foi realizado um estudo da influência da radiação UV, da concentração do H₂O₂ e da combinação UV/ H₂O₂ para avaliar as melhores condições de remoção de corantes.

Em trabalhos como o de Hassaan, El Nemr e Madkour (2017), foi estudado a influência da concentração utilizando como base o valor de 100 mg L⁻¹. Já Laohaprapanon *et al.* (2015) realizaram estudos nas faixas de 25-150 mg L⁻¹. Para um melhor acompanhamento foi realizado um estudo com os fatores de modo isolados.

4.1.1 Efeito da radiação UV (Fotólise direta)

Para o estudo do efeito da radiação UV, na descoloração dos corantes (Preto Remazol e Azul Remazol) foi realizado o acompanhamento de suas degradações com a lâmpada ligada, vazão de escoamento de 15,0x10⁻⁶ m³.s⁻¹ e temperatura de 28°C. Os resultados encontram-se na Tabela 10 (Preto Remazol) e Tabela 11 (Azul Remazol).

Tabela 10-Efeito do tempo na degradação do corante Preto Remazol com o tempo para fotólise. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0 x 10⁻⁶ m³.s⁻¹; [H₂O₂]=0M.

Luz UVC	Corante (mg.L ⁻¹)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
Ligada	100	30	7,79
Ligada	100	60	13,07

Fonte: Autor (2018)

Tabela 11- Efeito do tempo na degradação do corante Azul Remazol para fotólise. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0\text{M}$

Luz UVC	Corante (mg.L ⁻¹)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
Ligada	100	30	2,28
Ligada	100	60	5,90

Fonte: Autor (2018)

Analisando a Tabela 10 e Tabela 11, pode-se observar que em 60 minutos de exposição à radiação houve um ligeiro decréscimo da concentração inicial do solução do corante. O percentual de remoção da cor para o Preto Remazol e Azul Remazol nos testes apenas com a incidência da luz UVC, ficou respectivamente em torno de 13,07% e 5,90%, na concentração de 100 mg.L⁻¹, o que comprova uma pequena sensibilidade para a degradação dos corantes no processo de fotólise direta.

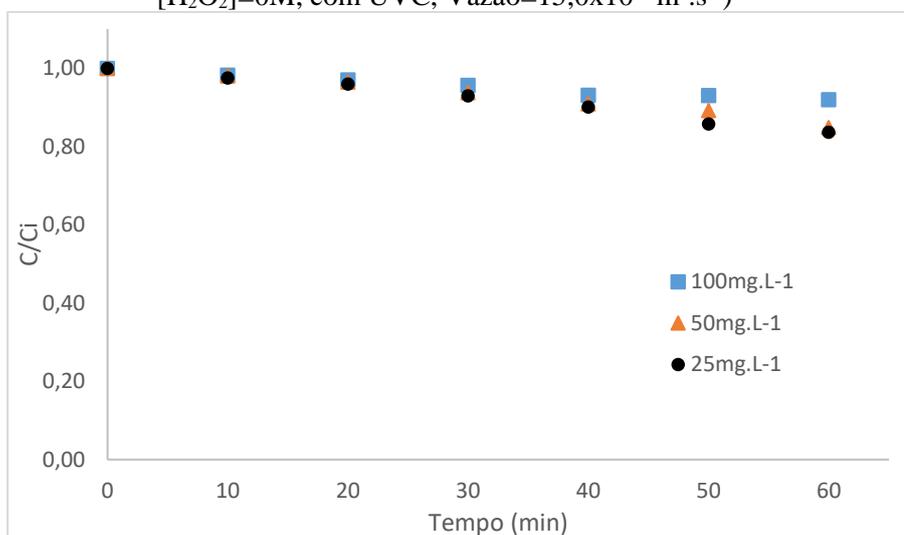
Alguns trabalhos como os de Laohaprapanon *et al.* (2015) e Hassaan, El Nemr e Madkour (2017), verificaram que a concentração do corante influencia diretamente a eficiência do POA. A fim de avaliar melhor o processo de fotólise direta (apenas na presença de radiação UVC), foram feitos ensaios para três concentrações dos corantes Preto Remazol e Azul Remazol (100 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 25 mg.L⁻¹), conforme apresentado na Tabela 12 para o Preto Remazol e na Tabela 13 para o Azul Remazol. As evoluções dinâmicas ao longo do processo para os dois corantes são mostradas na Figura 9 e Figura 10.

Tabela 12- Efeito da concentração na degradação do corante Preto Remazol. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0\text{M}$

Luz UVC	Corante (mg.L ⁻¹)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
Ligada	25	60	16,3
Ligada	50	60	15,1
Ligada	100	60	8,05

Fonte: Autor (2018)

Figura 9 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo foto-oxidação. (Condições operacionais: T = 28°C; [H₂O₂]=0M, com UVC, Vazão=15,0x10⁻⁶ m³.s⁻¹)



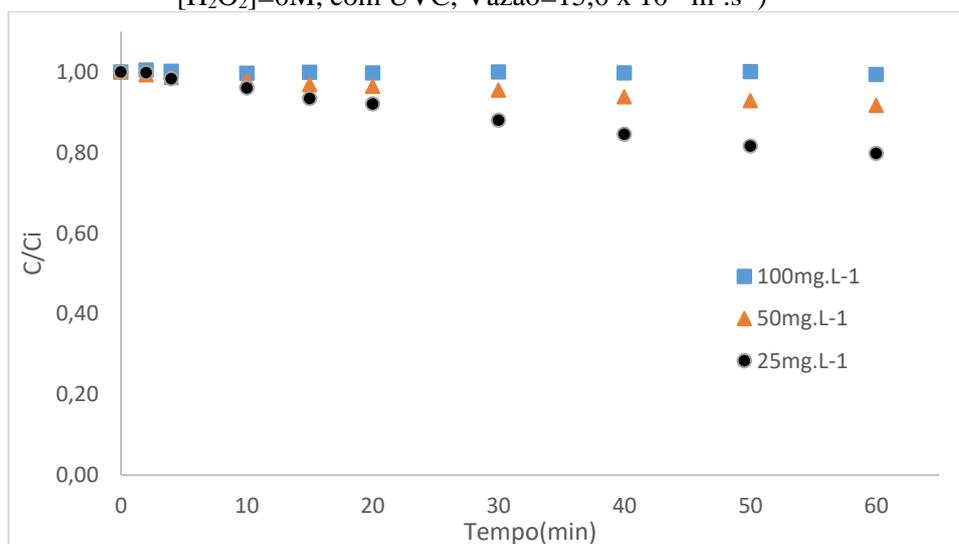
Fonte: Autor (2018)

Tabela 13- Efeito da concentração na degradação do corante Azul Remazol. Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0 x 10⁻⁶ m³.s⁻¹; [H₂O₂]=0M

Luz UVC	Corante (mg.L ⁻¹)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
Ligada	25	60	20,16
Ligada	50	60	8,26
Ligada	100	60	0,61

Fonte: Autor (2018)

Figura 10 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo foto-oxidação. (Condições operacionais: T = 28°C; [H₂O₂]=0M, com UVC, Vazão=15,0 x 10⁻⁶ m³.s⁻¹)



Fonte: Autor (2018)

Analisando as Tabela 12 e Tabela 13, pode-se observar que em 60 minutos de exposição à radiação houve um ligeiro decréscimo da concentração da solução do corante. Porém no caso das soluções menos concentradas a remoção de cor ficou mais evidente (uma mudança de 100 mg.L⁻¹ para 25 mg.L⁻¹ ocasionou um aumento de 8,25% com o Preto Remazol e de 15,65% com o Azul Remazol). O percentual de remoção da cor para o Preto Remazol e Azul Remazol, nos testes apenas com a incidência da luz UVC, ficou respectivamente em torno de 8,05% e 0,61%, na concentração de 100 mg.L⁻¹, 15,1% e 8,26% para a de 50 mg.L⁻¹, 16,3% e 20,16% na concentração de 25 mg.L⁻¹ após 60 minutos de exposição. Esse resultado está de acordo com o estudo de Haji, Benstaali e Al- Bastaki (2011) que obtiveram um baixo percentual de remoção, 26% após 4h de reação, quando a degradação do corante alaranjado de metila foi realizada na presença da radiação UV e ausência do peróxido de hidrogênio. De modo semelhante, Laohaprapanon *et al.* (2015) obteveram resultados indicando lenta remoção de cor Remazol Black (inferior a 10%) após 1h de reação.

4.1.2 Efeito da H₂O₂

Para o estudo do efeito da H₂O₂ na degradação dos corantes (Preto Remazol e Azul Remazol) foi realizado um acompanhamento de suas degradações com a lâmpada desligada, vazão de escoamento de 15mL.s⁻¹ e temperatura de 28°C. Os resultados encontram-se nas Tabela 14 para o Preto Remazol e na Tabela 15 para o Azul Remazol.

Tabela 14- Efeito do tempo na degradação do corante Preto Remazol ([H₂O₂]=1mL.L⁻¹). Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10⁻⁶ m³.s⁻¹; sem UVC

H ₂ O ₂ (mL.L ⁻¹)	Corante (mg.L ⁻¹)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
1	100	30	0,28
1	100	60	1,25

Fonte: Autor (2018)

Tabela 15- Efeito do tempo na degradação do corante Azul Remazol ([H₂O₂]=1mL.L⁻¹). Condições operacionais: T = 28°C; Vazão = 15,0x10⁻⁶ m³.s⁻¹; sem UVC

H ₂ O ₂ (mL.L ⁻¹)	Corante (mg.L ⁻¹)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
1	100	30	1,58
1	100	60	2,02

Fonte: Autor (2018)

Pelos resultados mostrados na Tabela 14 e Tabela 15, observa-se que ambos os corantes sofrem uma pequena degradação em contato apenas com o H_2O_2 , sendo que para todo o intervalo de tempo o Preto Remazol mostra-se mais sensível a radiação UV do que o Azul Remazol. Nota-se que para as condições utilizadas, o efeito isolado da radiação UV é mais importante para a remoção da cor nos corantes testados do que o contato direto como o H_2O_2 .

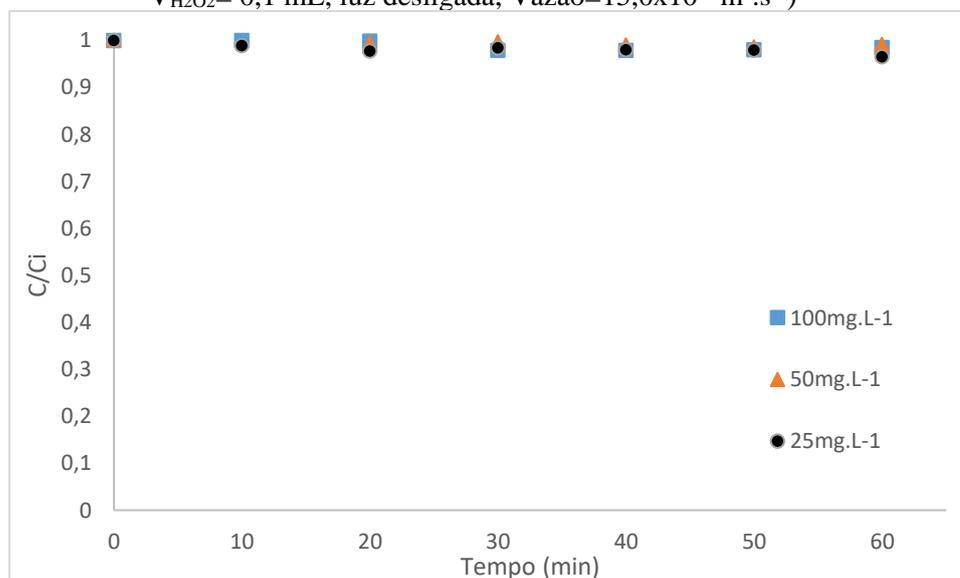
Shu e Chang (2005) observaram em seus estudos que a degradação de corante é influenciada diretamente pela dosagem do peróxido de hidrogênio. Enquanto Laohaprapanon *et al.* (2015) constataram que a taxa de remoção do corante também é influenciada pela concentração inicial do corante. Com isso, devido a remoção da cor ter sido baixa quando o corante esteve em contato apenas com o H_2O_2 , optou-se por repetir os testes utilizando concentrações menores de corante e uma concentração de peróxido de hidrogênio 10 vezes menor. Os resultados para uma concentração de H_2O_2 de $0,1 mL.L^{-1}$, são apresentados na Tabela 16 e na Figura 11.

Tabela 16- Efeito da $[H_2O_2]$ na remoção do corante Preto Remazol (com diferentes concentrações). Condições operacionais: $T = 28^\circ C$; $Vazão = 15,0 \times 10^{-6} m^3.s^{-1}$; luz desligada

H_2O_2 ($mL.L^{-1}$)	Corante ($mg.L^{-1}$)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
0,1	100	60	1,51
0,1	50	60	0,82
0,1	25	60	3,47

Fonte: Autor (2018)

Figura 11 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo de foto-oxidação. (Condições operacionais: $T = 28^\circ C$; $V_{H_2O_2} = 0,1 mL$, luz desligada, $Vazão = 15,0 \times 10^{-6} m^3.s^{-1}$)



Fonte: Autor (2018)

Como pode ser observado na Figura 11 e os resultados da Tabela 16, houve uma pequena remoção da cor na presença do peróxido de hidrogênio mesmo nas concentrações mais reduzida de corante. O percentual de remoção da cor para o Preto Remazol, nos testes apenas com a solução de corante, em contato como o H_2O_2 , ficou em torno de 1,51% na concentração de 100mg.L^{-1} , 0,82% para a de 50mg.L^{-1} , 3,47% na concentração de 25mg.L^{-1} após 60 minutos de exposição.

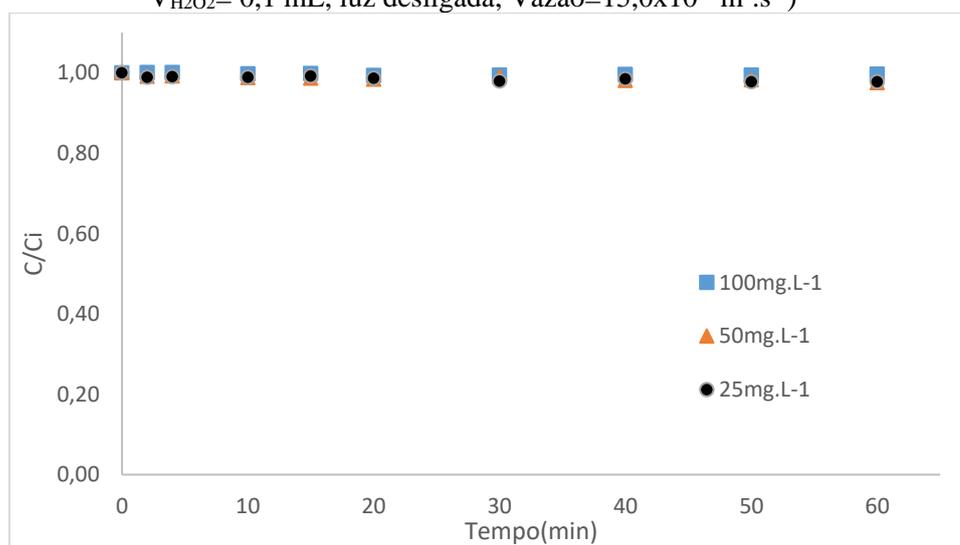
Os resultados para uma concentração de H_2O_2 de $0,1\text{mL.L}^{-1}$, são apresentados na Tabela 17 e Figura 12.

Tabela 17- Efeito da $[H_2O_2]$ na remoção do corante Remazol Azul (com diferentes concentração de corante). Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; Vazão = $15,0 \times 10^{-6}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$; luz desligada

H_2O_2 (mL.L^{-1})	Corante (mg.L^{-1})	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
0,1	100	60	0,29
0,1	50	60	2,5
0,1	25	60	2,24

Fonte: Autor (2018)

Figura 12 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo foto-oxidação. (Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; $V_{H_2O_2} = 0,1\text{ mL}$, luz desligada, Vazão = $15,0 \times 10^{-6}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$)



Fonte: Autor (2018)

Analisando os resultados da Tabela 17 e da Figura 12, observa-se que houve uma pequena remoção da cor na presença do peróxido de hidrogênio mesmo nas concentrações mais reduzida de corante (25mg.L^{-1} e 50mg.L^{-1}). O percentual de remoção da cor para o Azul

Remazol nos testes apenas com a solução de corante, em contato com o H_2O_2 , ficou em torno de 0,29% na concentração de 100mg.L^{-1} , 2,5% para a de 50mg.L^{-1} , 2,24% na concentração de 25mg.L^{-1} após 60 minutos de teste.

4.1.3 Efeito da radiação UV combinada com o H_2O_2

Para o estudo do efeito combinado do H_2O_2 com a radiação UV, na remoção da cor dos corantes (Preto Remazol e Azul Remazol) foi realizado um acompanhamento de suas degradações com a lâmpada ligada, 1 ml de H_2O_2 por litro de solução, vazão de escoamento de 15mL.s^{-1} e temperatura de 28°C . Os resultados encontram-se nas Tabela 18 e Tabela 19.

Tabela 18- Efeito do H_2O_2 (1mL.L^{-1}) e radiação UV na remoção de cor do corante Preto Remazol. Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; Vazão = $15,0 \times 10^{-6}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

Corante (mg.L^{-1})	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
100	30	99,62
100	60	99,84

Fonte: Autor (2018)

Tabela 19- Efeito do H_2O_2 (1mL.L^{-1}) e radiação UV na remoção de cor do corante Azul Remazol. Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; Vazão = $15,0 \times 10^{-6}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

Corante (mg.L^{-1})	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
100	30	59,54
100	60	89,59

Fonte: Autor (2018)

Pelos resultados da Tabela 18 e Tabela 19 observa-se que ambos os corantes sofreram uma grande remoção de cor ao combinar o H_2O_2 com a radiação UV. Dos pequenos valores de degradação obtidos individualmente pelos efeitos separados, alcançou-se para uma degradação de 99,84% para o Preto Remazol e 89,59% para o Azul Remazol, confirmando resultados obtidos na literatura sobre a capacidade de remoção de cor pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, como o estudo de Shen (2002) que obteve 90% de degradação do corante *Direct Yellow 86* com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Kalsoom *et al.* (2012) que conseguiram uma degradação de 40% do Remazol Turquoise Blue e Shu e Hsieh (2006) que observaram uma degradação de 99% do corante *Acid Orange 10*.

Outras corridas experimentais foram realizadas para verificar a influência da concentração na degradação do corante Preto Remazol e Azul Remazol. As condições experimentais fixadas nesses experimentos foram as seguintes: irradiação UVC, vazão de

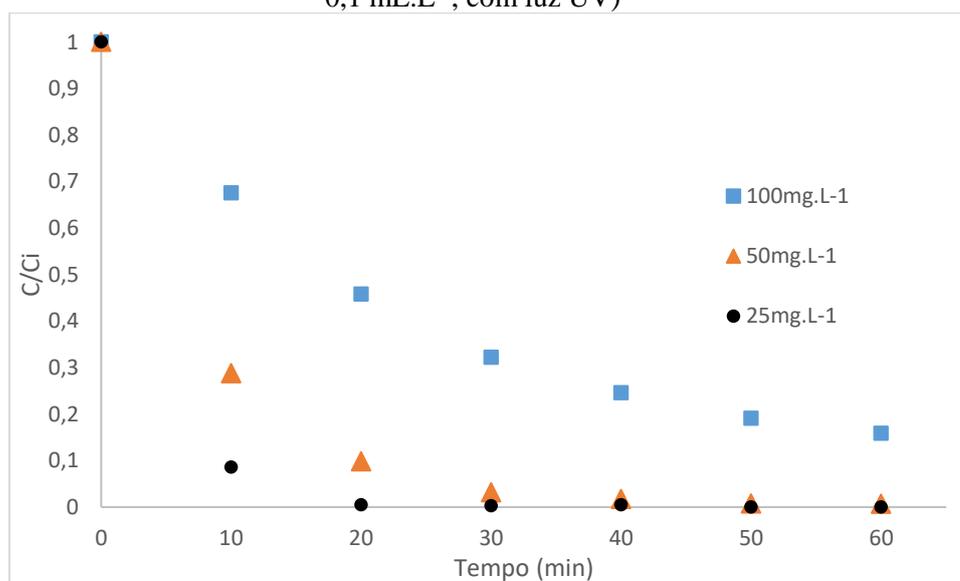
escoamento de $15\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$, temperatura de 28°C e concentração de H_2O_2 de $0,1\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados encontram-se na Tabela 20 e Figura 13 para o Preto Remazol e Tabela 21 e Figura 14 para o Azul Remazol que naturalmente mostram o aumento de remoção da cor com a diminuição da concentração dos dois corante.

Tabela 20- Efeito da concentração de Preto Remazol na remoção de cor em contato com radiação UVC e $0,1\text{mL H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; Vazão = $15,0\times 10^{-6}\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$; com luz UV

Corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
100	60	84,15
50	60	99,31
25	60	100

Fonte: Autor (2018)

Figura 13 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. (Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$; com luz UV)



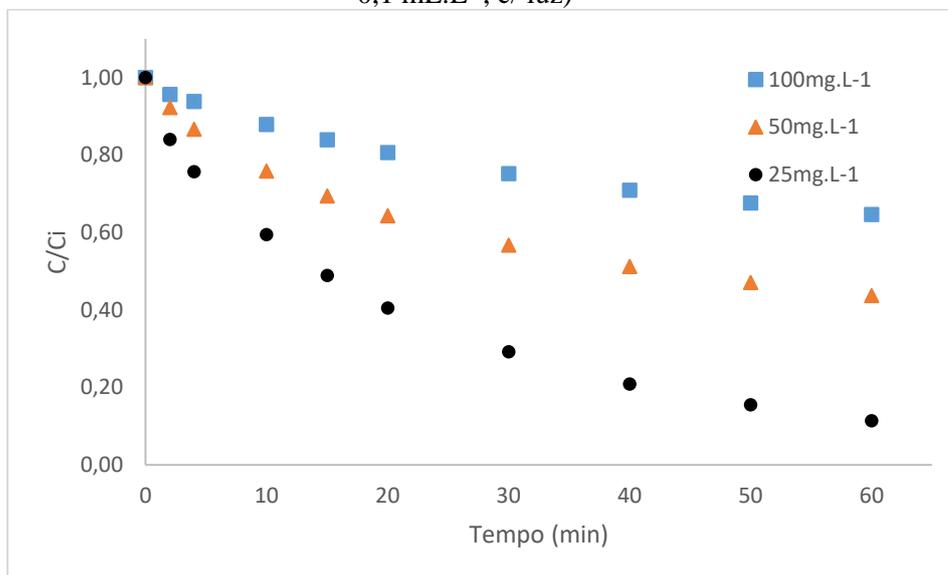
Fonte: Autor (2018)

Tabela 21- Efeito da concentração de Azul Remazol na remoção de cor em contato com radiação UVC e $0,1\text{mL H}_2\text{O}_2/\text{L}$. Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; Vazão = $15,0\times 10^{-6}\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$; com UVC

Corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
100	60	35,4
50	60	56,28
25	60	88,60

Fonte: Autor (2018)

Figura 14 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo H_2O_2/UV . (Condições operacionais: $T = 28^\circ C$; $V_{H_2O_2} = 0,1 mL.L^{-1}$, c/ luz)



Fonte: Autor (2018)

Como pode ser observado na Figura 13 e Figura 14, ao combinar a radiação UV com uma reduzida quantidade de peróxido de hidrogênio ($0,1 mL.L^{-1}$) houve uma acentuada redução da cor dos corantes iniciais. A maior parte da remoção de cor se deu em torno de 30 minutos de reação para as concentrações de corante estudadas ($25 mg.L^{-1}$, $50 mg.L^{-1}$, $100 mg.L^{-1}$). Para o Preto Remazol em toda a faixa de concentração estudada, a remoção foi superior à 80%. No Azul Remazol apenas quando a concentração esteve em seu menor valor ($25 mg.L^{-1}$), conseguiu-se tal faixa de degradação (88,60%). Esse resultado está de acordo com o obtido por Shu e Hsieh (2006) que ao estudar o Acid Orange 10 em um reator anular observou uma rápida remoção de cor (99%) em 26,9 min quando combinado o peróxido de hidrogênio com a radiação UV por meio de potência aplicada de 5000W a lâmpada. Moissa *et al.* (2018) também conseguiram sair de uma baixa degradação (menor que 1%) do corante Reactive Blue 182 ao aplicar H_2O_2 e UV de modo isolado, e ao combina-los obtiveram uma degradação de 96,1% com uma solução de 30% de H_2O_2 à $70^\circ C$.

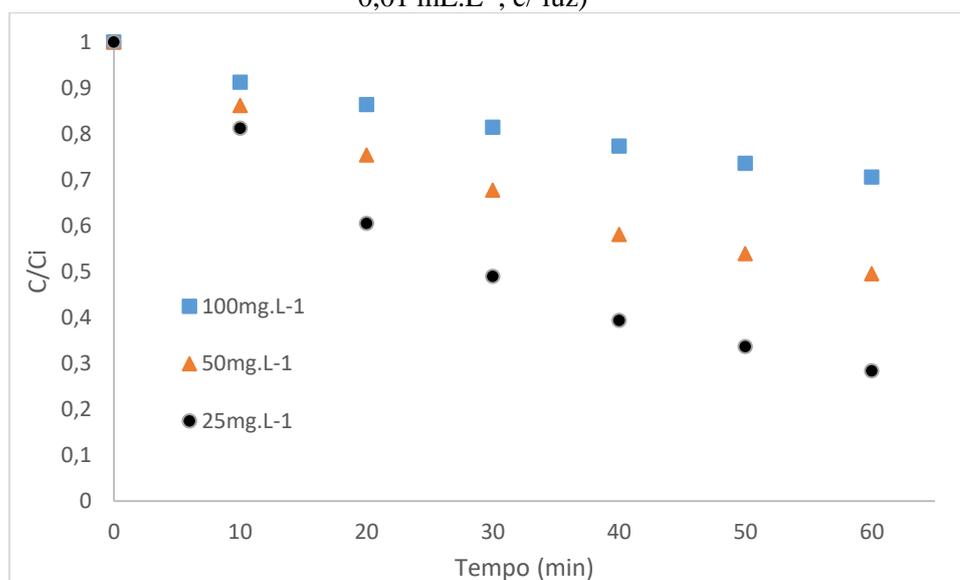
Para conhecer melhor os resultados da remoção com baixos valores de H_2O_2 optou-se por repetir as reações utilizando agora um volume 10 vezes menor de peróxido de hidrogênio. Os resultados são apresentados na Tabela 22 e Figura 15 para o Preto Remazol e Tabela 23 Figura 16 para o Azul Remazol.

Tabela 22- Remoção do Preto Remazol (em diferentes concentrações) com $0,01\text{mL.L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$. Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; Vazão = $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$; com UVC

Corante (mg.L^{-1})	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
100	60	29,46
50	60	50,48
25	60	71,65

Fonte: Autor (2018)

Figura 15 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Preto Remazol ao longo do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. (Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,01 \text{ mL.L}^{-1}$, c/ luz)



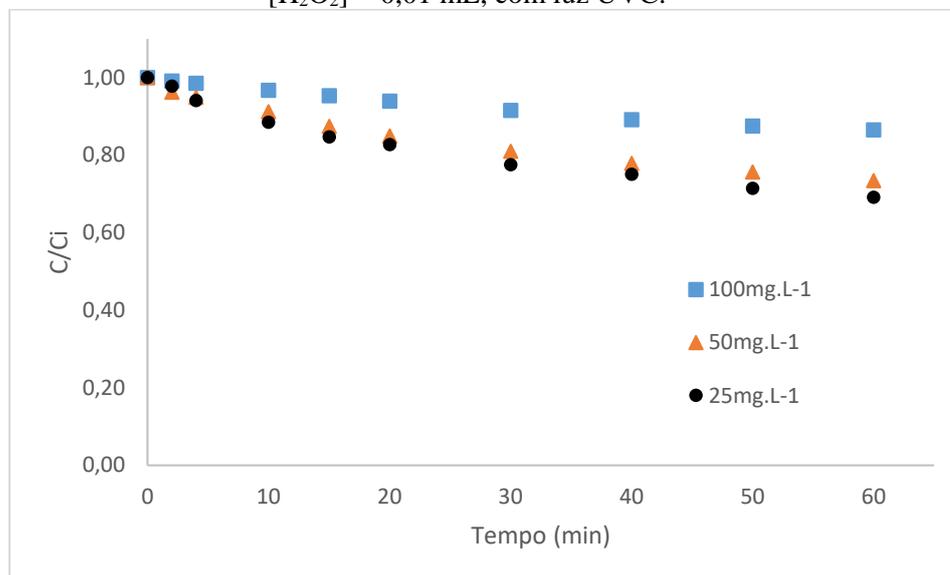
Fonte: Autor (2018)

Tabela 23- Remoção do Azul Remazol (em diferentes concentrações) com $0,01\text{mL}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$. Condições operacionais: $T = 28^\circ\text{C}$; Vazão = $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$; com UVC

Corante (mg.L^{-1})	Tempo de reação(min)	Remoção de cor (%)
100	60	13,52
50	60	26,56
25	60	30,85

Fonte: Autor (2018)

Figura 16 - Evolução dinâmica da concentração adimensional do corante Azul Remazol ao longo do processo de H₂O₂/UV. Condições operacionais: T = 28°C, [H₂O₂] = 0,01 mL, com luz UVC.



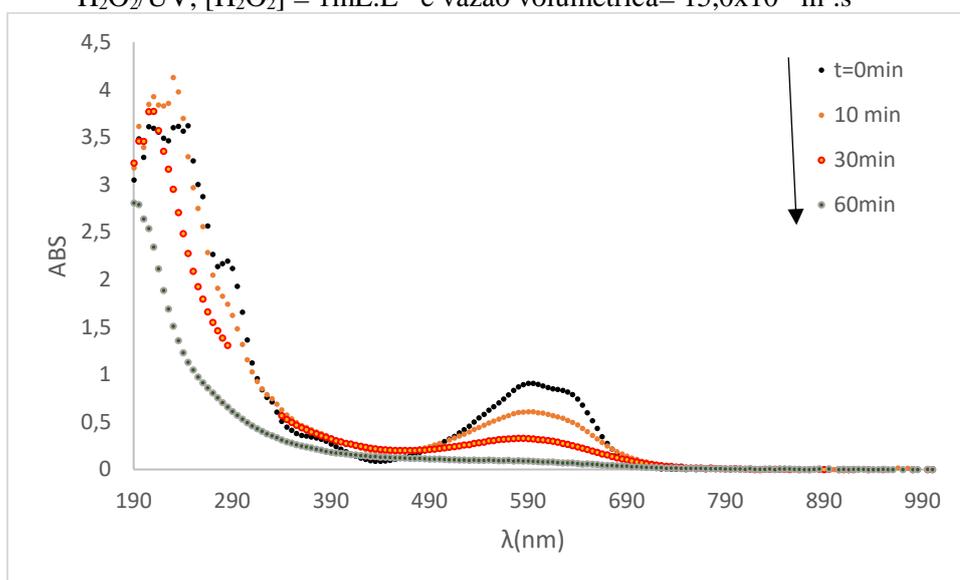
Fonte: Autor (2018)

No resultado em que a remoção de cor foi superior a 80% é possível notar que boa parte da remoção da cor se deu em torno de 10-20 minutos (Figura 13) quando utilizou-se o peróxido de hidrogênio e a lâmpada UVC. Pode-se notar que após a exposição por um período maior a cor do corante é totalmente removida. Nesses casos a remoção da cor é acentuada, mas à medida que se aumenta a quantidade do reagente H₂O₂, percebe-se o decaimento ainda mais rápido e com resultados que passam de 50,48% (0,01mL H₂O₂) para 99,31% (0,1mL H₂O₂) de descoloração no final da reação após 60 minutos. Esse resultado está de acordo com Haji, Benstaali e Al-Bastaki (2011) que obtiveram uma remoção em torno de 98% do corante alaranjado de metila quando acrescentaram o H₂O₂ e a luz UV. Segundo esses autores outros fatores podem influenciar diretamente o processo de remoção da cor como a área de contato e a distância da fonte de radiação. Amorim, Leão e Moreira (2009) em estudos dos processos oxidativos avançados (POAs), encontraram resultados semelhantes e afirmaram que a cinética da reação de degradação pela associação UV/H₂O₂ é mais rápida do que as reações sob UV ou com apenas H₂O₂, alcançando completa descoloração e remoção total da concentração do corante em aproximadamente 50 minutos. No trabalho de Moissa *et al.* (2018) eles conseguiram degradar o Reactive Blue 182 (25mg.L⁻¹) com uma eficiência de 98,9% após 225 minutos via processo UV/H₂O₂, porém com um processo em batelada e lâmpada de 8W UVA.

4.1.4 Descoloração do Preto Remazol e Azul Remazol

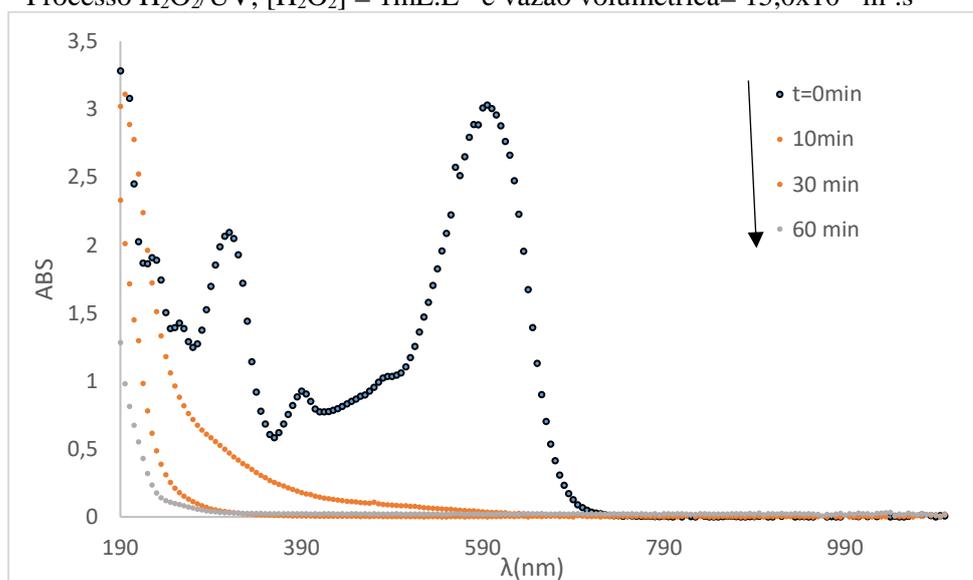
O efeito da descoloração do Preto Remazol e Azul Remazol com o processo UV/H₂O₂ pode ser observado na Figura 17 e Figura 18, que exibem o espectro de absorção do corante antes e após o tratamento, respectivamente.

Figura 17 - Espectro de absorção UV-visível do Azul Remazol (100 mg.L⁻¹). Processo H₂O₂/UV, [H₂O₂] = 1mL.L⁻¹ e vazão volumétrica= 15,0x10⁻⁶ m³.s⁻¹



Fonte: Autor (2018)

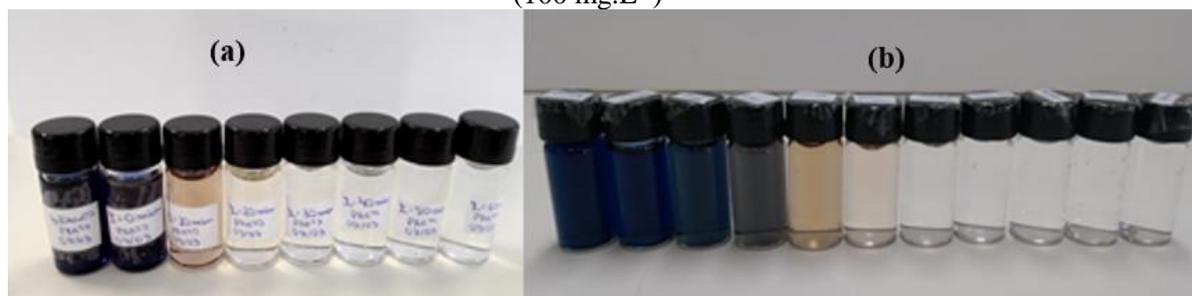
Figura 18 - Espectro de absorção UV-visível do Preto Remazol (100 mg.L⁻¹). Processo H₂O₂/UV, [H₂O₂] = 1mL.L⁻¹ e vazão volumétrica= 15,0x10⁻⁶ m³.s⁻¹



Fonte: Autor (2018)

Segundo estudos de Thongchai e Luangdilok (2000) sobre corantes, num corante azo o grupo mais susceptível para uma fotodegradação é o grupo $-N=N-$. Os corantes mono azo podem ser mais fáceis de serem oxidados do que os corantes poliazos, quanto mais similar forem os grupos auxocrômicos (TANAKA *et al.*, 2000). Comparando-se os espectros da Figura 17 e Figura 18, verifica-se que as bandas características das moléculas dos corantes Azul Remazol e Preto Remazol, em 592nm e 598 nm, respectivamente, desapareceram completamente. Tal desaparecimento pode ser atribuído à fragmentação dos anéis aromáticos e dos grupos azo ($-N=N-$) da molécula do corante pelo ataque dos radicais OH^\bullet no processo de oxidação, indicando assim que a molécula foi degradada. Um indicativo visual da fragmentação do grupo cromóforo da molécula do Preto Remazol e Azul Remazol, é a obtenção de amostras descoloridas após a reação, que pode ser comprovada na Figura 19.

Figura 19 - Amostras após reação com luz UVC, $[H_2O_2] = 1\text{mL.L}^{-1}$ e vazão volumétrica $= 15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, (a) para o Azul Remazol e (b) para o Preto Remazol (100 mg.L^{-1})



Fonte: Autor (2018)

4.1.5 Cinética de reação

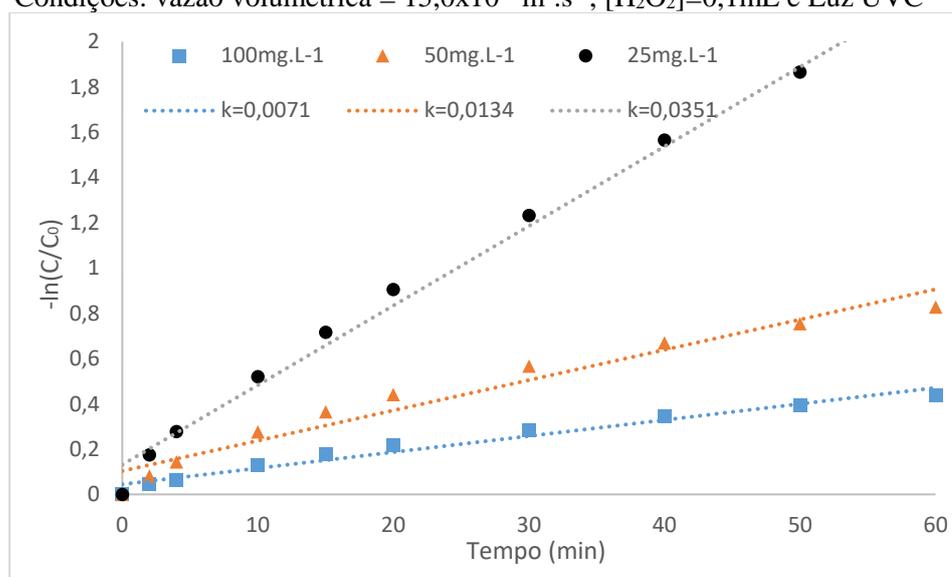
Nos estudos da decomposição de corantes por POA, foi considerada reação de primeira ordem irreversível (SHEN, 2002; LAOHAPRAPANON, 2015; KUMAR, 2018; HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017; NAVARRO, 2017). Assim devido a forte agitação, o sistema foi avaliado como em batelada, onde a constante da taxa de decomposição de pseudo primeira ordem (k) do corante pode ser calculada pela Equação (26) que se torna a Equação (54):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \quad (59)$$

sendo “ C ” é a concentração de corante (mg.L^{-1}), “ C_0 ” é a concentração inicial do corante no tempo ($t=0$), “ k ” é a constante de reação em min^{-1} , e “ t ” é o tempo em min.

Portanto, a partir de um gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo (min), pode-se determinar o valor de k . Esse gráfico encontra-se na Figura 20 para o Azul Remazol e na Figura 21 para Preto Remazol nas concentrações de 25 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹. Foram determinados os valores da inclinação da reta (constante de reação) e do coeficiente de regressão linear para cada caso (ajuste dos pontos à reta da regressão).

Figura 20 - Gráfico $-\ln(C/C_0)$ vs tempo (min) para o corante Azul Remazol. Condições: vazão volumétrica = $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1\text{mL}$ e Luz UVC



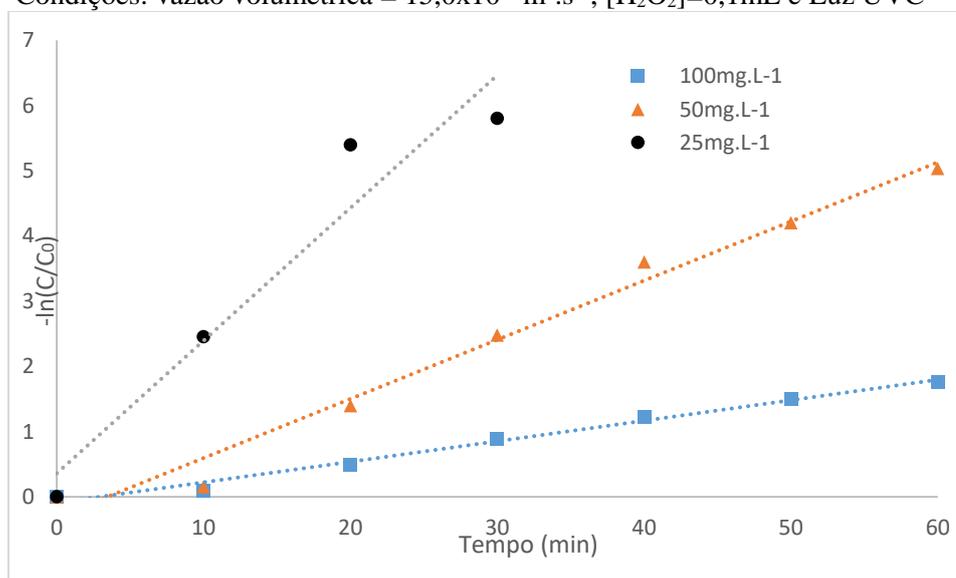
Fonte: Autor (2018)

Tabela 24- Taxa de reação de pseudo-primeira-ordem para fotodegradação do Azul Remazol

Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	R ²	k(min ⁻¹)
25	0,9928	0,0351
50	0,9537	0,0134
100	0,9709	0,0071

Fonte: Autor (2018)

Figura 21 - Gráfico $-\ln(C/C_0)$ vs tempo (min) para o corante Preto Remazol. Condições: vazão volumétrica = $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1\text{mL}$ e Luz UVC



Fonte: Autor (2018)

Tabela 25- Taxa de reação de pseudo-primeira-ordem para fotodegradação do Preto Remazol

Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	R ²	k(min ⁻¹)
25	0,9322	0,2035
50	0,983	0,0907
100	0,9884	0,0315

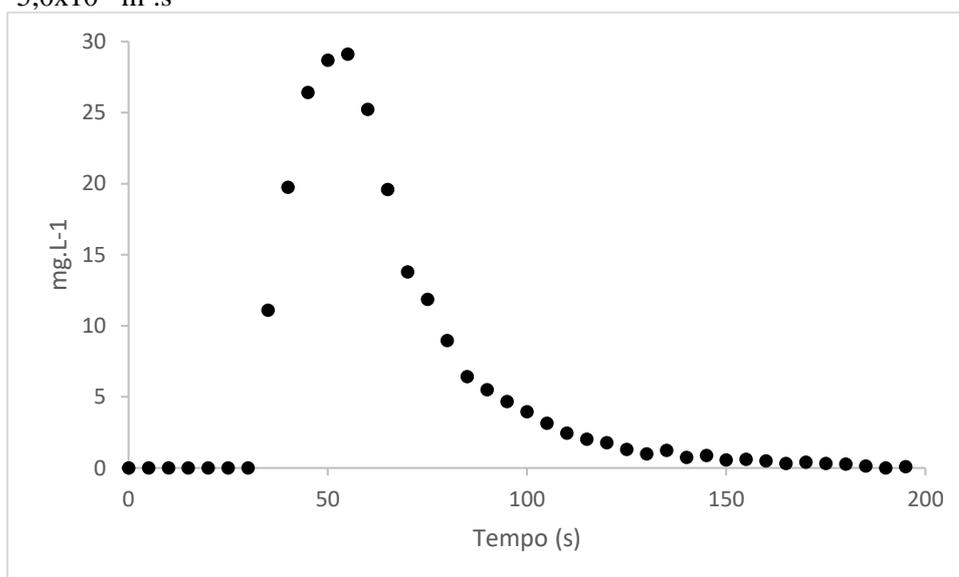
Fonte: Autor (2018)

Foi observado que os valores de R^2 (coeficiente de correlação) em todos os casos foram maiores do que 0,93, confirmando que a remoção da coloração do Azul Remazol e Preto Remazol obedece uma cinética de pseudo primeira ordem. Quando a concentração inicial de corante Azul Remazol se reduz de 100mg.L^{-1} para 25 mg.L^{-1} , a constante de reação aumenta de $0,0071\text{min}^{-1}$ para $0,0351\text{min}^{-1}$ mostrando a relação entre a taxa de reação e a concentração observado no trabalho de Shen e Wang (2002) e Hassaan, El Nemr e Madkour (2017). No caso do corante Preto Remazol, quando este reduz da concentração de 100 mg.L^{-1} para 25 mg.L^{-1} a taxa constante de reação aumenta de 0,0315 para 0,2035. Esses resultados seguem a mesma ordem de grandeza dos trabalhos realizados por Laohaprapano *et al.* (2015) e Sobana e Swaminathan (2007) ao efetuarem os estudos de degradação fotocatalítica por meio de ZnO.

4.2 Estudo do escoamento

Estudar o comportamento de escoamentos não ideais, determinando a distribuição de tempos de residência (DTR) e comparar as distribuições experimentais com alguns modelos de reatores é fundamental na quantificação do perfil hidrodinâmico. No reator anular construído para o processo POA, foi realizado para a faixa de trabalho da bomba, testes com as vazões de 5, 10 e $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Para a determinação do tipo de escoamento líquido no reator, um pulso com 1mL do corante Preto Remazol na concentração de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, que serviu como traçador. Ele foi injetado na entrada do reator e medido na saída para vazões trabalhadas. Na Figura 22 estão representados os resultados para a vazão de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

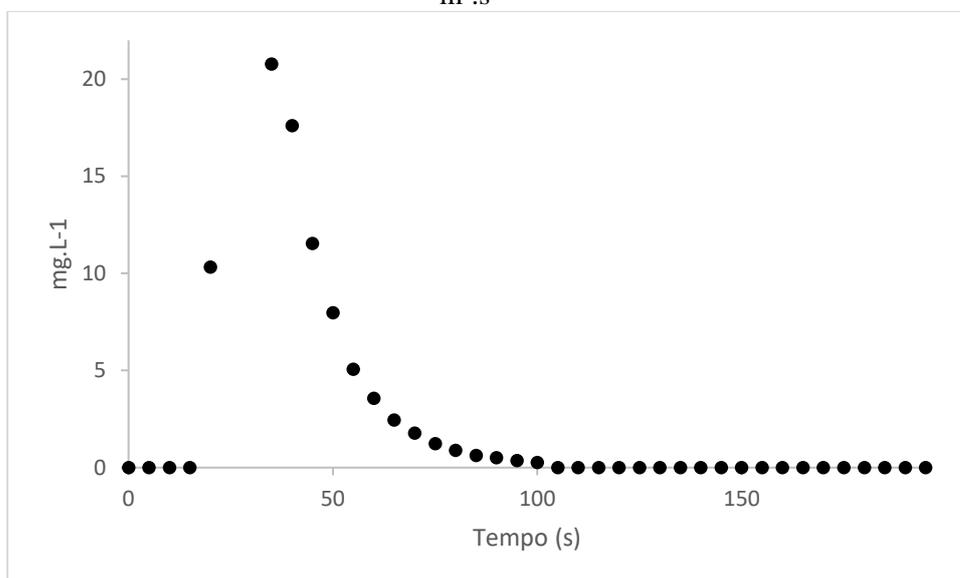
Figura 22 - Curva $C \times t$ com um pulso de traçador para vazão volumétrica de $5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$



Fonte: Autor (2018)

Na Figura 23 encontra-se os resultados do teste de DTR para a vazão volumétrica de $10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

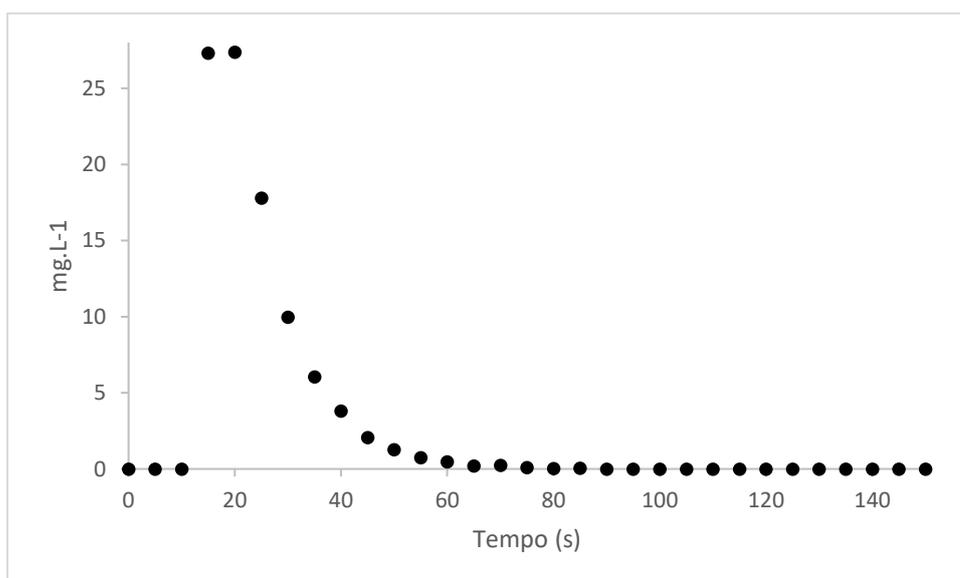
Figura 23 - Curva C x t com um pulso de traçado para vazão volumétrica de $10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$



Fonte: Autor (2018)

Na Figura 24 encontra-se os resultados do teste de DTR para a vazão volumétrica de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 24 - Curva C x t com um pulso de traçado para vazão volumétrica de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

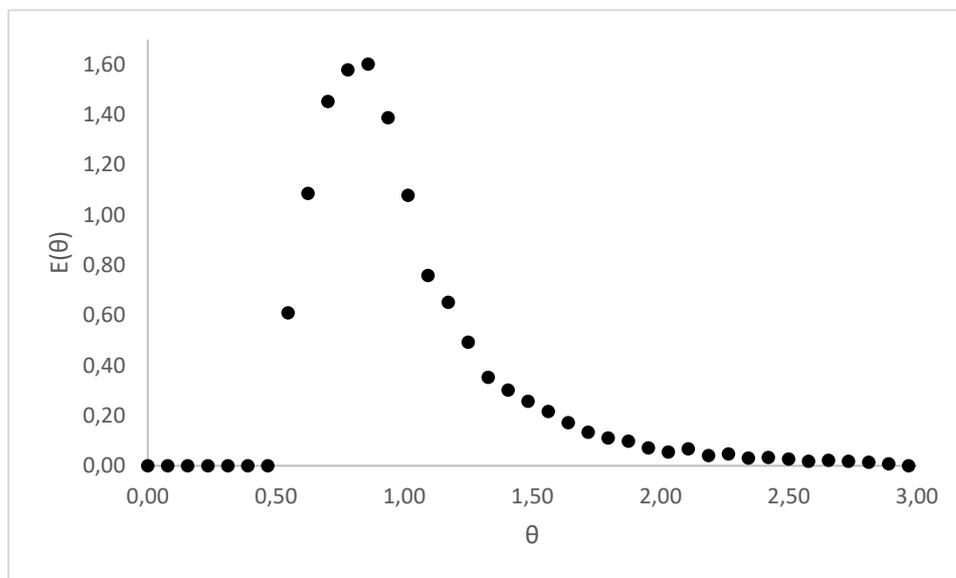


Fonte: Autor (2018)

As funções de distribuição de tempos de residência são frequentemente apresentadas na sua forma normalizada. Para a sua normalização, utiliza-se o tempo médio de residência ou o

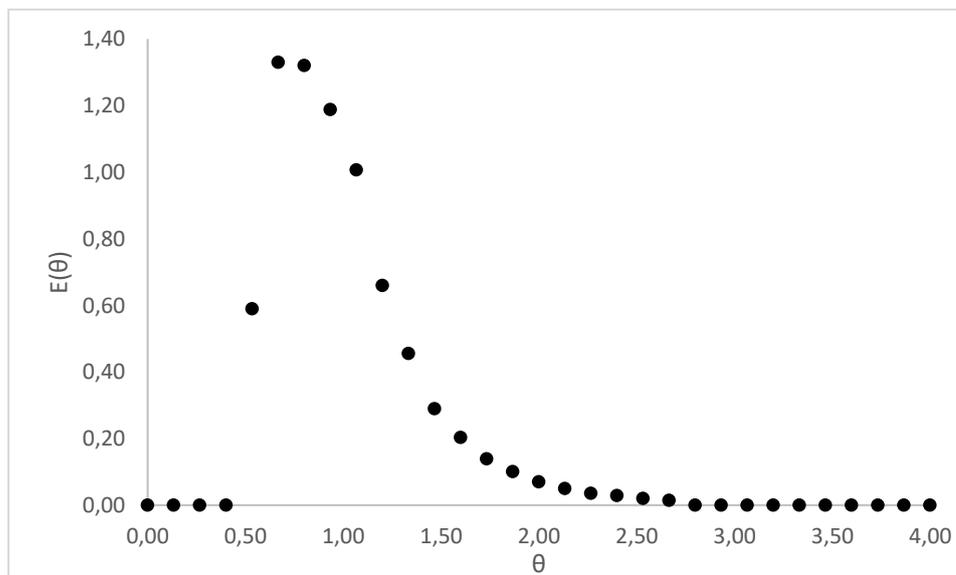
tempo de passagem. Com os resultados experimentais das DTR foram construídas as curvas $E(\theta)$, para as vazões de $5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 25), $10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 26) e $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 27).

Figura 25 - Curva $E(\theta)$ para um pulso de traçado com escoamento de $5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

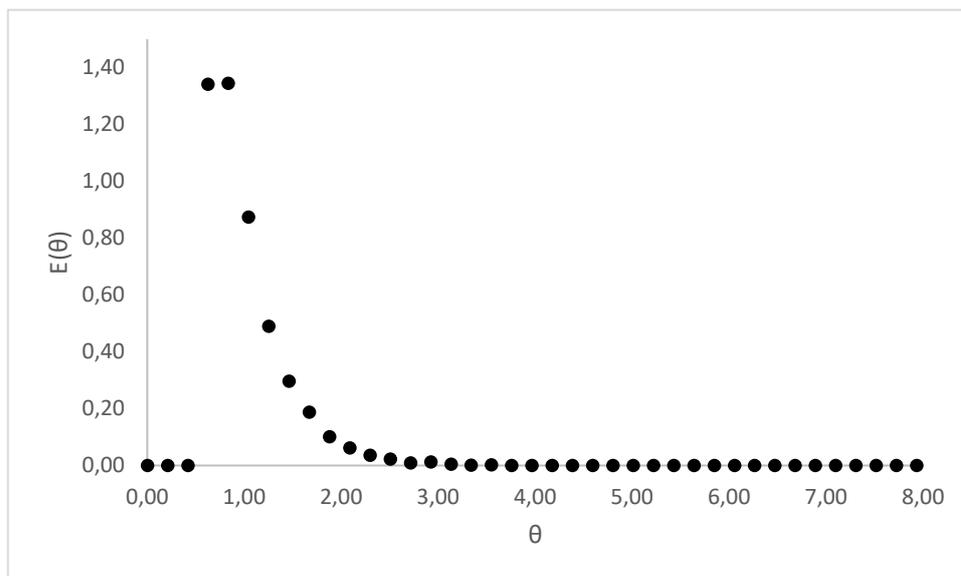


Fonte: Autor (2018)

Figura 26 - Curva $E(\theta)$ para um pulso de traçado com escoamento de $10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.



Fonte: Autor (2018)

Figura 27 - Curva $E(\theta)$ para um pulso de traçado com escoamento de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 

Fonte: Autor (2018)

Visto que a curva $E(\theta)$ para todas as vazões apresentam um grau de assimétrica, característico do desvio da idealidade de um escoamento pistonado, a dispersão foi determinada para avaliação numérica desse efeito no reator. Considerando que a ocorra dispersão dentro do reator durante a passagem do pulso, permitindo o uso da variância como mostrado na Equação (23) para sua quantificação. Para cada vazão foi obtida os resultados mostrados na Tabela 26.

Tabela 26 – Avaliação do grau de dispersão no reator

Vazão ($\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$)	τ (min)	\bar{t} (min)	\bar{t}/τ	σ_{θ}^2	Pe
5	66,8	64,01	0,96	0,227	7,87
10	33,4	37,52	1,12	0,201	8,85
15	22,3	23,95	1,07	0,153	12,05

Fonte: Autor (2018)

Os desvios padrões apresentados pelas curvas de DTR sugerem que nas vazões testadas, apresentam uma baixa dispersão dos tempos de residência em torno do ponto médio, evidenciado pelo baixo valor de sua variância. Pelo valor da variância, observa-se que na maior vazão ($15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) se tem a menor dispersão ($\sigma_{\theta}=0,153$). Tal comportamento também é observado pela Figura 27 que apresenta o menor espalhamento do pulso ideal.

Dos valores obtidos de número de Peclet no reator (7,87; 8,85; 12,05), observa-se um desvio do escoamento pistonado, $1/\text{Pe} > 0,01$, de tal modo que o modelo dispersivo se torna adequado para avaliações matemáticas, conforme indicado na Equação (15).

4.2.1 Modelagem hidrodinâmica

O tratamento dos dados dos modelos matemáticos de hidrodinâmica, descritos no tópico 2.5.2, foram aplicados aos resultados de DTR obtidos nos ensaios experimentais. Os modelos foram ajustados aos resultados experimentais pela minimização de uma função objetivo. No ajuste do modelo, serão utilizados os pontos da função DTR experimental e teórica em função do tempo na forma adimensional.

A função Objetivo (F), Equação (60), é definida como a integral do quadrado das diferenças entre os valores experimentais da função distribuição do tempo de residência ($E(\theta)$) e os calculados pelos modelos teóricos ($\bar{E}(\theta)$). A Equação (61) discretiza a integral de modo a facilitar a quantificação de seu valor. A otimização do modelo é conseguida pela minimização desta função:

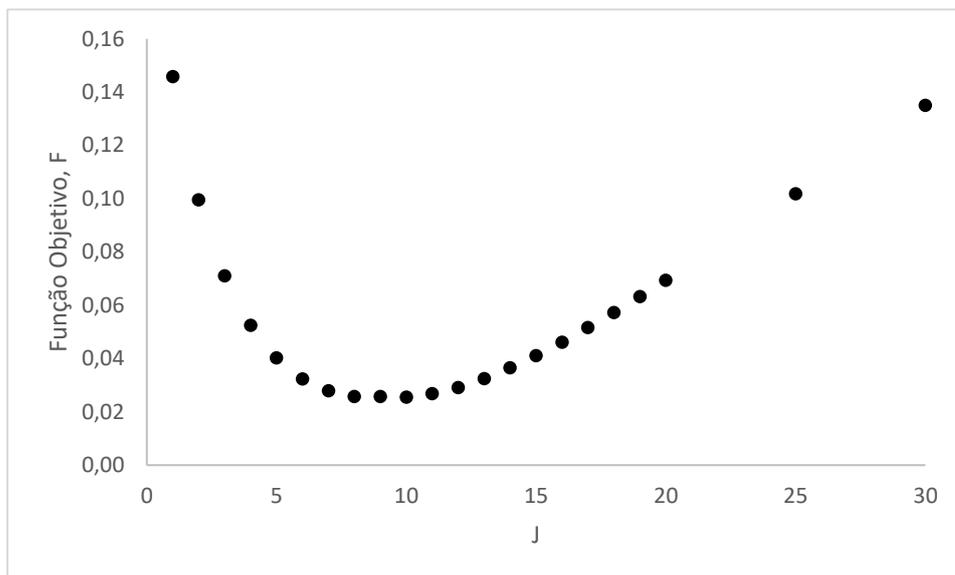
$$F = \int_0^{\infty} (E(\theta) - \bar{E}(\theta))^2 d\theta \quad (60)$$

$$F = \sum_{i=1}^i (E_i - \bar{E}_i)^2 \Delta\theta \quad (61)$$

O valor correto é determinado pela minimização da função objetivo (F) em função do parâmetro do modelo (J) (Equação (19)). Isto significa identificar o valor de que corresponde ao valor mínimo da função objetivo. Para tal, é proposto o cálculo para diversos valores nas vizinhanças do valor tido como mínimo da função. Nestes cálculos é aplicada a equação dos modelos de tanques em série, Equação (19), e os resultados experimentais da DTR.

A Figura 28 apresenta os resultados da determinação de diversos valores da função objetivo para uma vazão do sistema em $5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Identifica-se o mínimo da função objetivo por um número de tanques agitados em série J igual a 10. Nestas condições, a função objetivo corresponde ao valor de 0,02549.

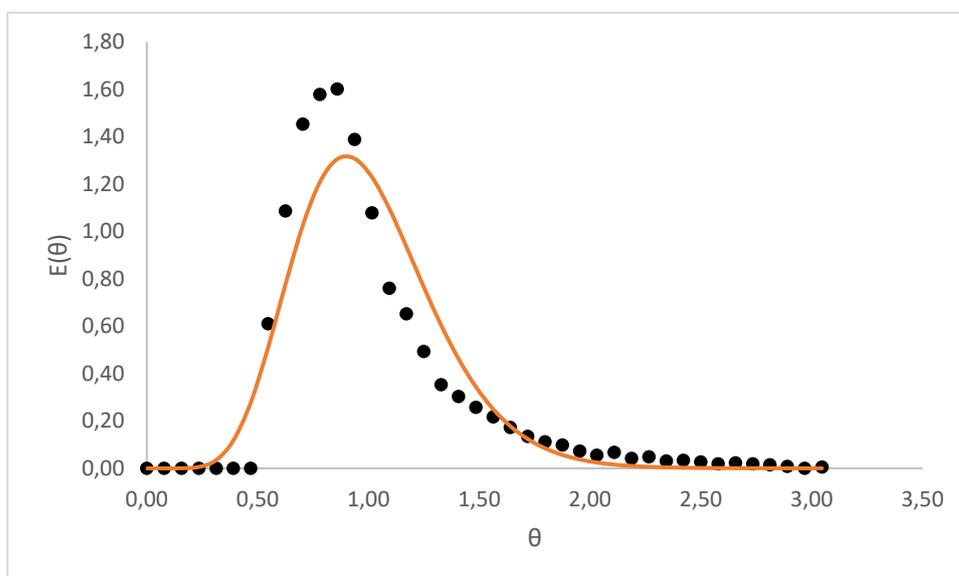
Figura 28 - Variação da função objetivo, F, em função do número de tanques em série, J ($Q= 5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor (2018)

A Figura 29 apresenta os pontos experimentais da DTR ajustados pelo modelo do tanque agitados em série.

Figura 29 - Ajustamento da DTR experimental pelo modelo de tanques em série para $J=10$ ($Q= 5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)

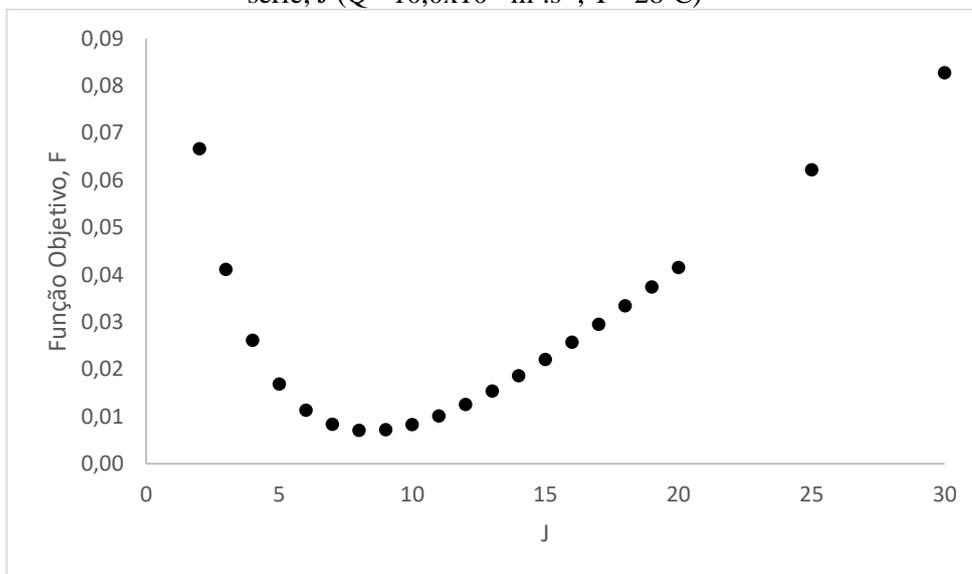


Fonte: Autor (2018)

A Figura 30 apresenta os resultados da determinação de diversos valores da função objetivo para uma vazão do sistema em $10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Identifica-se o mínimo da função

objetivo por um número de tanques agitados em série J igual a 8. Nestas condições, a função objetivo corresponde ao valor de 0,000708.

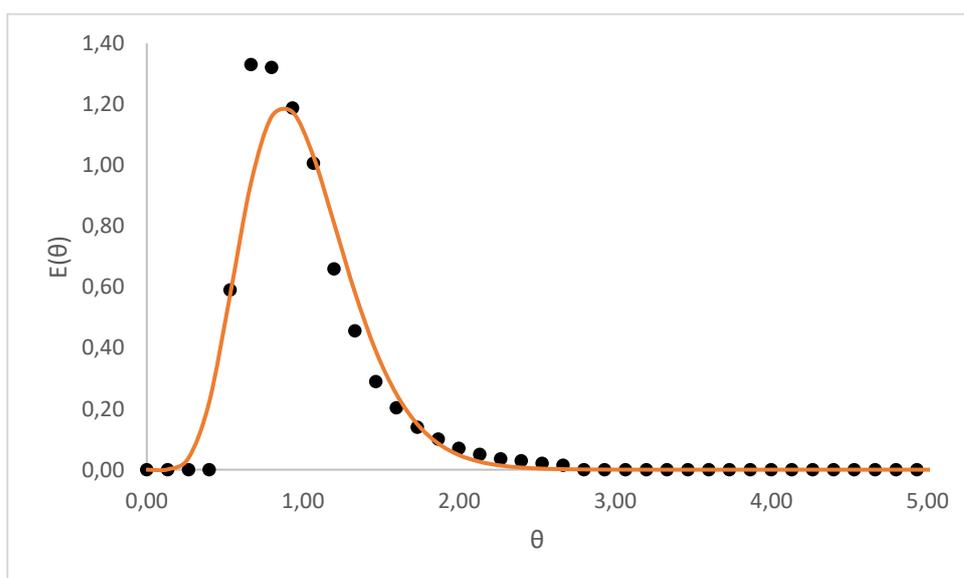
Figura 30 - Variação da função objetivo, F , em função do número de tanques em série, J ($Q= 10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor (2018)

A Figura 31 apresenta os pontos experimentais da DTR ajustados pelo modelo do tanque agitados em série.

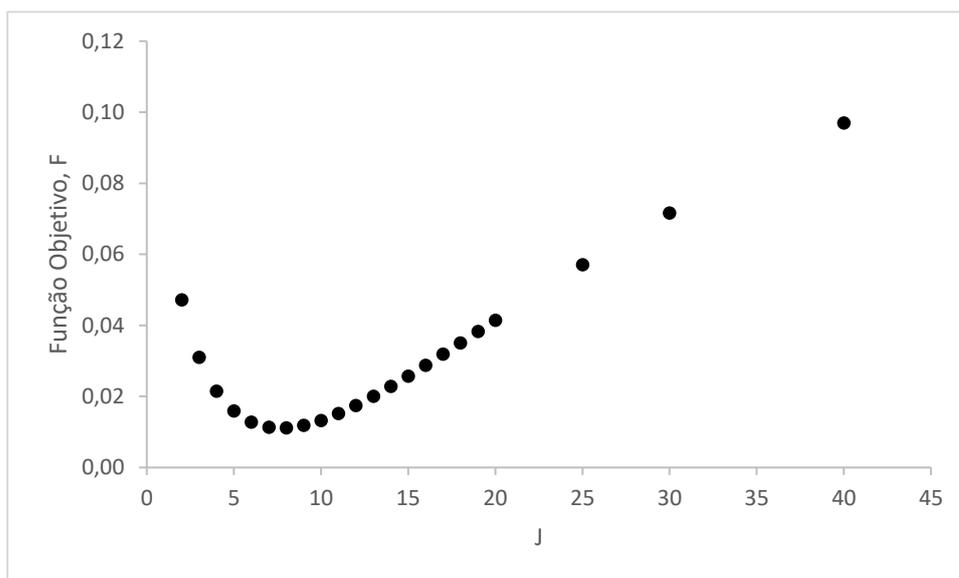
Figura 31 - Ajustamento da DTR experimental pelo modelo de tanques em série para $J = 10$ ($Q= 10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor (2018)

A Figura 32 apresenta os resultados da determinação de diversos valores da função objetivo para uma vazão do sistema em $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Identifica-se o mínimo da função objetivo por um número de tanques agitados em série J igual a 8. Nestas condições, a função objetivo corresponde ao valor de 0,0111.

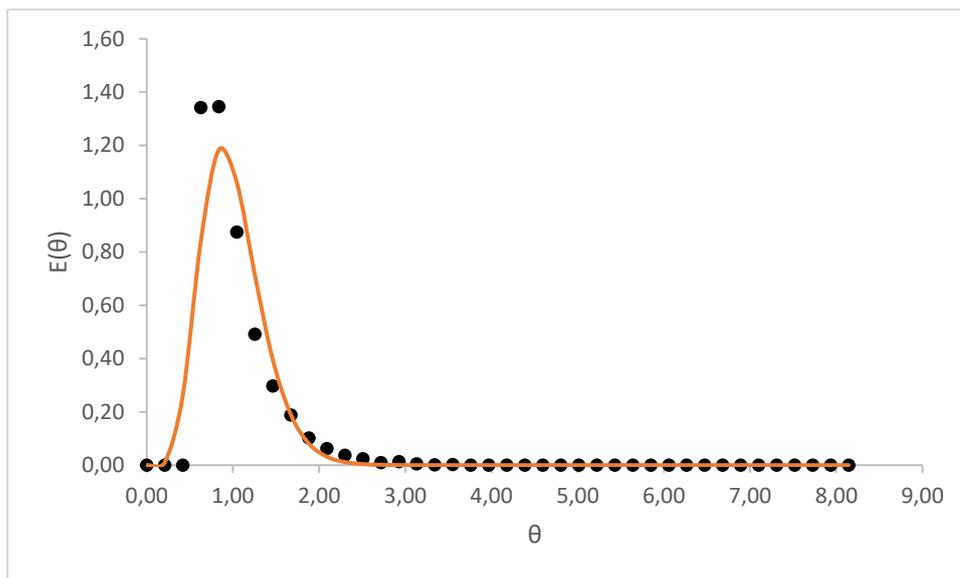
Figura 32 - Variação da função objetivo, F , em função do número de tanques em série, J ($Q = 15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor (2018)

A Figura 33 apresenta os pontos experimentais da DTR ajustados pelo modelo do tanque agitados em série.

Figura 33 - Ajustamento da DTR experimental pelo modelo de tanques em série para $J = 10$ ($Q = 15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor (2018)

A técnica de DTR proposta, conforme esperado, se mostrou satisfatória para prever o comportamento reacional no reator de fluxo anular para processo oxidativo avançado. As curvas do modelo tanques em série se mostraram bem ajustadas aos dados experimentais. Os resultados possibilitaram obter informações importantes para o embasamento de estudos destinados a extrapolação em escala industrial, como o número de tanques em serie para cada vazão estudada. A escolha do reator em contato direto com o fluido, para realização desses estudos, se deve a importância que este tipo de reator possui em processos de oxidativos avançados, o qual consegue uma excelente degradação de corante e evita problemas relacionados a absorção de radiação pelo encamisamento de vidro ou borosilicatos.

4.3 Modelagem matemática do balanço material no reator

Para a simulação matemática da equação que modela o reator no estado transiente foi implementado um algoritmo no software GNU Octave que é um software livre sob os termos da licença GPL (General Public License). A modelagem utilizada foi com a equação diferencial adimensional (Equação (52)) e suas condições de contorno e inicial (Equações (56) à (58)), escrita em termos dos números de Peclet e Damköhler, assim descrita na seção 3.3.2. Trata-se de uma simulação temporal do perfil do reator, ou seja, de como se encontra a reação após um tempo decorrido, com base nos dados de escoamento e cinéticos obtidos experimentalmente.

Para as condições da simulação, foram utilizados alguns dados obtidos experimentalmente (seção 4.15 e 4.2) e encontram-se na Tabela 27.

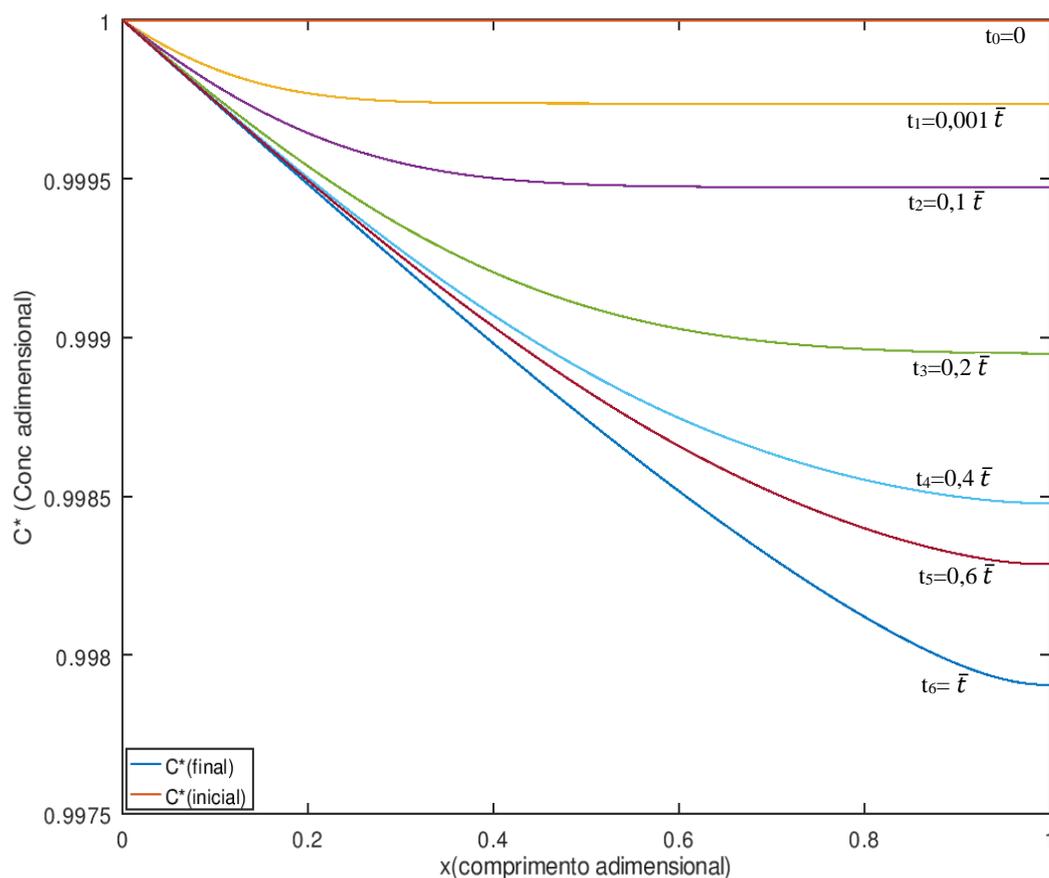
Tabela 27- Dados da simulação por MDF para os corantes Preto e Azul Remazol

Parâmetro	Azul Remazol	Preto Remazol	Unidade
\bar{t}	23,95	23,95	s
C_0	100	100	mg.L ⁻¹
k	$1,183 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	s ⁻¹
Da	$2,638 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	-
Pe	12,05	12,05	-
L	0,78	0,78	m
M	100	100	Malha
$\Delta\Theta$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-

Fonte: Autor (2018)

A Figura 34 mostra o resultado da simulação para o corante Azul Remazol para as condições expostas na Tabela 27.

Figura 34 – Perfil axial de concentração do corante Azul Remazol. Condições (Da=2,628x10⁻³ | Pe=12,05)

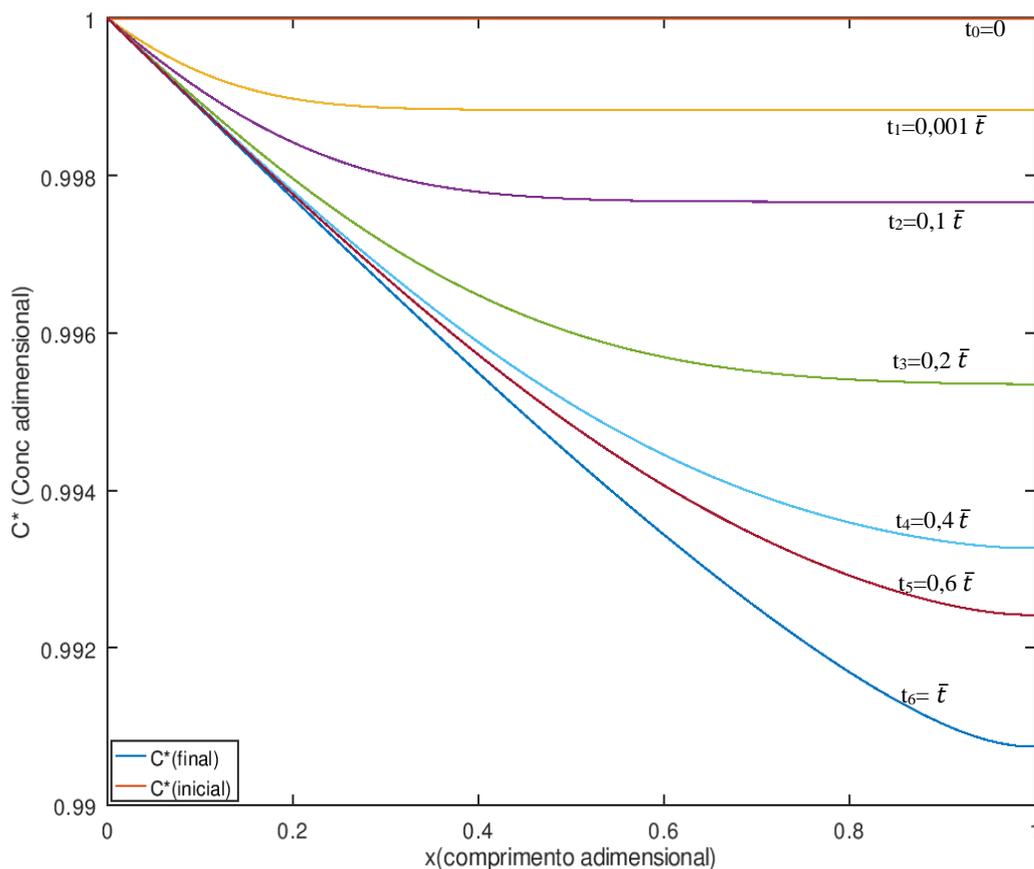


Fonte: Autor (2018)

Neste caso, quando $Da=2,628 \times 10^{-3}$ e $Pe=12,05$ observa-se que o pequeno tamanho do reator não permite uma grande degradação do corante com uma única passagem. Isso gera uma baixa degradação na saída de 0,29%.

A Figura 35 mostra o resultado da simulação para o corante Preto Remazol para as condições expostas na Tabela 27.

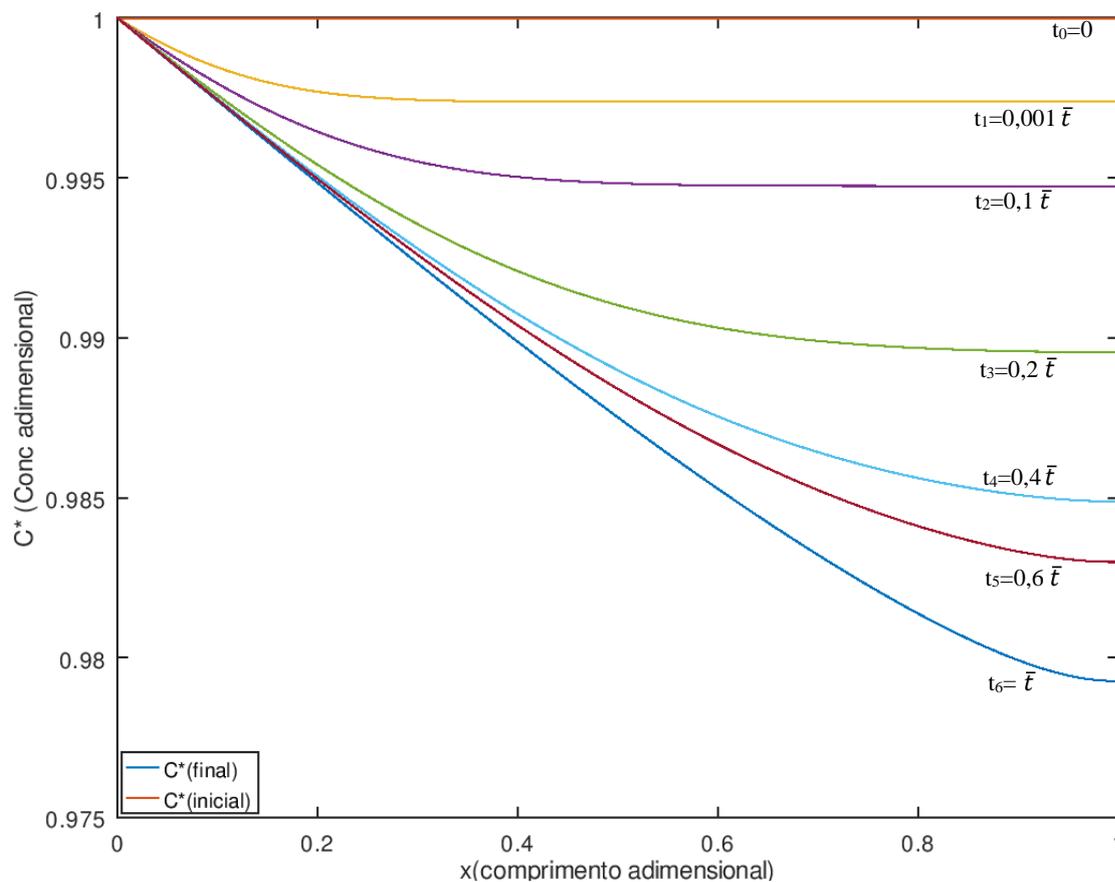
Figura 35 - Perfil axial de concentração do Preto Remazol. Condições ($Da=1,17 \times 10^{-2}$ | $Pe=12,05$)



Para o corante Preto Remazol a simulação foi feita para $Da=1,17 \times 10^{-2}$ e $Pe=12,05$. Observa-se que o pequeno tamanho do reator não permite uma alta degradação do corante com uma única passagem. Isso gera uma baixa degradação na saída de 0,92%.

A Figura 36 mostra os resultados dos perfis de concentração do Azul Remazol ao simular com um reator 10 vezes maior (ou 10 reatores em série), utilizando como referência os dados hidrodinâmico da Tabela 27.

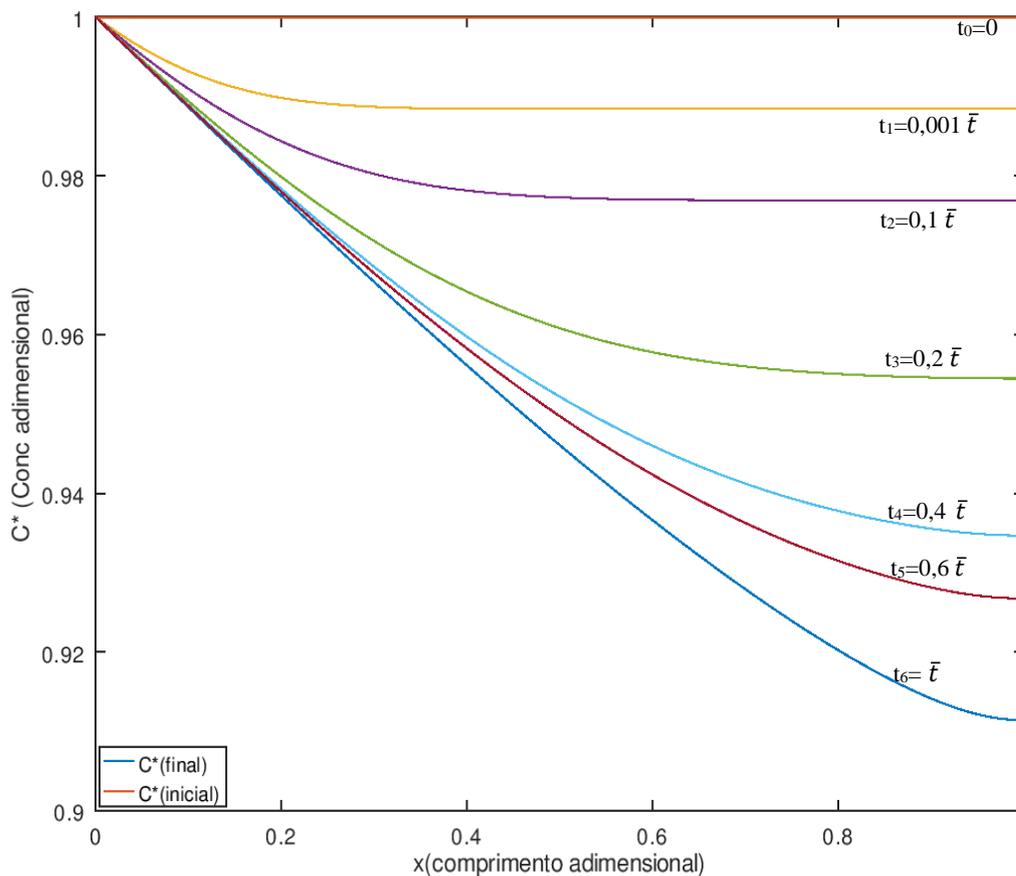
Figura 36 - Perfil axial de concentração do Azul Remazol ao longo de 10 reatores em série. Condições ($Da=2,628 \times 10^{-2}$ | $Pe=12,05$)



Analisando-se a Figura 36, observa-se que a degradação ao longo do reator 10 vezes maior, atingiu a remoção de 2,07% para o corante Azul Remazol (100mg.L^{-1}).

Na Figura 37 encontram-se os resultados dos perfis de concentração do Preto Remazol ao simular com um reator 10 vezes maior (ou 10 reatores em série), utilizando como referência os dados hidrodinâmico da Tabela 27.

Figura 37 - Perfil axial de concentração do Preto Remazol ao longo de 10 reatores em série. Condições ($Da=1,17 \times 10^{-1}$ | $Pe=12,05$)



Analisando-se a Figura 37, observa-se que a degradação ao longo do reator 10 vezes maior, atingiu a remoção de 8,85% para o corante Preto Remazol (100 mg.L^{-1}).

Do ponto de vista do escoamento, a diminuição da vazão afeta diretamente no aumento do tempo de residência e nos parâmetros de dispersão (número de Peclet) e de cinética (número de Damkohler), favorecendo também a degradação do corante. Portanto é possível melhorar o desempenho reduzindo a vazão de escoamento para aumentar a degradação. No caso das simulações feitas com 10 reatores em series pode-se obter resultados semelhantes ao reduzir a vazão de escoamento (que é um parâmetro mais fácil de alteração) ao custo de tratar um volume menor no mesmo intervalo de tempo.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste capítulo são apresentados as conclusões e perspectivas obtidas no trabalho desenvolvido.

5.1 Conclusões

As principais conclusões obtidas neste estudo são:

O reator construído para o processo H_2O_2/UV é viável para a degradação da solução aquosa dos corante têxteis Preto Remazol e Azul Remazol.

Obteve-se capacidade de degradação do corante para remoção da cor de 100% em até 20 minutos de reação. A condição ótima para remoção da cor foi observada para concentração de peróxido de hidrogênio igual a 1mL.L^{-1} , potência de lâmpada igual a 30W.

As percentagens de remoção do *Preto Remazol B* alcançadas nos três processos estudados para as mesmas condições experimentais seguiram a ordem: experimento com H_2O_2/UVC > experimento apenas com luz UVC (sem H_2O_2) > experimento apenas H_2O_2 (sem luz UVC), com 100%, 13,07% e 1,25%, respectivamente. Tais resultados revelam que a radiação propicia uma maior remoção do corante, e que a luz UVC apresenta vantagens frente à luz visível. As percentagens de remoção do *Azul Remazol* alcançadas nos três processos estudados para as mesmas condições experimentais seguiram a ordem: experimento com H_2O_2/UVC > experimento apenas com luz UVC (sem H_2O_2) > experimento apenas H_2O_2 (sem luz UVC), com 89,59%, 5,90% e 2,02%, respectivamente. Tais resultados revelam que a radiação propicia uma maior remoção do corante, e que a luz UVC apresenta vantagens frente à luz visível;

Avaliação hidrodinâmica do sistema reativo foi obtida através da distribuição dos tempos médios de residência – DTR, para a vazão volumétrica da fase fluida compreendida entre $5,0 \times 10^{-6}$ a $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, que contribuiu para a aquisição dos seguintes parâmetros: i) número de misturadores, J (8, sistema água-corante); ii) número de Damköhler, Da ($2,64 \times 10^{-3}$, sistema água-corante); iii) número de dispersão, $1/Pe$ (0,13 - 0,08 sistema água-corante). Os resultados obtidos através dos modelos propostos e avaliados, se mostraram satisfatório apontando para o comportamento do tipo tanques em série. Nestas condições, a função objetivo corresponde ao valor de 0,0111. Podendo constituir os primeiros indicadores de possibilidades de processamento contínuo dos processos oxidativos avançados (POA).

Com a modelagem matemática do balanço material no reator, utilizando dados hidrodinâmico (Pe) e cinético (Da) obtidos experimentalmente a uma vazão de escoamento de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, foi possível estipular a degradação do corante Azul Remazol (0,29%) e Preto Remazol (0,92%) ao passar uma única vez pelo reator uma solução com $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Uma outra extrapolação utilizando 10 reatores em série (ou reduzindo a vazão de escoamento), a degradação do corante Azul Remazol aumentou para 2,07% e 8,85% para o Preto Remazol.

5.2 Perspectivas

Para realização de trabalhos futuros, pode-se sugerir:

Utilizar o sistema com reciclo de uma parte do efluente e desse modo estudar a melhora da degradação quando comparado a uma única passagem no reator;

Trabalhar com vazões de escoamento menores para melhorar o tempo de residência do corante e conseqüentemente o número de Damkloler;

Substituir o tubo externo de quartzo por uma parede de PVC, tornando o custo total de construção / aquisição menor;

Utilizar mais de um corante para avaliar a degradação num efluente real complexo;

Construir 2 reatores para avaliação de degradação em sistema em paralelo, em série e com reciclo;

Estudar a degradação de outras moléculas resistente a degradação química (como fármacos);

Utilizar o sistema com diâmetros externo maiores e estudar a sua influência;

Utilizar o sistema para outros tipos de POA, como o O_3/UV , TiO_2/UV e ZnO/UV ;

REFERÊNCIAS

- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 58, p. 199-230, 2000.
- AMORIM, C. C. de, LEÃO, M. M. D., MOREIRA, R. de F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 14(4), p. 543-550, Belo Horizonte – MG. 2009.
- ARAÚJO, Renata Nogueira de. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/ H₂O₂; fenton e foto-fenton**. Aplicação em efluentes industriais. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2002.
- ASSÉMIAN, A. S., KOUASSI, K. E., ZOGBÉ, A. E., ADOUBY, K., DROGUI, P. In-situ generation of effective coagulant to treat textile bio-refractory wastewater: Optimization through response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Middletown, v. 6, n. 4, p. 5587-5594, 2018.
- BEAL, D. A; FERREIRA, S. C; RAUBER, D. III Congresso Nacional de Pesquisa em Ciências Sociais Aplicadas – III CONAPE. **Recursos hídricos: uso de água na indústria - o caso de dois vizinhos no Paraná-PR**. Francisco Beltrão. 2014.
- BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **J. Colloid Interf. Sci.**, Amsterdam, v. 281, n. 1, p. 49-55, 2004.
- BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for Wastewater treatment. **Chem. Eng. Progr.**, Chicago, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.
- BILÍŃSKA, L., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 109, p. 420–428, 2017.
- BLANCO, J., TORRADES, F., MORÓN, M., BROUTA-AGNÉSA, M., GARCÍA-MONTAÑO, J. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.240, p.469–475, 2014.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de águas residuária industriais**. 18 ed., São Paulo: CETESB, 1993.
- BRAUN, A. M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, C. A. O. Up-scaling photochemical reactions. **Advances in Photochemistry**, New Jersey, v. 18, p. 235-313, 1993.
- BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T; OLIVEROS, E. **Photochemical Technology**, Chichester, v. 104(11), p. 1563–1564, 1991.
- CASSANO, A. E.; MARTIN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v.34, p. 2155-2201, 1995.

- CHEN, L., CAI, T., CHENG, C., XIONG, Z., DING, D. Degradation of acetamiprid in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, 351, 1137–1146, 2018.
- CHEN, X., DENG, Q., LIN, S., DU, C., ZHAO, S., HU, Y., HAN, J.. A new approach for risk assessment of aggregate dermal exposure to banned azo dyes in textiles. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 91, p.173–178, 2017.
- COSTA, Mirko Raimundo. **Las fibras Textiles Y Su Tintura**. CONCYTEC, v. 2, p. 43-63, Lima, 1992.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Biores. Technol.**, Amsterdam, v. 97, p. 1061-1085, 2006.
- DANCKWERTS, P.V. Continuous Flow System: Distribution of Residence Time, **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v.2, p.1-11, 1953.
- DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Photooxidative degradation of acid red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. B118, p. 155-160, 2005.
- DEWIL, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., Rodrigo, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 195, p. 93–99, 2017.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, **Rede CYTED**, La Plata, cap. 1, p. 3-26, 2001.
- DWYER, J., KAVANAGH, L., LANT, P. The degradation of dissolved organic nitrogen associated with melanoidin using a UV/H₂O₂ AOP. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 71(9), p. 1745–1753, 2008.
- FATIMA, M., FAROOQ, R., LINDSTRÖM, R., SAEED, M. A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 246, p. 275-281, 2017.
- FAZLI-ABUKHEyli, R., DARVISHI, P. Combination of axial dispersion and velocity profile in parallel tanks-in-series compartment model for prediction of residence time distribution in a wide range of non-ideal laminar flow regimes. **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v.23, p. 531-540, 2018.
- FOGLER, S. C., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v.141, p. 47-56, 2001.
- GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. **Chem. Eng. J.**, Amsterdam, v. 95, p. 163-169, 2003.
- GLAZE, W.H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Sci. Eng.**, Londres, v. 9, p. 335-342, 1987.

- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Hauppauge, v. 8, p. 501-551, 2004a.
- GOGATE, P.R.; Pandit,A.B.. A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Hauppauge, v.8, p.201-551, 2004b.
- GOMES, A. C., FERNANDES, L. R., SIMÕES, R. M. S.. Oxidation rates of two textile dyes by ozone: Effect of pH and competitive kinetics. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 189-190, p. 175–181, 2012.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, Araraquara, v. 23, n.1, p.1-8, 2000.
- HAJI, S., BENSTAALI, B., AL-BASTAKI, N. Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, 168(1), p. 134–139, 2011.
- HASSAAN, M. A., EL NEMR, A., MADKOUR, F. F. Advanced oxidation processes of Mordant Violet 40 dye in freshwater and seawater. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, Amsterdam, v. 43(1), p. 1–9, 2017a.
- HASSAAN, M. A., EL NEMR, A., MADKOUR, F. F. Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, Amsterdam, v. 43, p. 11-19, 2017b.
- HOPPER, Daniela Pacheco. **Tratamento de efluentes de indústrias têxteis utilizando processos oxidativos avançados**. Dissertação de mestrado. UFPE, 2007.
- HOSSAIN, L., Sarker, S. K., Khan, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environmental Development**, Amsterdam, v. 26, p. 23–33, 2018.
- HUA, L., WANG, J.. Residence time distribution of particles in circulating fluidized bed risers. **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v.186, p. 168–190, 2018.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, Amsterdam, v. 13, p. 361-377, 1993.
- HUANG, C.; SHU, H. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/ H₂O₂ processes. **J. Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 41, p. 47-64, 1995.
- KALSOOM, U., ASHRAF, S. S., MEETANI, M. A., RAUF, M. A., BHATTI, H. N. Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, 200-202, p. 373–379, 2012.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, Amsterdam, 34 v., 2786 p, 2000.
- KHATRI, J., NIDHEESH, P. V., ANANTHA SINGH, T. S., SURESH KUMAR, M. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 348, p. 67–73, 2018.

- KLANCNIK, M.; GORENSEK, M. Kinetics of hydrolysis of monofunctional and bifunctional Monochloro-s-triazine reactive dyes. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v.33, p.337-350, 1997
- KRUTZLER, T.; BAUER, R., Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, **Chemosphere**, Amsterdam, v. 38, n. 11, p. 2517, 1999.
- KUMAR, M. N. V. R.; SRIDHARI, T. R.; BHAVANI, K. D.; DUTTA, P. K. Trends in color removal from textile mill effluents. **Colorage**, Ipswich, v. 40, p. 25–34, 1998.
- KUMAR, M. S., SONAWANE, S. H., BHANVASE, B. A., BETHI, B. Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 23, p. 250–256, 2018.
- LAOHAPRAPANON, S., MATAHUM, J., TAYO, L., YOU, S.-J. Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 49, p. 136–141, 2015.
- LEAL, T. W., LOURENÇO, L. A., SCHEIBE, A. S., DE SOUZA, S. M. A. G. U., DE SOUZA, A. A. U. Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Middletown, v. 6(2), p. 2705–2712, 2018.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 2000.
- MANSILLA, H. D.; MORA, A.; PINCHEIRA, C.; MONDACA, M. A.; MARCATO, P. D.; DURÁN, N.; FREER, J. New photocatalytic reactor with TiO₂ coating on sintered glass cylinders. **Appl. Catal. B: Environ**, Amsterdam, v. 76, n. 1-2, p. 57-63, 2007.
- MATTHEWS, R.W.; MCEVOY, S.R. A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors, **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, Amsterdam, v.66(3), p.355-366, 1992.
- MIERZWA, J. C., RODRIGUES, R.; TEIXEIRA, A. C. S. C. UV-Hydrogen Peroxide Processes. **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**, Amsterdam, p. 13–48, 2018.
- MIKLOS, D. B., REMY, C., JEKEL, M., LINDEN, K. G., DREWES, J. E., HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, Amsterdam, v. 139, p. 118–131, 2018.
- MOISSA, F. L., MITTERSTEINER, M., SAUGO, R., FLORIANI, T. C., DE JESUS, P. C. (2018). Kinetic behavior of C.I. Reactive Blue 182 towards oxidation with H₂O₂/UV and H₂O₂/NaOH systems. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, 264, 675–682.
- MOUSSAVI, G., POURAKBAR, M., AGHAYANI, E., MAHDAVIANPOUR, M., SHEKOOHYIAN, S. Comparing the efficacy of VUV and UVC/S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 294, p. 273–280, 2016.
- MUNTER, R.; PREIS, S.; KALLAS, J.; TRAPIDO, M.; VERESSININA, Y. Advanced oxidation processes (AOPs): Water treatment technology for the twenty-first century. **Kemia-Kemi**, Vantaa, v. 28, n. 5, p. 354-362, 2001.

- NAVARRO, P., GABALDÓN, J. A., GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/ H₂O₂ advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v. 136, p. 887–892, 2017.
- NIDHEESH, P. V., ZHOU, M., OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 197, p. 210–227, 2018.
- OPPENLANDER, T., **Photochemical purification of water and air**. 1^o ed., Ed. Wiley, London, UK, p. 172-177, 2003.
- PERKINS, W. S. Research targets textile wastewater. **American Textiles International**, Greensboro, v.25, n.4, p.48-50, 1996.
- PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, Amsterdam, v. 40(3), p. 525–532, 2006
- POLEZI, Maurício. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2003.
- RASE, H. F., Fixed-Bed reactor design and diagnostics: gas-phase reactions. **Butterworths**, Portsmouth, 1^a Edição, 1990.
- 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**, Amsterdam, v. 77, p. 247-255, 2001.
- RODRÍGUEZ, Miguel. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement**. Tese (Doutorado em Engenharia Química Ambiental) - Departament d'Enginyeria Química I Metallúrgica. Facultat de Química - Universitat de Barcelona, Spain, 2003.
- ROMERO, R. L.; ALFANO, O. M.; MARCHETTI, J. L.; CASSANO, A. E. Modelling and parametric sensitivity of an annular photoreactor with complex kinetics. **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v. 38, n. 9, p. 1593-1605, 1983.
- ROSA, J. M.; BAPTISTA, E. A.; SANTANA, J. C. C. Degradação fotoquímica e reuso da água obtida de um efluente têxtil tratado via UV/ H₂O₂. **Exacta**, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 19-26, 2010.
- SALEM, V.. **Tingimento têxtil**. São Paulo: Edgar Blucher, 2010.
- SALES, Paula Barone da Paz. **Desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO₂ e microfotorreator tubular irradiado através de uma face**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFPE. Recife. 2010.
- SAUER, Ticiane. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.
- SHARMA, A., Ahmad, J., Flora, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, Amsterdam, v. 167, p. 223–233, 2018.

- SHEN, Y. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/ H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 89(2-3), p. 267–277, 2002.
- SHEN, Y. S.; WANG, D. K. Development of photoreactor design equations for the treatment of dye wastewater by UV/ H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. B89, p. 267-277, 2002.
- SHIRAISHI, F.; NAGANO, M.; WANG, S. Characterization of a photocatalytic reaction in a continuous flow recirculation reactor system, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Hoboken, V.81(6), p.1039-1048, 2006.
- SHU, H-Y; CHANG, M-C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/ H₂O₂ processes. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v. 65, n. 1, p. 23-31, 2005.
- SHU, H. Y.; HSIEH, W. P. Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/H₂O₂ reactor with multi-UV lamps. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, 51(3), p. 379–386, 2006.
- SILVA, Carla Manuela Pereira da. **Tratamento Alcalino e Enzimático de Fibras Sintéticas**. 2002. Dissertação (mestrado em Tecnologias de Fabricação). Universidade do Minho. Braga. 2002.
- SINHA, A., LULU, S., S., V., BANERJEE, S., ACHARJEE, S., OSBORNE, W. J. Degradation of reactive green dye and textile effluent by *Candida* sp. VITJASS isolated from wetland paddy rhizosphere soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Middletown, v. 6(4), p. 5150–5159, 2018.
- SIVAGAMI, K., SAKTHIVEL, K. P., NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Middletown, v. 6(3), p. 3656–3663, 2018.
- SOBANA, N., SWAMINATHAN, M.. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v.56(1), p. 101–107, 2007.
- SOUZA, Claudio Roberto Lima de. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Setor de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2006.
- STRIKWERDA, J. C. **Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations**. 1º Edição. Editora SIAM. Filadélfia, 2004.
- THONGCHAI, P.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Water Research**, Amsterdam, v. 34, n.17, p. 4177-4184, 2000.
- TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J.; GARCÍA-HORTAL; J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. **Solar Energy**, Amsterdam, v. 77, n. 5, p. 573-581, 2004.
- VASILIADOU, I. A., MOLINA, R., PARIENTE, M. I., CHRISTOFORIDIS, K. C., MARTINEZ, F., MELERO, J. A. Understanding the role of mediators in the efficiency of advanced oxidation processes using white-rot fungi. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, V. 359, p. 1427-1435, 2018.

- VIANNA, A. S., NICHELE, J.. Modeling an annular flow tubular reactor. **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v. 65(14), p. 4261–4270, 2010.
- VILLERMAUX, J. Future challenges for basic research in chemical engineering. **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v. 48(14), p. 2525–2535, 1993.

APÊNDICE A- RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DTR's

Seguem abaixo os valores de concentração do traçador e de distribuição do tempo de residência em função do tempo para as 3 condições de vazões trabalhadas ($5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Tabela 28 - Concentração do Traçador ao longo do tempo para o teste de DTR na vazão volumétrica de $5,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Tempo t(s)	Concentração (mg.L⁻¹)	Tempo t(s)	Concentração (mg.L⁻¹)
0	0,00	100	3,94
5	0,00	105	3,13
10	0,00	110	2,44
15	0,00	115	2,02
20	0,00	120	1,78
25	0,00	125	1,30
30	0,00	130	0,99
35	11,09	135	1,23
40	19,74	140	0,75
45	26,41	145	0,87
50	28,70	150	0,56
55	29,11	155	0,60
60	25,23	160	0,49
65	19,60	165	0,32
70	13,80	170	0,40
75	11,85	175	0,32
80	8,96	180	0,26
85	6,42	185	0,14
90	5,50	190	0,00
95	4,67	195	0,09

Fonte: Autor (2018)

Tabela 29- Concentração do Traçador ao longo do tempo para o teste de DTR na vazão volumétrica de $10,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Tempo t(s)	Concentração (mg.L⁻¹)	Tempo t(s)	Concentração (mg.L⁻¹)
0	0,00	100	0,26
5	0,00	105	0,00
10	0,00	110	0,00
15	0,00	115	0,00
20	10,32	120	0,00
25	23,26	125	0,00
30	23,10	130	0,00
35	20,78	135	0,00
40	17,60	140	0,00
45	11,54	145	0,00
50	7,97	150	0,00
55	5,06	155	0,00
60	3,56	160	0,00
65	2,44	165	0,00
70	1,76	170	0,00
75	1,23	175	0,00
80	0,88	180	0,00
85	0,62	185	0,00
90	0,51	190	0,00
95	0,36	195	0,00

Fonte: Autor (2018)

Tabela 30 - Concentração do Traçador ao longo do tempo para o teste de DTR na vazão volumétrica de $15,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Tempo t(s)	Concentração (mg.L⁻¹)	Tempo t(s)	Concentração (mg.L⁻¹)
0	0,00	100	0,00
5	0,00	105	0,00
10	0,00	110	0,00
15	27,30	115	0,00
20	27,37	120	0,00
25	17,80	125	0,00
30	9,98	130	0,00
35	6,04	135	0,00
40	3,82	140	0,00
45	2,07	145	0,00
50	1,26	150	0,00
55	0,74	155	0,00
60	0,47	160	0,00
65	0,20	165	0,00
70	0,25	170	0,00
75	0,09	175	0,00
80	0,03	180	0,00
85	0,05	185	0,00
90	0,00	190	0,00
95	0,00	195	0,00

Fonte: Autor (2018)

ANEXO A - INFORMAÇÕES TÉCNICAS DO ESPECTROFOTÔMETRO

Tabela 31- Informações técnicas sobre o espectrofotômetro Evolution 60

Evolution 60	Especificações
Detectores	Fotodiodo de Silicone
Configuração Óptica	Haz Dual, detector interno de referência.
Fonte de Luz	Xenón
Range de comprimento de onda	190-1100 nm
Largura de banda espectral (SBW)	1,0 nm
Exatidão do comprimento de onda	± 0.8 nm
Repetibilidade do comprimento de onda	± 0.5 nm
Exatidão Fotométrica	$\pm 0,005A @ 1,0A, 0,010A K_2Cr_2O_7$
Ruído Fotométrico	$< 0.00025A, 0A; < 0.0005A, 1A; < 0.0008A,$ 2A, RMS, 260 nm
Velocidade de Scan	10-4200 nm/min
Velocidade de giro	11,000 nm/min

Fonte: Catalogo da Thermo Scientific

Figura 38 - Espectrofotômetro UV/Vis (*Evolution 60*).

Fonte: Catalogo da Thermo Scientific

ANEXO B - SERIE DE TAYLOR

Na Expansão em Série de Taylor considera-se uma função $f: D \rightarrow \mathbb{R}$ infinitamente diferenciável $f(x)$ qualquer. Então, tem-se:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{f''(a)}{2}(x - a)^2 + \dots + \frac{f^n(a)}{n!}(x - a)^n + E(x)$$

Onde $E(x)$ é a função que representa o erro de truncamento e $f^{(n)}(x)$ é a n-ésima derivada de f . Esta representação de f é dita centrada em a , pois o polinômio que aparece antes do erro de truncamento assume valor igual a $f(a)$, ou seja, o erro de a é igual a zero. Uma maneira alternativa de representar a função, é:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^n(a)(x - a)^n}{n!}$$

Embora se esteja usando a letra x para a variável independente, pode-se considerar o mesmo raciocínio tanto para as variáveis espaciais como para a variável temporal.

ANEXO C - ALGORITMO PARA SOLUÇÃO POR MDF

Para a implementação da solução numérica do balanço material no reator, foi implementado o método de diferença finitas no programa Octave.

```
%PROGRAMA PARA SOLUÇÃO NUMÉRICA POR MDF (NELSON ALVES)
```

```
clear
tmedio=23.95*1;           %[tmedio]=s
k=0.0351/60;             %[k]=s-1
Da= k*tmedio;
Pe= 12.05;
M=100;                   %número de pontos da malha do reator
N=2000;                  %número de pontos de divisões do tempo
dx=1/M;
dteta=1/N;

A=(1/(Pe*dx^2)+1/dx)*dteta;
B=(((2/(Pe*dx^2))+1/dx)+Da)*dteta)-1;
D=(1/(Pe*dx^2))*dteta;

i=1;
j=1;

C=zeros(N,M);
for i=1:M
    C(1,i)=1;
end
for j=1:N
    C(j,1)=1;
end

for j=2:N
    for i=2:M-1
        C(j,i)=A*C(j-1,i-1)-B*C(j-1,i)+D*C(j-1,i+1);
    end
    C(j,M)=C(j,M-1);
end

comp_reator= linspace(0,1,M);

plot(comp_reator, C(N,:),comp_reator, C(2,:),comp_reator, C(100,:),comp_reator, C(500,:),
comp_reator, C(1000,:));
xlabel('x (comprimento adimensional)');
ylabel('C* (Concentração adimensional)');
legend({'C*(final)', 'C*(inicial)'}, 'Location', 'southwest')
```