UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Diego Alex Mayer

Estudo experimental integrado à modelagem matemática e validação numérica aplicado à degradação de ácido benzoico por UVC/H_2O_2

Florianópolis
2025

Diego Alex Mayer

Estudo experimental integrado à modelagem matemática e validação numérica aplicado à degradação de ácido benzoico por UVC/H_2O_2

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutor em Engenharia Química.
Orientador: Prof. Adriano da Silva, Dr.
Coorientadora: Profa. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Dra.

Florianópolis
2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

MAYER, Diego Alex
Estudo experimental integrado à modelagem matemática e validação numérica aplicado à degradação de ácido benzoico por UVC/H2O2 / Diego Alex MAYER ; orientador, Adriano da Silva, coorientadora, Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, 2025.
119 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Modelagem Matemática. 3. Processos Oxidativos Avançados. 4. Radiação. 5. Transferência de Massa. I. da Silva, Adriano. II. Ulson de Souza, Selene M. A. Guelli . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Diego Alex Mayer

Estudo experimental integrado à modelagem matemática e validação numérica aplicado à degradação de ácido benzoico por UVC/H_2O_2

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Damianni Sebrão, Dr.
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Prof. Éliton Fontana, Dr.
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Prof. Evandro Balestrin, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Sergio Yesid Gómez González , Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Documento assinado digitalmente
Agenor Furigo Junior
Data: 20/06/2025 17:49:05-0300
CPF: ***.789.438-**
Verifique as assinaturas em https://v.ufsc.br

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química

Documento assinado digitalmente
ADRIANO DA SILVA
Data: 15/06/2025 10:29:28-0300
CPF: ***.709.189-**
Verifique as assinaturas em https://v.ufsc.br

Prof. Adriano da Silva, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2025.

Dedico este trabalho, com todo o meu amor e gratidão, aos meus queridos pais,
à minha amada esposa Simone e à minha adorável filha Catharine,
pilares da minha vida e fonte constante de inspiração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Posenq) pelo suporte na realização deste trabalho.

À minha família, por todo o amor e compreensão que recebi, especialmente à minha esposa Simone, por ter sempre me apoiado em todos os momentos.

Aos professores Adriano da Silva e Selene M. A. Guelli Ulson de Souza pela amizade e paciência na orientação deste trabalho.

Aos colegas do grupo LABSIN-LABMASSA, em especial à aluna de iniciação científica Letícia Dietrich, pela amizade e colaboração na elaboração deste trabalho.

A todos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais volta ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)

RESUMO

A gestão da água produzida representa um desafio crucial para a indústria de petróleo e gás durante as fases de exploração e refino. Devido aos seus volumes substanciais e complexa composição, o tratamento dessa água requer atenção especial e resulta em custos significativos para as empresas do setor. Os ácidos naftênicos, destacados por sua recalcitrância, acrescentam uma camada adicional de complexidade ao processo de tratamento. O ácido benzoico, um ácido carboxílico aromático simples, tem sido objeto de estudo extensivo devido à sua semelhança estrutural com os ácidos naftênicos, enfatizando sua relevância no desenvolvimento de estratégias de tratamento. Normativas regulamentam o descarte da água produzida, impondo padrões rigorosos em prol da proteção ambiental. Embora os métodos convencionais de remoção de óleo sejam amplamente empregados, muitas vezes não são suficientes para produzir um efluente compatível com os padrões de reutilização benéfica. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) emergem como alternativas promissoras, oferecendo eficácia na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes. Entre os POAs, o UV/H_2O_2 se destaca por suas vantagens operacionais e eficiência na geração de radicais hidroxila. Para aprimorar e compreender melhor esse processo, é essencial desenvolver mecanismos cinéticos e modelos matemáticos que permitam simular uma variedade de condições experimentais, proporcionando uma abordagem mais clara e econômica no tratamento da água produzida na indústria de petróleo e gás. Os resultados obtidos neste estudo indicam que a oxidação do ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 alcançou remoções entre 12,29% e 91,60% em um reator de batelada em 120 minutos, enquanto no reator tubular com recirculação as remoções atingiram remoções de até 92,50% em 60 minutos de reação. Além disso, os resultados experimentais destacam a influência significativa do pH da solução e da concentração de H_2O_2 no processo de oxidação, com melhores índices de remoção observados em pH 3. Também foi observado que o coeficiente de extinção molar do ácido benzoico é dependente do pH, indicando uma maior capacidade de absorção de fótons em pH baixo. A partir do modelo matemático proposto para a fotólise direta, foi determinado um rendimento quântico de ácido benzoico de $0{,}025 \times 10^{-2}$ mol/Einstein. Finalmente, o modelo matemático desenvolvido para o processo UV/H_2O_2 demonstrou elevada precisão na previsão dos dados experimentais, bem como na análise dos efeitos das variáveis de processo, tanto em reator batelada quanto em reator tubular com recirculação, onde técnicas de Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD) foram aplicadas com eficácia, permitindo descrever com precisão os perfis de velocidade, a distribuição das espécies químicas e do comportamento da radiação no sistema. Por fim, esta pesquisa demonstrou a eficácia do processo UVC/H_2O_2 na oxidação do ácido benzoico na água produzida e os resultados oferecem percepções valiosas sobre a cinética de reação e os efeitos das condições experimentais. Esse conhecimento é crucial para o desenvolvimento de estratégias eficazes para o tratamento de águas contaminadas.

Palavras-chave: POAs. CFD. Transferência de massa. Compostos orgânicos. Radiação UVC.

ABSTRACT

The management of produced water poses a critical challenge for the oil and gas industry during exploration and refining phases. Due to its substantial volumes and complex composition, treating this water requires special attention and results in significant costs for sector companies. Naphthenic acids, noted for their recalcitrance, add an additional layer of complexity to the treatment process. Benzoic acid, a simple aromatic carboxylic acid, has been extensively studied due to its structural similarity to naphthenic acids, underscoring its relevance in treatment strategy development. Regulations govern the disposal of produced water, imposing stringent standards for environmental protection. Although conventional oil removal methods are widely used, they often fall short of producing effluent compatible with beneficial reuse standards. In this context, advanced oxidative processes emerge as promising alternatives, offering efficacy in degrading recalcitrant organic pollutants. Among these processes, UV/H_2O_2 stands out for its operational advantages and efficiency in generating hydroxyl radicals. To enhance and better understand this process, it is essential to develop kinetic mechanisms and mathematical models that allow for simulating of a variety of experimental conditions, providing a clearer and more economical approach to produced water treatment in the oil and gas industry. The results obtained in this study indicate that the oxidation of benzoic acid by the UV/H_2O_2 process achieved removals between 12.29% and 91.60% in a batch reactor over 120 minutes, while in the tubular reactor with recirculation, removals reached up to 92.50% within 60 minutes of reaction. Additionally, experimental results highlight the significant influence of solution pH and H_2O_2 concentration on the oxidation process, with better removal rates observed at pH 3. It was also observed that the molar extinction coefficient of benzoic acid is pH-dependent, indicating a greater photon absorption capacity at low pH. From the proposed mathematical model for direct photolysis, a quantum yield of benzoic acid of 0.025×10^{-2} mol/Einstein was determined. Finally, the mathematical model developed for the UV/H_2O_2 process proved to be accurate in predicting the experimental data, as well as in analyzing the effects of the process variables, both in batch reactor and in tubular reactor with recirculation, where Computational Fluid Dynamics (CFD) techniques were effectively applied, allowing for precise description of velocity profiles, chemical species distribution, and radiation behavior in the system. Ultimately, the research showcased the effectiveness of the UVC/H_2O_2 process in oxidizing benzoic acid in produced water, and the results offer valuable insights into reaction kinetics and the effects of experimental conditions. This knowledge is crucial for the development of effective strategies for the treatment of contaminated waters.

Keywords: AOPs. CFD. Mass transfer. Organic Compounds. UVC Radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural dos ácidos naftênicos. 30
Figura 2 – Fórmula estrutural do ácido bezoico. 30
Figura 3 – Reator Batelada em Escala Laboratorial. 46
Figura 4 – Reator Tubular com Recirculação em Escala Laboratorial. 47
Figura 5 – Diagrama teórico de especiação do AB em função do pH 52
Figura 6 – Esquema das condições de contorno do reator tubular com recirculação. 68
Figura 7 – Fluxograma da UDF aplicada na condição de entrada para as espécie químicas *i* devido a recirculação no reator tubular. 71
Figura 8 – Ilustração da malha numérica utilizada na simulação da oxidação de AB pelo processo UVC/H_2O_2 em reator tubular com recirculação. . 71
Figura 9 – Remoção relativa de AB no reator batelada em função da razão molar de H_2O_2/AB. pH inicial 3, intensidade luminosa 8W e tempo de reação de 120 minutos. 76
Figura 10 – Regressão Multivariável para remoção do AB pelo processo UV/H_2O_2 em batelada em função da concentrações iniciais de AB e H_2O_2, pH e intensidade luminosa (W). 82
Figura 11 – Actinometria realizada no reator batelada (IL = 4, 6 e 8W) e no reator tubular com recirculação (IL = 6 W) 84
Figura 12 – Coeficiente de Extinção Molar do AB (ε_{AB}) em função do pH 86
Figura 13 – Cinéticas de degradação do AB pela fotólise (somente UVC) em diferentes condições experimentais. 87
Figura 14 – Resultados experimentais e numéricos do efeito da concentração inicial AB na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: $CT_{AB,0}$ = (●) 50,00, (■) 25,00 e (▲) 10,00 mg/L; pH = 3, IL = 8 W, $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados. 90
Figura 15 – Resultados experimentais e numéricos do efeito da concentração inicial H_2O_2 na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: $CT_{H_2O_2,0}$ = (●) 0,00, (■) 37,50 e (▲) 75,00 mg/L; pH = 3, IL = 8 W e $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados. 91
Figura 16 – Resultados experimentais e numéricos do efeito do pH na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: pH = (▲) 3,00, (■) 5,00 e (●) 7,00; IL = 8 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados. 92

Figura 17 – Resultados experimentais e numéricos do efeito da intensidade luminosa na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: IL = (●) 4, (■) 6 e (▲) 8 W; pH = 3 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados. 93
Figura 18 – Distribuição de velocidade dentro do reator tubular calculada a partir dos dados das simulações de CFD. 95
Figura 19 – Linhas de corrente de velocidade dentro do reator tubular calculadas a partir dos dados de simulações CFD. 96
Figura 20 – Distribuição da intensidade da radiação UVC dentro do reator tubular calculada a partir de dados de simulações CFD. 97
Figura 21 – Resultados experimentais do efeito da concentração inicial de AB na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: $CT_{AB,0}$ = (●) 50,00, (■) 25,00 e (▲) 10,00 mg/L; pH = 3, IL = 6 W, $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados. 98
Figura 22 – Resultados experimentais do efeito da concentração inicial de H_2O_2 na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: $CT_{H_2O_2,0}$ = (●) 0,00, (■) 37,50 e (▲) 75,00 mg/L; pH = 3, IL = 8 W e $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados. 99
Figura 23 – Resultados experimentais do efeito do pH na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: pH = (▲) 3,00, (■) 5,00 e (●) 7,00; IL = 8 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados. 100
Figura 24 – Resultados experimentais do efeito da vazão na oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: Vazão = (■) 1,20, (▲) 1,60 e (●) 2,00 L/min; IL = 6 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L. 101
Figura 25 – Comparação da remoção de AB e do COD na oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 no reatores batelada e tubular com recirculação. Condições Experimentais: Reator tubular com recirculação: Vazão = 1,60 L/min; IL = 6 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L. Reator batelada: IL = 8 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais: (■) AB (Tubular), (□) COD (Tubular), (●) AB (Batelada) e (○) COD (Batelada). 102

Figura 26 – Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para amostras tratadas (●) e não tratadas (■) de solução de AB submetidas ao teste de biodegradabilidade. 103
Figura 27 – Resultados de Biodegradabilidade (%) (remoção de COT) para amostras tratadas (●) e não tratadas (■) de solução de AB submetidas ao teste de biodegradabilidade. 104
Figura 28 – Regressão Linear para determinação da concentração de ácido benzoico em diferentes valores de pH. 113
Figura 29 – Regressão Multivariável para determinação da concentração de ácido benzoico em relação a absorbância e pH. 114
Figura 30 – Regressão Linear para determinação da concentração de H_2O_2 para banda baixa e banda alta. 115
Figura 31 – Regressão Linear para determinação da concentração de Fe^{2+} . . . 116
Figura 32 – Diagrama teórico de especiação do H_2O_2 em função do pH 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de Redução de alguns oxidantes. 33
Tabela 2 – Classificação dos sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados. 34
Tabela 3 – Regiões do espectro eletromagnético UV-Vis e sua aplicação em Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de água. 37
Tabela 4 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2. 51
Tabela 5 – Difusividades moleculares calculadas para AB e H_2O_2 em água. . . 67
Tabela 6 – Principais condições de contorno do reator tubular com recirculação 69
Tabela 7 – Malhas numéricas espacias utilizadas para estimar os perfis de velocidade e radiação. 72
Tabela 8 – Combinações entre as concentrações H_2O_2 e AB para remoção ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. 76
Tabela 9 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50, 75,00 e 150 mg/L; pH inicial 3,00; Intensidade luminosa (IL) 8 W; Tempo de reação de 120 minutos. 77
Tabela 10 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50, 75,00 e 150 mg/L; pH inicial 5,00; Intensidade luminosa (IL) 8 W; Tempo de reação de 120 minutos. 78
Tabela 11 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50, 75,00 e 150 mg/L; pH inicial 7,00; Intensidade luminosa (IL) 8 W; Tempo de reação de 120 minutos. 79
Tabela 12 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00 e 75,00 mg/L; pH inicial de 3,00; Intensidade luminosa (IL) 6 W; Tempo de reação de 120 minutos. 80

Tabela 13 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00 e 10,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00 e 75,00 mg/L; pH inicial de 3,00; Intensidade luminosa (IL) 4 W; Tempo de reação de 120 minutos. 81
Tabela 14 – Coeficiente de Extinção Molar do AB (ε_{AB}) em função do pH. 84
Tabela 15 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2 e constantes cinéticas otimizadas pelo modelo 2. 88
Tabela 16 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Concentração inicial de ácido benzoico de 10,00, 25,00, e 50 mg/L; Vazão de recirculação de 1,20, 1,60 e 2,00 L/min; pH inicial de 3,00, 5,00 e 7,00; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50 e 75,00 mg/L; Intensidade luminosa (IL) 6 W; Tempo de reação de 60 minutos. 94
Tabela 17 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2 e constantes cinéticas otimizadas pelo Modelo 3. 118
Tabela 18 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2 e constantes cinéticas otimizadas pelo Modelo 4. 119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Ácido benzoico
AB^-	Ácido benzoico na forma básica
AB^+	Ácido benzoico na forma ácida
ANs	Ácidos naftênicos
CFD	Fluidodinâmica computacional
CI	Carbono inorgânico
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
EDPs	Equações Diferenciais parciais
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
MVF	Método dos Volumes Finitos
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
SIMPLE	Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations
sr	Esterradiano
UDF	*User defined function*
UV	Radiação ultravioleta
UVC	Radiação ultravioleta-C
UVC/H_2O_2	Processo oxidativo avançado UVC/H_2O_2
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{\text{Face da célula}}$	Área da face da célula (m^2)
C_{AB}	Concentração mássica do AB (mg/L)
$C_{Fe^{2+}}$	Concentração mássica de Fe^{2+} (mg/L)
$C_{H_2O_2}$	Concentração mássica de H_2O_2 (mg/L)
Cp	Calor específico (J/(kg.K))
D_a	Número de Damköhler (-)
D_t	Difusividade turbulenta (m^2/s)
D_{ij}	Difusividade molecular da espécie *i* em relação a espécie *j* (m^2/s)
D	Fator de diluição (1/s)
$E^{\lambda}_{0,R}$	Fluxo espectral de fótons ao longo do feixe colimado (Einstein/(m^2s)
E^{λ}_{0}	Fluxo de fótons (Einstein/s)
$E_{AB,\lambda}$	Taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo AB (Einstein/(m^3s))
$E_{AB,\lambda}$	Taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo AB^+ (Einstein/(m^3s))
$E_{AB^-,\lambda}$	Taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo AB^- (Einstein/(m^3s))
$E_{H_2O_2,\lambda}$	Taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo H_2O_2 (Einstein/(m^3s))
E	Energia (J)
E	Energia acumulada (kJ/L)
F	Vazão volumétrica (m^3/s)
G	Radiação Incidente (W/m^2)
$I(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})$	Intensidade radiativa em uma posição $\boldsymbol{r}$ e direção $\boldsymbol{s}$ (W/m^2)
L	Profundidade do feixe colimado (m)
M_j	Massa molar da espécie *j* (g/mol)
N_A	Número de Avogadro (6.022×10^{23} (1/mol))
N	Número de dados amostrados ou calculados (-)
P^k	Produção de energia cinética turbulenta (m^2/s^3)

P	Potência radiante (W)
Sc_t	Número de Schmidt turbulento (-)
T	Temperatura ($^{\circ}$C)
V_{b_i}	Volume molar da espécie i (cm^3/mol)
V_{c_i}	Volume crítico da espécie i (cm^3/mol)
V	Volume do sistema reacional (L)
Δt_n	Intervalo de tempo (s)
Δt	Passo de tempo (s)
Ω	Ângulo sólido (sr)
Φ_v	Coeficiente de dissipação viscosa do fluido (kg/(m.s^3))
Φ_{AB}	Rendimento quântico do AB (mol/Einstein)
$\Phi_{H_2O_2}$	Rendimento quântico do H_2O_2 (mol/Einstein)
Φ_{feoxi}	Rendimento quântico do ferrioxalato (mol/Einstein)
α_{AB^-}	Fração molar do AB^- (L/(mol.cm))
α_{AB}	Fração molar do AB^+ (L/(mol.cm))
$\boldsymbol{I}$	Tensor unitário (-)
$\boldsymbol{V}$	Velocidade do fluido (m/s)
$\boldsymbol{\nabla}$	Operador Nabla (-)
$\boldsymbol{g}$	Aceleração da gravidade (m/s^2)
$\boldsymbol{r}$	Vetor posição espacial no espaço tridimensional onde é avaliada a intensidade radiativa (m)
$\boldsymbol{s}'$	Vetor unitário que indica uma direção alternativa de propagação da radiação (-)
$\boldsymbol{s}$	Vetor unitário que indica a direção específica de propagação da radiação (-)
ε	Dissipação da energia cinética turbulenta (m^2/s^3)
κ_t	Condutividade térmica turbulenta (W/(m.K))

κ	Condutividade térmica (W/(m.K))
λ	Comprimento de onda (nm)
$\left[CT_{H_2O_2}\right]$	Concentração molar total de H_2O2 (mol/L)
μ_j	Viscosidade dinâmica da espécie *j* (Pa.s)
μ_t	Viscosidade turbulenta (m^2/s)
μ	Viscosidade dinâmica (kg/(m.s)
ω_i	Fração mássica da espécie química *i* (-)
$\omega_{i,\text{saída,new}}$	Fração mássica da espécie *i* na saída num passo de tempo atual (-)
$\omega_{i,\text{saída,old}}$	Fração mássica da espécie *i* na saída num passo de tempo anterior (-)
$\omega_{i,\text{Face da célula}}$	Fração mássica da espécie *i* na face da célula (-)
$\omega_{i,\text{entrada}}$	Fração mássica da espécie *i* na entrada (-)
$\overline{E_{pest}}$	Erro percentual estimado médio (-)
$\overline{E_{pt}}$	Erro percentual verdadeiro médio (-)
$\overline{\tau_t}$	Tensor turbulento de Reynolds ($kg/(m.s^2)$)
$\varphi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')$	Função de fase descrevendo a probabilidade de espalhamento da direção $\boldsymbol{s}$ para $\boldsymbol{s}'$ (-)
φ	Parâmetro associado a espécie *j* (-)
ρ	Massa específica (kg/m^3)
σ_s	Coeficiente de espalhamento do meio (1/m)
τ	Tensor molecular ($kg/(m.s^2)$)
ε_{AB^+}	Coeficiente de extinção molar do AB (L/(mol.cm))
ε_{AB^-}	Coeficiente de extinção molar do AB^- (L/(mol.cm))
ε_{AB}	Coeficiente de extinção molar do AB (L/(mol.cm))
$\varepsilon_{H_2O_2}$	Coeficiente de extinção molar do H_2O_2 (L/(mol.cm))
a	Coeficiente de absorção do meio (1/m)
c	Velocidade da luz no vácuo (m/s)

h	Constante de Plank (J.s)
i	Espécie química i (-)
j	Espécie química j (-)
k	Condutidade térmica (W/(m.K)
k	Energia cinética turbulenta (m^2/s^2)
l	Comprimento do caminho ótico (m)
n	Índice de refração do meio (-)
p	Pressão (Pa
r_i	taxa de reação da espécie química i (mol/(m^3.s))
r_{AB}^{foton}	Taxa de fotólise local incide em um volume de controle ($mol^3/(m^3 s)$)
t_n	Tempo correspondente a amostra n (s)
t_{n-1}	Tempo correspondente a amostra $n-1$ (s)
t	Tempo de irradiação (s)
u	Valor verdadeiro (-)
v_{new}	Solução aproximada da iteração atual (-)
v_{new}	Solução aproximada da iteração anterior (-)
v	Valor aproximado (-)
Abs_{227}	Absorbância do AB em λ = 227 nm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 23
1.1 OBJETIVOS 25
1.1.1 Objetivo Geral 25
1.1.2 Objetivos Específicos 25
1.2 ESTRUTURA DA TESE 26
ESTRUTURA DA TESE 26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 27
2.1 ÁGUA PRODUZIDA 27
2.1.1 Caracterização da água produzida 27
2.1.1.1 Óleo livre 28
2.1.1.2 Óleo emulsionado 28
2.1.1.3 Óleo Solúvel 29
2.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS 29
2.2.1 Ácido Benzoico 30
2.3 LEGISLAÇÃO PARA DESCARTE DE ÁGUA PRODUZIDA 31
2.4 GERENCIAMENTO E PROCESSOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA 31
2.4.1 Processos Convencionais 32
2.4.2 Processos Oxidativos Avançados 32
2.4.2.1 Processo UVC/H_2O_2 34
2.4.2.2 Concentração de H_2O_2 no processo UVC/H_2O_2 35
2.4.2.3 pH no processo UVC/H_2O_2 35
2.4.2.4 Intensidade Luminosa no processo UVC/H_2O_2 36
2.4.2.5 Composição do Efluente no processo UVC/H_2O_2 37
2.4.2.6 Aplicação dos Processos Oxidativos Avançados na degradação de ácidos naftênicos 38
2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DE PROCESSOS UVC/H_2O_2 38
2.5.1 Modelos de fluidodinâmica computacional para o processo UVC/H_2O_2 39
2.6 ESTADO DA ARTE 40
3 MATERIAIS E MÉTODOS 42
3.1 REAGENTES QUÍMICOS 42
3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ CONTENDO ÁCIDO BENZOICO 42
3.2.1 Concentração de ácido benzoico 42
3.2.2 Concentração de peróxido de hidrogênio 43
3.2.3 Concentração de Fe^{2+} 43
3.2.4 Determinação de pH 43

3.2.5 Carbono orgânico dissolvido (COD) . . . 44
3.2.6 Teste de biodegradabilidade . . . 44
3.3 MATRIZES AQUOSAS DE ÁCIDO BENZOICO . . . 44
3.4 REATORES FOTOQUÍMICOS . . . 45
3.4.1 Reator Batelada em Escala Laboratorial . . . 45
3.4.2 Reator Tubular com Recirculação em Escala Laboratorial . . . 46
3.4.3 Actinometria . . . 47
3.5 COEFICIENTE DE EXTINÇÃO MOLAR DO AB . . . 48
3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL . . . 49
3.6.1 Procedimento Experimental no Reator Batelada em Escala Laboratorial . . . 49
3.6.2 Procedimento Experimental no Reator Tubular com Recirculação em Escala Laboratorial . . . 49
3.7 MODELO CINÉTICO . . . 50
3.8 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE AB, H_2O_2 E HO_2° . . . 52
3.9 RENDIMENTO QUÂNTICO . . . 53
3.10 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O REATOR BATELADA . . . 54
3.10.1 Modelo 1: Modelo cinético simplificado sem o efeito do pH . . . 54
3.10.2 Modelo 2: Modelo Simplificado com o efeito do pH constante durante a reação . . . 56
3.10.3 Modelo 3: Modelo cinético completo com o efeito do pH constante durante a reação . . . 57
3.10.4 Modelo 4: Modelo cinético completo com efeito do pH variável durante a reação . . . 59
3.11 SOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS MATEMÁTICOS DO REATOR BATELADA . . . 62
3.12 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO . . . 63
3.12.1 Equações de Conservação para escoamento turbulento . . . 63
3.12.1.1 Modelo de turbulência . . . 65
3.12.1.2 Difusividades moleculares do AB e do H_2O_2 em água . . . 66
3.12.2 Condições de Contorno . . . 67
3.12.2.1 UDF para definir a fração mássica da espécie química *i* na condição de contorno da entrada . . . 70
3.12.3 Geometria e malha numérica espacial e temporal . . . 71
3.13 SOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS MATEMÁTICOS DO REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO . . . 72
3.14 ANÁLISES ESTATÍSTICAS E GRÁFICAS . . . 73

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 75
4.1 REAÇÕES PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO AB NO REATOR BATELADA 75
4.2 REMOÇÃO RELATIVA (%) DE ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 EM BATELADA 76
4.3 DETERMINAÇÃO DO FLUXO ESPECTRAL DE FÓTONS NOS REATORES BATELADA E TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO POR ACTINOMETRIA 83
4.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE EXTINÇÃO MOLAR DO AB 84
4.5 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DO AB 86
4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA E DETERMINAÇÃO DO MECANISMO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO DO AB PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 EM BATELADA 87
4.7 EFEITOS CINÉTICOS DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ÁCIDO BENZOICO, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H_2O_2, PH E INTENSIDADE LUMINOSA NA OXIDAÇÃO DO ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 O REATOR BATELADA 89
4.8 REMOÇÃO RELATIVA (%) DE ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 NO REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO 93
4.9 COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO E DA RADIAÇÃO NO REATOR TUBULAR 94
4.10 EFEITOS CINÉTICOS DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ÁCIDO BENZOICO, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H_2O_2, PH DA SOLUÇÃO E VAZÃO NA OXIDAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 O REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO . 97
4.11 DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) NA OXIDAÇÃO DO AB PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 NOS REATORES BATELADA E TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO 101
4.12 DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DO AB SUBMETIDO AO PROCESSO UVC/H_2O_2 NO REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO 102
5 CONCLUSÕES 105
5.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS 105
REFERÊNCIAS 106
APÊNDICE A – REGRESSÃO LINEAR PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO EM DIFERENTES VALORES DE PH 113

APÊNDICE B – REGRESSÃO MULTIVARIÁVEL PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO EM RELAÇÃO A ABSORBÂNCIA E PH . . 114
APÊNDICE C – REGRESSÃO LINEAR PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 115
APÊNDICE D – REGRESSÃO LINEAR PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FE^{2+} 116
APÊNDICE E – DIAGRAMAS TEÓRICOS DE ESPECIAÇÃO DO AB E DO H_2O_2 EM FUNÇÃO DO *pH* 117
APÊNDICE F – ESQUEMA DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO BENZOICO (AB) PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 E CONSTANTES CINÉTICAS OTIMIZADAS PELO MODELO 3. 118
APÊNDICE G – ESQUEMA DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO BENZOICO (AB) PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 E CONSTANTES CINÉTICAS OTIMIZADAS PELO MODELO 4. 119

1 INTRODUÇÃO

Durante as operações de exploração e refino, a indústria de petróleo e gás enfrenta o desafio de gerenciar as vastas quantidades de água produzida (AP), composta pela água retida nas formações subterrâneas, extraída à superfície junto com o petróleo e o gás durante as atividades de produção desses fluidos, ou resultante da água injetada nos poços para manter a pressão e facilitar o fluxo do petróleo bruto para a superfície. A gestão dessa AP requer atenção especial devido aos seus consideráveis volumes e à complexidade de sua composição, demandando cuidados específicos e acarretando custos significativos para as indústrias de petróleo e gás (AMINI *et al.*, 2012).

Os ácidos carboxílicos podem representar cerca de 60% a 98% do teor total de carbono orgânico da AP. Caracterizados por cadeias alifáticas, esses ácidos estão na forma de ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos, sendo a maioria compostos de baixa massa molecular, como o ácido acético (KENNETH; NEFF, 2011). Uma classe alicíclica merece atenção especial por influenciar a concentração de óleo e graxa na AP, classificada como ácidos naftênicos (ANs). Além disso, os ANs são conhecidos por serem muito recalcitrantes (ABDALRHMAN; GANIJU; EL-DIN, 2019). A concentração total de ANs na AP de diferentes campos de produção de petróleo e gás ao redor do mundo está entre 23,60 a 88,00 mg/L (COSTA *et al.*, 2022).

O ácido benzoico é considerado o ácido carboxílico aromático mais simples e se apresenta como um sólido incolor cristalino. A substância é encontrada na natureza na forma pura ou combinada a outras substâncias e é um dos principais componentes da AP com uma concentração que pode variar de 0,13 a 16,00 mg/L dependendo do campo de produção de petróleo e gás ao redor do mundo (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). O ácido benzoico tem sido objeto de investigação por diversos grupos de pesquisa devido à sua estrutura similar aos ácidos naftênicos, com o intuito de modelar a degradação desses ácidos (ANSARI; KIRPALANI, M., 2022).

As opções comuns para gerenciar a água produzida são o descarte, a reinjeção e o reuso. Em todos os casos, é necessário um tratamento específico para atender às exigências ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que utilizará essa água como recurso, pois um dos principais objetivos desse tratamento é a remoção do óleo, que pode estar presente na água sob as formas de óleo livre, emulsão e dissolvido (MOOTTA *et al.*, 2013). De acordo com Legislação Federal Brasileira (Resolução CONAMA 393) para o descarte de águas de processo ou de produção em regiões oceânicas deve respeitar o limite diário de 42,00 mg/L de óleos e graxas e uma concentração mensal de 29,00 mg/L, calculados a partir de uma média aritmética simples dos valores diários (CONAMA, 2007).

Os métodos usualmente empregados para a remoção do óleo incluem o uso

de separadores API (*American Petroleum Institute*), flotadores, coalescedores, entre outros. A combinação dessas tecnologias muitas vezes não é capaz de produzir um efluente compatível com os padrões para o descarte (DORES *et al.*, 2012). Assim, métodos de polimento tornam-se necessários para garantir um gerenciamento adequado da água produzida.

Uma das alternativas para superar as limitações dos métodos convencionais são os processos oxidativos avançados (POAs). Esses processos de tratamento são realizados próximo à temperatura e pressão ambiente, envolvendo a geração do radical hidroxila $HO^{\bullet}$ (GANIYU, S. O. *et al.*, 2015). O $HO^{\bullet}$ gerado é o segundo agente oxidante mais forte, ficando atrás apenas do flúor, e é capaz de oxidar eficientemente a maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos, ou pelo menos em uma mineralização parcial em subprodutos biodegradáveis com menor toxicidade (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; OTURAN; AARON, 2014).

Os POAs são constituídos por uma larga quantidade de processos como fotólise, processos baseados na reação de Fenton, UV/H_2O_2, UV/cloro, ozonização, fotocatálise, processos de oxidação eletroquímica, processos baseados em radicais de sulfafos e entre outros (NOVACK, 2016; GANIYU, S.; SABLE; EL-DIN, 2022). Dentre todos esses processos, o processo UVC/H_2O_2 oferece vantagens relacionadas ao fato de que o oxidante (H_2O_2) é solúvel em água e termicamente estável, além de, produzir dois radicais $HO^{\bullet}$ por molécula e não necessitar de um pós-tratamento de separação. Além disso, o procedimento de operação é simples e não há problemas de transferência de massa (MARINHO *et al.*, 2019).

Para uma compreensão mais aprofundada e aprimoramento do processo UV/H_2O_2, torna-se essencial o estudo detalhado dos mecanismos cinéticos envolvidos, aliado ao desenvolvimento de modelos matemáticos representativos. Essa abordagem exige o entendimento da fotólise direta do H_2O_2, da geração de espécies reativas – especialmente os radicais hidroxila ($\bullet OH$) – e das reações subsequentes entre esses radicais e os constituintes predominantes da matriz aquosa.

Além disso, a análise da influência de variáveis operacionais críticas, como pH, intensidade da radiação UV, composição do efluente e tipo de reator utilizado (batelada ou contínuo), é fundamental para a caracterização do desempenho do processo. Através da modelagem matemática, torna-se possível simular cenários experimentais ainda não explorados, bem como avaliar diferentes configurações de reatores. Essa estratégia permite não apenas uma compreensão mais precisa dos fenômenos reacionais, mas também uma expressiva redução de tempo e custos associados a experimentações físicas.

Dessa forma, o presente estudo tem como foco a compreensão do processo UV/H_2O_2 aplicado à oxidação do ácido benzoico, com ênfase na fotólise direta do peróxido de hidrogênio, na geração de radicais hidroxila e nos mecanismos reacionais

subsequentes. Adicionalmente, investiga-se a influência de variáveis operacionais relevantes, como a concentração do oxidante, o pH do meio, a intensidade da radiação UVC e vazão de alimentação. Como parte integrante da abordagem proposta, busca-se ainda o desenvolvimento de um modelo matemático capaz de simular diferentes condições experimentais e em configurações de reatores, tanto em regime batelada quanto contínuo. Essa estratégia visa fornecer uma ferramenta mais clara, eficiente e economicamente viável para a otimização do tratamento de águas de produção, contribuindo para o aumento da eficiência do processo e sua aplicabilidade em escala real.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo experimental integrado à modelagem matemática e validação numérica aplicado à degradação de ácido benzoico por meio do processo UVC/H_2O_2, com o intuito de compreender os mecanismos envolvidos e desenvolver um modelo capaz de representar com precisão o comportamento do sistema sob diferentes condições operacionais.

1.1.2 Objetivos Específicos

Buscando atender o objetivo geral deste trabalho, elaborou-se os seguintes objetivos específicos:

- desenvolver métodos analíticos de determinação da concentração de ácido benzoico em soluções aquosas;
- determinar o fluxo espectral de fótons que atinge os reatores batelada e tubular com recirculação;
- realizar experimentos de fotólise (oxidação fotoquímica sem o H_2O_2) para a determinação do rendimento quântico do ácido benzoico no reator batelada em diversas condições experimentais;
- realizar ensaios de oxidação fotoquímica pelo processo UVC/H_2O_2 nos reatores batelada e tubular com recirculação em diversas condições experimentais;
- desenvolver modelos matemáticos para descrever o processo UVC/H_2O_2 no reator batelada;
- modelar o processo UVC/H_2O_2 em um reator tubular com recirculação, empregando o *software* Ansys Fluent;

- realizar ensaios de biodegradabilidade de soluções de ácido benzoico submetido antes e depois ao processo UVC/H_2O_2.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está estruturada em capítulos que abrangem desde os fundamentos teóricos até os resultados experimentais e numéricos e as perspectivas para trabalhos futuros, conforme descrito a seguir:

- **Capítulo 1 – Introdução:** apresenta o contexto geral do tema, a justificativa do trabalho, os objetivos e a organização da tese.
- **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica:** discute os principais fundamentos teóricos relacionados aos Processos Oxidativos Avançados (POAs), com ênfase no processo UVC/H_2O_2, suas aplicações na degradação de compostos orgânicos solúveis, como o ácido benzoico, e as abordagens de modelagem matemática e simulação via CFD adotadas na literatura.
- **Capítulo 3 – Materiais e Métodos:** descreve os materiais utilizados, as condições experimentais adotadas, os procedimentos para realização dos testes laboratoriais, os métodos analíticos empregados e as estratégias de modelagem matemática e simulação computacional desenvolvidas.
- **Capítulo 4 – Resultados e Discussões:** apresenta e analisa os principais resultados obtidos a partir dos ensaios experimentais e das simulações numéricas, incluindo a determinação da cinética de degradação do ácido benzoico, a validação dos modelos matemáticos propostos e a discussão crítica dos resultados perante a literatura.
- **Capítulo 5 – Conclusões e Sugestão de Trabalhos Futuros:** sintetiza as principais conclusões do estudo, destacando as contribuições científicas e tecnológicas alcançadas, e propõe direções para futuras pesquisas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica dos principais temas que fundamentam o presente estudo. Os aspectos teóricos foram organizados nas seguintes seções: caracterização da água produzida; ácidos naftênicos; panorama da legislação ambiental aplicável; tecnologias de tratamento e estratégias de gerenciamento da água produzida, com ênfase no processo UVC/H_2O_2 adotado neste trabalho; e modelagem matemática associada a esse processo. Ao final, é apresentado o estado da arte, destacando as lacunas existentes na literatura e contextualizando a relevância da pesquisa desenvolvida.

2.1 ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida (AP) é a água aprisionada nas formações subterrâneas (água de formação) que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos ou é a água injetada nos poços para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo bruto para a superfície (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). Entre os aspectos da água produzida que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição que varia de acordo com inúmeros fatores, entre eles a formação geológica e a localização geográfica do reservatório, responsáveis por influenciar nas propriedades físicas, químicas e biológicas da AP (VEIL; PUDER; REDWEIK, 2004).

Devido ao seu elevado volume e sua complexidade de sua composição o gerenciamento da AP requer cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas também ambientais. Como consequência, o gerenciamento da água produzida resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção para as indústria de petróleo e gás (AMINI *et al.*, 2012).

2.1.1 Caracterização da água produzida

A composição da AP é caracterizada por uma mistura de compostos orgânicos, inorgânicos e resíduos de aditivos químicos. De acordo com Jiménez *et al.* (2018) os principais constituintes da AP são:

- sais (expressos em termos de salinidade, sólidos totais dissolvidos ou condutividade elétrica);
- óleo e graxa (O&G);
- BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno);
- HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);

- ácidos orgânicos;
- fenóis;
- compostos inorgânicos e orgânicos naturais (por exemplo, produtos químicos que causam dureza e incrustações, como cálcio, magnésio, sulfatos e bário);
- aditivos químicos usados na perfuração, fraturamento e operação do poço, que podem ter algumas propriedades tóxicas (por exemplo, biocidas e inibidores de corrosão).

Na indústria de petróleo e gás, a maioria das políticas regulatórias e requisitos técnicos concentra sua atenção no conteúdo de óleo e graxa (O&G) (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). O óleo da AP é composto basicamente por hidrocarbonetos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e fenóis. As quantidades desses compostos presentes na água produzida estão relacionadas aos seguintes fatores:

- composição do óleo;
- pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos e temperatura;
- relação água/óleo;
- tipo e quantidade de produtos químicos de campo petrolífero;
- tipo e quantidade de vários compostos estabilizadores (ceras, asfaltenos e sólidos finos).

A maioria dos hidrocarbonetos não se dissolve na água, então a maior parte do óleo é dispersa na água como emulsão, ou claramente separada em duas fases (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007). Portanto, O&G na AP pode estar na forma de óleo livre, disperso, emulsionado e solúvel.

2.1.1.1 Óleo livre

O óleo livre é encontrado na água produzida na forma de pequenas gotas. Essas gotas são da ordem de submicrômetros a centenas de micrômetros. O óleo livre pode conter HPAs, hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados de cadeia longa (alcanos, alcenos e alcinos) (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; MOOTTA *et al.*, 2013).

2.1.1.2 Óleo emulsionado

O óleo emulsionado é um óleo disperso sob a forma de gotas de pequenos diâmetros formado basicamente por hidrocarbonetos insolúveis. Esta forma de óleo é mais difícil de ser separada da água, pois os diâmetros das gotas de emulsão podem atingir valores bem pequenos, na faixa de micrometros ou até mesmo submicrometros (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; MOOTTA *et al.*, 2013).

2.1.1.3 Óleo Solúvel

Óleo solúvel pode ser encontrado na AP na forma dissolvida. Este óleo dissolvido é constituído basicamente por hidrocarbonetos aromático, BTEX, naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NFD) e hidrocarbonetos alifáticos de baixa massa molecular. Além desses, os HPAs, que são parcialmente solúveis, podem estar presentes na forma dissolvida na AP. Na maioria dos casos, os compostos fenólicos fazem parte da composição. Os ácidos orgânicos constituem óleo dissolvido, exceto quando as amostras de AP são acidificadas e, por este motivo, muitos desses ácidos são convertidos de solúveis em água (dissolvido) para solúveis em óleo (disperso) (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; MOOTTA *et al.*, 2013).

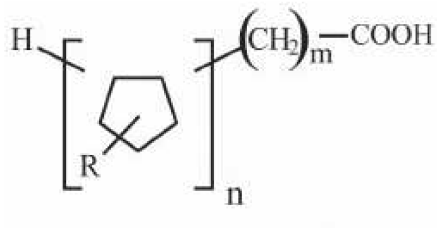
2.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os ácidos carboxílicos podem representar cerca de 60% a 98% do teor total de carbono orgânico da AP. Caracterizados por cadeias alifáticas, esses ácidos estão na forma de ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos, sendo a maioria compostos de baixa massa molecular, como o ácido acético (KENNETH; NEFF, 2011). Além de apresentarem alta solubilidade em solventes aquosos, eles geralmente mostram rápida biodegradabilidade, não representando risco significativo para o ambiente. No entanto, uma classe alicíclica merece atenção especial por influenciar a concentração de óleo e graxa na AP, classificada como ácidos naftênicos (ANs). A concentração total de ANs na AP de diferentes campos de produção de petróleo e gás ao redor do mundo está entre 23,60 a 88,00 mg/L (COSTA *et al.*, 2022).

Os ácido naftênicos (ANs) são uma mistura complexa de ácidos carboxílicos (grupo -COOH) que são encontrados naturalmente no petróleo e podem migrar durante o processamento para a AP devido as variações na temperatura, pressão, pH e salinidade (KIRPALANI, D. M.; NONG; ANSARI, 2022). O termo naftênico, correspondente a compostos cíclicos saturados, é usado para todos os tipos de ácidos encontrados em petróleos, mesmo os saturados lineares e os ramificados (GRUBER *et al.*, 2012).

A estrutura geral dos ANs apresenta um ou mais anéis saturados, normalmente, de ciclopentano e/ou ciclohexano e no mínimo 6 carbonos, conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural dos ácidos naftênicos.



Fonte: Adaptado de (GRUBER *et al.*, 2012).

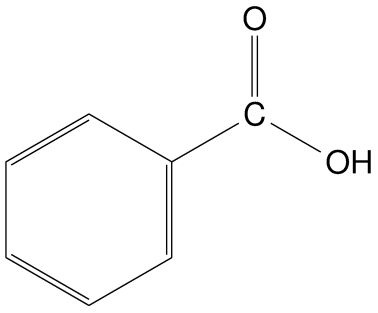
Uma forma alternativa de representar os ANs é pela fórmula genérica $C_nH_{2n+z}O_x$, em que n indica o número de carbonos ($7 \leq n \leq 26$), z é zero ou um número inteiro negativo ($-1 \leq z \leq 18$) que representa a deficiência de hidrogênio devido à presença de ligações duplas e/ou anéis, sendo $z = 0$ (sem anéis), $z = -2$ (1 anel), $z = -4$ (2 anéis), e assim sucessivamente. O valor de x representa o número de átomo de oxigênio ($2 \leq z \leq 6$) presente na molécula de AN. O_2–ANs são os clássicos e $O_{x>2}$–ANs os oxidados (WANG *et al.*, 2016; ABDALRHMAN; GANIJU; EL-DIN, 2019).

Os ácidos carboxílicos presentes no petróleo representam um grande problema para o refino e craqueamento, devido principalmente ao seu efeito corrosivo em linhas de transferência de massa e calor, nas seções de entrada e refluxo de colunas (à pressão atmosférica e a vácuo) e nos condensadores das unidades de destilação das refinarias (KIRPALANI, D. M.; NONG; ANSARI, 2022).

2.2.1 Ácido Benzoico

O ácido benzoico, $C_7H_6O_2$, apresentado na Figura 2, também conhecido como ácido benzenocarboxílico é considerado o ácido carboxílico aromático mais simples e se apresenta como um sólido incolor cristalino. A substância é encontrada na natureza na forma pura ou combinada a outras substâncias e é um dos principais componentes da AP com uma concentração que pode variar de 0,13 a 16,00 mg/L dependendo do campo de produção de petróleo e gás ao redor do mundo (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Figura 2 – Fórmula estrutural do ácido bezoico.



Fonte: Autor.

O ácido benzoico possui um ponto de fusão de 122,4°C, ponto de ebulição de 149,2°C, sublima a 100°C, densidade relativa 1,27 g/mL a 25°C, pKa = 4,20 em água e solubilidade em água de 3,40 g/L a 25°C (OLIVEIRA, P. H. R.; REIS, 2017).

O ácido benzoico é amplamente utilizado para a síntese de outros compostos orgânicos úteis, como corantes, herbicidas, produtos farmacêuticos e aditivos alimentares. Ele é estável em relação a oxidantes comuns, como ar, permanganato, ácido crômico e ácido nítrico diluído. Além disso, ele aumenta a demanda química de oxigênio do efluente originado de diversas fontes (SINGLA; ADHOKKUMAR; GRIESER, 2024).

O ácido benzoico tem sido estudado por muitos grupos de pesquisa para modelar a degradação de ácidos naftênicos devido à sua semelhança estrutural com os ácidos naftênicos (ANSARI; KIRPALANI, M., 2022).

2.3 LEGISLAÇÃO PARA DESCARTE DE ÁGUA PRODUZIDA

Geralmente as alternativas usualmente adotadas para tratamento e gerenciamento da AP são o descarte, a reinjeção e o reuso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo (MOOTTA *et al.*, 2013). No Brasil a Resolução CONAMA 393 dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção nas plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Segundo esta Resolução, o descarte de águas de processo ou de produção em regiões oceânicas deve respeitar o limite diário de 42,00 mg/L de óleos e graxas e uma concentração mensal de 29,00 mg/L, calculados a partir de uma média aritmética simples dos valores diários (CONAMA, 2007).

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental Americana apresenta os mesmos valores para os valores de óleos e graxas estipulados no Brasil (USEPA, 1993). Já no Canadá, a partir de Diretrizes de Tratamento de Resíduos *Offshore*, foi estabelecido o descarte de água produzida com uma concentração média ponderada mensal de óleos e graxas de 30,00 mg/L e uma concentração média diária de 44,00 mg/L, calculada pelo menos 2 vezes ao dia (NEB, 2010). Na Europa, a Comissão Oslo-Paris (OSPAR, 2001) dispõem a partir de 2006 para a Proteção do Ambiente Marinho do Atlântico Nordeste um limite de descarga de 30,00 mg/L de óleos e graxas.

2.4 GERENCIAMENTO E PROCESSOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Atualmente, a maioria da AP gerada em todo o mundo em instalações em terra é reinjetada no reservatório, seja para disposição ou para processos avançados de recuperação de petróleo. Como a disposição final da água determina o tipo e a extensão do tratamento (ARTHUR; DILLON; DRAZAN, 2011), as instalações de

tratamento em operações de produção de petróleo e gás em terra são principalmente projetadas para remover O&G disperso e sólidos suspensos, a fim de evitar o bloqueio e danos às bombas. Nas operações *offshore*, como a prática comum é descarregar a água produzida tratada no mar, o principal objetivo do tratamento é reduzir o O&G a níveis aceitáveis e mitigar os impactos de toxicidade na fauna e flora aquáticas. Isso normalmente implica em reduzir as concentrações de O&G na água tratada para 30,00 – 40,00 mg/L, dependendo da localização (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

2.4.1 Processos Convencionais

Os métodos usualmente utilizados para remoção do óleo são o uso de separadores API (projetados de acordo com os padrões publicados pelo *American Petroleum Institute*), coalescedores, etc. De acordo com Jiménez (2018) nestes dispositivos existem três fluxos, um fluxo rico em óleo (que seguirá para o sistema de tratamento de óleo, que será posteriormente dessalinizado e purificado), um fluxo rico em água (que seguirá para o sistema de tratamento de água) e um fluxo de gás. A água extraída do tratamento adicional de óleo também é enviada para o sistema de tratamento de água.

A soma desses dois fluxos é submetida a um tratamento primário (hidrociclone, separador de placas corrugadas, separador API ou similar), seguido por um tratamento secundário, geralmente um flotador. A combinação dessas tecnologias convencionais geralmente não é capaz de produzir um efluente compatível com os padrões para reutilização benéfica em irrigação ou processos industriais (DORES *et al.*, 2012). Dessa forma, os métodos de polimento tornam-se necessários para um adequado gerenciamento da AP.

2.4.2 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) tem recebido grande atenção atualmente, pois podem ser utilizados como uma etapa de polimento no gerenciamento da AP. O termo POAs refere-se a todos os processos de tratamento realizados próximos à temperatura e pressão ambiente e envolvendo a geração de um agente oxidante muito poderoso, como o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$) em solução em quantidades suficientes para purificar águas contaminadas (GANIYU, S. O. *et al.*, 2015). O $HO^{\bullet}$ gerado é o segundo agente oxidante mais forte, somente atrás do flúor, com um potencial de redução padrão de E^0 ($HO^{\bullet}/H_2O$) de 2,80 V, conforme pode ser observado na Tabela 1. Além disso, o $HO^{\bullet}$ possui um pKa de 11,90 e coeficiente de difusão em água de $2{,}30 \times 10^{-5}$ cm^2/s (STEFAN, 2017).

O $HO^{\bullet}$ é capaz de oxidar a maioria dos poluentes orgânicos com eficiência em dióxido de carbono, água e íons inorgânico, ou pelo menos mineralização parcial em subprodutos biodegradáveis com grau de toxicidade menos elevados (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; OTURAN; AARON, 2014). Além disso, são processos limpos

e não seletivos, que podem degradar muitos compostos, independentemente da presença de outros, sendo utilizados para destruir compostos orgânicos em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (NOVACK, 2016).

Tabela 1 – Potencial de Redução de alguns oxidantes.

Espécie	E^0 (V, 25°C)[1]
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila ($HO^{\bullet}$)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato (MnO_4^-)	1,68
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,46
Oxigênio (O_2)	1,23
Bromo (Br)	1,09
Iodo (I)	0,54

[1] Potenciais redox referidos ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de (LITTER, 2005)

Os POAs são constituídos por uma larga quantidade de processos como fotólise, processos baseados na reação de Fenton, UV/H_2O_2, UV/cloro, ozonização, fotocatálise, processos de oxidação eletroquímica, processos baseados em radicais de sulfafos dentre outros (GANIYU, S.; SABLE; EL-DIN, 2022; NOVACK, 2016). Eles podem ser classificados em heterogêneos ou homogêneos: os processos que ocorrem na presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais podem ser chamados de homogêneos, podendo ser com presença ou não da radiação ultravioleta (DURÁN; MORAIS; FREIRE, 2001). Os sistemas mais conhecidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Homogêneos		**Sistemas Heterogêneos**	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
UVC/H_2O_2	H_2O_2/O_3	UVC/TiO_2	Eletro-Fenton
UVC/O_3	$O_3/HO^{\bullet}$	$UVC/TiO_2/H_2O_2$	
Feixe de elétrons	Fe^{2+}/H_2O_2	Fotoeletrocatálise	
Foto-Fenton			

Fonte: Adaptado de (DURÁN; MORAIS; FREIRE, 2001; NOVACK, 2016)

A eficiência de um POA está ligada a geração de ($HO^{\bullet}$), entretanto, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis (ESPUGLAS *et al.*, 2002; NOVACK, 2016). Além disso, estes processos apresentam algumas desvantagens como, por exemplo, a formação de subprodutos de reação, altos custos devido ao alto consumo de energia e mão-de-obra qualificada (POLEZI, 2003). Do mesmo modo alguns destes processos apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes e ainda nem todos estes processos estão disponíveis em escalas apropriadas (NOVACK, 2016).

2.4.2.1 Processo UVC/H_2O_2

A oxidação fotoquímica do peróxido de hidrogênio é um método direto de produção de $HO^{\bullet}$ que ocorre através da clivagem da molécula do oxidante por irradiação UVC com um rendimento quântico de dois radicais por *quantum* de radiação absorvida (EDALATMANESH; DHIB; MEHRVAR, 2008). Está etapa é conhecida como iniciação do peróxido de hidrogênio, ou seja é a fotólise primária do H_2O_2 ou HO_2^-, em que H_2O_2/HO_2^- é o par conjugado ácido-base do peróxido de hidrogênio (CRITTENDEN *et al.*, 1999).

A etapa de iniciação pode ser observada na Equação (1):

$$H_2O_2/HO_2^- \xrightarrow{hv} 2HO^{\bullet} \tag{1}$$

A partir da fotólise do H_2O_2 inicia uma série de reações em cadeia de radicais conhecidas como propagação conforme pode ser observado nas Equações (2) e (3):

$$H_2O_2/HO_2^- + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O/OH^- + HO_2^{\bullet} \tag{2}$$

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet}/O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O/HO^- + O_2 \tag{3}$$

e reações de terminação conforme pode ser observado nas Equações (4), (5) e (6):

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \tag{4}$$

$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet -} \rightarrow H_2O/OH^{-} + O_2 \tag{5}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet -} \rightarrow H_2O_2/HO_2^{-} + O_2 \tag{6}$$

De acordo com Crittenden *et al.* (1999) o rendimento quântico global (Φ_T) do H_2O_2 nesta cadeia de reações é unitário no comprimento de onda da luz ultravioleta de 254 nm, enquanto o rendimento quântico primário (Φ_P) da reação de fotólise primária do H_2O_2 (Equação (1)) no mesmo comprimento de onda é de 0,50.

Pode-se observar no mecanismo, Equações (1) – (6) que as reações intermediárias, propagação e terminação, ocorrem paralelamente a fotólise, já que o H_2O_2 também pode reagir com radicais $HO^{\bullet}$ gerando radicais $HO_2^{\bullet}$ menos reativos. Por esta razão, é necessário determinar a concentração ideal de H_2O_2, pois sua presença em excesso pode diminuir a eficiência de degradação (CRITTENDEN *et al.*, 1999).

A aplicação do processo UVC/H_2O_2 oferece vantagens relacionadas ao fato de que o oxidante (H_2O_2) é solúvel em água, termicamente estável e pode ser armazenado no local de uso, além de, produzir dois radicais $HO^{\bullet}$ por molécula e não necessitar de um pós-tratamento de separação. Em contrapartida, para efluentes que contenham compostos que competem com a geração de $HO^{\bullet}$ ou absorvam boa parte da luz UV incidente, será necessário altas dosagens de H_2O_2 e deve ser manuseado com cuidado para evitar riscos no local de uso (MARINHO *et al.*, 2019).

2.4.2.2 Concentração de H_2O_2 no processo UVC/H_2O_2

A concentração de H_2O_2 é considerada um dos principais elementos no processo UVC/H_2O_2, pois ela precisa ser escolhida com cuidado para segurar uma eficiência adequada no processo de oxidação. Conforme já mencionado concentrações elevadas são prejudiciais ao processo, pois o H_2O_2 pode reagir com os $HO^{\bullet}$ gerando radicais $HO_2^{\bullet}$ menos reativos. No entanto, devido ao coeficiente de extinção molar do H_2O_2 ser baixo (19,60 mol/(L.s)) a 254 nm, concentrações muito baixas também se tornam inviáveis. Portanto, a concentração ideal deve ser determinada para garantir uma maior exposição do contaminante a ser tratado aos $HO^{\bullet}$, sem que estes reajam paralelamente com o H_2O_2 (CRITTENDEN *et al.*, 1999).

2.4.2.3 pH no processo UVC/H_2O_2

O pH da solução influencia a taxa de geração de $HO^{\bullet}$ para o processo UVC/H_2O_2. Dessa forma os valores adequados desse parâmetro devem ser escolhidos. É importante considerar que durante os processos de oxidação, o pH do meio reacional diminui

devido à formação de espécies ácidas. Portanto, é necessário ajustar o pH da água tratada ao valor (geralmente avaliado por meio de testes laboratoriais) que permite alcançar a maior eficiência na redução de poluentes. Para a maioria dos poluentes comuns, esses valores variam entre pH 3,00 e 5,00 (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Em adição a forma básica do peróxido de hidrogênio (HO_2^-) em meios alcalinos reage com os $HO^\bullet$ mais de duas ordens de magnitude mais rapidamente do que o H_2O_2. Valores de pH mais altos aumentam ligeiramente a decomposição do H_2O_2 pelo mesmo motivo. Além disso, o coeficiente de extinção molar do HO_2^- é mais de dez vezes maior do que o do H_2O_2 (228,00 mol/(L.s)) , com o mesmo rendimento quântico que o H_2O_2, e assim aumenta a decomposição do H_2O_2 (CRITTENDEN *et al.*, 1999). No entanto, um pH elevado deve ser evitado porque os íons bicarbonato e carbonato (originários da mineralização ou presentes nas águas) são espécies competitivas na captura de $HO^\bullet$, conforme pode ser observado nas Equações (7) e (8):

$$HO^\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet -} + H_2O \tag{7}$$

$$HO^\bullet + CO_3^{2} \rightarrow CO_3^{\bullet -} + HO^- \tag{8}$$

Isso ocorrerá em todos os POAs envolvendo $HO^\bullet$ em soluções carbonatadas. Como regra geral, as alterações de pH devido aos processos de mineralização devem ser levadas em consideração em quase todos os POAs, pois podem afetar as taxas de reação (LITTER, 2005).

2.4.2.4 Intensidade Luminosa no processo UVC/H_2O_2

De acordo (LITTER, 2005) para produzir mudanças fotoquímicas em uma molécula, é necessário que ocorra irradiação de luz na faixa do UV-visível dentro do sistema. O espectro visível cobre comprimentos de onda entre 400 e 800 nm. A faixa UV geralmente é dividida em quatro regiões: UVA (também chamada de luz UV próxima, luz de onda longa ou luz negra), UVB, UVC (luz UV de onda curta) e VUV (luz ultravioleta de vácuo), como mostrado na Tabela 3:

Tabela 3 – Regiões do espectro eletromagnético UV-Vis e sua aplicação em Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de água.

Tipo	λ	**Energia (kJ/mol)**	**Aplicação**
UVA[1]	315 – 400 (365)[2]	380 – 299 327	Quase em todos os POAs
UVB	280 – 315	427 – 380	Alguns POAs
UVC[1]	190 – 280 (254, 185)[2]	629 – 427 (471, 646)	Desinfecção e esterilização, H_2O_2
VUV[1]	< 190 (172)[2]	> 629 (695)	Algumas aplicações

[1]Usadas em aplicações ambientais.; [2]Frequência de luz mais utilizada.

Fonte: Adaptado de (LITTER, 2005)

Normalmente, são escolhidas as lâmpadas do tipo UVC ($200 < \lambda < 280$ *nm*), sendo que para o processo UVC/H_2O_2 lâmpadas com emissão máxima em 254 nm são suficientes para promover a absorção dos fótons pelo H_2O_2, o que ocorre em torno de 220 nm (LITTER, 2005; PARSONS, 2005). Além disso, outro fator que deve ser considerado no processo é a quantidade de fótons emitidos, tendo relação com a intensidade de radiação, para garantir máxima absorção na reação. Recomenda-se ainda, aplicar condições de fluxo turbulento de modo que toda a solução seja espalhada e tenha contato mais próximo com os raios emitidos pela lâmpada e atinja boa eficiência na degradação dos compostos contaminantes.

2.4.2.5 Composição do Efluente no processo UVC/H_2O_2

Os compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água interferem na degradação dos poluentes no tratamento fotoquímico de diversas maneiras. Apresentam possibilidade de aumento na taxa de mineralização dos contaminantes através da geração de espécies reativas de oxigênio. Entretanto, também podem competir com os radicais reativos $HO^{\bullet}$ e inibindo a degradação de poluentes, e/ou atuar como fortes absorvedoras de radiação em toda faixa de comprimentos de onda. Ainda, a turbidez na solução causada por partículas orgânicas e/ou inorgânicas pode ocasionar a decomposição dos radicais reativos e a interferência na dispersão e absorção da luz (STEFAN, 2017).

2.4.2.6 Aplicação dos Processos Oxidativos Avançados na degradação de ácidos naftênicos

Na literatura, poucos trabalhos abordam a aplicação de POAs na degradação dos ANs. O estudo de Tony e colaboradores (2012) é uma importante contribuição, avaliando o processo foto-Fenton para o tratamento de AP. Eles alcançaram aproximadamente 50% de remoção de DQO em pH 3, com um aumento para cerca de 75% quando precedido por tratamento físico-químico. Em seguida, o trabalho de Afzal e colaboradores (2012) investigou o processo UVC/H_2O_2 na degradação de ANs, alcançando uma remoção de 92%. Zhang e colaboradores (2017) compararam a eficiência de diferentes processos de tratamento de um AN modelo, obtendo os resultados mais eficazes em pH 3. Eles alcançaram remoções de 100% em 50 min para UV/H_2O_2, 100% em 12 min para foto-Fenton, e 100% em 17 min para foto-NTA-Fenton. O trabalho de Fang e colaboradores (2018) também merece destaque ao obter a completa remoção de ácido ciclohexanocarboxílico utilizando os processos UV/persulfato e UVC/H_2O_2. Por fim, destaca-se o estudo de Costa et al. (2024), que investigaram a degradação do ácido ciclohexanocarboxílico por meio do processo de ozonização, tanto em escala laboratorial quanto piloto, alcançando remoções entre 91 e 100% sob condições otimizadas.

2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DE PROCESSOS UVC/H_2O_2

O desenvolvimento de um modelo cinético para prever o desempenho do processo UVC/H_2O_2, em uma fonte de luz específica e bem caracterizada, requer uma compreensão da fotólise direta, da geração de radicais e dos mecanismos de reação de radicais envolvendo o composto alvo, H_2O_2 e os principais constituintes da matriz aquosa, como matéria orgânica dissolvida, nitrato e espécies de carbonato, além do impacto do pH e da absorção de água. Como nem todas as reações de radicais que ocorrem no tratamento de água com UVC/H_2O_2 contribuem significativamente para o desempenho do processo, é comum realizar análises de sensibilidade e construir o modelo cinético com base em reações e equações pertinentes. Em seguida, as equações diferenciais que descrevem a fotólise, as reações de radicais e as reações mono e bimoleculares relevantes de compostos estáveis são resolvidas com métodos numéricos (STEFAN, 2017).

Os primeiros estudos cinéticos e com proposição de modelos matemáticos para o processo UVC/H_2O_2 datam o final as décadas de 60 e 70 (SEHESTED; L.; FRICKE, 1968; W. H. KOPPENOL; BUTLER; LEEUWEN, 1978; WEINSTEIN; BENON; BIELSKI, 1979). A principal motivação destes trabalhos era determinar as constantes cinéticas do radical $HO^{\bullet}$ com os radicais $HO_2^{\bullet}$ e $O_2^{\bullet-}$ a partir do H_2O_2 em processo com radiação em batelada. Na década de 80 mais trabalhos foram desenvolvidos com o mesmo

objetivo de determinar as constantes cinéticas do radical $HO^{\bullet}$ com outras espécies em solução, entretanto em diferentes condições de pH, temperatura e intensidade luminosa (BIELSKI *et al.*, 1985; H. CHRISTENSEN; CORFITZEN, 1982).

Em 1988 Buxton, Greenstock e Ross (1988) publicaram um artigo de revisão crítico levantando praticamente todas as possíveis reações de um processo UVC/H_2O_2 e suas constantes cinéticas. Além disso, este trabalho propõe uma profunda discussão dos mecanismo de reação entre as espécies reativas e as espécies oxidantes em diferentes condições experimentais.

A partir da década de 90 e anos 2000 são escassos os trabalhos envolvendo estudos cinéticos envolvendo a formação de radicais, pois o objetivo estava mais direcionado em aplicar e estudar o processo UVC/H_2O_2 em diferentes tipos de contaminantes e determinar a constante cinética entre o contaminante e o $HO^{\bullet}$. Entre os trabalhos vale destacar o trabalho de Crittenden e colaboradores (1999) em que os autores propuseram um modelo matemático para descrever a degradação do 1,2-dibromo-3-cloropropano em água destilada por um processo UVC/H_2O_2. Neste trabalho os autores utilizaram a suposição de estado pseudo-estacionário para os radicais, ou seja, é uma condição temporária em que a taxa de formação de radicais é igual à taxa de reação com outras espécies, resultando em uma concentração aparentemente constante de radicais ao longo do tempo. Outro trabalho que vale destaque é o trabalho de Edalatmanesh, Dhib e Mehrvar (2007) que desenvolveram um modelo matemático para descrever a degradação do fenol pelo processo UVC/H_2O_2. Este trabalho é interessante, pois é o primeiro trabalho que propõe o efeito do pH na formulação das equações diferenciais. Entretanto o pH é considerado constante durante a reação e o efeito do pH é somente aplicado para quantificar as formas ácida e básica do H_2O_2 durante a reação.

No término dos anos 2010 dois trabalhos foram publicados envolvendo a formulação de modelos matemáticos pelo processo UVC/H_2O_2. Um para descrever a oxidação de As(III) para As(V) que é menos estável (MARINHO *et al.*, 2018) e a degradação da oxitetraciclina (ESPÍNDOLA *et al.*, 2019). Em ambos os trabalhos a reação ocorreu em um milifotorreator com recirculação em diversas condições experimentais, como concentração inicial do contaminante e H_2O_2, intensidade luminosa e vazão de recirculação. O modelo matemático proposto em ambos os trabalhos assume a hipótese do estado pseudo-estacionário para os radicais e sem efeito do pH.

2.5.1 Modelos de fluidodinâmica computacional para o processo UVC/H_2O_2

De acordo com Stefan (2017), os modelos de fluidodinâmica computacional (CFD) descrevem a dinâmica espacial e temporal dos fluidos, levando em conta a conservação de massa, momento, energia e espécie química. A hidrodinâmica e a modelagem da turbulência também incluem os perfis de velocidade e pressão dentro

do reator. Os modelos CFD para reatores UV incorporam a distribuição espacial da taxa de fluência de fótons. Entre outros, o submodelo de radiação leva em consideração o arranjo das lâmpadas (número, geometria e espaçamento) e a densidade espectral de potência, óptica de quartzo, reflexão e refração nas interfaces, e propriedades ópticas dos componentes do fluido e do reator. Exemplos de modelos de radiação incluem o modelo de soma de múltiplos pontos (MPSS), modelo de taxa volumétrica local de absorção de fótons (LVRPA), modelo de integração de fonte de linha (LSI), modelo de soma de fonte de múltiplos segmentos (MSSS), modelo de LSI modificado (RAD-LSI) e a equação de transferência radiativa usando o método de ordem discreta (DO).

Os trabalhos de CFD do processo UVC/H_2O_2 são praticamente escassos. Vale destacar o trabalho de Moreira e colaboradores (2019), que utilizaram CFD para avaliar a hidrodinâmica e a distribuição de intensidade de radiação UV em duas diferentes geometrias de reatores anulares para degradação de soluções aquosas contaminadas com um composto modelo, 3-amino-5-metilisoxazol, pelos processos UVC/H_2O_2 e UVC. Neste trabalho, o *software* Ansys Fluent® foi utilizado.

Em 2021, foi publicada uma continuação do trabalho de Moreira e colaboradores (2019) por Lima e colaboradores (2021), onde as reações químicas foram adicionadas ao modelo. Porém, o composto modelo era oxitetraciclina e o *software* ComSol® foi utilizado neste trabalho. Por fim, no mesmo ano, Venier e colaboradores (2021) investigaram a degradação do paracetamol por meio do processo foto-Fenton em um reator anular. Os autores implementaram o modelo LVRPA, utilizando a estrutura da plataforma de software OpenSource OpenFOAM®. Além disso, aplicaram um modelo de mistura reativa multicomponente para simular a evolução temporal das diferentes espécies ao longo do reator.

Por fim, vale destacar os trabalhos de Balestrin e colaboradores, realizados em 2021 e 2024, que investigaram processos fotocatalíticos heterogêneos, ou seja na presença de catalisadores sólidos, por meio de técnicas CFD. Nessas pesquisas, os autores estudaram a degradação do ácido benzoico e do ácido salicílico em reatores anulares e diferenciais, expostos à radiação UVC e com a presença de catalisadores. Os resultados obtidos evidenciam o potencial das técnicas de CFD na modelagem de processos fotocatalíticos sob a ação de radiação UVC.

2.6 ESTADO DA ARTE

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo revela uma notável escassez de estudos dedicados à aplicação do processo UVC/H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos solúveis, com ênfase no ácido benzoico. Verifica-se, além disso, a ausência de investigações que explorem a cinética de degradação desse composto por meio desse processo, bem como a inexistência de modelos matemáticos robustos que descrevam de forma adequada os fenômenos envolvidos, em especial os efeitos

na variação do pH.

Essa lacuna se manifesta tanto em pesquisas realizadas em reatores descontínuos (batelada), que exigem a formulação e resolução de equações diferenciais ordinárias, quanto em reatores tubulares com recirculação, cuja modelagem demanda a aplicação de equações diferenciais parciais e o uso de ferramentas de CFD. Nesse cenário, torna-se evidente a necessidade de se conduzir estudos que não apenas determinem a cinética de oxidação do ácido benzoico pelo processo UVC/H_2O_2, mas que também desenvolvam modelos matemáticos capazes de aprofundar a compreensão dos mecanismos reacionais e de simular condições operacionais variadas e ainda não investigadas. Tais avanços podem proporcionar maior eficiência no delineamento experimental e operacional, promovendo economia de tempo e redução de custos operacionais.

Adicionalmente, ressalta-se que, com exceção do trabalho de Venier e colaboradores (2021), os estudos que utilizaram CFD para simular a degradação de compostos-alvo em processos oxidativos têm adotado, em sua maioria, o regime estacionário tanto para o escoamento quanto para o comportamento das espécies químicas. Essa abordagem implica em simplificações significativas, como a desconsideração das variações temporais nas concentrações das espécies envolvidas, visando reduzir a complexidade computacional. No entanto, tais simplificações podem limitar a acurácia dos modelos na previsão de fenômenos transientes, os quais são intrínsecos aos processos reacionais reais, especialmente em sistemas sujeitos a oscilações de composição.

A ausência de abordagens transientes na literatura especializada aponta para uma lacuna crítica no entendimento dos efeitos dinâmicos sobre a eficiência dos POAs. Esse panorama evidencia um campo promissor de pesquisa ainda inexplorado, com grande potencial para aprimorar a modelagem e a representação dos POAs, contribuindo diretamente para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes de tratamento de contaminantes presentes na AP ou em outras matrizes aquosas complexas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar os procedimentos, materiais e equipamentos utilizados para a obtenção dos dados relevantes e a modelagem matemática desenvolvida para compreensão da oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2 em solução aquosa (efluente sintético).

Os ensaios experimentais e simulaçoes numéricas foram realizados no Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa (LABSIN/LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 REAGENTES QUÍMICOS

Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) foi adquirido da Sigma-Aldrich ($\geq$ 99,5%, 1,27 g/cm^3 e solubilidade de 3,40 g/L à 25°C). Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi adquirido pela Merck (30 % v/v, 1,11 g/cm^3). Ácido clorídrico (HCL) (37 %) P.A., hidróxido de sódio (NaOH) (> 99%) P.A., ácido acético glacial (CH_3COOH) P.A. e acetato de amônio ($C_2H_7NO_2$) P.A. foram comprados da Neon. Cloreto de sódio (NaCl) (> 99%) foi adquirido pela Anidrol. Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) P.A. e sulfato ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) foram obtidos da Dinâmica. Ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) P.A foi comprado da Synth. Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) P.A. e cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) P.A. foram adquiridos pela Vetec. 1 – 10-Fenantrolina (orto) ($C_{12}H_8N_2$) P.A. foi adquirido da Nuclear.

3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ CONTENDO ÁCIDO BENZOICO

3.2.1 Concentração de ácido benzoico

A concentração de ácido benzoico foi determinada por técnica de espectrofotometria com o auxílio do espectrofotômetro UV-Vis da marca Femto, modelo Cirrus-80, no comprimento de onda λ = 227 nm (CHILDS *et al.*, 2004). A absorbância lida foi quantificada para concentração de AB (mg/L) através da seguinte Equação (9):

$$C_{AB} = -1{,}9938 + 13{,}3907\ Abs_{227} + 0{,}3908\ pH + 0{,}46728\ {Abs_{227}}^2 - 0{,}9139\ Abs_{227}\ pH - 0{,}0309\ pH^2, \quad pH \in [0,\ 14] \text{ e } Abs_{227} \in (0,\ 2{,}5) \quad (9)$$

em que Abs_{227} é a absorbância do AB em λ = 227 nm. Esta equação foi construída através de uma regressão multivariável realizada no *software* RStudio para diferentes curvas padrões de AB de 0,1 a 25 mg/L em diferentes valores de pH (1, 3, 5, 7, 9 e 12). A regressão multivariável e as curvas padrões podem ser visualizadas no Apêndice A e B.

3.2.2 Concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi determinada pelo método colorimétrico por meio da espectrofotometria com o auxílio do espectrofotômetro UV-Vis da marca Femto, modelo Cirrus-80, através da medição dos cátions de provanádio formados a partir da reação do H_2O_2 com metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em meio ácido de acordo com metodologia desenvolvida por (NOGUEIRA; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, 2005).

A solução de metavanadato de amônio apresenta coloração amarelada e quando entra em contato com H_2O_2 reage formando um composto de cor avermelhada, o qual possui pico de absorção a λ = 450 nm. A absorbância lida no equipamento foi comparada com uma curva de calibração preparada com solução padrão de H_2O_2 afim de obter a concentração de H_2O_2 na amostra. A curva padrão de H_2O_2 pode ser vizualizada no Apêndice C.

3.2.3 Concentração de Fe^{2+}

A determinação da concentração de Fe^{2+} nas amostras foi realizada de acordo com o método de 1,10-fenantrolina descrito pela norma (ISO6332, 1988). Preparam-se, primeiramente, duas soluções: a de 1,10-fenantrolina ao dissolver 1 g/L da substância em água destilada isenta de ferro e a de ácido acético ao juntar 62,5 g de acetato de amônio com 175 ml de ácido acético glacial e água destilada suficiente para completar um balão volumétrico de 250 mL. Ambas as soluções foram agitadas até completa dissolução dos reagentes. Em seguida, para a construção da curva de calibração, foram realizadas as diluições de uma solução padrão de ferro para obter soluções com a concentração de 0,1 e 10,0 mg/L. A leitura, tanto das amostras da curva de calibração quanto das amostras obtidas nos ensaios ao longo do trabalho, foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Femto, modelo Cirrus-80, utilizando o comprimento de onda de λ = 510 nm. Para tal, preparou-se o branco ao juntar 1 mL da solução de ácido acético, 1 mL da solução de fenantrolina, ácido ascórbico suficiente a saturar e 4 mL de água destilada. Em seguida, foram preparadas as amostras ao juntar 1 mL do reagente de ácido acético, 1 mL de fenantrolina, ácido ascórbico suficiente a saturar e 4 mL da amostra. Por fim, foi realizada a leitura do branco no espectrofotômetro e, posteriormente, a das amostras a fim de calcular a concentração de ferro de acordo com a curva de calibração que se encontra no Apêndice D.

3.2.4 Determinação de pH

As medidas de pH foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando pHmetro de bancada marca QUIMIS, modelo Q-400M2. Para calibração do pH no aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizadas soluções tampão de pH 4 e 7.

3.2.5 Carbono orgânico dissolvido (COD)

As medidas de COD foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPH, baseado na oxidação catalítica a altas temperaturas e determinação de CO_2 por espectroscopia de infravermelho. As amostras filtradas e homogeneizadas foram injetadas em uma câmara de alta temperatura (a aproximadamente 680°C) contendo platina adsorvida sobre alumina para determinar o carbono total (COT).

Outra alíquota das amostras foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Ambas as análises são detectadas em um analisador infravermelho não dispersivo e a diferença entre COT e CI resulta no COD.

3.2.6 Teste de biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade foi realizado para avaliar a capacidade dos microorganismos de assimilar o ácido benzoico e seus intermediários produzidos durante a degradação oxidativa seguindo metodologia descrita por (ARTIFON *et al.*, 2023). Este resultado foi obtido por uma versão adaptada do teste OECD 301A "DOC Dye-away test", onde 400 mL das soluções de ácido benzoico tratado e não tratado foram suplementadas e inoculadas com lodo ativado fresco obtido da companhia local de esgoto (CASAN). O experimento foi realizado em duplicata, mantido em condições de escuridão e leve agitação a $\pm$ 22°C . Amostras foram coletadas ao longo de 20 dias e o teor de carbono orgânico total (COT) foi avaliado por um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPH. Os resultados de biodegradabilidade foram obtidos pela equação, conforme descrito pela OECD:

$$D_t(\%) = \left(1 - \frac{C_t - C_{b(t)}}{C_0 - C_{b(0)}}\right) \cdot 100 \tag{10}$$

em que D_t é a biodegradabilidade (%), C_0 e C_t são as concentrações médias de CT no meio de cultura inoculado contendo a amostra de teste no início e em qualquer t (mgC/L), respectivamente, e $C_{b(0)}$ e $C_{b(t)}$ são as concentrações médias de COT no meio mineral inoculado no início e em qualquer t (mgC/L), respectivamente.

3.3 MATRIZES AQUOSAS DE ÁCIDO BENZOICO

Foram preparadas dois diferentes tipos de matrizes aquosas de ácido benzoico:

(i) Matriz com composição química semelhante ao efluente real (água produzida) para as reações de degradação sobre o processo UVC/H_2O_2. Para o preparo desta matriz aquosa, utilizou-se água destilada, 500 mg/L de ácido benzoico, 100 g/L de cloreto de sódio e hidróxido de sódio 0,05 mol/L. Deixou-se agitar

por 48 horas em sistema fechado a fim de garantir completa solubilização dos compostos. O pH da solução foi sempre mantido acima de 8 para garantir a completa solubilização do ácido benzoico em água. Para os ensaios em que o valor do pH era ajustado, utilizou-se soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

(ii) Matriz sem adição de cloreto de sódio destinada as reações de determinação de rendimento quântico (fotólise) e avaliação do carbono orgânico total (COD). O preparo desta matriz é idêntico ao descrito no item anterior, com exceção que o cloreto de sódio não foi adicionado.

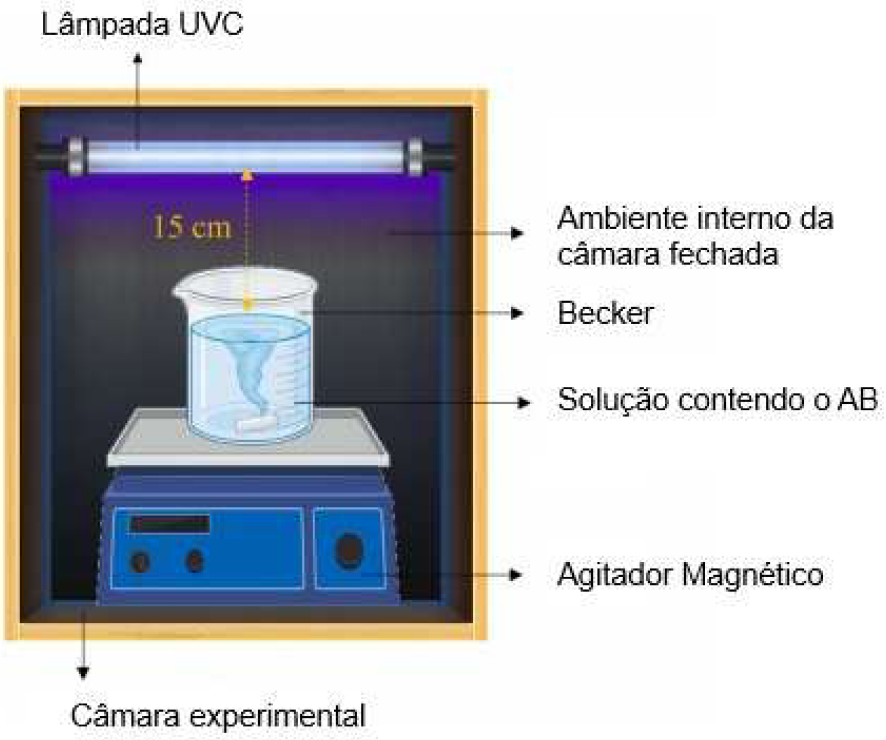
3.4 REATORES FOTOQUÍMICOS

As experiências de degradação do AB foram realizadas em dois diferentes tipos de configurações de reatores, um reator batelada e um reator tubular com recirculação, ambos em escala laboratorial. O objetivo dos estudos de degradação do AB no reator batelada foram de determinar os parâmetros cinéticos de reação intrínsecos, pois como o reator é perfeitamente agitado os fenômenos de convecção e difusão são desprezíveis. Já o objetivo dos estudos de degradação do AB no reator tubular com recirculação foram de obter dados experimentais para estudos fluidodinâmica computacional (CFD).

3.4.1 Reator Batelada em Escala Laboratorial

O reator batelada em escala laboratorial foi mantido no interior de uma câmara experimental sem interferência de luz externa, equipada com uma lâmpada UVC, marca Osram, com potência nominal que pode ser alterada para 4, 6 ou 8 W, com potências radiantes de 0,9, 1,7 e 2,1 W, respectivamente. Uma lâmpada foi posicionada na parte superior da câmara experimental, a uma distância de 15 cm do reator, conforme pode ser observado na Figura 3. O reator era um recipiente de 300 mL constituído de borossilicato e este foi mantido sob agitação magnética (CAT, modelo M5) durante os experimentos.

Figura 3 – Reator Batelada em Escala Laboratorial.



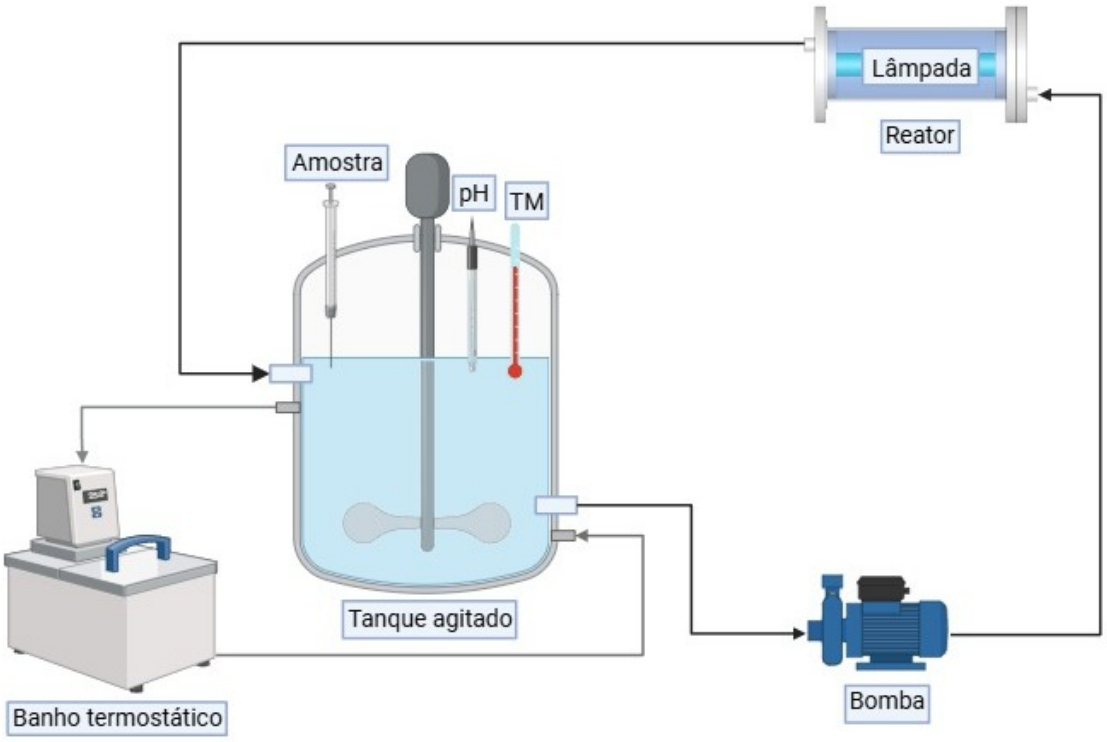
Fonte: Adpatado de (DA SILVA JÚNIOR *et al.*, 2024)

Nos ensaios de degradação pelo processo UVC/H_2O_2 um volume de 250 mL de solução de AB a ser tratada foi adicionada ao reator que estava em agitação (15 rpm) e foi mantido durante 15 minutos no escuro. Após, adicionou-se H_2O_2 e manteve mais 15 minutos no escuro para completa homogeneização. Por fim, a lâmpada foi ligada e as amostras foram coletadas em tempos pré-determinados durante a reação para acompanhar a concentração residual de AB e H_2O_2.

3.4.2 Reator Tubular com Recirculação em Escala Laboratorial

A instalação do reator tubular com recirculação em escala laboratorial, Figura 4, compreende um fotorreator contendo um tubo de borossilicato que está associado a um tubo de quartzo concêntrico interno com um espaço para a lâmpada UVC. Neste caso, foi utilizada uma lâmpada UVC, marca Osram com potência nominal de 6 W e potência radiante de 1,7 W. O tubo de borossilicato estava alocado no foco dos dois refletores de aço inoxidável, formando uma estrutura de coletores parabólicos, chamada de duplo CPC.

Figura 4 – Reator Tubular com Recirculação em Escala Laboratorial.



Fonte: Autor

A solução de AB a ser tratada foi colocada dentro do recipiente de vidro, o qual possui uma camisa de resfriamento acoplado a um banho termostático refrigerado (JUBALO, modelo F12-ED). O vaso encamisado foi acoplado a uma bomba peristáltica (ISMATEC, modelo BVP-Z), permitindo a recirculação da solução entre o CPC e o recipiente de vidro. A solução foi mantida sob agitação magnética (CAT, modelo M5) durante os experimentos. O controle de pH foi realizado com pHmetro (AZ, modelo 86505).

Nos ensaios de degradação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 um volume de 1,5 L de solução de AB numa dada concentração (10 – 50 mg/L) foi adicionado ao sistema que foi deixado em recirculação (1,6 L/min) durante 15 minutos no escuro. Depois, adicionou-se H_2O_2 para completa homogeneização e foi deixado recirculando novamente por 15 minutos. Após a lâmpada foi ligada e as amostras foram coletadas em tempos pré-determinados durante a reação para acompanhar a concentração residual de AB e H_2O_2.

3.4.3 Actinometria

As medidas de actinometria *in situ* foram utilizadas para determinar o fluxo espectral de fótons (Einstein/(m^2.s)) ou radiação incidente (W/m^2) que atinge os dois diferentes

tipos de configurações de reatores empregados neste trabalho quando em contato com radiação UV. Foi utilizado o método de ferrioxalato, o qual se enquadra na faixa de comprimento de onda de 250-500 nm e com rendimento quântico (Φ_{feoxi}) entre 1,25 e 0,90 (KUHN; BRASLAVSKY; SCHMIDT, 2004).

A diferença da técnica de actinometria para o reator batelada e para reator tubular com recirculação consiste somente no volume inicial de 0,25 e 1,50 L de água destilada adicionados a cada sistema, respectivamente. Após a adição da água destilada adicionou-se ácido oxálico (30 mM) e cloreto férrico (6 mM) e deixou-se para completa homogeneização durante 15 min. Em seguida uma amostra foi retirada para controle de concentração de ferro (Fe^{2+}). Por fim, a lâmpada foi ligada e as amostras foram coletadas em tempos pré-determinados (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) para acompanhar a concentração de (Fe^{2+}).

No método da actinometria, a concentração de Fe^{2+} ($C_{Fe^{2+}}$) ao longo do tempo pode ser ajustada para uma cinética de ordem zero, Equação ((10)). Além disso, a partir da equação a seguir pode-se calcular o fluxo de fótons, E_0^λ, (Einstein/s)

$$E_0^\lambda = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt}\ \frac{1}{\Phi_{feoxi}}\ V \tag{11}$$

em que $\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt}$ corresponde a constante cinética de ordem zero (mol/(L.s)), V é o volume do sistema reacional (L). Para a lâmpada UVC o rendimento quântico (Φ_{feoxi}) foi considerado de 1,25 no comprimento de onda predominante da lâmpada (λ= 254 nm) (KUHN; BRASLAVSKY; SCHMIDT, 2004).

O E_0^λ pode ser convertido para potência radiante, P, (W ou J/s) através

$$P = E_0^\lambda\ E\ N_A \tag{12}$$

em que E é a energia (J) calculada a partir da equação de Planck com λ= 254 nm para a lâmpada UVC e N_A é o número de Avogadro (6,022 $\times 10^{23}$ (1/mol)).

A energia acumulada, E, (kJ/L) recebida em qualquer superfície da mesma posição, por unidade de volume de líquido dentro do reator, no intervalo de tempo Δt_n é calculada por

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + P\frac{\Delta t_n}{1000\ V};\quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \tag{13}$$

em que t_n e t_{n-1} representam o tempo que corresponde a amostra n e $n-1$ em segundos, respectivamente.

3.5 COEFICIENTE DE EXTINÇÃO MOLAR DO AB

O coeficiente de extinção molar do AB, ε_{AB}, foi determinado por técnica de espectrofotometria com auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis, marca Femto e modelo

Cirrus-80, no comprimento de onde λ = 254 nm. Foram construidas curvas padrões de AB de 0,1 a 25 mg/L em diferentes valores de pH (1, 3, 5, 7, 9 e 12).

A partir das curvas de calibração e da lei de Lambert-Beer ($Abs = \varepsilon_{AB} C_{AB} l$), que relaciona a absorbância (*Abs*) com o coeficiente de extinção molar e a concentração do AB, e o caminho óptico da cubeta *l* é possível determinar o coeficiente de extinção molar, ε_{AB}, através de regressão linear. Por fim, o ε_{AB} será o coeficiente angular das curvas padrões. Para efetuar as regressões lineares foi utilizado o *software* RStudio.

3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental entre o reator batelada e o reator tubular com recirculação se diferem, pois o objetivo no reator batelada é determinar os parâmetros cinéticos de reação intrínsecos de degradação do AB sob diferentes combinações entre as variáveis de estudo, tal como concentrações iniciais de AB e H_2O_2, pH inicial e intensidade luminosa. Já no reator tubular com recirculação o objetivo é ter dados experimentais em certas combinações entre as variáveis de estudo para estudos de fluidodinâmica computacional (CFD).

3.6.1 Procedimento Experimental no Reator Batelada em Escala Laboratorial

Os experimentos cinéticos de degradação do AB no reator batelada foram realizados em diferentes combinações entre as variáveis concentração inicial de AB (1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 150 mg/L), concentração inicial de H_2O_2 (0,00, 37,50, 75,00 e 150 mg/L), pH inicial (3,00, 5,00 e 7,00) e intensidade luminosa (4, 6 e 8 W) em um tempo total de reação de 120 minutos. Todos os ensaios tiveram inicialmente o pH ajustado para o valor definido e este foi monitorado durante o experimento, não havendo mais ajustes de pH.

3.6.2 Procedimento Experimental no Reator Tubular com Recirculação em Escala Laboratorial

Os experimentos de degradação do AB foram realizados para algumas combinações entre as variáveis concentração inicial de AB (10,00, 25,00 e 50 mg/L), concentração inicial de H_2O_2 (0,00, 37,50 e 75,00 mg/L), pH inicial (3,00, 5,00 e 7,00), vazão de recirculação (1,20, 1,60 e 2,00 L/min) e intensidade luminosa de 6 W em um tempo total de até 60 minutos de reação. Todos os ensaios tiveram inicialmente o pH ajustado para o valor definido e este foi monitorado durante o experimento, não havendo mais ajustes de pH.

3.7 MODELO CINÉTICO

O mecanismo de oxidação fotoquímica do AB em soluções aquosas usando o processo UVC/H_2O_2 depende principalmente da fotólise do H_2O_2, que gera radicais hidroxila $HO^{\bullet}$ e a reação deste com o AB. Para descrever o processo completo de oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 um esquema de reações foi desenvolvido baseado nos trabalhos de (SEHESTED; L.; FRICKE, 1968), (W. H. KOPPENOL; BUTLER; LEEUWEN, 1978), (WEINSTEIN; BENON; BIELSKI, 1979), (H. CHRISTENSEN; CORFITZEN, 1982), (BIELSKI *et al.*, 1985), (BUXTON *et al.*, 1988), (CRITTENDEN *et al.*, 1999), (EDALATMANESH; DHIB; MEHRVAR, 2008) e (ESPÍNDOLA *et al.*, 2019) e é apresentado na Tabela 4.

Nos processos em que a radiação tem comprimento de onda inferior a 280 nm ela é capaz de decompor as moléculas de peróxido de hidrogênio, na sua forma ácida (H_2O_2) e básica (HO_2^-) em radicais hidroxila, com um rendimento quântico de dois radicais por *quantum* de radiação absorvida (EDALATMANESH; DHIB; MEHRVAR, 2008), conforme pode ser observado na Reação (1). A fotólise do peróxido de hidrogênio inicia uma série de reações em cadeia de radicais conhecidas como propagação (Reações 2 a 5) e terminação (Reações 6 a 10). Por fim, o radical hidroxila também pode decompor o AB e AB^- produzindo intermediários (Reações 12 e 13) e estes intermediários podem ser degradados em CO_2, H_2O e produtos mineralizados conforme pode ser observado na Reação (18).

De uma forma geral pode-se observar que degradação das espécies AB e AB^- ocorrem através de três principais caminhos: fotólise pela irradiação UV direta, decomposição por radicais hidroxila e reação com o H_2O_2.

Tabela 4 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2.

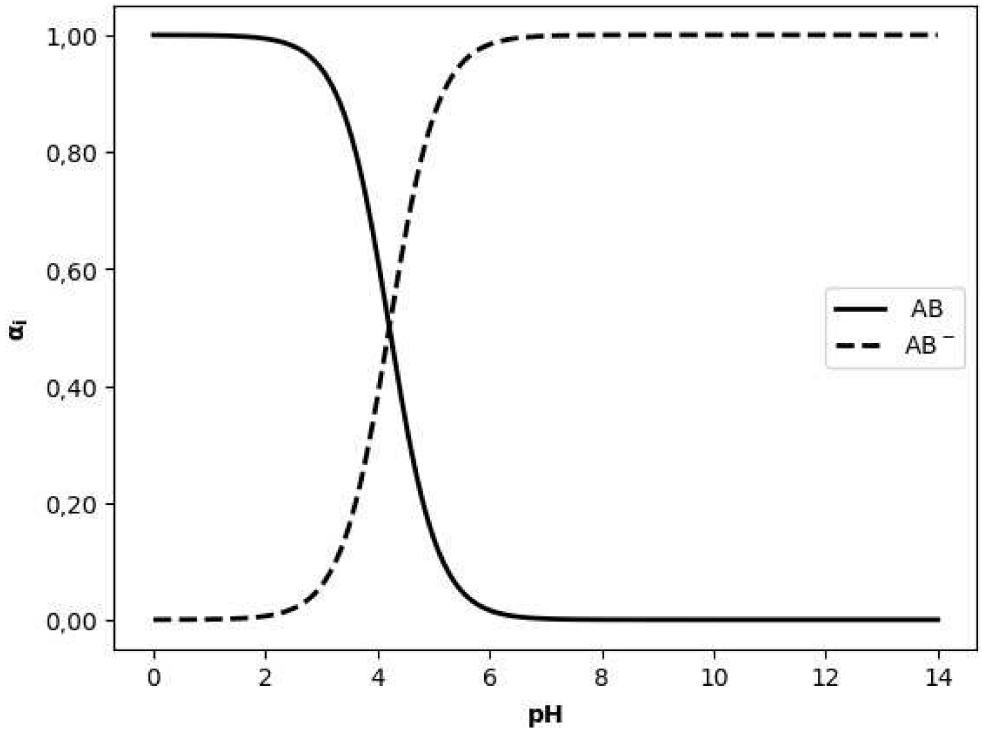
Nº	Reações	Constantes (mol/(Ls))	Referências
1	H_2O_2 / $HO_2^- \xrightarrow{hv} 2HO^\bullet$	$\Phi_{H_2O_2} = \Phi_{HO_2^-} = 0{,}50$	(CRITTENDEN *et al.*, 1999)
2	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_2 = 2{,}70 \times 10^7$	(BUXTON *et al.*, 1988)
3	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$	$k_3 = 3{,}00$	(KOPPENOL *et al.*, 1978)
4	$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO^\bullet + HO^- + O_2$	$k_4 = 0{,}13$	(WEINSTEIN *et al.*, 1979)
5	$HO_2^- + HO^\bullet \rightarrow HO^- + HO_2^\bullet$	$k_5 = 7{,}50 \times 10^9$	(CHRISTENSEN *et al.*, 1982)
6	$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_6 = 5{,}50 \times 10^9$	(BUXTON *et al.*, 1988)
7	$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_7 = 8{,}30 \times 10^5$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
8	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$k_8 = 6{,}60 \times 10^9$	(SEHESTED, *et al.*, 1968)
9	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_9 = 9{,}70 \times 10^7$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
10	$HO^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2 + OH^-$	$k_{10} = 7{,}00 \times 10^9$	(CRITTENDEN *et al.*, 1999)
11	AB / $AB^- \xrightarrow{hv} I$ [1]	$\Phi_{AB} = \Phi_{AB^-}$	[2]
12	$AB + HO^\bullet \rightarrow I$	k_{12}	[2]
13	$AB^- + HO^\bullet \rightarrow I$	k_{13}	[2]
14	$AB + H_2O_2 \rightarrow I$	k_{14}	[2]
15	$AB^- + H_2O_2 \rightarrow I$	k_{15}	[2]
16	$AB + HO_2^- \rightarrow I$	k_{16}	[2]
17	$AB^- + HO_2^- \rightarrow I$	k_{17}	[2]
18	$I + HO^\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O + PM$ [3]	k_{18}	[2]
19	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$	$pK_{a,H_2O_2} = 11{,}60$	(PERRY; GREEN, 2008)
20	$AB \leftrightarrow AB^- + H^+$	$pK_{a,AB} = 4{,}20$	(PERRY; GREEN, 2008)
21	$HO_2^\bullet \leftrightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$	$pK_{a,HO_2^\bullet} = 4{,}80$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
22	$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	$pK_{a,H_2O} = 7{,}00$	(ATKINS, 2012)

[1] I = Intermediários; [2] Constantes cinéticas estimadas neste estudo; [3] MP = Produtos Mineralizados

3.8 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE AB, H_2O_2 E HO_2°

O AB tem um pKa = 4,2, logo na faixa de pH de 3,0 a 7,0 que foi trabalhado neste trabalho a predominância de ambas as espécies do par conjugado ácido-base, AB e AB^-, conforme pode ser visualizado no diagrama de especiação em função do pH apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama teórico de especiação do AB em função do pH



Fonte: Autor.

Para descrever o processo será definida a concentração total de AB da seguinte forma:

$$[CT_{AB}] = [AB] + [AB^-] \tag{14}$$

Além disso, as espécies AB e AB^-, estão relacionados através de um equilíbrio químico dado por:

$$K_{a,AB} = \frac{[AB^-]\left[H^+\right]}{[AB]} \tag{15}$$

As concentrações de equilíbrio para as espécies individuais, AB e AB^-, são calculadas com base na concentração total, conforme:

$$[AB] = \frac{[CT_{AB}]\left[H^+\right]}{[H^+] + K_{a,AB}} \quad \text{e} \quad [AB^-] = \frac{[CT_{AB}]\,K_{a,AB}}{[H^+] + K_{a,AB}} \tag{16}$$

Seguindo o mesmo procedimento para H_2O_2, pode-se definir a concentração total como:

$$\left[CT_{H_2O_2}\right] = [H_2O_2] + \left[HO_2^-\right] \tag{17}$$

e pelo equilíbrio químico pode-se determinar as concentrações das formas ácida e básica do H_2O_2:

$$[H_2O_2] = \frac{\left[CT_{H_2O_2}\right]\left[H^+\right]}{[H^+] + K_{a,H_2O_2}} \quad \text{e} \quad \left[HO_2^-\right] = \frac{\left[CT_{H_2O_2}\right] K_{a,H_2O_2}}{[H^+] + K_{a,H_2O_2}} \tag{18}$$

Por fim, a concentração total do $HO_2^\bullet$ pode ser definida como:

$$\left[CT_{HO_2^\bullet}\right] = \left[HO_2^\bullet\right] + \left[O_2^{\bullet-}\right] \tag{19}$$

e pelo equilíbrio químico pode-se determinar as concentrações de $HO_2^\bullet$ e $O_2^{\bullet-}$:

$$\left[HO_2^\bullet\right] = \frac{\left[CT_{HO_2^\bullet}\right]\left[H^+\right]}{[H^+] + K_{a,HO_2^\bullet}} \quad \text{e} \quad \left[O_2^{\bullet-}\right] = \frac{\left[CT_{HO_2^\bullet}\right] K_{a,HO_2^\bullet}}{[H^+] + K_{a,HO_2^\bullet}} \tag{20}$$

Essas concentrações serão posteriomente utilizadas na modelagem cinética de degradação do AB.

3.9 RENDIMENTO QUÂNTICO

Para processos oxidativos avançados (POAs) por UV, os caminhos mais importantes para degradação são a fotólise e as reações com o radical hidroxila. Esses processos podem ser captados pelos seguintes parâmetros: rendimento quântico, absortividade molar (ou coeficiente de extinção molar) e a a taxa de geração do radical hidroxila $HO^\bullet$.

Seja uma cinética UV usando uma lâmpada UVC. A fotólise do AB de uma reação fotoquímica pode ser descrita pela Reação 11 do esquema apresentado na Tabela 4, conforme:

$$AB \,/\, AB^- \xrightarrow{\text{hv}} \text{Intermediários} \tag{21}$$

A taxa de fotólise local incide em um volume de controle (mol/(m^3s)) pode ser descrita como:

$$r_{AB}^{foton} = -\Phi_{AB} E_{AB,\lambda} \tag{22}$$

em que Φ_{AB} é o rendimento quântico do AB (mol/Einstein), que é definido como a fração de fótons que decompõem o AB sobre o número total de fótons absorvidos pelo AB e $E_{AB,\lambda}$ é a taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo AB (Einstein/(m^3s)) em λ= 254 nm.

Usando a lei de Lambert-Beer, a taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo AB pode ser expressado como:

$$E_{AB,\lambda} = \frac{E^{\lambda}_{0,R}}{L}\left[1 - e^{(-\ln 10\ L\ \varepsilon_{AB}\ [CT_{AB}])}\right] \tag{23}$$

em que $E^{\lambda}_{0,R}$ é o fluxo espectral de fótons ao longo do feixe colimado (Einstein/(m^2s), L é a profundidade do feixe colimado, ou seja, comprimento do reator (m) e ε_{AB} é o coeficiente de extinção molar do AB em λ= 254 nm (m^2/mol).

As constantes físico-químicas dos compostos são frequentemente medidas em escalas de bancada. Essas configurações são, portanto, frequentemente usadas para reatores bateladas perfeitamente agitados, para os quais pode-se expressar considerando as Equações ((21)) e ((22)) a seguinte equação diferencial ordinária:

$$\frac{d\,[CT_{AB}]}{dt} = -\frac{\Phi_{AB}\ E^{\lambda}_{0,R}}{L}\left[1 - e^{(-\ln 10\ L\ \varepsilon_{AB}\ [CT_{AB}])}\right] \tag{24}$$

em que t é o tempo de irradiação (s).

O coeficiente de extinção molar (ε_{AB}) pode ser medido por espectrometria UV-Vis, o fluxo espectral de fótons ao longo do feixe colimado ($E^{\lambda}_{0,R}$) pode ser determinado por actinomentria *in situ* e o rendimento quântico do AB (Φ_{AB}) é um parâmetro ajustável.

3.10 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O REATOR BATELADA

Para entender quais são as reações predominantes da Tabela 4 na oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 foram desenvolvidos quatro modelos matemáticos diferentes. Estes modelos se diferem principalmente pela consideração ou não do efeito do pH durante o processo de oxidação e a quantidade de reações envolvidas.

3.10.1 Modelo 1: Modelo cinético simplificado sem o efeito do pH

Um modelo cinético simplificado sem a consideração do efeito do pH foi desenvolvido para descrever a oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2, com base no modelo proposto por (ESPÍNDOLA *et al.*, 2019).

Como este modelo negligencia o efeito do pH, logo as dissociações do AB e H_2O_2 nos par ácido-base conjugados, AB/AB^- e H_2O_2/HO_2^-, são desconsideradas, ou seja, neste modelo as espécies ácida e base do AB e do H_2O_2 são tratadas como espécies únicas. Dessa forma, o modelo negligencia as Reações (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10) uma vez que a Reação (2) é conhecida por ser a etapa predominante de propagação dos do radical $HO^{\bullet}$. Além disso, as reações (14), (15), (16) e (17) também foram negligenciadas, pois testes preliminares indicaram que somente a reação com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2/HO_2^-) não promovem a degradação do AB.

Considerando as suposições acima, pode-se expressar a variação da concentração total molar de H_2O_2, $\left[CT_{H_2O_2}\right]$, da seguinte equação:

$$\frac{d\left[CT_{H_2O_2}\right]}{dt} = -\Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2,\lambda} - k_2 \left[CT_{H_2O_2}\right] [HO^\bullet] \tag{25}$$

em que $\Phi_{H_2O_2}$, $E_{H_2O_2,\lambda}$ e k_2 são respectivamente os rendimentos quântico do H_2O_2, taxa volumétrica de fótons absorvido pelo H_2O_2 (Einstein/(m^3s)) e a constante de reação (L/(mol.s). A taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo H_2O_2 pode ser calculada por:

$$E_{H_2O_2,\lambda} = \frac{E^{\lambda}_{0,R}}{L} \left(\frac{\varepsilon_{H_2O_2} [H_2O_2]}{\varepsilon_{H_2O_2} [H_2O_2] + \varepsilon_{AB} [CT_{AB}]} \right) \left(1 - e^{-\ln 10 L \left[\varepsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] + \varepsilon_{AB}[CT_{AB}]\right]} \right) \tag{26}$$

em que $\varepsilon_{H_2O_2}$ e ε_{AB^+} são respectivamente o coeficiente de extinção molar do H_2O_2 e AB (L/(mol.cm)), respectivamente.

A taxa de variação da concentração total de AB, $[CT_{AB}]$, é dado por:

$$\frac{d[CT_{AB}]}{dt} = -\Phi_{AB} E_{AB,\lambda} - k_{12} [CT_{AB}] [HO^\bullet] \tag{27}$$

em que Φ_{AB}, $E_{AB,\lambda}$ e k_{12} são respectivamente o rendimento quântico do AB, taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo AB (Einstein/(m^3s)) e constante de reação (L/(mol.s). A taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo AB pode ser calculada por:

$$E_{AB,\lambda} = \frac{E^{\lambda}_{0,R}}{L} \left(\frac{\varepsilon_{AB} [CT_{AB}]}{\varepsilon_{H_2O_2} [H_2O_2] + \varepsilon_{AB} [CT_{AB}]} \right) \left(1 - e^{-\ln 10 L \left[\varepsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] + \varepsilon_{AB}[CT_{AB}]\right]} \right) \tag{28}$$

O balanço para a variação da concentração molar de radicais hidroxila, $[HO^\bullet]$, é descrito da seguinte forma:

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = \Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2,\lambda} - \left[k_2 \left[CT_{H_2O_2}\right] + k_{12} [CT_{AB}] + k_{18} \left([CT_{AB}]_0 - [CT_{AB}]\right)\right] [HO^\bullet] \tag{29}$$

em que k_{18} é uma constante de reação (L/(mol.s)) e $[AB]_0$ é a concentração inicial de AB (mol/L). Assumindo a hipótese do estado pseudo-estacionário, ou seja, $d[HO^\bullet]/dt = 0$, pode-se escrever que a concentração do $[HO^\bullet]$ é dado por:

$$[HO^\bullet] = \frac{\Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2,\lambda}}{k_2 \left[CT_{H_2O_2}\right] + k_{12} [CT_{AB}] + k_{18} \left([CT_{AB}]_0 - [CT_{AB}]\right)} \tag{30}$$

A partir das Equações (25) a (30) é possível descrever a oxidação do AB por um processo UVC/H_2O_2 sem o efeito do pH. Neste modelo as constante cinéticas k_{12} e k_{18} são ajustáveis com base em dados experimentais.

3.10.2 Modelo 2: Modelo Simplificado com o efeito do pH constante durante a reação

Um modelo cinético simplificado considerando o efeito do pH constante durante a reação foi desenvolvido para descrever a oxidação do AB por um processo UVC/H_2O_2, com base nos modelos propostos por (EDALATMANESH; DHIB; MEHRVAR, 2008) e (ESPÍNDOLA *et al.*, 2019). Neste modelo somente a dissociação do AB no par ácido-base conjugado, AB/AB^-, é considerada. A dissociação do H_2O_2 no par ácido-base conjugado, H_2O_2/HO_2^-, é negligenciada, pois através do diagrama de especiação do H_2O_2, Figura 24 (Apêndice E), observa-se que entre pH de 3 a 7, a espécie predominante é o H_2O_2 na sua forma ácida. Devido a isso, o modelo negligencia as Reações (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10). Da mesma forma como apresentado no modelo anterior as reações (14), (15), (16) e (17) também foram negligenciadas.

Considerando as suposições acima, pode-se expressar a variação da concentração total molar de H_2O_2, $\left[CT_{H_2O_2}\right]$, na seguinte equação:

$$\frac{d\left[CT_{H_2O_2}\right]}{dt} = -\Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2,\lambda} - k_2 \left[CT_{H_2O_2}\right] [HO^\bullet] \tag{31}$$

em que $\Phi_{H_2O_2}$, $E_{H_2O_2,\lambda}$ e k_2 são respectivamente o rendimento quântico do H_2O_2, taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo H_2O_2 (Einstein/(m^3s)) e constante de reação (L/(mol.s). A taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo H_2O_2 pode ser calculada por:

$$E_{H_2O_2,\lambda} = \frac{E^{\lambda}_{0,R}}{L} \left(\frac{\varepsilon_{H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right]}{\varepsilon_{H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right] + \varepsilon_{AB}[AB] + \varepsilon_{AB^-}[AB^-]} \right) \left(1 - e^{-\ln 10 L \left[\varepsilon_{H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right] + \varepsilon_{AB}[AB] + \varepsilon_{AB^-}[AB^-]\right]} \right) \tag{32}$$

em que $\varepsilon_{H_2O_2}$, ε_{AB^+} e ε_{AB^-} são respectivamente o coeficiente de extinção molar do H_2O_2, AB e AB^- (L/(mol.cm)), respectivamente.

A taxa de variação do concentração total de AB, $[CT_{AB}]$, é dado por:

$$\frac{d[CT_{AB}]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} + \frac{d[AB^-]}{dt} = -\Phi_{AB} E_{AB,\lambda} - \Phi_{AB} E_{AB^-,\lambda} - (k_{12}[AB] + k_{13}[AB^-])[HO^\bullet] \tag{33}$$

em que Φ_{AB}, $E_{AB,\lambda}$, $E_{AB^-,\lambda}$, k_{12} e k_{13} são respectivamente os rendimentos quântico do AB, taxas volumétricas de fótons absorvidos pelo AB e AB^- (Einstein/(m^3s)) e constantes de reação (L/(mol.s). As taxas volumétricas de fótons absorvidos pelo AB e AB^- podem ser calculadas por:

$$E_{AB,\lambda} = \frac{E^{\lambda}_{0,R}}{L}\left(\frac{\varepsilon_{AB}[AB]}{\varepsilon_{H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right]+\varepsilon_{AB}[AB]+\varepsilon_{AB^-}[AB^-]}\right)\left(1-e^{-\ln 10 L\left[\varepsilon_{H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right]+\varepsilon_{AB}[AB]+\varepsilon_{AB^-}[AB^-]\right]}\right) \quad (34)$$

$$E_{AB^-,\lambda} = \frac{E^{\lambda}_{0,R}}{L}\left(\frac{\varepsilon_{AB^-}[AB^-]}{\varepsilon_{H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right]+\varepsilon_{AB}[AB]+\varepsilon_{AB^-}[AB^-]}\right)\left(1-e^{-\ln 10 L\left[\varepsilon_{H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right]+\varepsilon_{AB}[AB]+\varepsilon_{AB^-}[AB^-]\right]}\right) \quad (35)$$

As taxas de variações das concentrações molares de AB e AB^- considerando o pH constante são descritas por:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \left(\frac{\left[H^+\right]}{[H^+]+K_{a,AB}}\right)\frac{dCT_{AB}}{dt} \quad (36)$$

$$\frac{d[AB^-]}{dt} = \left(\frac{K_{a,AB}}{[H^+]+K_{a,AB}}\right)\frac{dCT_{AB}}{dt} \quad (37)$$

O balanço para a variação da concentração molar de radicais hidroxila, $[HO^\bullet]$, é descrito da seguinte forma:

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = \Phi_{H_2O_2}E_{H_2O_2,\lambda} - k_2\left[CT_{H_2O_2}\right][HO^\bullet] - k_{12}[AB][HO^\bullet] - k_{13}[AB^-][HO^\bullet] - k_{18}\left([CT_{AB}]_0 - [CT_{AB}]\right)[HO^\bullet] \quad (38)$$

em que k_{18} é uma constante de reação (L/(mol.s)) e $[CT_{AB}]_0$ é a concentração inicial total de AB (mol/L). Assumindo a hipótese do estado pseudo-estacionário, ou seja, $d[HO^\bullet]/dt = 0$, pode-se escrever que a concentração do $[HO^\bullet]$ é dado por:

$$[HO^\bullet] = \frac{\Phi_{H_2O_2}E_{H_2O_2,\lambda}}{k_2\left[CT_{H_2O_2}\right] + k_{12}[AB^+] + k_{13}[AB^-] + k_{18}\left([CT_{AB}]_0 - [CT_{AB}]\right)} \quad (39)$$

A partir das Equações (31) a (39) é possível descrever a oxidação do AB por um processo UVC/H_2O_2 em diferentes valores de pH iniciais, entretanto o pH é considerado constante durante a reação. Neste modelo as constante cinéticas k_{12}, k_{13} e k_{18} são ajustáveis com base em dados experimentais.

3.10.3 Modelo 3: Modelo cinético completo com o efeito do pH constante durante a reação

Um modelo completo considerando todas as reações apresentadas na Tabela 4 e com pH constante durante a reação foi desenvolvido para descrever a oxidação do AB

por um processo UVC/H_2O_2, com base nos modelos propostos por (EDALATMANESH; DHIB; MEHRVAR, 2008) e (ESPÍNDOLA *et al.*, 2019). Dessa forma a variação da concentração total molar de H_2O_2, $\left[CT_{H_2O_2}\right]$, pode ser expressa por:

$$\begin{aligned}\frac{d\left[CT_{H_2O_2}\right]}{dt} = \frac{d\left[H_2O_2\right]}{dt} + \frac{d\left[HO_2^-\right]}{dt} = &-\Phi_{H_2O_2}E_{H_2O_2,\lambda} - \Phi_{HO_2^-}E_{HO_2^-,\lambda} \\ &- k_2\left[H_2O_2\right]\left[HO^\bullet\right] - k_3\left[H_2O_2\right]\left[HO_2^\bullet\right] - k_4\left[H_2O_2\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] - k_5\left[HO_2^-\right]\left[HO^\bullet\right] \\ &+ k_6\left[HO^\bullet\right]\left[HO^\bullet\right] + k_7\left[HO_2^\bullet\right]\left[HO_2^\bullet\right] + k_9\left[HO_2^\bullet\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] \quad (40)\end{aligned}$$

em que k_3, k_4, k_6 k_7 e k_9 são constantes de reação (L/(mol.s). As taxas volumétricas de fótons absorvidos pelo H_2O_2 e HO_2^- podem ser calculadas por:

$$\begin{aligned}E_{H_2O_2,\lambda} = \frac{E^\lambda_{0,R}}{L}&\left(\frac{\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right]}{\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]}\right) \\ &\left(1 - e^{-\ln 10 L\left[\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]\right]}\right) \quad (41)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_{HO_2^-,\lambda} = \frac{E^\lambda_{0,R}}{L}&\left(\frac{\varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right]}{\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]}\right) \\ &\left(1 - e^{-\ln 10 L\left[\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]\right]}\right) \quad (42)\end{aligned}$$

As taxas de variações das concentrações molares de H_2O_2 e HO_2^- considerando o pH variável são descritas por:

$$\frac{d\left[H_2O_2\right]}{dt} = \left(\frac{\left[H^+\right]}{\left[H^+\right] + K_{a,H_2O_2}}\right)\frac{dCT_{H_2O_2}}{dt} \quad (43)$$

$$\frac{d\left[HO_2^-\right]}{dt} = \left(\frac{K_{a,H_2O_2}}{\left[H^+\right] + K_{a,H_2O_2}}\right)\frac{dCT_{H_2O_2}}{dt} \quad (44)$$

A taxa de variação da concentração total de AB é dado por:

$$\begin{aligned}\frac{d\left[CT_{AB}\right]}{dt} = \frac{d\left[AB\right]}{dt} + \frac{d\left[AB^-\right]}{dt} = \\ -\Phi_{AB}E_{AB,\lambda} - \Phi_{AB}E_{AB^-,\lambda} - \left(k_{12}\left[AB\right] + k_{13}\left[AB^-\right]\right)\left[HO^\bullet\right] \quad (45)\end{aligned}$$

As taxas de variações das concentrações molares de AB e AB^- considerando o pH constante durante a reação são descritas por:

$$\frac{d\left[AB\right]}{dt} = \left(\frac{\left[H^+\right]}{\left[H^+\right] + K_{a,AB}}\right)\frac{dCT_{AB}}{dt} \quad (46)$$

$$\frac{d\left[AB^{-}\right]}{dt} = \left(\frac{K_{a,AB}}{\left[H^{+}\right] + K_{a,AB}}\right)\frac{dCT_{AB}}{dt} \tag{47}$$

O balanço para a variação da concentração molar do radical hidroxila, $HO^{\bullet}$, é descrito por:

$$\begin{aligned}\frac{d\left[HO^{\bullet}\right]}{dt} = {} & \Phi_{H_2O_2}E_{H_2O_2,\lambda} + \Phi_{HO_2^-}E_{HO_2^-,\lambda} - k_2\left[H_2O_2\right]\left[HO^{\bullet}\right] \\ & + k_3\left[H_2O_2\right]\left[HO_2^{\bullet}\right] + k_4\left[H_2O_2\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] - k_5\left[HO_2^-\right]\left[HO^{\bullet}\right] \\ & - k_6\left[HO^{\bullet}\right]\left[HO^{\bullet}\right] - k_8\left[HO^{\bullet}\right]\left[HO_2^{\bullet}\right] - k_{10}\left[HO^{\bullet}\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] \\ & - k_{12}\left[AB\right]\left[HO^{\bullet}\right] - k_{13}\left[AB^{-}\right]\left[HO^{\bullet}\right] - k_{18}\left(\left[CT_{AB}\right]_0 - \left[CT_{AB}\right]\right)\left[HO^{\bullet}\right]\end{aligned} \tag{48}$$

O balanço molar para a variação da concentração total dos radicais hidroperoxila e superóxido, $\left[CT_{HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}}\right]$, é dado por:

$$\begin{aligned}\frac{d\left[CT_{HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}}\right]}{dt} = {} & k_2\left[H_2O_2\right]\left[HO^{\bullet}\right] - k_3\left[H_2O_2\right]\left[HO_2^{\bullet}\right] - \\ & k_4\left[H_2O_2\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] + k_5\left[HO_2^-\right]\left[HO^{\bullet}\right] - k_7\left[HO_2^{\bullet}\right]\left[HO_2^{\bullet}\right] - \\ & k_8\left[HO^{\bullet}\right]\left[HO_2^{\bullet}\right] - k_9\left[HO_2^{\bullet}\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] - k_{10}\left[HO^{\bullet}\right]\left[O_2^{\bullet-}\right]\end{aligned} \tag{49}$$

As taxas de variações das concentrações molares de $\left[HO_2^{\bullet}\right]$ e $\left[O_2^{\bullet-}\right]$ considerando o pH constante durante a reação são descritas por:

$$\frac{d\left[HO_2^{\bullet}\right]}{dt} = \left(\frac{\left[H^{+}\right]}{\left[H^{+}\right] + pK_{a,HO_2^{\bullet}}}\right)\frac{dCT_{HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}}}{dt} \tag{50}$$

$$\frac{d\left[O_2^{\bullet-}\right]}{dt} = \left(\frac{pK_{a,HO_2^{\bullet}}}{\left[H^{+}\right] + pK_{a,HO_2^{\bullet}}}\right)\frac{dCT_{HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}}}{dt} \tag{51}$$

A partir das Equações (40) a (51) é possível descrever a oxidação do AB por um processo UVC/H_2O_2 com variação de pH. Neste modelo as constante cinéticas k_{12}, k_{13} e k_{18} também são ajustáveis com base em dados experimentais.

3.10.4 Modelo 4: Modelo cinético completo com efeito do pH variável durante a reação

Devido as simplificação apresentadas nos modelos anteriormente apresentados e as limitações principalmente devido o pH ser constante durante a reação um modelo completo foi proposto considerando todas as reações apresentadas na Tabela 4 e o pH variável durante a reação.

No modelo completo, a variação da concentração total molar de H_2O_2, $\left[CT_{H_2O_2}\right]$, pode ser expressa por:

$$\frac{d\left[CT_{H_2O_2}\right]}{dt} = \frac{d\left[H_2O_2\right]}{dt} + \frac{d\left[HO_2^-\right]}{dt} = -\Phi_{H_2O_2}E_{H_2O_2,\lambda} - \Phi_{HO_2^-}E_{HO_2^-,\lambda} - k_2\left[H_2O_2\right]\left[HO^\bullet\right] - k_3\left[H_2O_2\right]\left[HO_2^\bullet\right] - k_4\left[H_2O_2\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] - k_5\left[HO_2^-\right]\left[HO^\bullet\right] + k_6\left[HO^\bullet\right]\left[HO^\bullet\right] + k_7\left[HO_2^\bullet\right]\left[HO_2^\bullet\right] + k_9\left[HO_2^\bullet\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] \quad (52)$$

em que k_3, k_4, k_6 k_7 e k_9 são constantes de reação (L/(mol.s). As taxas volumétricas de fótons absorvidos pelo H_2O_2 e HO_2^- podem ser calculadas por:

$$E_{H_2O_2,\lambda} = \frac{E^\lambda_{0,R}}{L}\left(\frac{\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right]}{\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]}\right)\left(1 - e^{-\ln 10 L\left[\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]\right]}\right) \quad (53)$$

$$E_{HO_2^-,\lambda} = \frac{E^\lambda_{0,R}}{L}\left(\frac{\varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right]}{\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]}\right)\left(1 - e^{-\ln 10 L\left[\varepsilon_{H_2O_2}\left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{HO_2^-}\left[HO_2^-\right] + \varepsilon_{AB}\left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-}\left[AB^-\right]\right]}\right) \quad (54)$$

As taxas de variações das concentrações molares de H_2O_2 e HO_2^- considerando o pH variável são descritas por:

$$\frac{d\left[H_2O_2\right]}{dt} = \frac{\left[\left(\left[CT_{H_2O_2}\right]\frac{d\left[H^+\right]}{dt} + \left[H^+\right]\frac{d\left[CT_{H_2O_2}\right]}{dt}\right)\left(\left[H^+\right] + K_{a,H_2O_2}\right) - \left[H^+\right]\left[CT_{H_2O_2}\right]\frac{d\left[H^+\right]}{dt}\right]}{\left(\left[H^+\right] + K_{a,H_2O_2}\right)^2} \quad (55)$$

$$\frac{d\left[HO_2^-\right]}{dt} = \frac{\left[\left(\left[H^+\right] + K_{a,H_2O_2}\right)K_{a,H_2O_2}\frac{d\left[CT_{H_2O_2}\right]}{dt} - K_{a,H_2O_2}\left[CT_{H_2O_2}\right]\frac{d\left[H^+\right]}{dt}\right]}{\left(\left[H^+\right] + K_{a,H_2O_2}\right)^2} \quad (56)$$

A taxa de variação da concentração total de AB é dada por:

$$\frac{d\left[CT_{AB}\right]}{dt} = \frac{d\left[AB\right]}{dt} + \frac{d\left[AB^-\right]}{dt} = -\Phi_{AB}E_{AB,\lambda} - \Phi_{AB}E_{AB^-,\lambda} - \left(k_{12}\left[AB\right] + k_{13}\left[AB^-\right]\right)\left[HO^\bullet\right] \quad (57)$$

As taxas de variações das concentrações molares de AB e AB^- considerando o pH variável durante a reação são descritas por:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{\left[\left([CT_{AB}]\frac{d\left[H^+\right]}{dt} + \left[H^+\right]\frac{d[CT_{AB}]}{dt}\right)\left(\left[H^+\right] + K_{a,AB}\right) - \left[H^+\right][CT_{AB}]\frac{d\left[H^+\right]}{dt}\right]}{\left(\left[H^+\right] + K_{a,AB}\right)^2} \tag{58}$$

$$\frac{d[AB^-]}{dt} = \frac{\left[\left(\left[H^+\right] + K_{a,AB}\right)K_{a,AB}\frac{d[CT_{AB}]}{dt} - K_{a,AB}[CT_{AB}]\frac{d\left[H^+\right]}{dt}\right]}{\left(\left[H^+\right] + K_{a,AB}\right)^2} \tag{59}$$

O balanço para a variação da concentração molar do radical hidroxila, $HO^\bullet$, é descrita por:

$$\begin{aligned}\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = {} & \Phi_{H_2O_2}E_{H_2O_2,\lambda} + \Phi_{HO_2^-}E_{HO_2^-,\lambda} - k_2[H_2O_2][HO^\bullet] \\ & + k_3[H_2O_2]\left[HO_2^\bullet\right] + k_4[H_2O_2]\left[O_2^{\bullet-}\right] - k_5\left[HO_2^-\right][HO^\bullet] \\ & - k_6[HO^\bullet][HO^\bullet] - k_8[HO^\bullet]\left[HO_2^\bullet\right] - k_{10}[HO^\bullet]\left[O_2^{\bullet-}\right] \\ & - k_{12}[AB][HO^\bullet] - k_{13}[AB^-][HO^\bullet] - k_{18}\left([CT_{AB}]_0 - [CT_{AB}]\right)[HO^\bullet]\end{aligned} \tag{60}$$

O balanço molar para a variação da concentração total dos radicais hidroperoxila e superóxido, $\left[CT_{HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}}\right]$, é dada por:

$$\begin{aligned}\frac{d\left[CT_{HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}}\right]}{dt} = {} & k_2[H_2O_2][HO^\bullet] - k_3[H_2O_2]\left[HO_2^\bullet\right] - \\ & k_4[H_2O_2]\left[O_2^{\bullet-}\right] + k_5\left[HO_2^-\right][HO^\bullet] - k_7\left[HO_2^\bullet\right]\left[HO_2^\bullet\right] - \\ & k_8[HO^\bullet]\left[HO_2^\bullet\right] - k_9\left[HO_2^\bullet\right]\left[O_2^{\bullet-}\right] - k_{10}[HO^\bullet]\left[O_2^{\bullet-}\right]\end{aligned} \tag{61}$$

As taxas de variações das concentrações molares de $\left[HO_2^\bullet\right]$ e $\left[O_2^{\bullet-}\right]$ considerando o pH constante durante a reação são descritas por:

$$\frac{d\left[HO_2^\bullet\right]}{dt} = \left(\frac{\left[H^+\right]}{\left[H^+\right] + pK_{a,HO_2^\bullet}}\right)\frac{dCT_{HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}}}{dt} \tag{62}$$

$$\frac{d\left[O_2^{\bullet-}\right]}{dt} = \left(\frac{pK_{a,HO_2^\bullet}}{\left[H^+\right] + pK_{a,HO_2^\bullet}}\right)\frac{dCT_{HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}}}{dt} \tag{63}$$

Como existe a produção do íon OH^- durante a reação é necessário descrever a variação da concentração total de H_2O, $\left[CT_{H_2O}\right]$, durante a reação conforme:

$$\frac{d\left[CT_{H_2O}\right]}{dt} = \frac{d[H_2O]}{dt} + \frac{d[OH^-]}{dt} \tag{64}$$

mas como H_2O é um reagente em excesso, logo $d[H_2O]/dt = 0$, dessa forma:

$$\frac{d\left[CT_{H_2O}\right]}{dt} = \frac{d[OH^-]}{dt} = k_4[H_2O_2]\left[O_2^{\bullet-}\right] + k_5\left[HO_2^-\right][HO^\bullet] + k_{10}[HO^\bullet]\left[O_2^{\bullet-}\right] \quad (65)$$

A taxa de variação da concentração molar de OH^- considerando o pH variável durante a reação é descrita por:

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{\left[\left(\left[CT_{H_2O}\right]\frac{d\left[H^+\right]}{dt} + \left[H^+\right]\frac{d\left[CT_{H_2O}\right]}{dt}\right)\left(\left[H^+\right] + K_{a,H_2O}\right) - \left[H^+\right]\left[CT_{H_2O}\right]\frac{d\left[H^+\right]}{dt}\right]}{\left(\left[H^+\right] + K_{a,H_2O}\right)^2} \quad (66)$$

Por fim, para avaliar a variação da concentração de H^+ e do pH durante a reação o balanço para concentração molar H^+ é apresentado a seguir:

$$\frac{d\left[H^+\right]}{dt} = -\frac{\left[H^+\right]}{[OH^-]}\frac{d[OH^-]}{dt} \quad (67)$$

A partir das Equações (52) a (67) é possível descrever a oxidação do AB por um processo UVC/H_2O_2 com variação de pH durante a reação. Neste modelo as constante cinéticas k_{12}, k_{13} e k_{18} também são ajustáveis com base em dados experimentais.

3.11 SOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS MATEMÁTICOS DO REATOR BATELADA

A solução dos modelos matemáticos apresentados para descreve o processo UVC/H_2O_2 no reator batelada se deu de forma numérica utilizando a função interna *ode23tb* do *software* MATLAB R2015b®. Para determinar as constante de reação, $k's$, utilizou-se a função interna de otimização não linear *patternsearch* do MATLAB minimizando a seguinte função objetivo:

$$F_{ob} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{CT_{AB,i}^{exp} - CT_{AB,i}^{pred}}{CT_{AB,i}^{exp}}\right)^2 \quad (68)$$

em que $CT_{AB,i}^{exp}$ e $CT_{AB,i}^{pred}$ são as concentrações molares totais de AB experimentais e preditos pelo modelo matemático e n é o número de experimentos.

3.12 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO

O modelo matemático empregado para representar o processo UVC/H_2O_2 em um reator tubular com recirculação é tridimensional e considera que o sistema opera em regime estacionário no que diz respeito à velocidade, energia, turbulência e radiação, mas apresenta comportamento transiente em relação às espécies químicas. Adicionalmente, assume-se que o escoamento é turbulento, o fluido é newtoniano e incompresível, com propriedades físicas constantes.

3.12.1 Equações de Conservação para escoamento turbulento

A equação da continuidade para a conservação da massa total de um sistema, considerando regime estacionário e massa específica (ρ) constante, pode ser expressa como:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \overline{\boldsymbol{V}} = 0 \tag{69}$$

em que $\boldsymbol{V}$ é a velocidade do fluido (m/s) e $\boldsymbol{\nabla}$ é o operador Nabla.

A equação da quantidade de movimento para um fluido newtoniano, com massa específica (ρ) e viscosidade dinâmica (μ) constantes, em regime estacionário, é expressa como:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \left[\rho \overline{\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}} + \rho \overline{\boldsymbol{V'}\boldsymbol{V'}}\right] = -\boldsymbol{\nabla}\overline{p} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \overline{\boldsymbol{\tau}} + \rho \boldsymbol{g} \tag{70}$$

em que p é a pressão (Pa = N/m^2), $\boldsymbol{g}$ a aceleração da gravidade (m/s^2) e τ é o tensor molecular (kg/(m.s^2)) e pode ser expresso por:

$$\overline{\boldsymbol{\tau}} = \mu \left(\nabla \overline{\boldsymbol{V}} + \nabla \overline{\boldsymbol{V}}^{\boldsymbol{T}}\right) - \frac{2}{3}\mu \nabla \cdot \overline{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{I} \tag{71}$$

em que $\boldsymbol{I}$ é um tensor unitário.

O termo transporte convectivo do momento, $\boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\rho \overline{\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}}\right)$, é descrito por:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\rho \overline{\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}}\right) = \boldsymbol{\nabla}\overline{p} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \overline{\boldsymbol{\tau_{eff}}} + \rho \boldsymbol{g} \tag{72}$$

em que o $\overline{\tau_{eff}}$ é tensor de tensões efetivo (kg/(m.s^2)) que é expresso por:

$$\overline{\tau^{eff}} = \overline{\tau} + \overline{\tau_t} \tag{73}$$

em que $\overline{\tau_t}$ é o tensor turbulento de Reynolds (kg/(m.s^2)).

A equação da energia para fluidos newtonianos com massa específica (ρ) e condutividade térmica (k) constantes, em regime estacionário, é dada por:

$$\rho Cp \left[\boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\overline{\boldsymbol{V}T}\right)\right] = \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[(\kappa + \kappa_t)\boldsymbol{\nabla}\overline{T}\right] + \mu \overline{\Phi_V} \tag{74}$$

em que Cp é o calor específico (J/(kg.K)), T é a temperatura (°C), κ é a conduvidade térmica (W/(m.K)), κ_t é a conduvidade térmica turbulenta (W/(m.K)) e Φ_V é o coeficiente de dissipação viscosa do fluido (kg/(m.s^3)).

A equação de transporte radiotiva para descrever a distribuição de intensidade radiotiva $I(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})$ em um meio material é definida por:

$$\nabla \cdot [I(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\boldsymbol{s}] + (a+\sigma_S) I(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) = an^2 \frac{T^4}{\pi} + \frac{\sigma_S}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}') + \varphi(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') d\Omega \tag{75}$$

em que $I(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})$ representa intensidade radiativa em uma posição $\boldsymbol{r}$ e direção $\boldsymbol{s}$ (W/m^2), a é o coeficiente de absorção do meio (1/m), σ_s é o coeficiente de espalhamento do meio (1/m), n é o índice de refração do meio (adimesional), $\boldsymbol{s}'$ é uma direção alternativa de propagação da radiação (adimensional), $\varphi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')$ é a função de fase descrevendo a probabilidade de espalhamento da direção $\boldsymbol{s}$ para $\boldsymbol{s}'$ e Ω é o ângulo sólido (sr).

A equação de conservação da espécie química i em termos de fração mássica (ω_i) considerando massa específica (ρ) e difusividade molecular da espécie i em relação a espécie j (D_{ij}) constantes, em regime transiente, é dada por:

$$\frac{\partial(\rho\overline{\omega_i})}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho\overline{\boldsymbol{V}\omega_i} + \rho\overline{\boldsymbol{V}'\omega_i'}\right) = \nabla \cdot \left[D_{ij}\nabla(\rho\overline{\omega_i})\right] + r_i \tag{76}$$

em que r_i é a taxa de reação da espécie química i (mol/(m^3.s)).

O termo de transporte convectivo da fração mássica da espécie i, $\rho\overline{\boldsymbol{V}\omega_i}$ é dada por:

$$\rho\overline{\boldsymbol{V}\omega_i} = -\left(\rho D_{ij} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla\overline{\omega_i} \tag{77}$$

em que μ_t é a viscosidade turbulenta (m^2/s) e Sc_t é o número de Schmidt turbulento. Já o termo de transporte de difusão turbulenta é representado por:

$$\rho\overline{\boldsymbol{V}'\omega_i'} = -D_t\nabla(\rho\overline{\omega_i}) \tag{78}$$

em que D_t é a difusividade turbulenta (m^2/s).

Para descrever o r_i, consideramos as seguintes espécies i: H_2O_2, BA^+, BA^- e $HO^\bullet$. A taxa de reação para o H_2O_2 é definida por:

$$r_{H_2O_2} = -\Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2,\lambda} - k_2 [H_2O_2][HO^\bullet] \tag{79}$$

A taxa volumétrica de fótons absorvidos, $E_{H_2O_2,\lambda}$, pelo H_2O_2 pode ser calculada por:

$$E_{H_2O_2,\lambda} = \frac{G\lambda}{N_A hcL}\left(\frac{\varepsilon_{H_2O_2}[H_2O_2]}{\varepsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] + \varepsilon_{AB^+}[AB^+] + \varepsilon_{AB^-}[AB^-]}\right) \left[1 - exp\left(-\ln 10 L\left[\varepsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] + \varepsilon_{AB^+}\left[AB^+\right] + \varepsilon_{AB^-}[AB^-]\right]\right)\right] \tag{80}$$

em que G é a radiação incidente (W/m^2), h é a constante de Planck (J·s), N_A é o número de Avogadro (1/mol), e c velocidade da luz no vácuo (m/s).

A taxa de reação para o AB^+ é definida por:

$$r_{AB^+} = \left(\frac{\left[H^+\right]}{[H^+] + K_{a,AB}} \right) \left(-\Phi_{AB} E_{AB^+,\lambda} - k_4 \left[AB\right] \left[HO^\bullet\right] \right) \tag{81}$$

A taxa volumétrica de fótons absorvidos, $E_{AB^+,\lambda}$, pelo AB^+ pode ser calculada por:

$$E_{AB^+,\lambda} = \frac{G\lambda}{N_A hcL} \left(\frac{\varepsilon_{AB^+} \left[AB^+\right]}{\varepsilon_{H_2O_2} \left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{AB^+} \left[AB^+\right] + \varepsilon_{AB^-} \left[AB^-\right]} \right) \left[1 - exp\left(-\ln 10 L \left[\varepsilon_{H_2O_2} \left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{AB^+} \left[AB^+\right] + \varepsilon_{AB^-} \left[AB^-\right] \right] \right) \right] \tag{82}$$

A taxa de reação para o AB^- é definida por:

$$r_{AB^-} = \left(\frac{K_{a,AB}}{[H^+] + K_{a,AB}} \right) \left(-\Phi_{AB} E_{AB^-,\lambda} - k_5 \left[AB^-\right] \left[HO^\bullet\right] \right) \tag{83}$$

A taxa volumétrica de fótons absorvidos, $E_{AB^-,\lambda}$, pelo AB^- pode ser calculada por:

$$E_{AB^-,\lambda} = \frac{G\lambda}{N_A hcL} \left(\frac{\varepsilon_{AB^-} \left[AB^-\right]}{\varepsilon_{H_2O_2} \left[H_2O_2\right] + \varepsilon_{AB} \left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-} \left[AB^-\right]} \right) \left[1 - exp\left(-\ln 10 L \left[\varepsilon_{H_2O_2} \left[CT_{H_2O_2}\right] + \varepsilon_{AB} \left[AB\right] + \varepsilon_{AB^-} \left[AB^-\right] \right] \right) \right] \tag{84}$$

A concentração molar de $HO^\bullet$, sob a hipótese de estado pseudo-estacionário, é determinada por:

$$\left[HO^\bullet\right] = \frac{\Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2,\lambda}}{k_2 \left[H_2O_2\right] + k_4 \left[AB^+\right] + k_5 \left[AB^-\right] + k_6 \left(\left[AB_T\right]_0 - \left[AB_T\right] \right)} \tag{85}$$

em que $[AB_T]_0$ e $[AT_T]$ são as concentrações molares totais, inicial e em qualquer momento, de AB. A $[AB_T]$ pode ser calculada como:

$$\left[AB_T\right] = \left[AB^+\right] + \left[AB^-\right] \tag{86}$$

3.12.1.1 Modelo de turbulência

Em escoamentos turbulentos, nas equações de momento médias, surgem incógnitas adicionais, o tensor de estresse de Reynolds $\boldsymbol{\tau}_d = \rho \overline{V' V'}$, que necessita de modelos de fechamento.

A literatura dispõe de diversos modelos de turbulência, contudo, nenhum é universal para todos os sistemas, sendo, assim, definidos com base em processos de validação (BALESTRIN *et al.*, 2021, 2024). Neste estudo, com base em testes preliminares, optou-se pela utilização do modelo padrão $k-\varepsilon$. O modelo padrão $k-\varepsilon$ modela a

turbulência isotrópica utilizando a hipótese de Boussinesq (BOUSSINESQ, 1877), que assume que o tensor de estresse de Reynolds é proporcional ao tensor de taxa de deformação média. Isso leva à definição da viscosidade turbulenta μ_t, que caracteriza a mistura aprimorada e a transferência de momento devido à turbulência. De acordo com a hipótese de Boussinesq, o tensor de estresse de Reynolds é modelado como:

$$\boldsymbol{\tau}_t = \mu_t \left(\nabla \boldsymbol{V} + \nabla \boldsymbol{V}^T \right) - \frac{2}{3} \boldsymbol{I} \left(\mu_t \nabla \cdot \boldsymbol{V} + \rho k \right) \tag{87}$$

onde k representa a energia cinética turbulenta (m^2/s^2).

A viscosidade turbulenta, μ_t, é dada por:

$$\mu_t = \rho C_\mu f_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{88}$$

onde ε representa a dissipação da energia cinética turbulenta (m^2/s^3).

A energia cinética turbulenta (k) e a dissipação da energia cinética turbulenta (ε) do modelo padrão $k-\varepsilon$ são descritas por:

$$\nabla \cdot (\rho \boldsymbol{V} k) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \nabla k \right) \right] + \rho P^k - \rho \varepsilon \tag{89}$$

$$\nabla \cdot (\rho \boldsymbol{V} \varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \nabla \varepsilon \right) \right] + C_{\varepsilon 1} f_\varepsilon \frac{\varepsilon}{k} P^k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \tag{90}$$

A produção de energia cinética turbulenta (P^k) e é dado por:

$$P^k = \mu_t \left[\nabla \boldsymbol{V} + (\nabla \boldsymbol{V}^T) \right] : \nabla \boldsymbol{V} \tag{91}$$

As constantes padrões usadas no modelo padrão $k-\varepsilon$ são:

$$C_\mu = 0{,}09, \quad C_{\varepsilon 1} = 1{,}44, \quad C_{\varepsilon 2} = 1{,}92, \quad \sigma_k = 1{,}00 \quad \text{e} \quad \sigma_\varepsilon = 1{,}30 \tag{92}$$

3.12.1.2 Difusividades moleculares do AB e do H_2O_2 em água

As difusividades moleculares do AB e H_2O_2 em água foram estimadas pela correlação de (WILKE; CHANG, 1955) recomendada para sistemas aquosos (CRESMASCO, 2002), expressa pela seguinte equação:

$$D_{ij} = 7{,}4 \times 10^{-8} \frac{T \left(\varphi M_j \right)^{1/2}}{\mu_j V_{b_i}^{0,6}} \tag{93}$$

em que φ é parâmetro associado a espécie j (solvente), M_j é a massa molar da espécie j (g/mol), μ_j é a viscosidade dinâmica da espécie j (Pa.s) e V_{b_i} é o volume molar da espécie i (m^3/mol).

Os volumes molares do AB e H_2O_2 foram estimados pela correlação de (TYN; CALUS, 1975) dada por:

$$V_{b_i} = 0{,}285\, V_{c_i}^{1{,}048} \tag{94}$$

em que V_{c_i} é o volume crítico da espécie *i* (cm^3/mol).

Os valores calculados para os V_{b_i} e D_{ij} do AB e do H_2O_2 em água estão apresentados na Tabela 5. Foram utilizados volumes críticos de 341,00 cm^3/mol para o AB e de 73,00 cm^3/mol para o H_2O_2, φ de 0,6 para a água e uma viscosidade cinemática da água de 0,904 Pa.s.

Tabela 5 – Difusividades moleculares calculadas para AB e H_2O_2 em água.

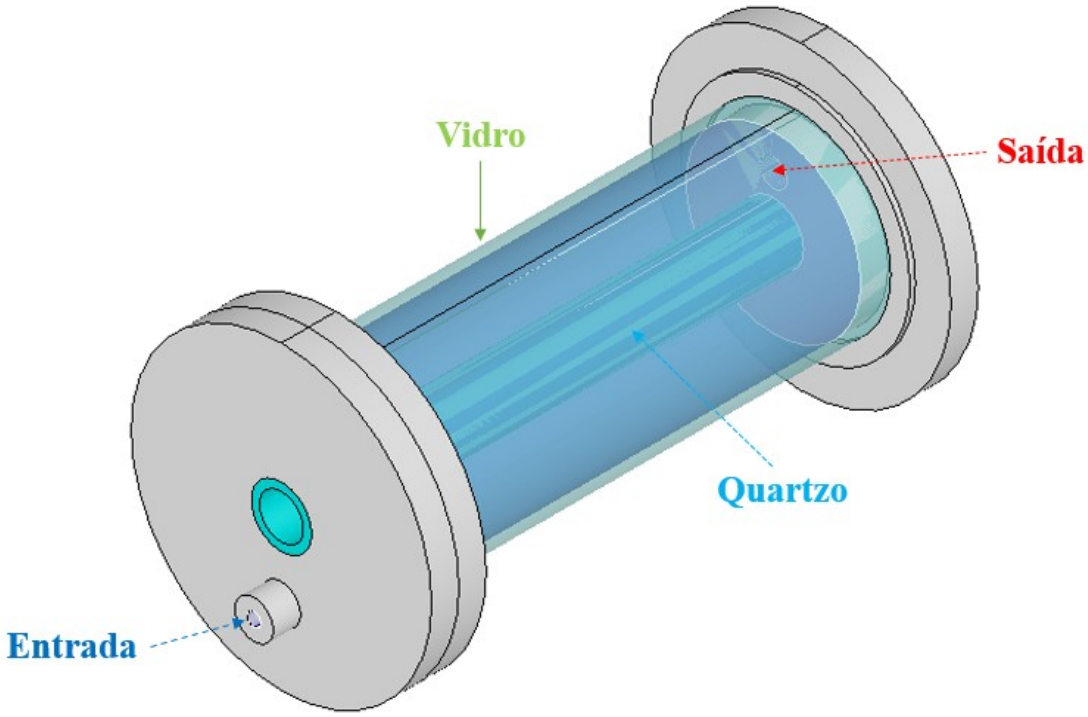
Espécie *i*	$\mathbf{V_{b_i}}$ **(cm^3/mol)**	$\mathbf{D_{ij}}$ **(m^2/s)**
AB	128,58	$9{,}06 \times 10^{-10}$
H_2O_2	25,56	$2{,}39 \times 10^{-10}$

3.12.2 Condições de Contorno

O reator tubular com recirculação, Figura 6, é constituído por diversos materiais e componentes fundamentais para seu funcionamento. Na extremidade frontal, há uma entrada por onde o fluido reacional é injetado no sistema. Já na extremidade oposta, localiza-se a saída, responsável pela remoção do fluido após passar pelo processo reacional.

O corpo principal do reator é composto por um tubo de quartzo, um material translúcido que possibilita a passagem de radiação luminosa, sendo, portanto, ideal para reações fotoquímicas, onde a lâmpada UVC é instalada. Além de sua transparência óptica, o quartzo apresenta elevada resistência térmica e química, assegurando a estabilidade do processo mesmo sob condições operacionais adversas. Externamente, o reator é revestido por uma camada de vidro, que oferece proteção mecânica e térmica, além de reduzir interferências externas e evitar possíveis contaminações.

Figura 6 – Esquema das condições de contorno do reator tubular com recirculação.



Fonte: Autor

Nas simulações, foram adotadas para o BA as propriedades ópticas de índice de refração (n) igual a 1,38 e coeficiente de absorção óptica (a) de 1,30 m^{-1}. Para o H_2O_2, considerou-se n = 1,33 e a = 0,0996 m^{-1}. Para o ar circundante à lâmpada, adotaram-se n = 1,00 e a = 0 m^{-1}, enquanto para o material de quartzo utilizaram-se n = 1,52 e a = 22 m^{-1} (BALESTRIN *et al.*, 2021). O coeficiente de espalhamento (σ_s) foi considerado igual a zero para todos os meios (H_2O_2, AB, água, ar e quartzo), assumindo-se que não ocorre espalhamento significativo de luz no sistema. Todas essas propriedades referem-se ao comprimento de onda da radiação emitida pela lâmpada UVC germicida, de 254 nm.

Como condição de contorno no modelo de radiação, a lâmpada foi representada como uma superfície semitransparente externa com reflexão difusa, emitindo uma irradiância de 172 W/m^2. O tubo de quartzo foi modelado como uma parede semitransparente interna com reflexão especular e espessura de 1 mm. As demais paredes foram configuradas como superfícies opacas, totalmente difusivas, sem espessura e sem características reflexivas.

As principais condições de contorno do reator tubular com recirculação, Figura 6 são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Principais condições de contorno do reator tubular com recirculação

Localização	**Tipo**	
Entrada	Velocidade	Variável prescrita
	Energia	Variável prescrita
	Radiação	Parede opaca
	Espécie química	Variável prescrita (UDF[1])
Saída	Velocidade	Fluxo nulo
	Energia	Fluxo nulo
	Radiação	Parede opaca
	Espécie química	Fluxo nulo
Lâmpada	Velocidade	–
	Energia	Fluxo nulo
	Radiação	Parede semitransparente exterior: irradiação difusiva
	Espécie química	–
Quartzo	Velocidade	Condição de não deslizamento
	Energia	Acoplada (espessura de 1 mm)
	Radiação	Parede semitransparente interior com fluxo totalmente especular
	Espécie química	Fluxo nulo
Parede	Velocidade	Condição de não deslizamento
	Energia	Fluxo nulo
	Radiação	Parede opaca
	Espécie química	Fluxo nulo
Vidro	Velocidade	Condição de não deslizamento
	Energia	Fluxo nulo
	Radiação	Parede opaca
	Espécie química	Fluxo nulo

[1] UDF = *User Defined Function*

3.12.2.1 UDF para definir a fração mássica da espécie química *i* na condição de contorno da entrada

O reator tubular, ilustrado na Figura 4, apresenta uma dinâmica de recirculação, o que implica que a fração mássica das espécies químicas *i* na entrada não permanece constante. Para prever o perfil de fração mássica das espécies *i* ao longo do tempo dentro do reator, foi desenvolvida uma UDF que recupera a fração mássica da espécie *i* na saída e, por meio de algumas operações, calcula a fração mássica da espécie *i* na entrada, conforme mostrado na Figura 7.

O pseudo-código da Figura 7 descreve um ciclo de cálculo da fração mássica de uma espécie ω_i na saída e na entrada do reator de recirculação. Inicia-se com a estimativa de um valor prévio de ω_i na saída ($\omega_{i,\text{saída,old}}$), seguido pela obtenção dos valores de ω_i em cada célula da face da saída ($\omega_{i,\text{Face da célula}}$). Em seguida, calcula-se a média de ω_i na saída através da Equação (95):

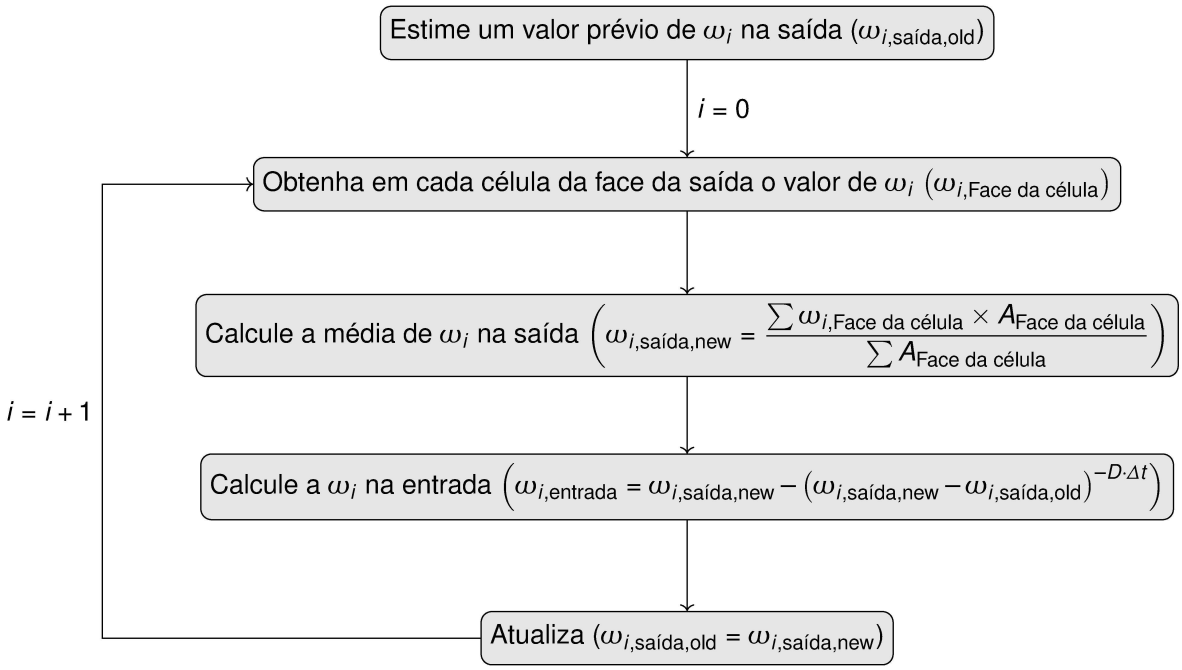
$$\omega_{i,\text{saída,new}} = \frac{\sum \omega_{i,\text{Face da célula}} \times A_{\text{Face da célula}}}{\sum A_{\text{Face da célula}}} \tag{95}$$

em que $A_{\text{Face da célula}}$ é a área da face da célula (m^2). Após isso, a fração mássica na entrada ($\omega_{i,\text{entrada}}$) é ajustada considerando a diferença entre os valores antigos e novos da fração mássica na saída, com o fator de diluição (D), calculado pelo quociente entre a vazão (F) e o volume do sistema reacional (V), e o passo de tempo Δt, através da Equação (96), que é derivada de um balanço de massa realizado entre a saída e a entrada do reator tubular com recirculação.

$$\omega_{i,\text{entrada}} = \omega_{i,\text{saída,new}} - \left(\omega_{i,\text{saída,new}} - \omega_{i,\text{saída,old}}\right)^{-D\cdot\Delta t} \tag{96}$$

Por fim, o valor $\omega_{i,\text{saída,old}}$ é atualizado para $\omega_{i,\text{saída,new}}$, repetindo o ciclo até o número máximo de iterações ser atingido.

Figura 7 – Fluxograma da UDF aplicada na condição de entrada para as espécie químicas *i* devido a recirculação no reator tubular.

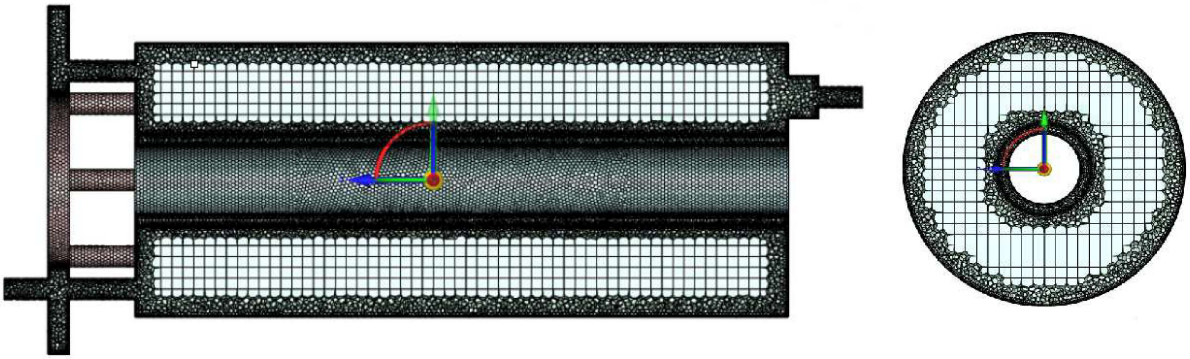


Fonte: Autor

3.12.3 Geometria e malha numérica espacial e temporal

A geometria e a malha foram geradas utilizando o DESIGN MODELER e o MESHING 2025 R1®, respectivamente, ambos fornecidos pela ANSYS. O domínio do sistema foi discretizado com elementos poliédricos. Além disso, a região próxima à parede recebeu um refinamento mais detalhado, com o uso de camadas viscosas. Os detalhes da malha numérica são apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Ilustração da malha numérica utilizada na simulação da oxidação de AB pelo processo UVC/H_2O_2 em reator tubular com recirculação.



Fonte: Autor

Para otimizar os recursos computacionais sem comprometer a precisão nos modelos de fluidodinâmica e radiação, foi realizado um estudo de convergência de malha. Diversos níveis de refinamento foram analisados, conforme pode-ser observado na Tabela 7, sendo escolhida a malha mais grosseira, Malha 5, que apresentou erro percentual estimado médio ($\overline{E_{pest}}$) inferior a 1,00% nos campos de velocidade e radiação (1207651 elementos).

Para a realização do estudo de convergência, foram obtidos dados em forma de linhas de amostragem em três posições distintas: linhas no primeiro, segundo e terceiro quadrante na horizontal do reator para o campo de velocidade, e linhas no primeiro, segundo e terceiro quadrante na região superior do reator para o campo de radiação. Essa estratégia permitiu avaliar adequadamente a estabilidade das variáveis de interesse e garantir que a malha escolhida reproduzisse de forma precisa os gradientes de velocidade e os perfis de radiação no interior do reator.

Tabela 7 – Malhas numéricas espacias utilizadas para estimar os perfis de velocidade e radiação.

Malhas	Número de elementos	Comprimento médio dos elementos (m)
1	587521	$9{,}07 \times 10^{-4}$
2	697716	$8{,}70 \times 10^{-4}$
3	862622	$8{,}11 \times 10^{-4}$
4	992984	$7{,}74 \times 10^{-4}$
5	1207651	$7{,}25 \times 10^{-4}$
6	1566142	$6{,}65 \times 10^{-4}$

Adicionalmente, para determinar o passo de tempo (*time-step*) apropriado para as simulações transientes, diferentes valores foram testados, e verificou-se que um passo de tempo de 0,1 segundos quando comparado com passos de tempos menores não apresentou diferenças significativas, ou seja o erro percentual estimado médio ($\overline{E_{pest}}$) inferior a 1,00%, nos perfis cinéticos de degradação do BA e do H_2O_2, sendo, portanto considerado um valor adequado para representar com precisão as cinéticas de reação.

3.13 SOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS MATEMÁTICOS DO REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO

A solução dos modelos matemáticos, compostos principalmente por equações diferenciais parciais (EDPs), utilizadas para descrever o processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação, foi obtida numericamente por meio do *software* FLUENT 2025 R1®.

O FLUENT resolve as EDPs responsáveis pela conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas utilizando o método dos volumes finitos (MVF). Segundo (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995) e (MALISKA, 2013), o MVF consiste na discretização do domínio contínuo em pequenos volumes de controle, formando um domínio discreto, ou seja, uma malha computacional. Cada volume é associado a um nó central, e as equações diferenciais são integradas sobre esses volumes.

Nesse processo, o FLUENT aplica a integral de volume às equações de conservação em cada volume de controle, garantindo a conservação local de cada variável. Os fluxos das variáveis são estimados por esquemas numéricos adequados. Ao final, a discretização resulta em um sistema de equações algébricas, que é resolvido por métodos numéricos apropriados.

Neste trabalho, adotou-se como configuração de solução o esquema de interpolação upwind de segunda ordem para todas as variáveis, exceto para a radiação, onde foi utilizado o esquema de primeira ordem. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para a solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Para a solução das equações de transporte radiativo, utilizou-se o método DO (Discrete Ordinate Method). Nesse método, o domínio da radiação é discretizado em várias direções (ou ordens discretas). Em vez de resolver para a intensidade da radiação em todas as direções possíveis, o que seria computacionalmente complexo, o domínio é dividido em um número finito de direções discretas. Para cada direção discretizada, o FLUENT resolve a equação de transporte radiativo para a intensidade da radiação, considerando as propriedades do meio, como absorção, emissão e espalhamento.

Um resíduo de $1{,}0 \times 10^{-4}$ para continuidade e turbulência, $1{,}0 \times 10^{-6}$ para momento e $1{,}0 \times 10^{-12}$ para energia, radiação e espécies químicas foi utilizado como critério de convergência. Além disso, os parâmetros padrão de relaxação foram aplicados a todos os modelos.

Por fim, é importante ressaltar que as equações de quantidade de movimento, energia e radiação foram resolvidas separadamente, considerando o regime estacionário, enquanto as equações das espécies químicas *i* foram resolvidas no regime transiente. Essa abordagem foi adotada visando reduzir o custo computacional devido à complexidade do problema.

3.14 ANÁLISES ESTATÍSTICAS E GRÁFICAS

Para as análises estatísticas realizadas neste trabalho, principalmente para as regressões multivariáveis, foi utilizado o *software* RStudio. Já para regressões lineares e análises gráficas foi utilizado a plataforma Colab, que é oferecida pelo Google e permite escrever e executar códigos Python diretamente no navegador, sem a necessidade de configurar um ambiente de desenvolvimento local.

Para a análise do erro, adotou-se a seguinte abordagem quando o valor verdadeiro era conhecido, ou seja, quando havia dados experimentais disponíveis. Nesse caso, o erro percentual verdadeiro médio $\overline{E_{pt}}$ é definido como:

$$\overline{E_{pt}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{u-v}{u}\right| \times 100\% \tag{97}$$

em que u é o valor verdadeiro, v é o valor aproximado e N é o número de dados amostrados ou calculados.

No caso em que quando não se tinha o valor verdadeiro utilizou-se o erro percentual estimado médio $\overline{E_{pest}}$, dado por:

$$\overline{E_{pest}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{v_{new}-v_{old}}{v_{old}}\right| \times 100\% \tag{98}$$

em que v_{new} é a solução aproximada da iteração atual ou de uma malha com maior nível de refinamento e v_{new} é a solução aproximada da iteração anterior ou de uma malha com menor nível de refinamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais obtidos para a remoção de AB por meio do processo UVC/H_2O_2, avaliados tanto em reator batelada quanto em reator tubular com recirculação. Adicionalmente, são expostos os resultados das simulações numéricas baseadas nos modelos matemáticos descritos no capítulo de Materiais e Métodos, aplicados a ambas as configurações de reatores. Esses resultados permitem avaliar o desempenho do processo em diferentes condições operacionais e validar os modelos matemáticos propostos.

4.1 REAÇÕES PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO AB NO REATOR BATELADA

De acordo com a literatura e como foi destacado na Revisão Bibliográfica a concentração total de ANs na água produzida oriunda de diferentes óleos está entre 23,6 a 88,0 mg/L e de ácido benzoico está entre 0,13 a 16,00 mg/L. Diante disto, num estudo preliminar foram utilizadas concentrações de AB de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 até 50,00 mg/L. A utilização de concentrações de AB inferiores a faixa 23,60 a 88,00 mg/L foram motivadas, pois em ensaios preliminares de fotólise, só UV, observou-se somente oxidação do AB em concentrações inferiores a 25 mg/L, principalmente abaixo de 10,00 mg/L.

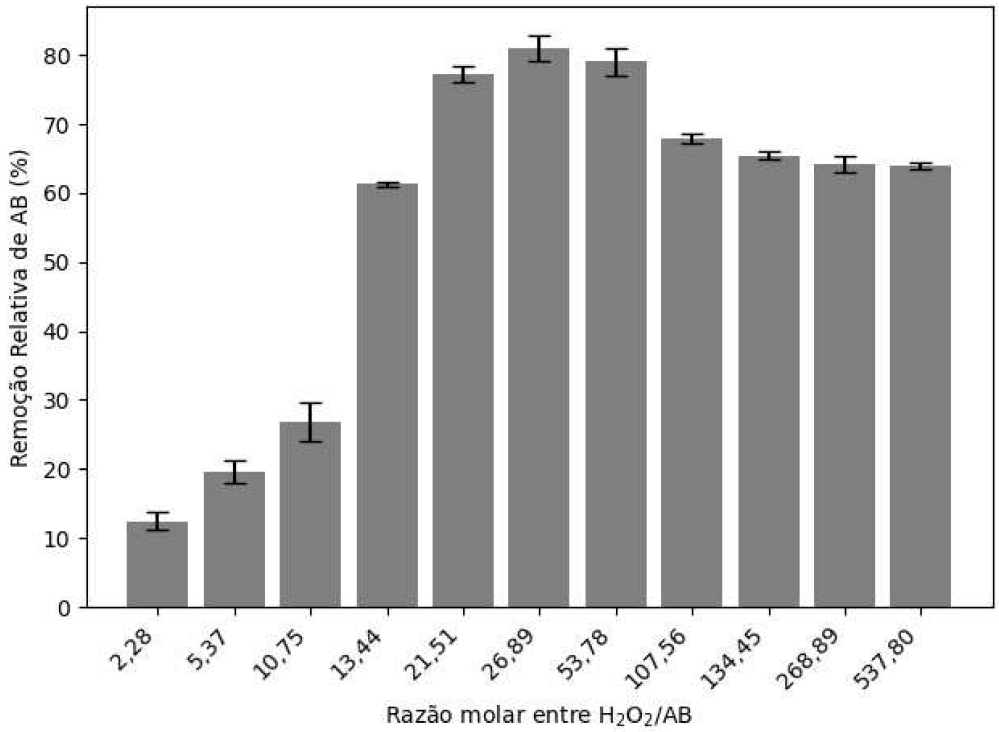
Para determinar a razão ótima de concentrações mássicas/molares de AB e H_2O_2 foram utilizadas concentrações de 0,00, 37,50, 75,00 e 150,00 mg/L, pH inicial 3,00, intensidade luminosa de 8W e 120 minutos de reação.

A Figura 9 apresenta os resultados de remoção relativa de AB no reator batelada em função da razão molar de H_2O_2/AB em pH inicial 3, intensidade luminosa 8W e um tempo de reação de 120 minutos. Pode-se observar que a remoção relativa de AB máxima ocorre para razões molares de H_2O_2/AB de 21,51, 26,89 e 53,78.

Para razões superiores a 53,78, observa-se que a remoção relativa de AB diminui, indicando que o H_2O_2 age como um inibidor. Efeito similar é reportado por Crittenden e colaboradores (1999) que investigaram a oxidação de 1,2-dibromo-3-cloropropano pelo processo UVC/H_2O_2. De acordo com os autores, quando a concentração de H_2O_2 é alta, o excesso de H_2O_2 consome radicais hidroxila, diminuindo assim a taxa de degradação.

Diante deste resultado restringiu-se as combinações entre as concentrações molares de AB e H_2O_2 para que a reação não fosse realizada em condições de inibição, ou seja a razão molar de H_2O_2/AB não fosse superior a 53,78. Assim, montou-se um quadro de combinações entre as concentrações H_2O_2 e AB para remoção ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada conforme pode-se observar na Tabela 8.

Figura 9 – Remoção relativa de AB no reator batelada em função da razão molar de H_2O_2/AB. pH inicial 3, intensidade luminosa 8W e tempo de reação de 120 minutos.



Fonte: Autor.

Tabela 8 – Combinações entre as concentrações H_2O_2 e AB para remoção ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada.

		H_2O_2 (mg/L)			
AB (mg/L)	50,00	150,00	75,00	37,50	0,00
	25,00	150,00	75,00	37,50	0,00
	10,00	150,00	75,00	37,50	0,00
	5,00	–	75,00	37,50	0,00
	1,00	–	–	–	0,00

4.2 REMOÇÃO RELATIVA (%) DE ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 EM BATELADA

Nas Tabela 9–11 são apresentados os resultados obtidos de remoção relativa (%) de AB pelo processo UV/H_2O_2 em batelada para pH inicial de 3,00, 5,00 e 7,00 e intensidade luminosa de 8 W.

Tabela 9 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50, 75,00 e 150 mg/L; pH inicial 3,00; Intensidade luminosa (IL) 8 W; Tempo de reação de 120 minutos.

AB (mg/L)	**IL (W)**	**pH**	**H_2O_2 (mg/L)**	**Remoção Relativa (%)**
50,00	8,00	3,00	150,00	29,15 ± 0,56
			75,00	18,69 ± 0,08
			37,50	16,22 ± 0,15
			0,00	0,00 ± 0,00
25,00			150,00	50,52 ± 0,45
			75,00	39,48 ± 0,14
			37,50	29,33 ± 0,05
			0,00	0,00 ± 0,00
10,00			150,00	72,02 ± 0,11
			75,00	80,95 ± 0,51
			37,50	60,11 ± 0,43
			0,00	3,00 ± 0,08
5,00			75,00	91,60± 0,25
			37,50	83,56 ± 0,78
			0,00	5,60 ± 0,09
1,00			0,00	10,00 ± 0,01

Tabela 10 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50, 75,00 e 150 mg/L; pH inicial 5,00; Intensidade luminosa (IL) 8 W; Tempo de reação de 120 minutos.

AB (mg/L)	**IL (W)**	**pH**	**H_2O_2 (mg/L)**	**Remoção Relativa (%)**
50,00	8,00	5,00	150,00	28,78 ± 0,14
			75,00	20,78 ± 0,79
			37,50	14,32 ± 0,87
			0,00	0,00 ± 0,00
25,00			150,00	51,47 ± 0,58
			75,00	39,93 ± 0,89
			37,50	29,46 ± 0,71
			0,00	0,00 ± 0,00
10,00			150,00	60,23 ± 0,06
			75,00	67,61 ± 0,51
			37,50	54,48 ± 0,15
			0,00	2,40 ± 0,00
5,00			75,00	82,68± 0,03
			37,50	70,12 ± 0,91
			0,00	3,60 ± 0,09
1,00			0,00	5,80 ± 0,07

Tabela 11 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50, 75,00 e 150 mg/L; pH inicial 7,00; Intensidade luminosa (IL) 8 W; Tempo de reação de 120 minutos.

AB (mg/L)	**IL (W)**	**pH**	**H_2O_2 (mg/L)**	**Remoção Relativa (%)**
50,00	8,00	7,00	150,00	26,36 ± 1,06
			75,00	19,27 ± 2,06
			37,50	12,29 ± 1,07
			0,00	0,00 ± 0,00
25,00			150,00	53,14 ± 1,07
			75,00	38,92 ± 0,71
			37,50	27,68 ± 1,25
			0,00	0,00 ± 0,00
10,00			150,00	57,14 ± 0,15
			75,00	64,14 ± 0,33
			37,50	50,07 ± 0,12
			0,00	1,48 ± 0,01
5,00			75,00	79,45± 0, 87
			37,50	66,09± 0, 73
			0,00	2,60 ± 0,03
1,00			0,00	4,01 ± 0,01

Analisando-se as os resultados de remoção relativa (%) do AB durante 120 minutos de reação nas Tabelas 9–11, observa-se que as remoções entre todas as condições analisadas ficaram entre 12,29 e 91,60 %, indicando que o processo UVC/H_2O_2 pode ser utilizado para degradar o AB.

De uma forma geral observa-se que para pH inicial 3,00 as remoções são superiores que os demais pH iniciais utilizados, principalmente quando a concentração de AB é baixa, ou seja 5,00 e 10,00 mg/L. Por exemplo, para 10 mg/L de AB, 75 mg/L de H_2O_2 e pH 3,00, 5,00 e 7,00 foram obtidas remoções de 80,95, 67,61 e 64,14, respectivamente. Já para concentrações maiores de AB de 25,00 e 50,00 mg/L para qualquer concentração de H_2O_2 utilizada as remoções são semelhantes para os pH iniciais de 3,00, 5,00 e 7,00.

Além disso, observa-se que para a condição experimental envolvendo concentração de 10,00 mg/L AB e 150 mg/L de H_2O_2 tem-se ainda inibição, pois a remoção é inferior

que para a mesma concentração de AB com 75 mg/L de H_2O_2. As condições de 10,00 mg/L AB com 150 mg/L de H_2O_2 e 10,00 mg/L AB com 75 mg/L de H_2O_2 tem razões molares de H_2O_2/AB de 53,78 e 26,89, respectivamente. Logo, a razão de 53,78 é uma situação de inibição de H_2O_2 e deve ser analisada com cuidado.

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os resultados de remoção relativa de AB pelo processo UV/H_2O_2 em batelada para pH inicial 3,00 e intensidade luminosa de 4 e 6 W para algumas combinações entre as concentrações de AB (1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L) e H_2O_2 (0,00 e 75,00 mg/L) da Tabela 3. Optou-se por trabalhar com pH inicial 3,00, pois de uma maneira geral os resultados de remoção foram os melhores para a lâmpada de 8 W. Além disso, preferiu-se a concentração de 75,00 mg/L de H_2O_2, pois nessa concentração não é observado o efeito de inibição e as remoções são as maiores.

Tabela 12 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00, 10,00, 25,00 e 50 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00 e 75,00 mg/L; pH inicial de 3,00; Intensidade luminosa (IL) 6 W; Tempo de reação de 120 minutos.

AB (mg/L)	**IL (W)**	**pH**	**H_2O_2 (mg/L)**	**Remoção Relativa (%)**
50,00	6,00	3,00	75,00	16,87 $\pm$ 0,17
25,00				35,48 $\pm$ 0,19
10,00			75,00	74,35 $\pm$ 0,02
			0,00	2,50 $\pm$ 0,05
5,00			75,00	89,20 $\pm$ 0,06
			0,00	3,40 $\pm$ 0,02
1,00			0,00	8,02 $\pm$ 0,03

Tabela 13 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 em batelada. Concentração inicial de ácido benzoico de 1,00, 5,00 e 10,00 mg/L; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00 e 75,00 mg/L; pH inicial de 3,00; Intensidade luminosa (IL) 4 W; Tempo de reação de 120 minutos.

AB (mg/L)	**IL (W)**	**pH**	**H_2O_2 (mg/L)**	**Remoção Relativa (%)**
50,00	4,00	3,00	75,00	14,84 $\pm$ 0,24
25,00				33,27 $\pm$ 0,01
10,00			75,00	57,73 $\pm$ 0,02
			0,00	1,51 $\pm$ 0,04
5,00			75,00	82,74 $\pm$ 0,07
			0,00	2,79 $\pm$ 0,05
1,00			0,00	7,17 $\pm$ 0,08

Comparando-se os resultados das Tabelas 9, 12 e 13, observa-se que remoção de AB é diretamente proporcional a potência da lâmpada utilizada. Por exemplo, para a condição experimental de 10,00 mg/L de AB com 75,00 mg/L de H_2O_2 observou-se remoções relativas de AB de 57,73, 74,35 e 80,95 % potências de 4, 6 e 8 W, respectivamente. Efeito similar também é observado para as condições experimentais de fotólise, em que existe ausência de H_2O_2. Por exemplo na fotólise para a condição com 1,00 mg/L observou-se remoção de 7,17, 8,02 e 10,00 % de AB em pH 3,00, para potências de 4, 6 e 8 W, respectivamente.

Para verificar se as variáveis explicativas, como as concentrações iniciais de AB e H_2O_2, o pH e a intensidade luminosa (IL), possuem alguma relação com a remoção relativa de AB pelo processo UV/H_2O_2 em batelada, conforme apresentado nas Tabelas 9–13, foi realizada uma regressão multivariada. Diversas abordagens foram testadas, e a que produziu os melhores resultados foi a exclusão dos dados de fotólise e a utilização de um modelo composto por termos lineares, mistos e quadráticos.

O modelo ajustado para remoção relativa de AB, RL_{AB} (%), é dado por

$$\begin{aligned} RL_{AB} = {} & 64{,}3500 - 3{,}5126\ C_{AB} + 7{,}0659\ IL - 6{,}92549\ pH + \\ & 0{,}4869\ C_{H_2O_2} + 0{,}0034\ C_{AB}\ IL + 0{,}0800\ C_{AB}\ pH + \\ & 0{,}0018\ C_{AB}\ C_{H_2O_2} + 0{,}0029\ pH\ C_{H_2O_2} + 0{,}0300\ C_{AB}\ C_{AB} - \\ & 0{,}3726\ IL\ IL + 0{,}3001\ pH\ pH - 0{,}0023\ C_{H_2O_2} C_{H_2O_2} \end{aligned} \quad (99)$$

em que C_{AB} (mg/L) $\in$ [5, 50], $pH \in$ [3, 7], $C_{H_2O_2}$ (mg/L) $\in$ [37,5, 150] e IL (W) $\in$ [4, 8].

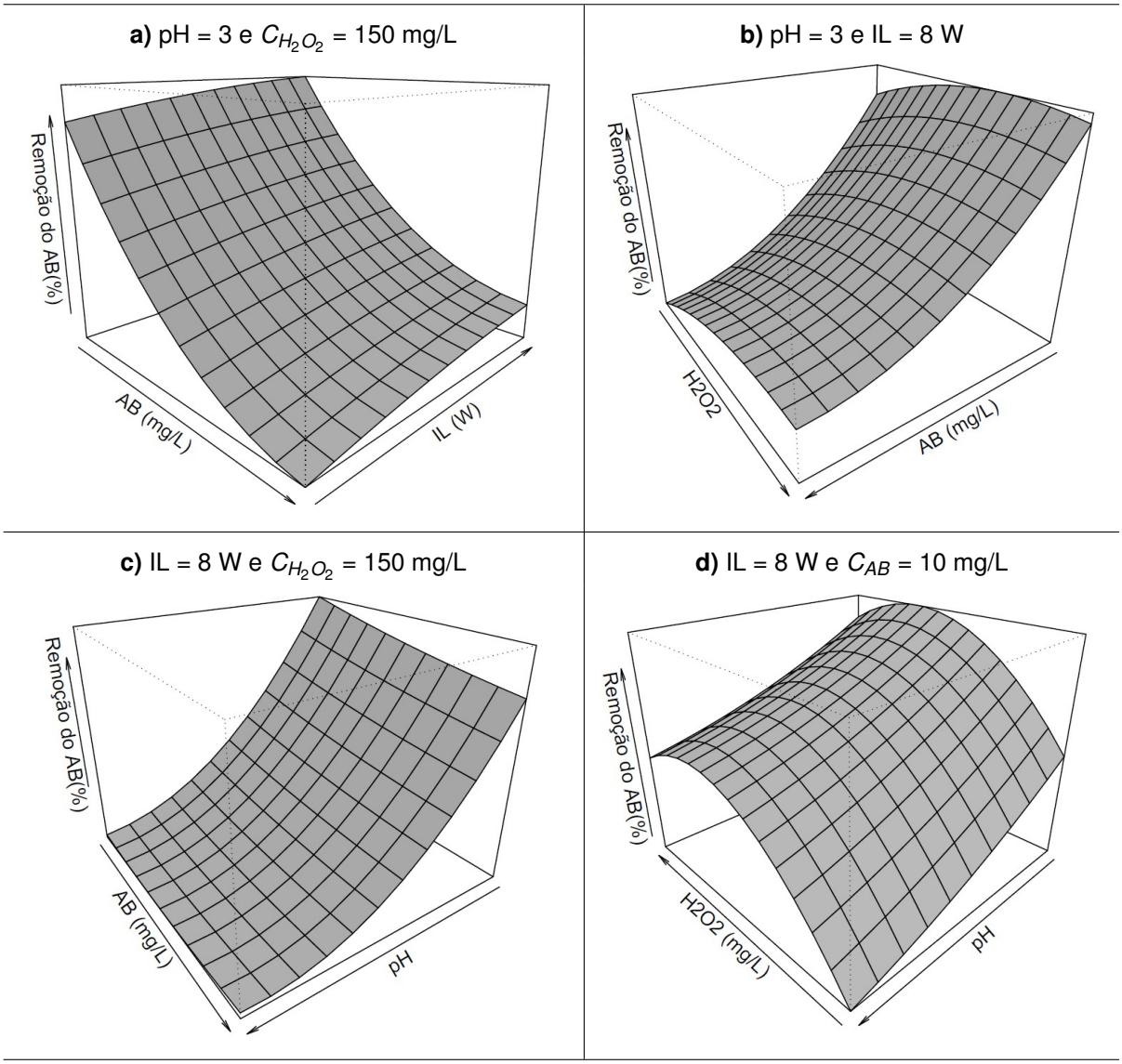
Os R^2 múltiplo e ajustado obtidos na regressão multivariada foram de 0,9643 e 0,9491, respectivamente, indicando um bom ajuste do modelo aos dados experimen-

tais.

Analisando os termos do modelo, principalmente os termos lineares da regressão observa-se que a concentração de AB e o pH possuem efeitos negativos sobre a remoção de AB, ou seja, uma aumento na concentração de AB e no pH promovem uma diminuição da remoção. Já a concentração de H_2O_2 e a IL possuem efeitos positivos sobre a oxidação de AB. Além disso todos os termos mistos entre as variáveis e os termos quadráticos para a concentração de AB, pH são positivos. Entretanto o termo quadrático da concentração de H_2O_2 é negativo, sendo este termo o responsável pelo efeito inibitório sobre a oxidação do AB.

As Figuras 10 a), b), c) e d) apresentam alguns resultados preditos para a remoção do AB para combinação de algumas variáveis explicativas.

Figura 10 – Regressão Multivariável para remoção do AB pelo processo UV/H_2O_2 em batelada em função da concentrações iniciais de AB e H_2O_2, pH e intensidade luminosa (W).



Fonte: Autor

Observando-se as Figuras 10 a), b), c) e d) vale destacar alguns efeitos observados que colaboram com os resultados das Tabelas 9–13. Principalmente o efeito das variáveis explicativas, concentração de AB e H_2O_2, apresentado na Figura 10 b), sobre a remoção do AB, em que observa-se que o modelo multivariável conseguiu prever o efeito da inibição pelo H_2O_2, pois a partir de uma concentração de H_2O_2 as remoções começam a diminuir, indicando assim um ponto ótimo de maior taxa de reação. Além disso, destaca-se que para pH iniciais altos, próximos de 7, as remoções são muito inferiores que pH iniciais baixos, indicando assim o pH 3 como o ideal para remoção do AB pelo processo UV/H_2O_2 em batelada.

4.3 DETERMINAÇÃO DO FLUXO ESPECTRAL DE FÓTONS NOS REATORES BATELADA E TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO POR ACTINOMETRIA

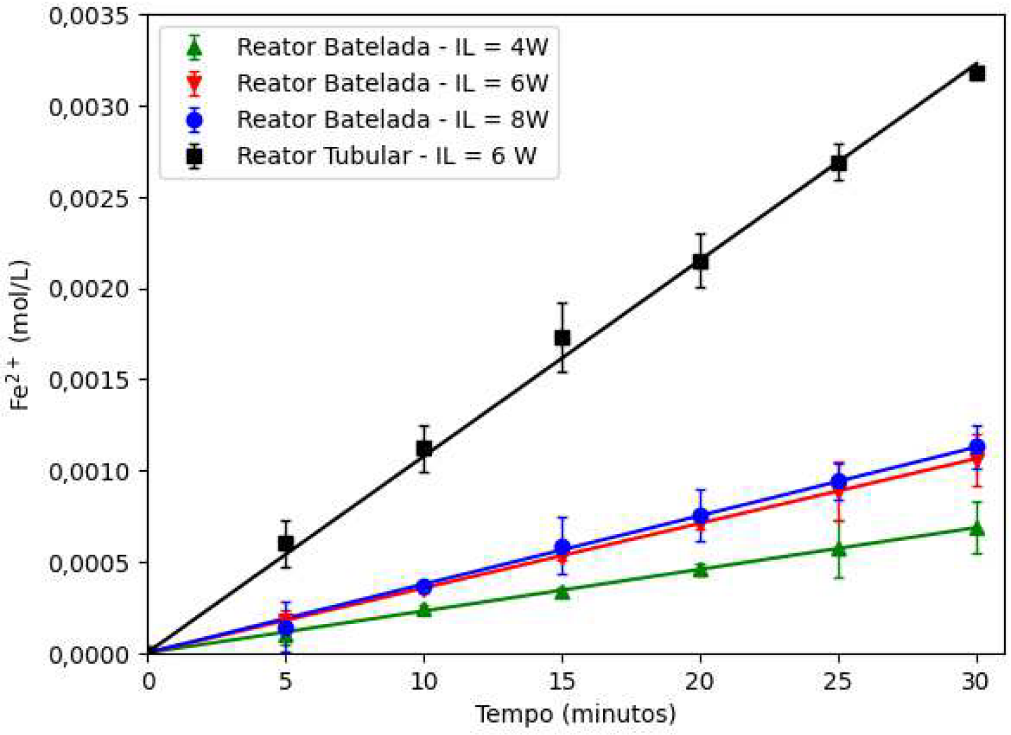
Na Figura 11 é apresentado as cinéticas de formação do Fe^{2+} (mol/L) em relação ao tempo (minutos). Pode-se observar que a formação de ferro para o reator batelada segue de forma proporcional a intensidade luminosa empregada, ou seja, quanto maior for a potência da lâmpada empregada, maior será a taxa de formação de ferro. Além disso, pode-se observar que o reator tubular com recirculação tem uma taxa de formação de ferro muito superior ao reator batelada para a intensidade luminosa empregada.

Através de uma regressão linear, seguindo a técnica de actinometria, foi possível determinar o fluxo espectral de fótons nos reatores batelada e tubular com recirculação empregados neste trabalho, pois o fluxo espectral de fótons é o coeficiente angular da regressão linear.

Para o reator batelada com lâmpadas UVC de 4, 6 e 8 W, foram determinados fluxo espectral de fótons de $7{,}50 \times 10^{-5}$, $9{,}28 \times 10^{-5}$ e $1{,}08 \times 10^{-4}$ (Einstein/(m^2s)), com coeficientes de correlação (R^2) de 0,999, 0,999 e 0,975, respectivamente. Já para o reator tubular com recirculação o fluxo espectral de fótons foi de $2{,}89 \times 10^{-4}$ (Einstein/(m^2s)) com R^2 de 0,998. Estes resultados estão de acordo com o que foi discutido a pouco referente a taxa de formação de ferro, pois o fluxo espectral de fótos do reator com recirculação é cerca de 2 a 3 vezes maior que o do reator batelada com uma lâmpada de 8 W. Quanto maior for o fluxo espectral no meio reacional maior será a quantidade de fótons disponível para reação.

Figura 11 – Actinometria realizada no reator batelada (IL = 4, 6 e 8W) e no reator tubular com recirculação (IL = 6 W)

.



Fonte: Autor.

4.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE EXTINÇÃO MOLAR DO AB

A Tabela 14 apresenta os coeficientes de extinção molar do AB (ε_{AB}) em função do pH determinados experimentalmente através de curvas de diluição de 0,10 até 25,00 mg/L de AB. Os valores dos ε_{AB} foram determinados calculando o coeficiente angular da curva de absorbância em 254 nm em função da concentração de AB.

Tabela 14 – Coeficiente de Extinção Molar do AB (ε_{AB}) em função do pH.

pH	ε_{AB} **(L/(mol.cm))**
1,00	2565,00
3,00	2479,00
5,00	733,00
7,00	647,00
9,00	671,00
12,00	700,00

Fonte: Autor.

Com base nos dados discretos de pH e ε_{AB} apresentados na Tabela 14 e no diagrama de especiação do AB (Figura 5), pode-se inferir que, para soluções ácidas em que pH $\approx$ 1, apenas a forma AB está presente em solução. Portanto, é viável determinar o coeficiente de extinção molar do AB em sua forma ácida, denotado por ε_{AB^+}, o qual é de 2565,00 L/(mol.cm). Da mesma forma, em soluções básicas onde pH $\approx$ 12, apenas a forma AB^- está presente em solução, resultando em um coeficiente de extinção molar do AB em sua forma básica, ε_{AB^-}, de 700,00 L/(mol.cm).

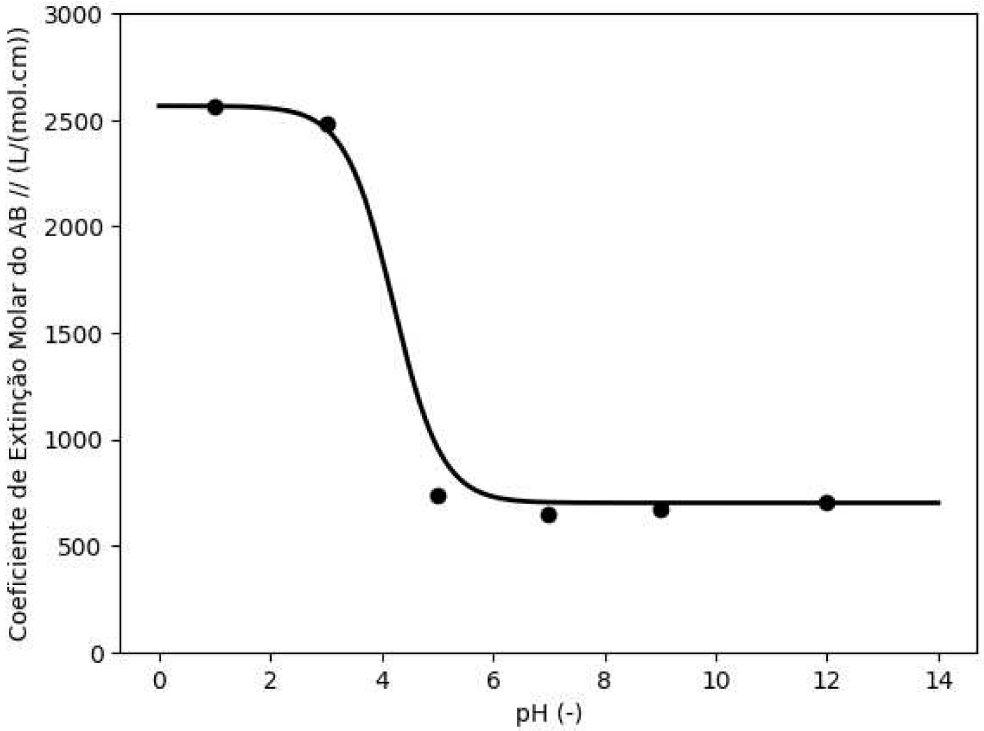
A partir dos coeficientes de extinção molar do par conjugado ácido-base, ε_{AB^+} e ε_{AB^-}, que foram determinados, foi desenvolvido um modelo de média ponderada simples para prever o ε_{AB} em uma faixa de pH de 0 a 14, como é exemplificado a seguir:

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AB^+}\alpha_{AB^+} + \varepsilon_{AB^-}\alpha_{AB^-} = \varepsilon_{AB^+}\left(\frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + K_{a,AB}}\right) + \varepsilon_{AB^-}\left(\frac{K_{a,AB}}{10^{-pH} + K_{a,AB}}\right) \quad (100)$$

em que α_{AB} e α_{AB^-} são as frações molares do par conjugado ácido-base, AB^+ e AB^-, respectivamente, determinadas a partir de manipulações da Equação (15).

A Figura 12 apresenta os coeficientes de extinção molar do AB, ε_{AB}, obtidos para diferentes valores de pH experimentalmente e os dados previstos pela Equação (100). Pode se verificar que o modelo matemático descreve de forma muito satisfatória os dados experimentais.

Figura 12 – Coeficiente de Extinção Molar do AB (ε_{AB}) em função do pH



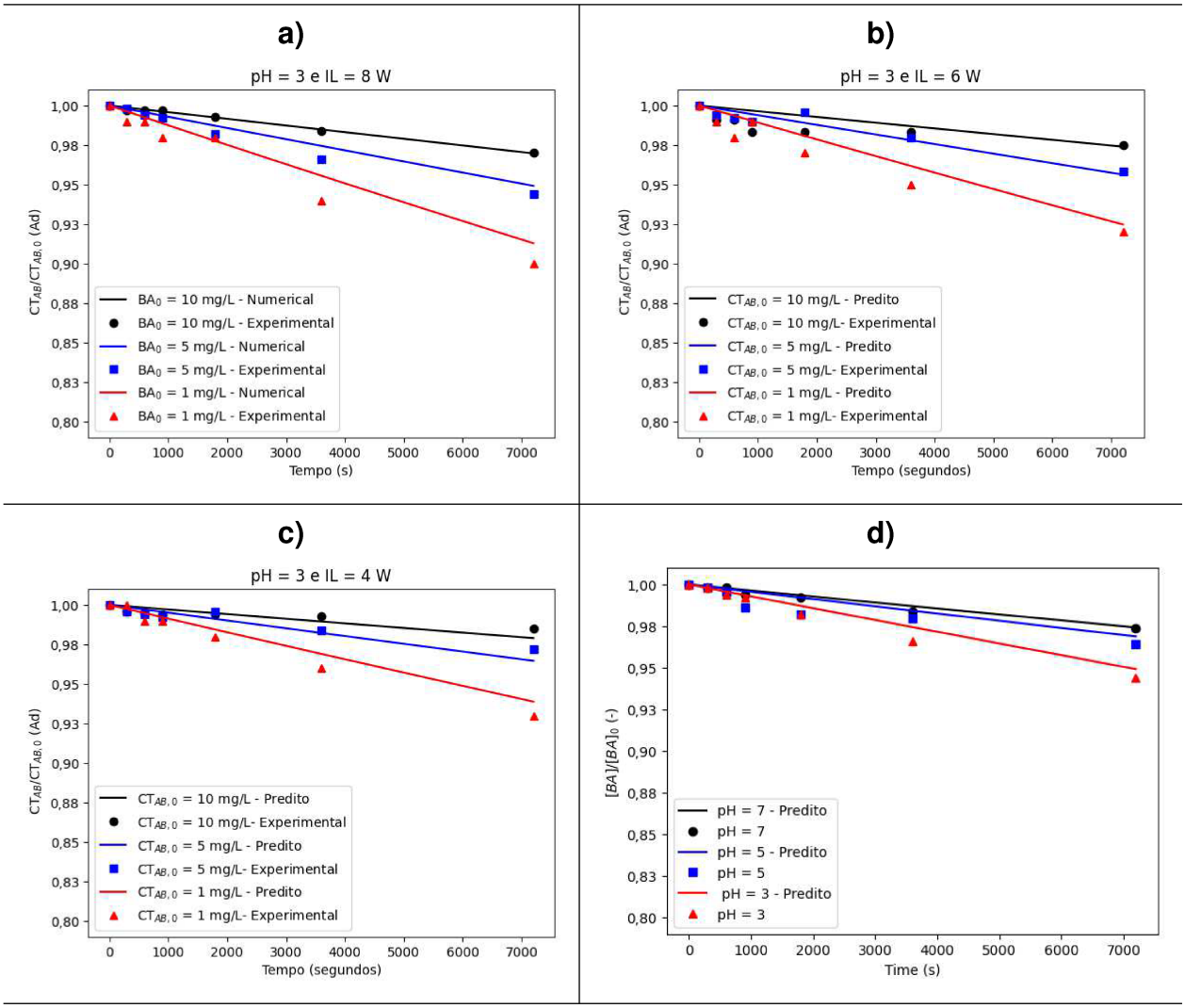
Fonte: Autor.

4.5 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DO AB

As Figuras 13 **a)**, **b) c)** e **d)** ilustram as cinéticas de degradação do AB pela fotólise, somente UVC, e o ajuste do modelo matemático, Equação (24), em diferentes condições experimentais. Pode-se notar que o modelo matemático conseguiu prever satisfatoriamente os dados experimentais, ou seja, está acompanhando a tendência dos dados experimentais.

Para a determinação do rendimento quântico do AB, (Φ_{AB}), várias abordagens foram realizadas, como por exemplo, ajustes individuais, ajustes com dependência do pH e ajuste único (*global fit*). Por fim, percebeu-se, que para este estudo, não havia diferenças significativas nos resultados através das diferentes abordagens utilizadas. Uma explicação plausível para esta não dependência em relação ao pH está no fato de que foram utilizados coeficientes extinção molar diferentes para cada pH.

Figura 13 – Cinéticas de degradação do AB pela fotólise (somente UVC) em diferentes condições experimentais.



Fonte: Autor

O rendimento quântico determinado para o AB por *global fit* foi de $\Phi_{AB} = 0{,}025 \times 10^{-2}$ mol/Einstein. Comparando com dados da literatura (WOLS; HOFMAN-CARIS, 2012) o Φ_{AB} é baixo, quando comparado como o rendimento quântico do benzeno que é de 88×10^{-2} mol/Einstein, mas está na mesma ordem de grandeza do *m*-nitrofenol, que tem rendimento quântico $0{,}019 \times 10^{-2}$ mol/Einstein.

4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA E DETERMINAÇÃO DO MECANISMO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO DO AB PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 EM BATELADA

Os quatro modelos matemáticos, apresentados anteriormente no capítulo de Material e Métodos, foram aplicados as cinéticas das condições experimentais apresentadas nas Tabelas 9–13. Alguns testes preliminares foram realizados com os quatro modelos e percebeu-se de uma forma geral que os dados cinéticos experimentais que

apresentavam inibição pelo H_2O_2 prejudicavam o ajuste dos modelos aos dados experimentais, assim estes dados foram desconsiderados. Ou seja, utilizou-se somente razões molares de H_2O_2/AB inferiores e iguais a 26,89.

Para verificar qual modelo matemático melhor descrevia os dados experimentais avaliou-se o valor da função objetivo, Equação (68), obtido para cada modelo em relação aos dados experimentais. Os valores da função objetivo foram 6,58823, 3,00816, 3,00818 e 3,00892 para os modelos 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Pode-se observar que o modelo 1 em relação aos outros modelos produziu o maior valor de função objetivo, ou seja, o pior ajuste. Já analisando os valores da função objetivo para os modelos 2, 3 e 4 percebe-se que os valores se diferenciam a partir da quarta e quinta casa decimal, indicando ajustes numéricos muito semelhantes. Diante disto selecionou-se o modelo 2, pois entre os outros modelos este é mais simples, pois é um modelo simplificado que considera o efeito do pH constante durante a reação e somente a dissociação do AB no par ácido-base conjugado, AB/AB^-.

A escolha do modelo 2 também é motivada, pois este modelo é composto somente por quatro equações diferenciais ordinárias para as espécies $CT_{H_2O_2}$, CT_{AB}, AB e AB^- o que facilita consideravelmente a implementação numérica e aplicação em estudos de CFD em esquemas experimentais complexos e que possuem gradiente de concentração das espécies químicas.

A partir da escolha do modelo 2 pode-se resumir a oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 no esquema de reações apresentado na Tabela 14.

Tabela 15 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2 e constantes cinéticas otimizadas pelo modelo 2.

Nº	**Reações**	**Constantes (L/(mol.s))**	**Referências**
1	$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2HO^\bullet$	$\Phi_{H_2O_2} = \Phi_{HO_2^-} = 0{,}50$	(CRITTENDEN *et al.*, 1999)
2	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_2 = 2{,}70 \times 10^7$	(BUXTON *et al.*, 1988)
11	$AB \,/\, AB^- \xrightarrow{hv} I$ [1]	$\Phi_{AB} = \Phi_{AB^-} = 2{,}50 \times 10^{-4}$	[2]
12	$AB + HO^\bullet \rightarrow I$	$k_{12} = 8{,}97 \times 10^{11}$	[2]
13	$AB^- + HO^\bullet \rightarrow I$	$k_{13} = 4{,}91 \times 10^{11}$	[2]
18	$I + HO^\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O + PM$ [3]	$k_{18} = 2{,}18 \times 10^{13}$	[2]
20	$AB \leftrightarrow AB^- + H^+$	$pK_{a,AB} = 4{,}20$	(PERRY; GREEN, 2008)

[1] I = Intermediários; [2] Constantes cinéticas estimadas neste estudo; [3] MP = Produtos Mineralizados

Observando-se a Tabela 15, pode-se destacar a ordem de grandeza das constantes

de reação do radical $HO^{\bullet}$ com o AB e AB^{-} nas formas ácidas e básicas, respectivamente. Observa-se que a constante cinética de reação da $HO^{\bullet}$ com o AB, k_{12}, é praticamente o dobro da constante cinética de reação da $HO^{\bullet}$ com o AB^{-}, k_{13}, indicando assim que a espécie ácida do AB é mais reativa que a espécie básica, ou seja, a oxidação do AB é mais efetiva em pH baixos.

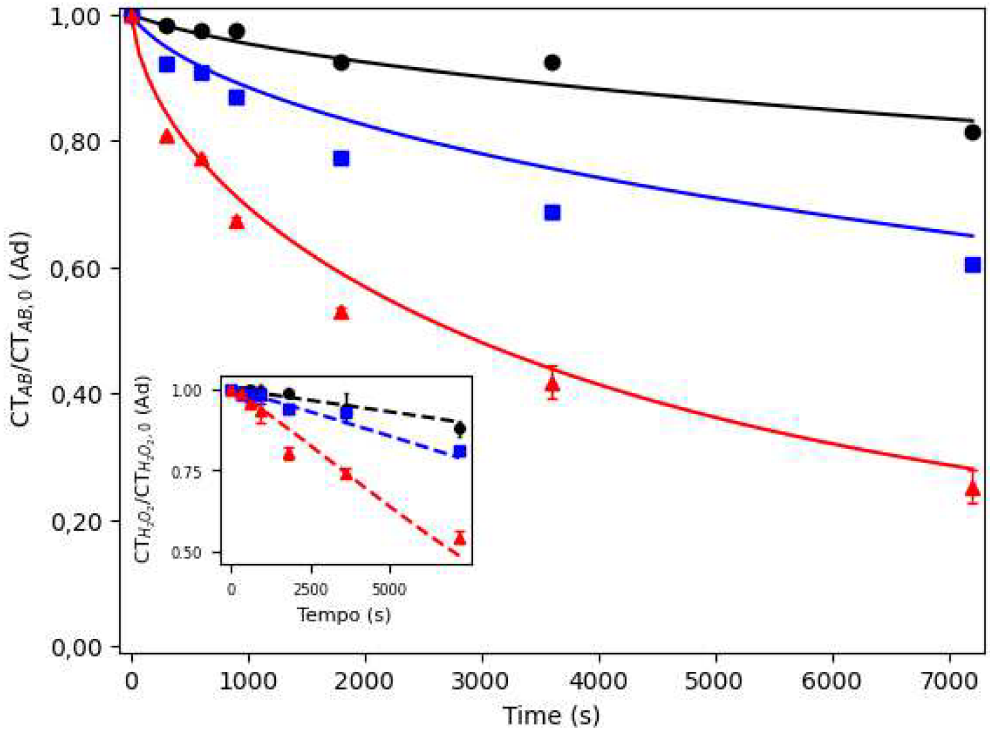
Por fim, vale destacar os resultados obtidos pelos modelos 3 e 4, principalmente o modelo 4, pois este modelo considera a variação do pH durante a reação de oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 . Mesmo os resultados deste modelo sendo muito semelhantes dos modelos 2 e 3, que consideram o pH constante durante a reação, vale destacar os avanços matemáticos que este modelo proporciona na modelagem de reações em que o pH é uma variável do processo. Na oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 ele não se mostrou realmente efetivo, mas em outros processos talvez ele possa se destacar. Nos Apêndices F e G são apresentados os esquemas e as constantes cinéticas obtidas para os modelos 3 e 4, respectivamente.

4.7 EFEITOS CINÉTICOS DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ÁCIDO BENZOICO, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H_2O_2, PH E INTENSIDADE LUMINOSA NA OXIDAÇÃO DO ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 O REATOR BATELADA

A Figura 14 apresentada os resultados experimentais e os dados preditos pelo modelo 2 para diferentes concentrações iniciais de AB, 10,00, 25,00 e 50,00 mg/L, na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. O efeito da concentração inicial de AB é avaliada em pH inicial 3, IL de 8 W e concentração inicial de H_2O_2 de 75 mg/L. Observa-se que o modelo cinético prediz corretamente o efeito da concentração inicial de AB e se ajusta de forma considerável aos dados experimentais. Adicionalmente, observa-se quanto maior a concentração inicial de AB menor são as taxas de oxidação do AB.

Além disso, observando-se o *sub-plot* na Figura 14, que apresenta os perfis da concentrações de H_2O_2 para as diferentes concentrações iniciais de AB, observa-se um efeito inversamente proporcional, ou seja, quanto maior for a concentração de inicial de AB, menor será o consumo de H_2O_2 durante a reação. Este efeito é observado tanto experimentalmente quanto numericamente pelo modelo matemático. Uma possível explicação pode estar no fato de que em altas concentrações de AB a Reação 2 do esquema cinético apresentado na Tabela 15 é irrelevante frente as Reações 11 e 12, ou seja os radicais hidroxilas decompostos pela radiação UV não se acumulam no sistema e atacam rapidamente o AB, tanto na sua forma ácida ou básica. Já em concentrações baixas de AB, os radicais formados provavelmente tendem a se acumular no sistema e assim acabam além de atacar o AB, tanto na sua forma ácida ou básica, atacam o H_2O_2, levando assim a um consumo maior de H_2O_2.

Figura 14 – Resultados experimentais e numéricos do efeito da concentração inicial AB na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: $CT_{AB,0}$ = (●) 50,00, (■) 25,00 e (▲) 10,00 mg/L; pH = 3, IL = 8 W, $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados.



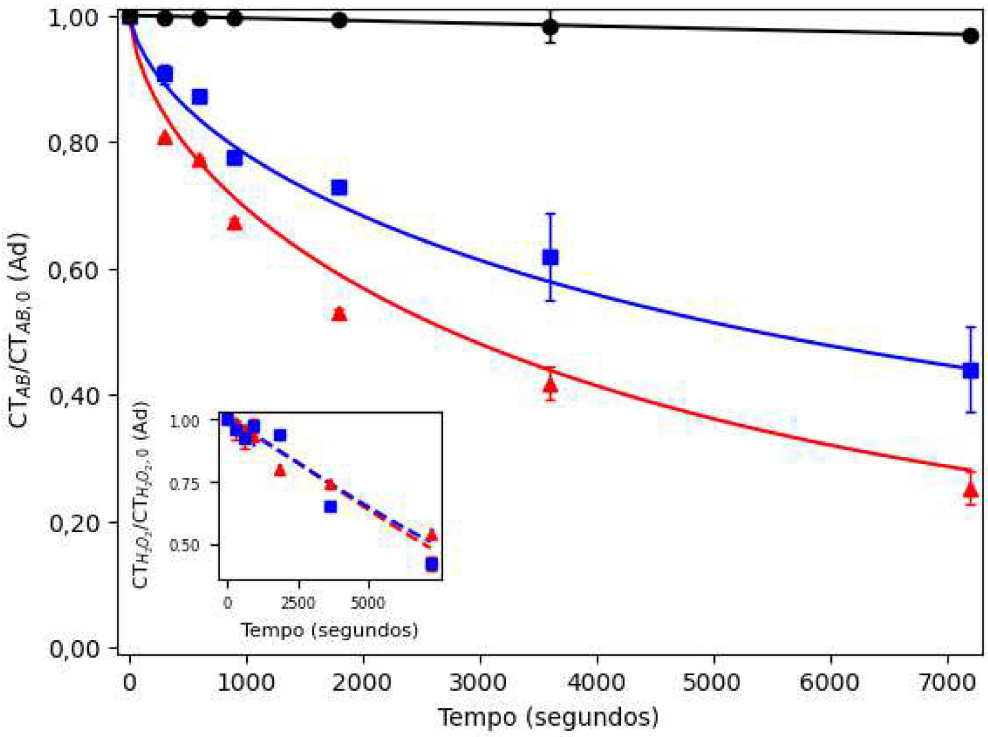
Fonte: Autor.

Na Figura 15 são apresentados os perfis numéricos de degradação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 0,00, 37,50 e 75,00 mg/L. O efeito da concentração inicial de H_2O_2 é avaliada em pH inicial 3, IL de 8W e concentração inicial de AB de 10 mg/L. Observa-se que para os experimentos com 37,5 e 75,00 mg/L de H_2O_2 o aumento da concentração inicial promove um aumento na taxas de remoção do AB. Vale destacar que essas concentrações de H_2O_2 para 10 mg/L de AB estão em condições em que não está ocorrendo o fenômeno de inibição pelo H_2O_2, ou seja as razões molares de H_2O_2/AB são iguais e inferiores a 26,89. Ademais, quando comparamos a cinética de fotólise, ausência de H_2O_2, com as cinéticas com a presença de H_2O_2, seja 37,50 ou 75,00 mg/L, as taxas de remoção na fotólise são insignificantes em relação a cinéticas com H_2O_2.

Analisando-se agora o *sub-plot* da Figura 15, que apresenta os perfis da concentrações de H_2O_2, observa-se os perfis de H_2O_2 são semelhantes mesmo para as

diferentes concentrações iniciais de 37,50 e 50,00 mg/L de H_2O_2. Entretanto, as taxas de oxidação do AB são diferentes e em condições sem a existência de inibição quanto maior for a concentração de H_2O_2 para uma dada concentração de AB maior será as taxas de degradação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 conforme pode ser observado nas Tabelas 8–10.

Figura 15 – Resultados experimentais e numéricos do efeito da concentração inicial H_2O_2 na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: $CT_{H_2O_2,0}$ = (●) 0,00, (■) 37,50 e (▲) 75,00 mg/L; pH = 3, IL = 8 W e $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados.

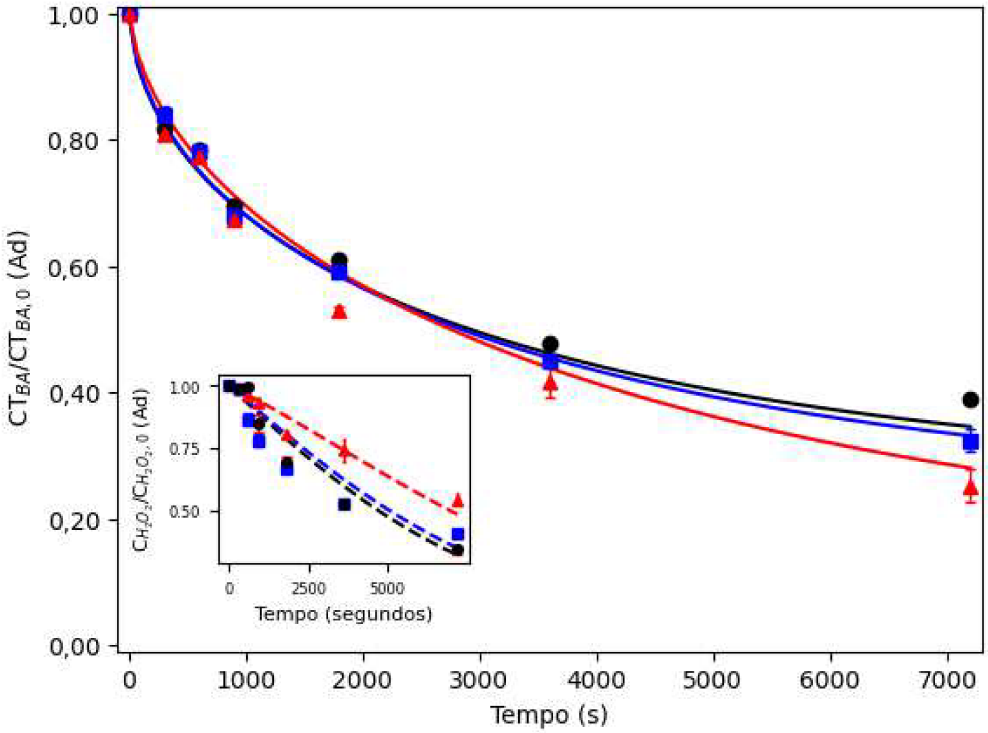


Fonte: Autor.

A Figura 16 apresenta os resultados experimentais e numéricos para diferentes pH iniciais de 3,00, 5,00 e 7,00. O efeito do pH inicial foi avaliada para IL de 8W, concentração inicial de AB e H_2O_2 de 10,00 e 75,00 mg/L, respectivamente. Observa-se um importante fenômeno ocorrendo quando se analisa os valores preditos pelo modelo para degradação do AB para pH 3 e 7. Em pH 3 a taxa de oxidação do AB é levemente menor do que pH 7 até 2000 segundos ($\approx$ 30 minutos) de reação, porém a partir deste momento ocorre uma inversão nas taxas e a taxa de degradação do AB se tornam maior do que para pH 5 e 7. Analisando-se o *subplot* da Figura 16 que apresenta os perfis da concentrações de H_2O_2 observa-se que o consumo de H_2O_2

em pH 3 é inferior que os demais pH analisados, ou seja em pH em que a forma básica do AB é predominante o consumo de H_2O_2 é superior.

Figura 16 – Resultados experimentais e numéricos do efeito do pH na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: pH = (▲) 3,00, (■) 5,00 e (●) 7,00; IL = 8 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados.



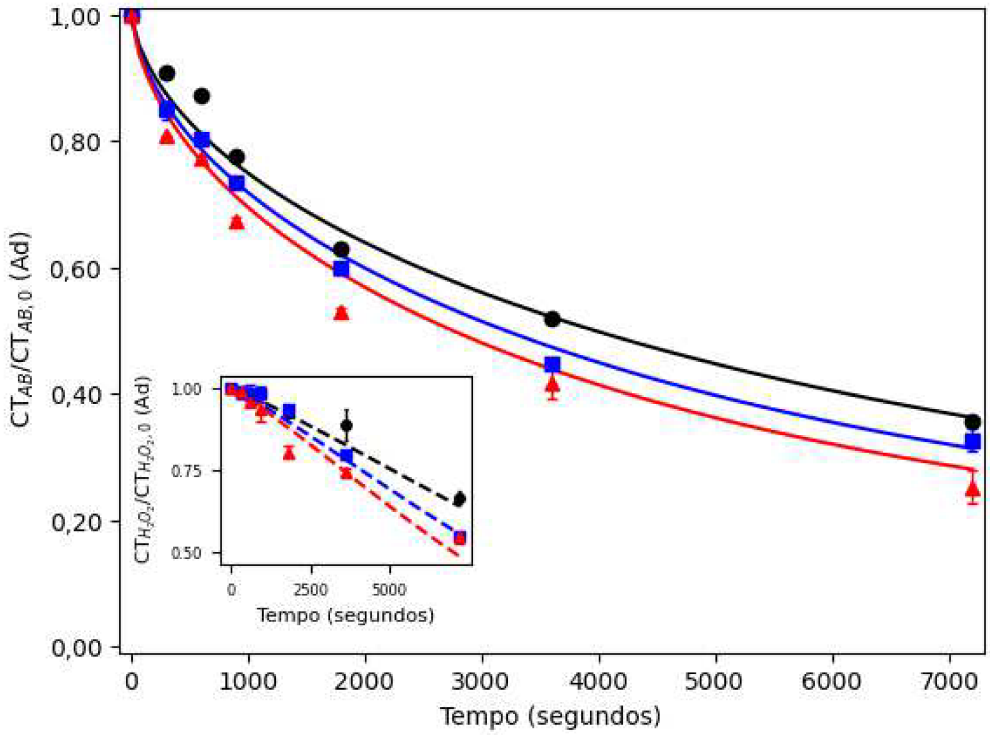
Fonte: Autor.

Analisando de forma conjunta os perfis de AB e H_2O_2 para os diferentes valores de pH, pode-se concluir que o fenômeno anteriormente destacado pode estar relacionado com o fato de que em pH neutro a taxa de acumulo de radicais $HO^{\bullet}$ no sistema é maior, pois a taxa de reação do AB na sua forma básica é menor quando comparado com a forma ácida do AB. Assim, inicialmente a disponibilidade de radicais para reação com o AB é maior, mas com o passar do tempo a quantidade de radicais no sistema fica maior do que o necessário para degradar o AB, e assim, a Reação 2 do sistema cinético da Tabela 15 se torna importante, ou seja, os radicais começam a degradar o H_2O_2 formando outras espécies, como por exemplo o radicais hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) que é muito menos reativo frente o radical hidroxila, e assim, as taxas de degradação do AB diminuem.

Por fim, a Figura 17 apresenta os perfis numéricos de degradação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada para diferentes intensidades luminosas (IL) 4, 6 e 8

W. O efeito da IL foi avaliado em pH 3 e concentração inicial de AB e H_2O_2 de 10,00 e 75,00 mg/L, respectivamente. Pode-se observar que quanto maior a intensidade luminosa fornecida ao sistema maior são as taxas de remoção do AB e consumo de H_2O_2.

Figura 17 – Resultados experimentais e numéricos do efeito da intensidade luminosa na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 em batelada. Condições Experimentais: IL = (●) 4, (■) 6 e (▲) 8 W; pH = 3 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados.



Fonte: Autor.

4.8 REMOÇÃO RELATIVA (%) DE ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 NO REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO

Na Tabela 16 são apresentados os resultados experimentais obtidos de remoção relativa (%) de AB pelo processo UV/H_2O_2 no reator tubular com recirculação para combinações entre as variáveis concentração inicial de AB e H_2O_2, pH inicial e vazão de recirculação em um tempo total de reação de 3600 segundos e intensidade luminosa de 6 W.

Tabela 16 – Resultados de remoção relativa (%) de ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Concentração inicial de ácido benzoico de 10,00, 25,00, e 50 mg/L; Vazão de recirculação de 1,20, 1,60 e 2,00 L/min; pH inicial de 3,00, 5,00 e 7,00; Concentração inicial de H_2O_2 de 0,00, 37,50 e 75,00 mg/L; Intensidade luminosa (IL) 6 W; Tempo de reação de 60 minutos.

AB (mg/L)	**Vazão (L/min)**	**pH**	**H_2O_2 (mg/L)**	**Remoção Relativa (%)**
50,00	1,60	3,00	75,00	48,28 $\pm$ 1,80
25,00				68,56 $\pm$ 0,24
10,00				90,50 $\pm$ 0,20
10,00	1,60	3,00	75,00	90,50 $\pm$ 0,20
			37,50	65,90 $\pm$ 0,20
			0,00	10,00 $\pm$ 0,20
10,00	1,60	7,00	75,00	70,00 $\pm$ 0,80
		5,00		73,30 $\pm$ 0,00
		3,00		90,50 $\pm$ 0,20
10,00	2,00	3,00	75,00	90,00 $\pm$ 0,23
	1,60			90,50 $\pm$ 0,20
	1,20			92,00 $\pm$ 0,13

Observa-se na Tabela 14 de uma forma geral com exceção do experimento de fotólise, sem H_2O_2, altos valores de remoção relativa (%) de AB, sendo que o valor mais inferior foi de 48,28% para a condição de 50,00 mg/L de AB, 75 mg/L de H_2O_2, pH inicial 3 e vazão de recirculação de 1,60 L/min. Já as demais condições as remoções relativas ficaram acima de 65,00% ou atingiram valores superiores a 90,00%, indicando assim que o reator tubular com recirculação é eficiente frente ao reator batelada com diferentes intensidades luminosas.

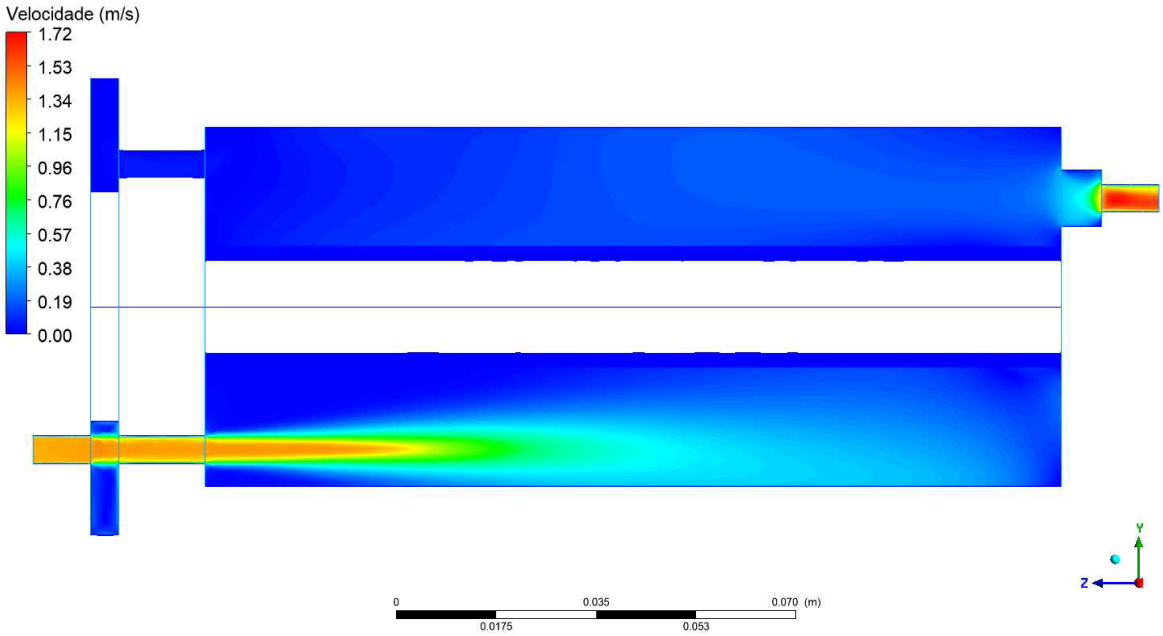
A melhor eficiência do reator tubular está diretamente associada a diferença de fluxo espectral de fótons entre os reatores que é de cerca de 2 a 3 vezes maior, sendo que no reator tubular o fluxo espectral de fótons é de 2,88 $\times$ 10^{-4} (Einstein/(m^2s)) e no reator batelada com a lâmpada de 8 W é de 1,08 $\times$ 10^{-4} (Einstein/(m^2s)).

4.9 COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO E DA RADIAÇÃO NO REATOR TUBULAR

As Figuras 18 - 19 apresentam os perfis de velocidade e as linhas de corrente dentro do reator tubular, calculados a partir dos dados das simulações de CFD. A

Figura 18 mostra que as maiores intensidades de velocidade na região reacional do reator estão concentradas na parte inferior. Isso se deve ao fato de a entrada também estar localizada na parte inferior, indicando que o sistema de jatos não promove um escoamento eficaz e homogêneo ao longo de todo o reator.

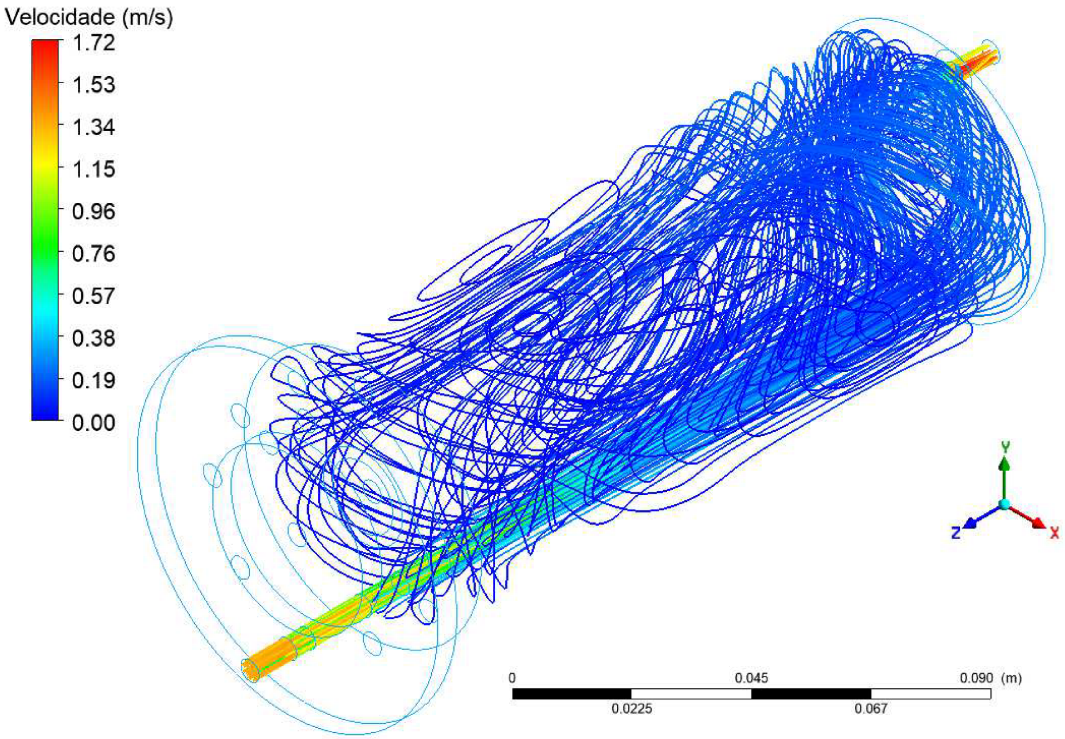
Figura 18 – Distribuição de velocidade dentro do reator tubular calculada a partir dos dados das simulações de CFD.



Fonte: Autor.

As linhas de corrente na Figura 19 exibem trajetórias curvas e entrelaçadas, indicando que o escoamento não segue um caminho reto ao longo do eixo principal do reator, mas sim um movimento helicoidal ou espiralado. Esse padrão sugere a presença de recirculações significativas, causadas pelas características do design do reator. Tal comportamento pode promover uma boa mistura dos reagentes — o que é desejável em muitos processos químicos para minimizar gradientes de concentração e aumentar a conversão. No entanto, ao se analisar a legenda de velocidade e a distribuição das cores, observam-se regiões com velocidades muito baixas (tons de azul escuro), indicando a presença de zonas mortas com pouco ou nenhum escoamento, o que pode comprometer a eficiência geral do processo.

Figura 19 – Linhas de corrente de velocidade dentro do reator tubular calculadas a partir dos dados de simulações CFD.



Fonte: Autor.

A Figura 20 apresenta a distribuição da intensidade da radiação UVC dentro do reator tubular. Observa-se que os maiores valores de irradiância estão concentrados na região central do tubo, onde a lâmpada está localizada, indicando que os feixes de radiação estão bem focalizados ao longo do eixo do reator. Como esperado, a intensidade de radiação UVC diminui gradualmente em direção às paredes do reator devido à absorção, espalhamento e ao aumento da distância da fonte de luz.

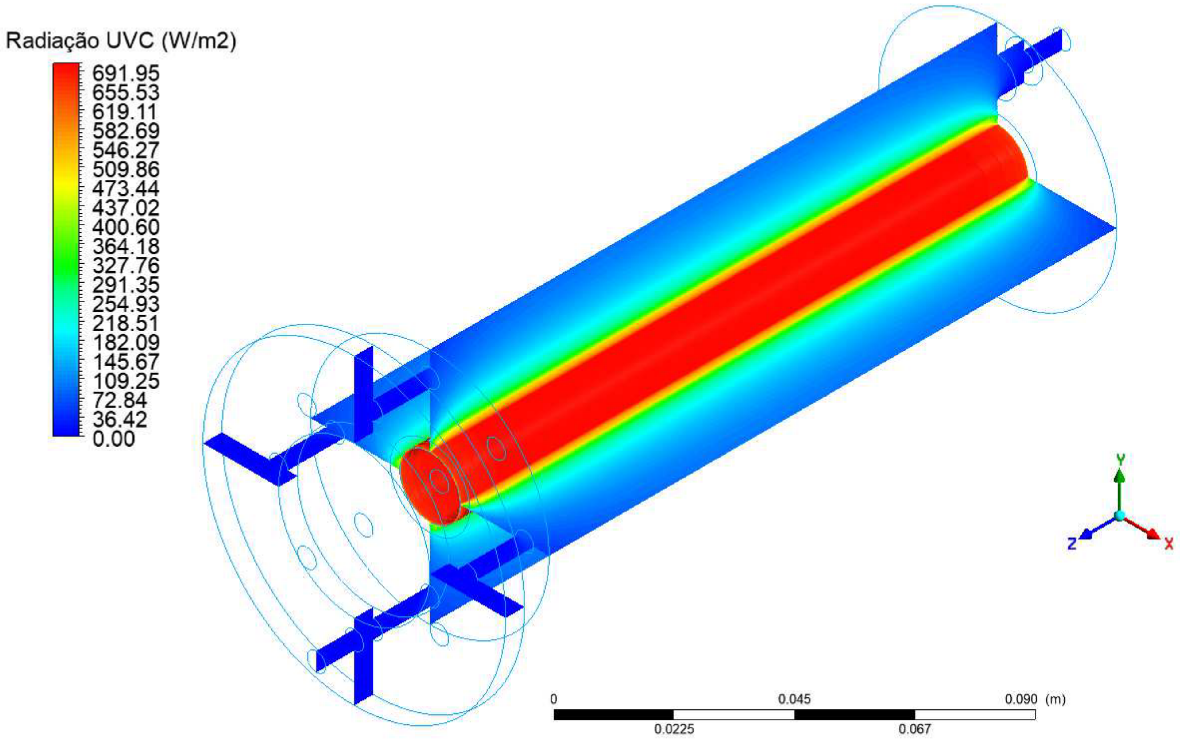
A intensidade média de radiação UVC calculada pelo software foi de 134,71 W/m^2. Quando comparada com o valor experimental obtido por actinometria (135,67 $\pm$ 1,61 W/m^2), observa-se que o valor previsto numericamente encontra-se dentro da margem de erro experimental, indicando que o modelo de radiação está muito bem resolvido.

A distribuição é relativamente uniforme ao longo do plano *XY* (seção transversal do reator), especialmente na região central, sugerindo que a geometria do reator e o posicionamento da lâmpada UVC foram adequadamente projetados para garantir uma exposição consistente ao longo do trajeto do fluido. No entanto, a eficácia real do processo de irradiação também depende do tempo de residência das espécies nas regiões iluminadas.

Ao se considerar as linhas de corrente de velocidade mostradas na Figura 19, torna-se evidente que a presença de zonas com velocidades muito altas ou muito baixas

pode impactar negativamente a eficiência do processo. Enquanto regiões de baixa velocidade podem favorecer maior tempo de exposição à radiação — aumentando as taxas de reação —, áreas com escoamento rápido podem reduzir o tempo de exposição, comprometendo o desempenho geral do sistema.

Figura 20 – Distribuição da intensidade da radiação UVC dentro do reator tubular calculada a partir de dados de simulações CFD.

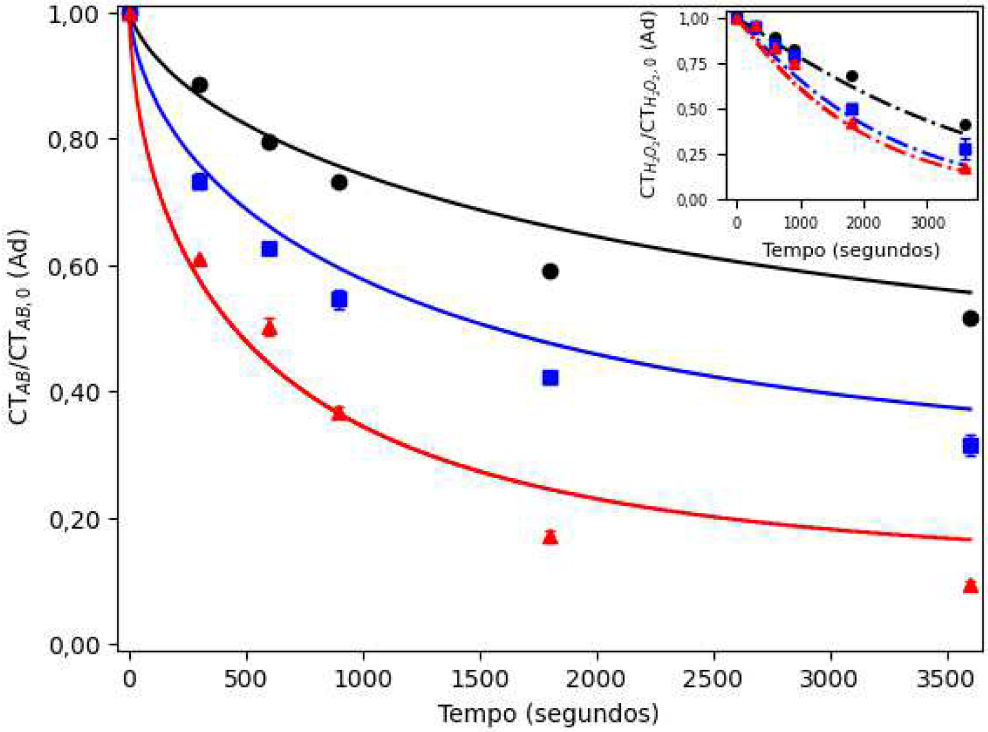


Fonte: Autor.

4.10 EFEITOS CINÉTICOS DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ÁCIDO BENZOICO, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H_2O_2, PH DA SOLUÇÃO E VAZÃO NA OXIDAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 O REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO

As Figuras 21–24 apresentam os resultados cinéticos experimentais e numéricos ao longo de 60 minutos de reação, sob uma intensidade luminosa de 6 W, avaliando os efeitos das concentrações iniciais de BA e H_2O_2, do pH inicial e da vazão de recirculação no reator tubular com recirculação. Observa-se em todas as figuras uma boa correlação entre os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo matemático, validando assim o modelo numérico proposto sob diferentes condições operacionais, como concentrações iniciais de BA e H_2O_2, pH e vazão de recirculação.

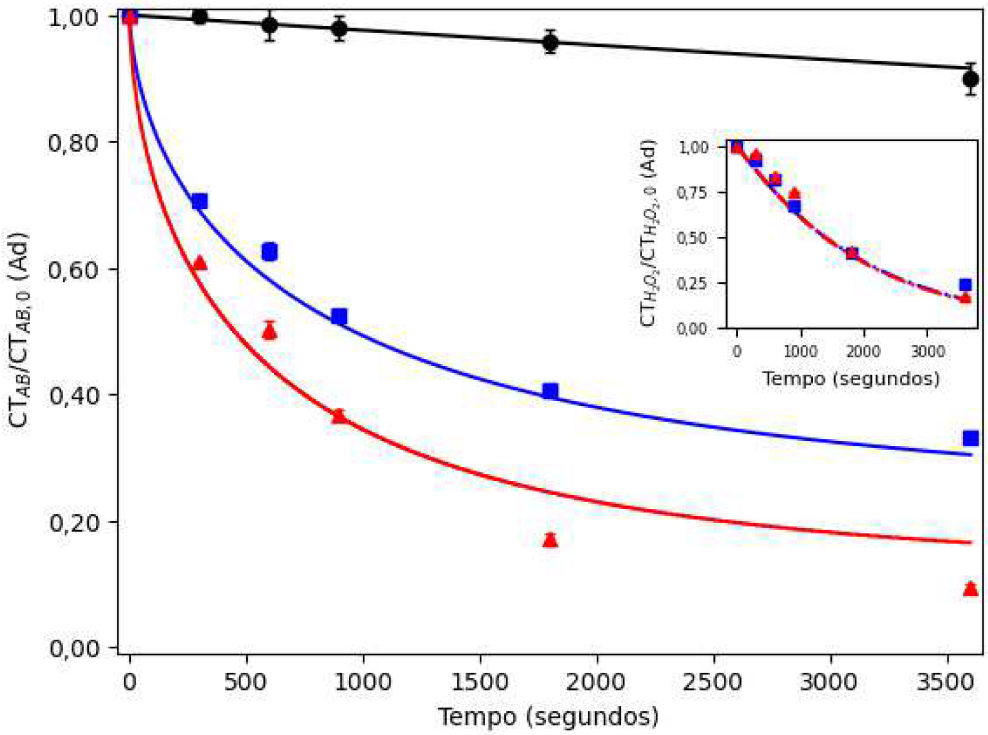
Figura 21 – Resultados experimentais do efeito da concentração inicial de AB na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: $CT_{AB,0}$ = (●) 50,00, (■) 25,00 e (▲) 10,00 mg/L; pH = 3, IL = 6 W, $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados.



Fonte: Autor.

Além disso, na Figura 21, nota-se que, quanto maior a concentração inicial de BA, mais lenta é a taxa de degradação relativa. Esse comportamento é esperado, pois uma maior quantidade de AB precisa ser degradada, enquanto a disponibilidade de radicais hidroxila é limitada. Na Figura 22, o aumento da concentração inicial de H_2O_2 acelera a degradação de AB, especialmente nas etapas iniciais do processo. No entanto, as curvas tendem a se estabilizar, indicando possível inibição causada pelo excesso de H_2O_2, conforme discutido por Crittenden et al. (CRITTENDEN *et al.*, 1999). Isso ocorre porque a Reação 2, apresentada no modelo cinético na Tabela 15, torna-se significativa no consumo de radicais hidroxila.

Figura 22 – Resultados experimentais do efeito da concentração inicial de H_2O_2 na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: $CT_{H_2O_2,0}$ = (●) 0,00, (■) 37,50 e (▲) 75,00 mg/L; pH = 3, IL = 8 W e $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados.

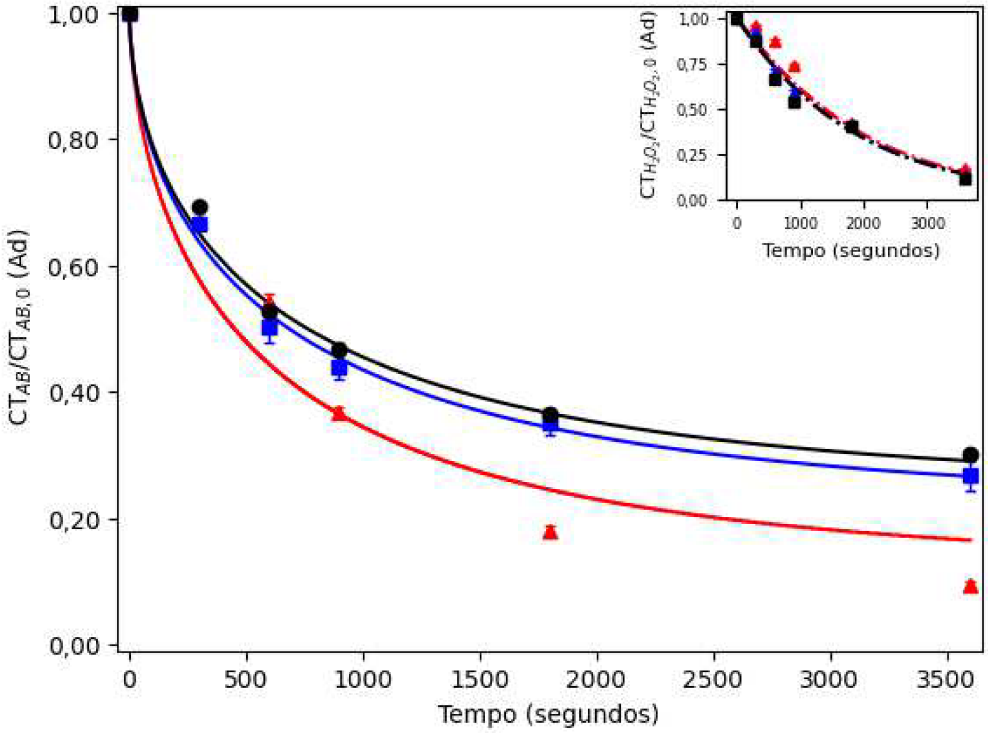


Fonte: Autor.

Já a Figura 23 mostra que, em pH 3,00, a eficiência de degradação do AB é a mais elevada, o que está de acordo com a literatura, uma vez que os radicais hidroxila são mais estáveis e reativos em meio ácido (ANDREOZZI *et al.*, 1999). No entanto, no reator tubular com recirculação, não se observa o mesmo comportamento verificado no reator batelada, onde, nos primeiros 30 minutos de reação, a degradação do AB em pH 3,00 é mais lenta do que em pH 5,00 e 7,00. Essa diferença pode estar relacionada à dinâmica do reator tubular, no qual os radicais hidroxila não se acumulam no sistema como ocorre no reator batelada, tornando a Reação 2 do modelo cinético menos efetiva.

De modo geral, os resultados obtidos no reator tubular com recirculação, apresentados nas Figuras 21–21, estão em consonância com aqueles observados no reator batelada para o processo de degradação de AB via UVC/H_2O_2.

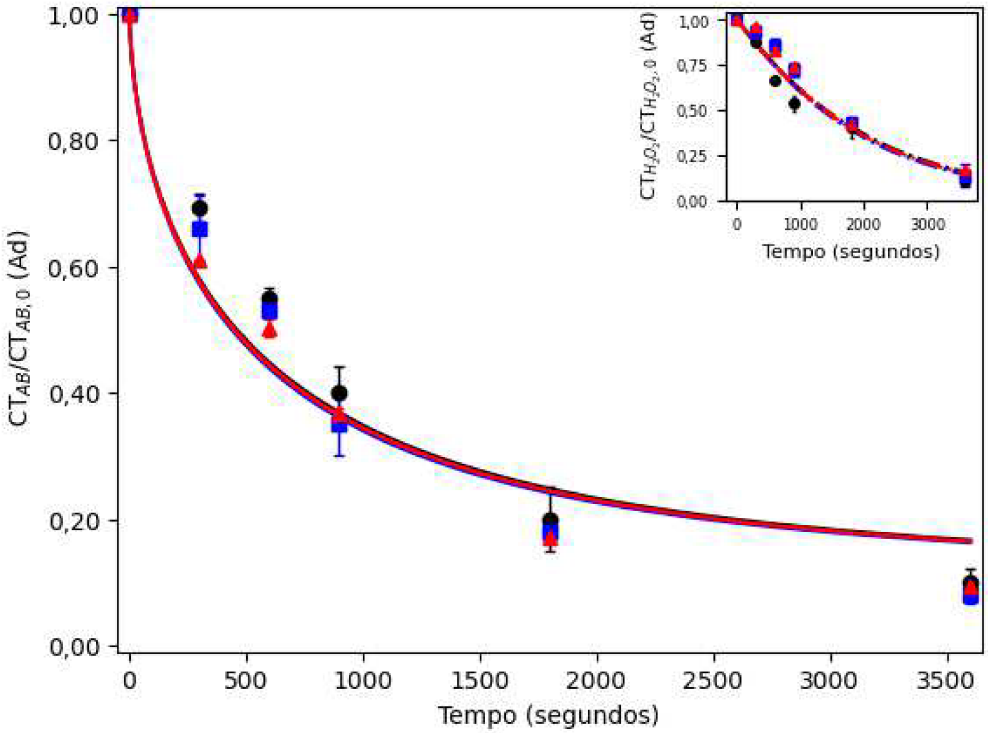
Figura 23 – Resultados experimentais do efeito do pH na oxidação pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: pH = (▲) 3,00, (■) 5,00 e (●) 7,00; IL = 8 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais; Linhas: Dados simulados.



Fonte: Autor.

Analisando a Figura 24, que avalia a influência da taxa de recirculação, observa-se que, tanto nos dados experimentais quanto nas previsões do modelo, a variação da vazão de recirculação em $\pm$0,4 L/min em relação à vazão padrão de 1,6 L/min adotada neste estudo não impacta significativamente a eficiência de remoção de BA. Para compreender esse comportamento, foi calculado o número de Damköhler (D_a), que quantifica a razão entre a taxa de reação química e a taxa de transferência de massa. Os valores obtidos para as vazões de 1,2, 1,6 e 2,0 L/min foram, respectivamente, 0,29, 0,22 e 0,17. Sabendo que $D_a \ll 1$ indica limitação por transferência de massa, $D_a \gg 1$ indica limitação pela cinética da reação, e $D_a \approx 1$ sugere um equilíbrio entre ambos os fenômenos, os valores encontrados indicam que, nas condições avaliadas, o processo opera em uma faixa onde há equilíbrio entre a transferência de massa e a reação química, o que justifica a baixa sensibilidade da eficiência de remoção à variação da vazão de recirculação.

Figura 24 – Resultados experimentais do efeito da vazão na oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 no reator tubular com recirculação. Condições Experimentais: Vazão = (■) 1,20, (▲) 1,60 e (●) 2,00 L/min; IL = 6 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L.



Fonte: Autor.

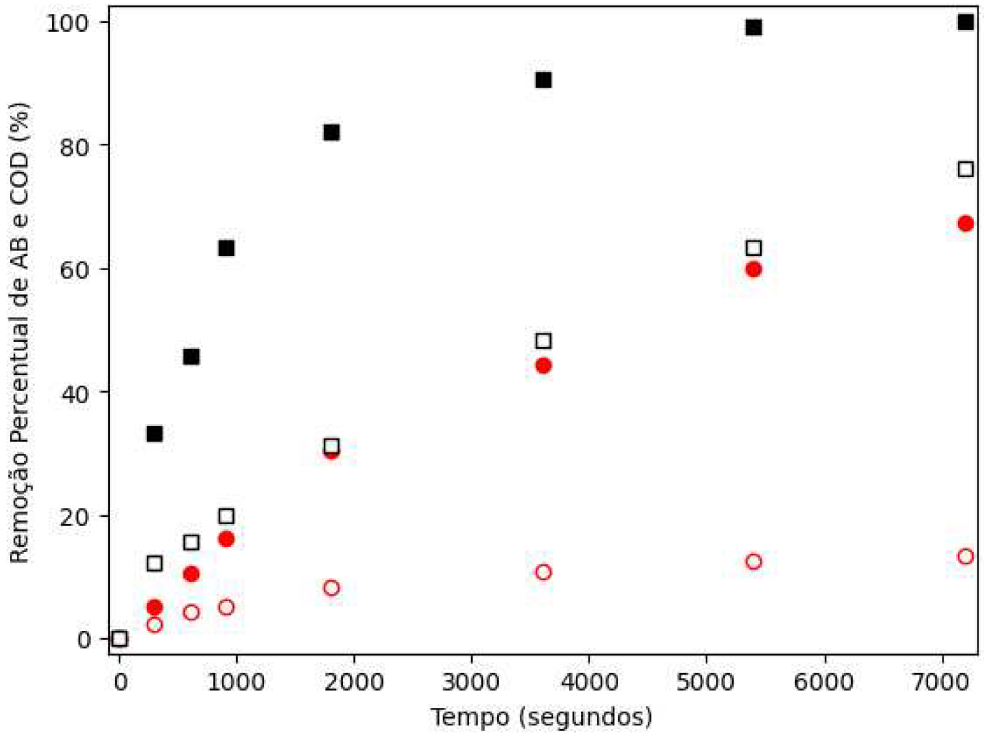
4.11 DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) NA OXIDAÇÃO DO AB PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 NOS REATORES BATELADA E TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO

Na Figura 25 é apresentado a comparação da remoção de AB e do carbono orgânico dissolvido (COD) na oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 nos reatores batelada e tubular com recirculação para um tempo de reação de 120 minutos. As remoções relativas de AB para reatores bateladas e tubular atingiram 67,40 e 100%, respectivamente, durante 120 minutos de reação. Já a remoção de COD no mesmo tempo reação foi de 13,38 e 76,00%, indicando que o reator tubular com recirculação é novamente mais eficiente que o reator batelada, tanto para a remoção de AB quanto para o COD.

A diferença considerável observada entre os valores de COD dos reatores está novamente ligada ao fluxo espectral de fótons, que é de cerca de 2 a 3 vezes superior no reator tubular. Pelo esquema de reações apresentado na Tabela 4, quanto maior a quantidade de fótons, maior será a taxa de dissociação do H_2O_2 em radicais hidroxilas

($HO^{\bullet}$), e consequentemente o AB será oxidado mais rapidamente. Os intermediários formados durante a reação também serão degradados, e assim o COD diminui consequentemente.

Figura 25 – Comparação da remoção de AB e do COD na oxidação do AB pelo processo UVC/H_2O_2 no reatores batelada e tubular com recirculação. Condições Experimentais: Reator tubular com recirculação: Vazão = 1,60 L/min; IL = 6 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L. Reator batelada: IL = 8 W, $CT_{AB,0}$ = 10,00 mg/L e $CT_{H_2O_2,0}$ = 75,00 mg/L; Símbolos: Dados experimentais: (■) AB (Tubular), (□) COD (Tubular), (●) AB (Batelada) e (○) COD (Batelada).



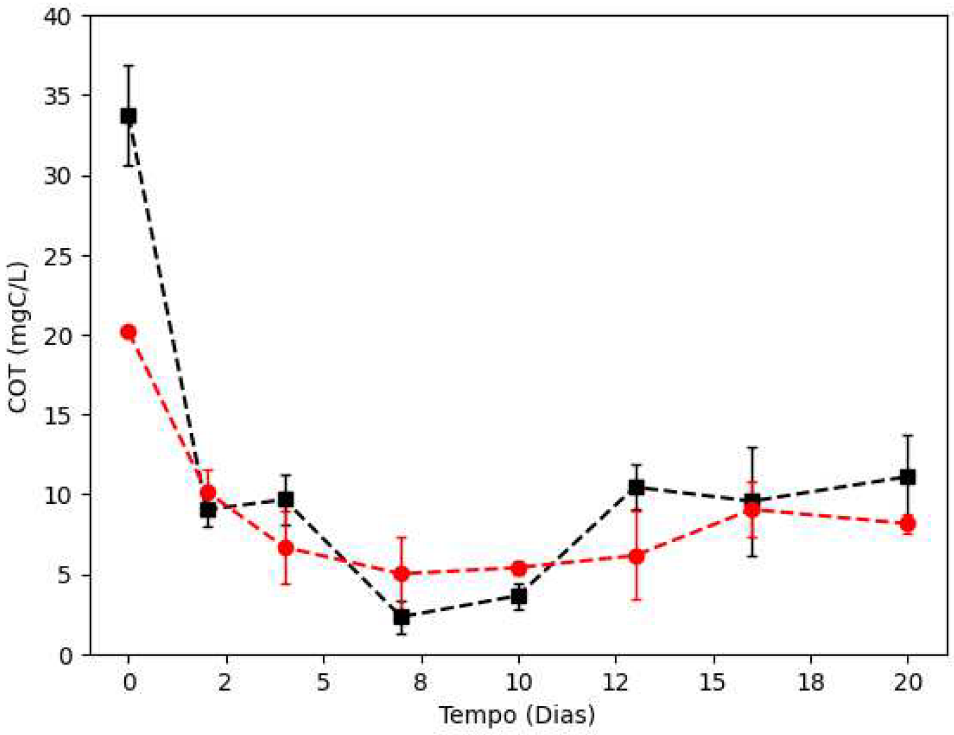
Fonte: Autor.

4.12 DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DO AB SUBMETIDO AO PROCESSO UVC/H_2O_2 NO REATOR TUBULAR COM RECIRCULAÇÃO

A degradação promovida pelo processo UVC/H_2O_2 é uma reação não seletiva que pode gerar uma série de subprodutos potencialmente deletérios com maior toxicidade. O teste de biodegradabilidade realizado no presente trabalho teve como objetivo avaliar esse possível resultado, inferindo sobre a capacidade do lodo ativado fresco em assimilar o AB e seus componentes derivados. A Figura 26 apresenta os resultados de Carbono Orgânico Total (COT) obtidos durante a cinética conduzida ao longo de

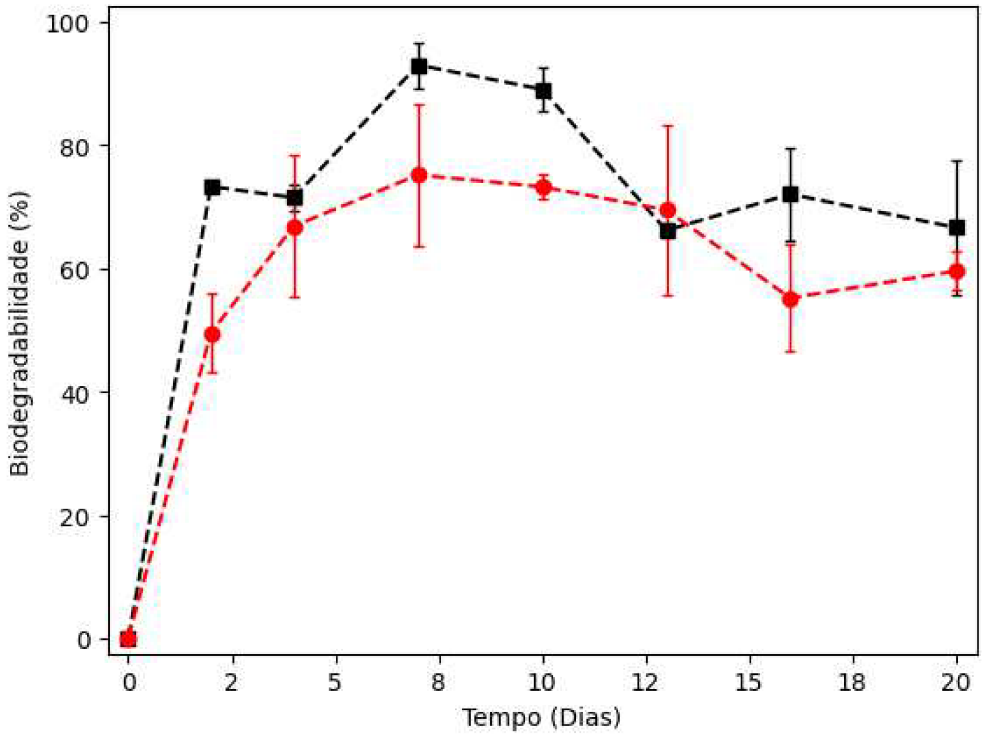
20 dias. As concentrações de COT diminuíram abruptamente de 33,75 e 20,17 mgC/L (ponto inicial) para valores semelhantes próximos a 10 mgC/L no segundo dia para as amostras não tratadas e tratadas, respectivamente. Esses resultados mostraram a proeminente capacidade dos microorganismos em degradar o AB isoladamente, bem como seus subprodutos remanescentes após o processo UVC/H_2O_2. O teor de COT foi ainda mais reduzido para 2,31 e 5,01 mgC/L no sétimo dia para as amostras não tratadas e tratadas, respectivamente. Os respectivos e pontuais resultados de biodegradabilidade também são apresentados na Figura 26, que atinge seu máximo no sétimo dia com 93 e 75% para as amostras não tratadas e tratadas, respectivamente.

Figura 26 – Resultados de Carbono Orgânico Total (COT) para amostras tratadas (●) e não tratadas (■) de solução de AB submetidas ao teste de biodegradabilidade.



Fonte: Autor.

Figura 27 – Resultados de Biodegradabilidade (%) (remoção de COT) para amostras tratadas (●) e não tratadas (■) de solução de AB submetidas ao teste de biodegradabilidade.



Fonte: Autor.

Através das Figuras 26 e 27 podemos observar que o tratamento do AB pelo processo UVC/H_2O_2 não levou à formação de subprodutos com maior grau de toxicidade, sugerindo que o processo utilizado é eficaz não apenas na degradação do composto principal, mas também na minimização da produção de resíduos prejudiciais. Isso indica que o tratamento não promoveu a geração de novos compostos com potencial de impacto ambiental significativo, mantendo o perfil de toxicidade dos subprodutos sob controle.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que o processo UV/H_2O_2 é viável para a oxidação do ácido benzoico (AB) em água produzida, sendo fortemente influenciado pelo pH, pelas concentrações iniciais de AB e H_2O_2, bem como pela intensidade luminosa aplicada. Um aspecto notável deste estudo é a determinação inédita do coeficiente de extinção molar do ácido benzoico e a determinação do seu rendimento quântico, fornecendo novos e importantes parâmetros para modelar e prever o desempenho do processo UV/H_2O_2.

O desenvolvimento do mecanismo cinético e de um modelo matemático preciso e robusto para um reator batelada mostrou-se essencial na determinação das constantes cinéticas de reação, permitindo a previsão do desempenho do processo em diferentes condições experimentais. Isso oferece informações valiosas para o desenvolvimento de estratégias eficazes no tratamento de águas contaminadas na indústria de petróleo e gás.

Adicionalmente, por meio do mecanismo cinético proposto, foi possível estudar o processo UVC/H_2O_2 em um reator tubular com recirculação, utilizando técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD). Esse trabalho contribui significativamente para a literatura, uma vez que há uma carência de estudos numéricos nessa área. A realização dessas simulações, aliada à devida validação experimental, pode reduzir a necessidade de testes extensivos em laboratório, além de otimizar variáveis de processo e geometrias de reatores tubulares. Isso evidencia o potencial do modelo matemático desenvolvido para aplicação em estratégias de otimização e no futuro escalonamento do processo.

5.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar e avaliar, por meio de métodos experimentais e numéricos, o efeito da inibição provocada pelo H_2O_2;
- Investigar o impacto da adoção da hipótese do estado pseudo-estacionário, isto é, $d[HO^{\bullet}]/dt = 0$, na modelagem da degradação do ácido benzoico via processo UV/H_2O_2 em reator tubular com recirculação;
- Avaliar o desempenho dos Modelos 3 e 4, desenvolvidos neste estudo, na previsão da degradação do ácido benzoico pelo processo UV/H_2O_2 operado em batelada no reator tubular com recirculação;
- Explorar a influência de diferentes geometrias de reator na eficiência do processo de degradação do ácido benzoico pelo processo UVC/H_2O_2;
- Desenvolver e validar um *solver* no *software open source* OpenFOAM para simular o processo UVC/H_2O_2 em reator tubular com recirculação.

REFERÊNCIAS

ABDALRHMAN, A. S.; GANIJU, S. O.; EL-DIN, M. G. Degradation kinetics and structure-reactivity relation of naphthenic acids during anodic oxidation on graphite electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 997–1007, 2019.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil–water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186–2195, 2012.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 81–59, 1999.

ANSARI, R.; KIRPALANI, M. Insights into ultrasound-promoted degradation of naphthenic acid compounds in oil sands process affected water. Part I: Accelerated H-abstraction and decarboxylation of aromatic and alicyclic compounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 83, p. 105929, 2022.

ARTHUR, J. D.; DILLON, L. W.; DRAZAN, L. W. Management of produced water from oil and gas wells. **Working Document of the NPC North American Resource Development Study**, v. 32, 2011.

ARTIFON, W.; IMMICH, A. P. S.; SOUZA, A. A. U. de; OLIVEIRA D., de. A novel bioflocculant extracted from excess-activated sludge for dye-containing wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104563, 2023.

ATKINS, P. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. [*S.l.*]: Bookman, 2012. ISBN 9788540700383.

BALESTRIN, E.; SOUZA, S. M. A. G. U. de; VALLE, A. A. B.; SILVA A., da. Intrinsic kinetic model with variable light intensity of the emerging pollutants degradation in a photocatalytic differential reactor with immobilized TIO_2: Experiments and CFD. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 102, p. 2277–2293, 2024.

BALESTRIN, E.; SOUZA, S. M. A. G. U. de; VALLE, A. A. B.; SILVA A., da. Sensitivity of the turbulent Schmidt number and the turbulence models to simulate catalytic and photocatalytic processes with surface reaction limited by mass transfer. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 171, p. 90–106, 2021.

BIELSKI, B. H. J.; CABELLI, D. E.; ARUDI, R. L.; ROSS, A. B. Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 14, p. 1041–1100, 1985.

BOUSSINESQ, J. **Essai sur la théorie des eaux courantes**. [*S.l.*]: Impr. nationale, 1877.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570–6631, 2009.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\bullet}HO/^{\bullet}O^-$) in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988.

CHILDS, S. L.; CHYALL, L. J.; DUNLAP, J. T.; SMOLENSKAYA, V. N.; STAHLY, B. C.; STAHLY, G. P. Crystal Engineering Approach To Forming Cocrystals of Amine Hydrochlorides with Organic Acids. Molecular Complexes of Fluoxetine Hydrochloride with Benzoic, Succinic, and Fumaric Acids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 13335–13342, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA 393**. Brasília, ago. 2007.

COSTA, T. C. *et al.* Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109360, 2022.

CRESMASCO, M. A. **Fundamentos da Transferência de Massa**. 2. ed. [*S.l.*]: Editora da Unicamp, 2002. ISBN 8526805959.

CRITTENDEN, J. C.; SHUMIN, H.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. A kinetic model for H_2O_2/UV process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2315–2328, 1999.

DA SILVA JÚNIOR, Afonso Henrique *et al.* Perovskite-type strontium ferrite-based catalyst: Characterization and antibiotic degradation approach. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 187, p. 1403–1421, 2024. ISSN 0957-5820.

DORES, R.; HUSSAIN, A.; KATEBAH, M.; ADHAM, S. Using advanced water treatment technologies to treat produced water from the petroleum industry. *In*: SPE. SPE International Production and Operations Conference and Exhibition. [*S.l.*: *s.n.*], 2012. spe–157108.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonization processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369–373, 2001.

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

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 1302–1315, 2007.

ESPÍNDOLA, J. C.; CRISTÓVÃO, R. O.; MAYER, D. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. P. Overcoming limitations in photochemical UVC/H_2O_2 systems using a mili-photoreactor (NETmix): Oxytetracycline oxidation. **Science of The Total Environment**, v. 660, p. 982–992, 2019.

ESPUGLAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034–1042, 2002.

GANIYU, S.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132492, 2022.

GANIYU, S. O.; HULLEBUSCH, M. Van; CRETIN, G. E.; OTURAN, M. A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation process for removal of pharmaceutical residues: a critical review. **Separation of Purification Technology**, v. 156, p. 891–914, 2015.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 37, p. 1423–1433, 2012.

H. CHRISTENSEN, Knud S.; CORFITZEN, H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 1588–1590, 1982.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6332:1988**: Water quality. Determination of iron. Spectrometric method using 1,10-phenanthroline. Geneva, 1988.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018.

KENNETH, L.; NEFF, J. **Produced Water - Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**. 1. ed. [*S.l.*]: Springer, 2011. ISBN 9781461400455.

KIRPALANI, D. M.; NONG, A.; ANSARI, R. Insights into ultrasound-promoted degradation of naphthenic acid compounds in oil sands process affected water. Part II: In silico quantum screening of hydroxyl radical initiated and propagated degradation of benzoic acid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 85, p. 105983, 2022.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 2105–2146, 2004.

LITTER, M. I. **Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment**. 1. ed. [*S.l.*]: Springer-Verlag Berlin, 2005. ISBN 9783540002697.

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. 2. ed. [*S.l.*]: LTC, 2013. ISBN 9788521613961.

MARINHO, B. A.; CRISTÓVÃO, R. O.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. **Water Research**, v. 26, p. 2203–2227, 2019.

MARINHO, B. A. *et al.* Application of a micro-meso-structured reactor (NETmix) to promote photochemical UVC/H_2O_2 processes– oxidation of As(III) to As(V). **Photochemical e Photobiological Sciences**, v. 17, p. 1179–1188, 2018.

MOOTTA, A. R. P. da; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para

remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, p. 15–26, 2013.

NATIONAL ENERGY BOARD. **Offshore waste treatment guidelines**: Policy and Regulatory Coordination Division. Calgary, dez. 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOVACK, Aline Mara. **Avaliação da descoloração e da biodegradabilidade de efluentes têxteis pelo processo UVC/H_2O_2 como etapa de polimento ao tratamento biológico**. Fev. 2016. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

OLIVEIRA, P. H. R.; REIS, R. R. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos: Ácido Benzóico (CAS 65-85-0). **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 2673–2687, 2017.

OSPAR COMMISSION. **OSPAR Recommendation 2001/1 for the Management of Produced Water from Offshore Installations**. Estocolmo, jan. 2001.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation process in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 2577–2641, 2014.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. [*S.l.*]: McGraw-Hill Education, 2008. (International series of monographs on physics). ISBN 9780071422949.

POLEZI, M. **Aplicação de processos oxidativos avançados (H2O2/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. Ago. 2003. Diss. (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SEHESTED, K.; L., Rasmussen O.; FRICKE, H. Rate constants of OH with HO_2,O2-, and H2O2+ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 72, p. 626–631, 1968.

SINGLA, R.; ADHOKKUMAR, M.; GRIESER, F. The mechanism of the sonochemical degradation of benzoic acid in aqueous solutions. **Research on Chemical Intermediates**, v. 85, p. 723–733, 2024.

STEFAN, M. I. **Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [*S.l.*]: IWA Publishing, 2017. ISBN 9781780407197.

TYN, M. T.; CALUS, W. F. Estimating liquid molar volume. **Processing**, v. 21, p. 16–17, 1975.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Sources Performance Standards for the Offshore Subcategory of the Oil and Gas Extraction**. Washington, jan. 1993.

VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; REDWEIK, D. Elcock R. J. J. **A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane. Lemont**. 1. ed. [*S.l.*]: Argonne National Laboratory, 2004.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method**. 1. ed. [*S.l.*]: John Wiley & Sons Inc., 1995. ISBN 0582218845.

W. H. KOPPENOL, Willem H.; BUTLER, J.; LEEUWEN, J. W. van. The Haber-Weiss cycle. **Photochemistry and Photobiology**, v. 28, p. 655–658, 1978.

WANG, C.; KLAMERTH, N.; MESSELE, S. A.; SINGH, A.; BELOSEVIC, M.; EL-DIN, M. G. Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water (OSPW). **Water Research**, v. 100, p. 476–485, 2016.

WEINSTEIN, J.; BENON, H. J.; BIELSKI, H. J. Kinetics of the interaction of HO_2 and O_2^- with hydrogen peroxide. The Haber-Weiss reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, p. 58–62, 1979.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE J.**, v. 1, p. 264–270, 1955.

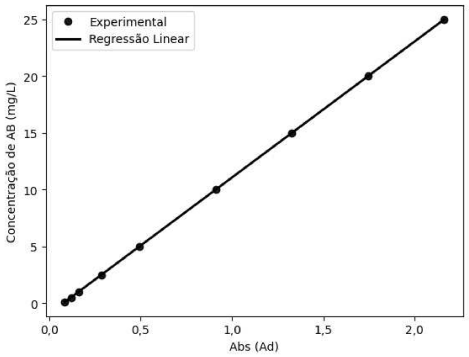
WOLS, B.; HOFMAN-CARIS, C. H. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water Research**, v. 46, p. 2815–2827, 2012.

APÊNDICE A – REGRESSÃO LINEAR PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO EM DIFERENTES VALORES DE PH

Figura 28 – Regressão Linear para determinação da concentração de ácido benzoico em diferentes valores de pH.

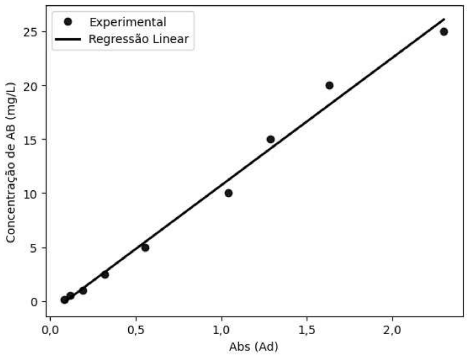
pH = 1

$y = 12{,}0049x - 0{,}9389$ - $R^2 = 1{,}0000$



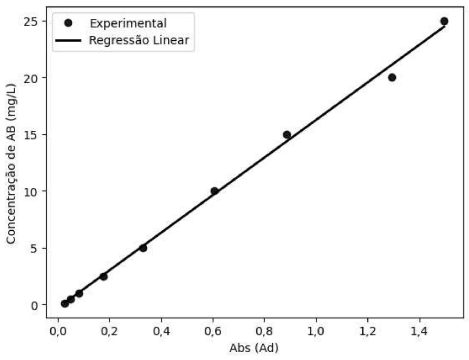
pH = 3

$y = 11{,}9115x - 1{,}0939$ - $R^2 = 0{,}990$



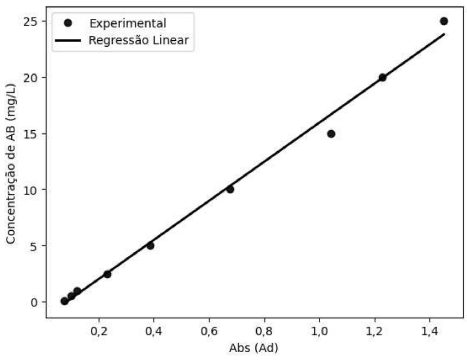
pH = 5

$y = 16{,}5733x - 0{,}3305$ - $R^2 = 0{,}9970$



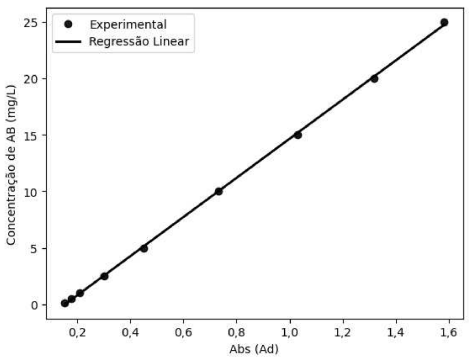
pH = 7

$y = 17{,}3825x - 1{,}4739$ - $R^2 = 0{,}9930$



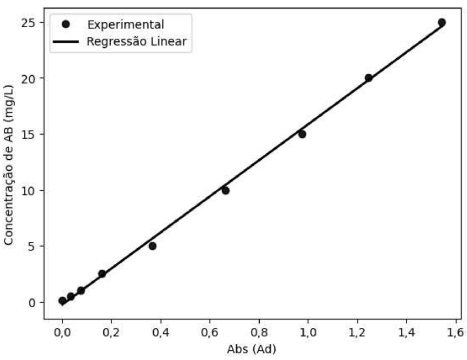
pH = 9

$y = 17{,}3225x - 2{,}6732$ - $R^2 = 1{,}0000$



pH = 12

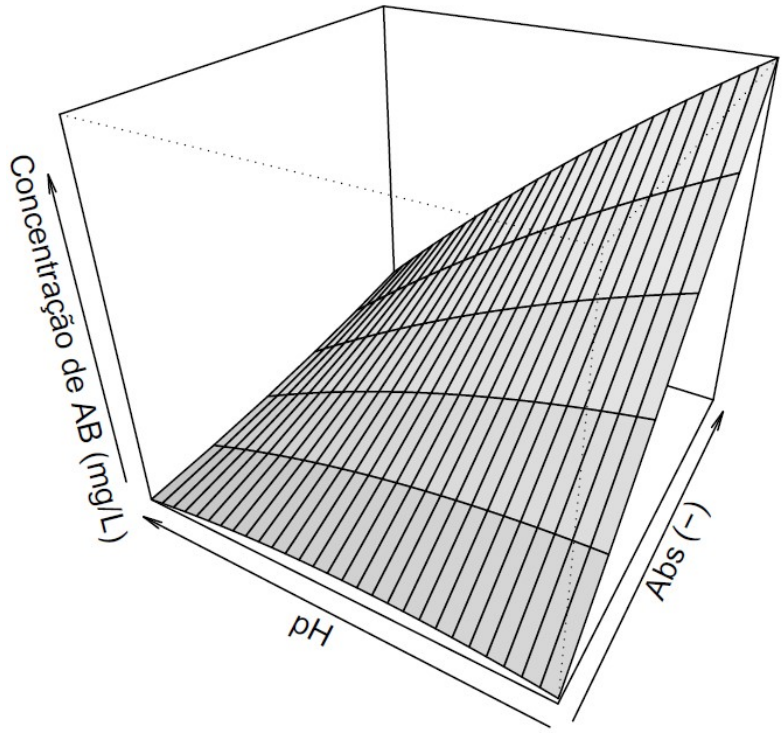
$y = 16{,}1284x - 0{,}2988$ - $R^2 = 0{,}9980$



Fonte: Autor

APÊNDICE B – REGRESSÃO MULTIVARIÁVEL PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO EM RELAÇÃO A ABSORBÂNCIA E PH

Figura 29 – Regressão Multivariável para determinação da concentração de ácido benzoico em relação a absorbância e pH.



Fonte: Autor.

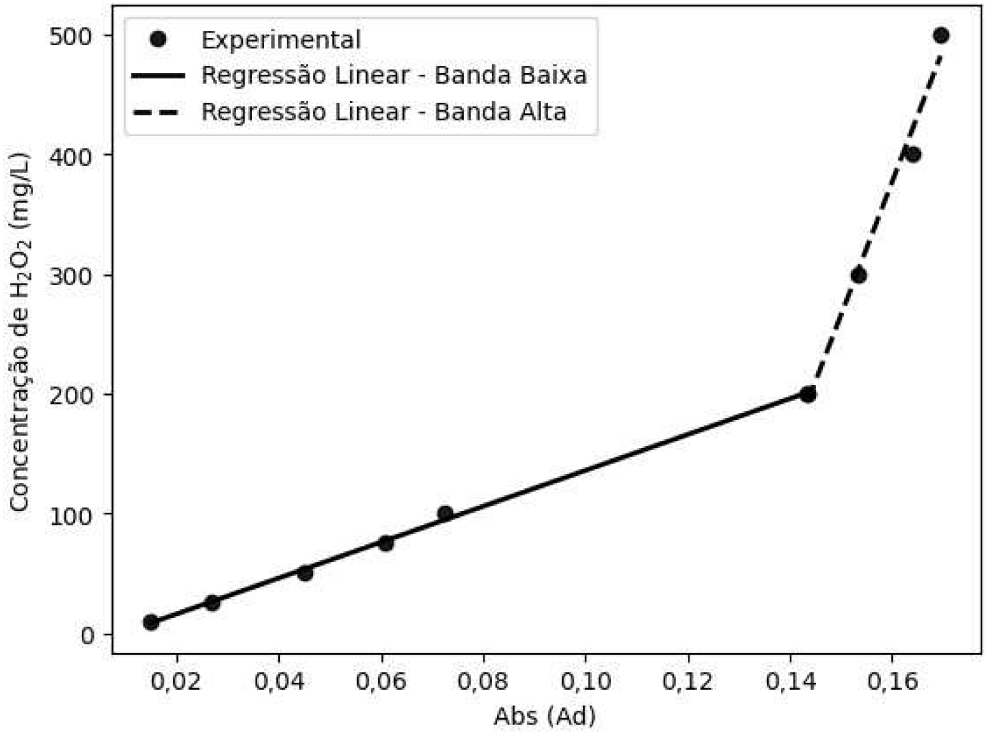
$$C_{AB} = -1{,}9938 + 13{,}3907\ Abs_{227} + 0{,}3908\ pH + 0{,}46728\ {Abs_{227}}^2 - 0{,}9139\ Abs_{227}\ pH - 0{,}0309\ pH^2, \quad pH \in [0,\ 14] \text{ e } Abs_{227} \in (0,\ 2{,}5)$$

R^2 Múltiplo = 0,9732

R^2 Ajustado = 0,9704

APÊNDICE C – REGRESSÃO LINEAR PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2

Figura 30 – Regressão Linear para determinação da concentração de H_2O_2 para banda baixa e banda alta.



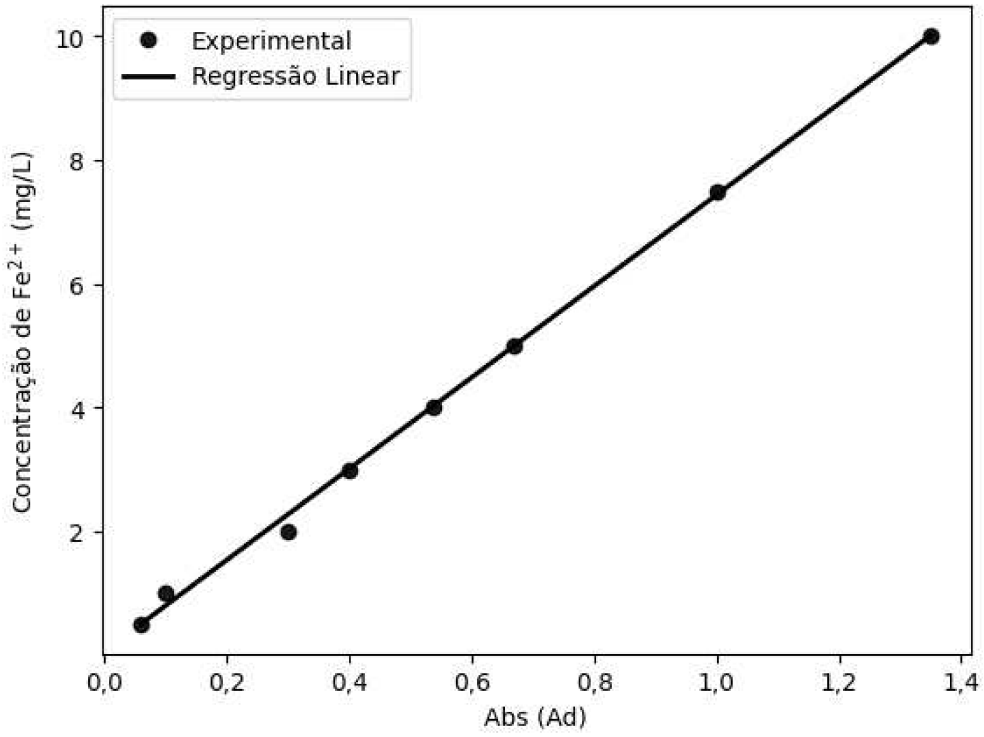
Fonte: Autor.

Banda Baixa: $C_{H_2O_2} = 1499{,}4827x - 14{,}3019 \qquad R^2 = 0{,}9970$

Banda Alta: $C_{H_2O_2} = 11110{,}0000x - 1401{,}6638 \qquad R^2 = 0{,}9750$

APÊNDICE D – REGRESSÃO LINEAR PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FE^{2+}

Figura 31 – Regressão Linear para determinação da concentração de Fe^{2+}

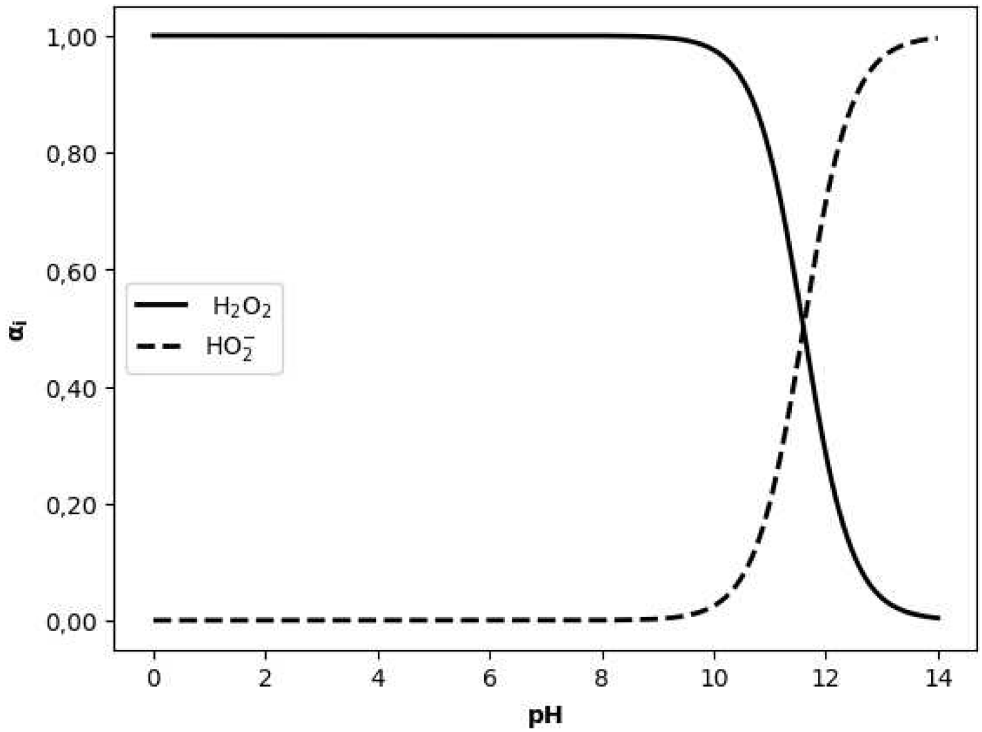


Fonte: Autor.

$$C_{Fe^{2+}} = 7{,}3720x + 0{,}0565 \qquad R^2 = 0{,}9980$$

APÊNDICE E – DIAGRAMAS TEÓRICOS DE ESPECIAÇÃO DO AB E DO H_2O_2 EM FUNÇÃO DO *pH*

Figura 32 – Diagrama teórico de especiação do H_2O_2 em função do pH



Fonte: Autor.

APÊNDICE F – ESQUEMA DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO BENZOICO (AB) PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 E CONSTANTES CINÉTICAS OTIMIZADAS PELO MODELO 3.

Tabela 17 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2 e constantes cinéticas otimizadas pelo Modelo 3.

Nº	Reações	Constantes (mol/(Ls))	Referências
1	H_2O_2 / $HO_2^- \xrightarrow{hv} 2HO^\bullet$	$\Phi_{H_2O_2} = \Phi_{HO_2^-} = 0{,}50$	(CRITTENDEN *et al.*, 1999)
2	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_2 = 2{,}70 \times 10^7$	(BUXTON *et al.*, 1988)
3	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$	$k_3 = 3{,}00$	(KOPPENOL *et al.*, 1978)
4	$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO^\bullet + HO^- + O_2$	$k_4 = 0{,}13$	(WEINSTEIN *et al.*, 1979)
5	$HO_2^- + HO^\bullet \rightarrow HO^- + HO_2^\bullet$	$k_5 = 7{,}50 \times 10^9$	(CHRISTENSEN *et al.*, 1982)
6	$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_6 = 5{,}50 \times 10^9$	(BUXTON *et al.*, 1988)
7	$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_7 = 8{,}30 \times 10^5$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
8	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$k_8 = 6{,}60 \times 10^9$	(SEHESTED, *et al.*, 1968)
9	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_9 = 9{,}70 \times 10^7$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
10	$HO^\bullet + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + OH^-$	$k_{10} = 7{,}00 \times 10^9$	(CRITTENDEN *et al.*, 1999)
11	AB / $AB^- \xrightarrow{hv}$ Intermediários	$\Phi_{AB} = \Phi_{AB^-} = 2{,}50 \times 10^{-4}$	[1]
12	$AB + HO^\bullet \rightarrow$ Intermediários	$k_{12} = 8{,}20 \times 10^{11}$	[1]
13	$AB^- + HO^\bullet \rightarrow$ Intermediários	$k_{13} = 6{,}96 \times 10^{11}$	[1]
18	Intermediários $+ HO^\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O + PM$ [2]	$k_{18} = 3{,}03 \times 10^{13}$	[1]
19	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$	$pK_{a,H_2O_2} = 11{,}60$	(PERRY; GREEN, 2008)
20	$AB \leftrightarrow AB^- + H^+$	$pK_{a,AB} = 4{,}20$	(PERRY; GREEN, 2008)
21	$HO_2^\bullet \leftrightarrow O_2^{\bullet -} + H^+$	$pK_{a,HO_2^\bullet} = 4{,}80$	(BIELSKI *et al.*, 1985)

[1] Constantes cinéticas estimadas neste estudo.; [2] PM = Produtos Mineralizados

APÊNDICE G – ESQUEMA DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO BENZOICO (AB) PELO PROCESSO UVC/H_2O_2 E CONSTANTES CINÉTICAS OTIMIZADAS PELO MODELO 4.

Tabela 18 – Esquema de reações de oxidação do ácido benzoico (AB) pelo processo UVC/H_2O_2 e constantes cinéticas otimizadas pelo Modelo 4.

Nº	Reações	Constantes (mol/(Ls))	Referências
1	H_2O_2 / $HO_2^- \xrightarrow{hv} 2HO^\bullet$	$\Phi_{H_2O_2} = \Phi_{HO_2^-} = 0{,}50$	(CRITTENDEN *et al.*, 1999)
2	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_2 = 2{,}70 \times 10^7$	(BUXTON *et al.*, 1988)
3	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$	$k_3 = 3{,}00$	(KOPPENOL *et al.*, 1978)
4	$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO^\bullet + HO^- + O_2$	$k_4 = 0{,}13$	(WEINSTEIN *et al.*, 1979)
5	$HO_2^- + HO^\bullet \rightarrow HO^- + HO_2^\bullet$	$k_5 = 7{,}50 \times 10^9$	(CHRISTENSEN *et al.*, 1982)
6	$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_6 = 5{,}50 \times 10^9$	(BUXTON *et al.*, 1988)
7	$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_7 = 8{,}30 \times 10^5$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
8	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$k_8 = 6{,}60 \times 10^9$	(SEHESTED, *et al.*, 1968)
9	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k_9 = 9{,}70 \times 10^7$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
10	$HO^\bullet + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + OH^-$	$k_{10} = 7{,}00 \times 10^9$	(CRITTENDEN *et al.*, 1999)
11	AB / $AB^- \xrightarrow{hv}$ Intermediários	$\Phi_{AB} = \Phi_{AB^-} = 2{,}50 \times 10^{-4}$	[1]
12	$AB + HO^\bullet \rightarrow$ Intermediários	$k_{12} = 2{,}73 \times 10^{12}$	[1]
13	$AB^- + HO^\bullet \rightarrow$ Intermediários	$k_{13} = 1{,}44 \times 10^{12}$	[1]
18	Intermediários $+ HO^\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O + PM$ [2]	$k_{18} = 6{,}58 \times 10^{13}$	[1]
19	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$	$pK_{a,H_2O_2} = 11{,}60$	(PERRY; GREEN, 2008)
20	$AB \leftrightarrow AB^- + H^+$	$pK_{a,AB} = 4{,}20$	(PERRY; GREEN, 2008)
21	$HO_2^\bullet \leftrightarrow O_2^{\bullet -} + H^+$	$pK_{a,HO_2^\bullet} = 4{,}8$	(BIELSKI *et al.*, 1985)
22	$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	$pK_{a,H_2O} = 7{,}00$	(ATKINS, 2012)

[1] Constantes cinéticas estimadas neste estudo.; [2] *PM* = Produtos Mineralizados