DÉBORA PEREIRA COUTINHO DA SILVA

Estudo para otimização do projeto de um sistema de reatores para o tratamento fotoquímico de efluentes industriais

São Paulo

2012

DÉBORA PEREIRA COUTINHO DA SILVA

Estudo para otimização do projeto de um sistema de reatores para o tratamento fotoquímico de efluentes industriais

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

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo

2012

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

São Paulo, 24 de setembro de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Débora Pereira Coutinho da
Estudo para otimização do projeto de um sistema de reatores para o tratamento fotoquímico de efluentes industriais / D.P.C. Silva. ---ed.rev.-- São Paulo, 2012.
140p

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

1. Efluentes (Tratamento químico) 2. Reatores bioquímicos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Nome: Débora Pereira Coutinho da Silva

Título: Estudo para otimização do projeto de um sistema de reatores para o tratamento fotoquímico de efluentes industriais.

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

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos: Domingos, Regina, Rodolfo e Lucas pelo incentivo, paciência e compreensão para vencer mais esta importante etapa da minha vida. Ao meu namorado Rodrigo Weber pelo apoio e companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Guardani, pelas valiosas discussões e ajuda nos momentos decisivos para concretização desta dissertação.

À Dra. Kátia Ribeiro, por seus conselhos e sugestões, sempre construtivos.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, pelas inúmeras fontes de informações cedidas e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Jorge Andrey Wilhelms Gut, pela sua disponibilidade e interesse em discutir aspectos relacionados à otimização.

Aos professores e funcionários do CESQ-LSCP, que com presteza e eficácia sempre me atenderam.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos do CESQ-LSCP, Capron, Marion, Adriana, Aldo, Cristhiane, Daniel, José Eduardo, Lucas, Patrícia, William que fazem do nosso ambiente de trabalho um lugar agradável.

RESUMO

O presente trabalho objetivou estudar aspectos relacionados ao projeto de processos de tratamento de águas efluentes industriais baseados em reatores fotoquímicos. Estudou-se uma unidade de tratamento constituída por um reator solar tubular com coletores parabólicos compostos, o qual opera acoplado a um reator com lâmpadas do tipo tanque. O modelo matemático para simulação do processo foi adaptado a partir dos resultados experimentais obtidos em trabalhos anteriores da equipe de pesquisa deste Departamento, principalmente por Ribeiro (2009). O modelo matemático foi validado por meio de simulações para o sistema operando em regime transiente. O modelo matemático foi adaptado à configuração aqui estudada, de modo a poder ser aplicado ao sistema de reatores operando em regime contínuo, isto é, com alimentação e retirada de material constantes ao longo do tempo. Foi realizado, inicialmente, um estudo de sensibilidade desse modelo em relação às variáveis de processo, baseado em simulações para volumes diferentes do reator solar e reator multi-lâmpadas. A otimização do sistema teve o objetivo de selecionar as configurações do sistema que representam mínimo custo, para os diferentes cenários estudados, para uma concentração especificada de contaminante na corrente de saída. O problema de otimização foi baseado no método da função de penalidade, em que a função de restrição é inserida na função objetivo, transformando assim o problema de otimização num problema irrestrito. O procedimento de busca utiliza o Método Simplex modificado de Nelder e Mead. Para os diferentes cenários estudados, foi comprovado que o fator determinante do custo horário de tratamento fotoquímico é o custo do reagente peróxido de hidrogênio, seguido pelo custo de energia elétrica, custo de investimento do reator de lâmpadas, custo de investimento do reator e das bombas e, por último, o custo de investimento do reator solar. A imposição de limites mais rigorosos para a concentração de saída do efluente faz com que o custo de tratamento seja proibitivo. Portanto, nestes casos é mais interessante, do ponto de vista econômico, utilizar primeiro o processo foto-Fenton até o efluente atingir o limite de biodegradabilidade de 300 mgC/L e, em seguida, submeter este efluente ao tratamento biológico (de menor custo).

ABSTRACT

The aim of the present study was to investigate aspects related to the design of processes for treating industrial wastewater based on photochemical reactors. The system consisted of a solar tubular reactor with compound parabolic collectors, which operates connected to a multi-lamp stirred tank reactor. The mathematical model for simulating the process was adapted from previous results obtained by the research team of this Department, mainly by Ribeiro (2009). The model was validated by comparing simulation and experimental results obtained with a pilot plant operating in transient regime. The mathematical model was adapted to the configuration in this paper, so that it could be applied to the reactor system operating in continuous regime, i.e., with constant flow rate of the input and output streams. A sensitivity analysis of this model was carried out in relation to process variables, based on simulations for different volumes of the solar reactor and multi-lamp reactor. The optimization of the system aimed to select configurations that represent minimum cost for different scenarios studied for a specified output contaminant concentration. The optimization was based on the penalty function method, in which the restriction function was inserted in the objective function, so as to transform the optimization problem into an unconstrained one. The search procedure was based on the modified Simplex method of Nelder and Mead. For the different scenarios studied, it was verified that the determining factor affecting the treatment cost is the cost of hydrogen peroxide, followed by the electricity cost, investment cost of the lamp reactor, investment cost of pumps and of the solar reactor. The treatment cost increases significantly when lower concentration limits are specified for the output stream. Therefore, as a general recommendation, it is more advantageous from the economic point of view to use the photo-Fenton process until the pollutant concentration is decreased to the threshold of biodegradability (adopted as 300mgC/L in the present study) and then submitting it to a biological treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1- Proposta de mecanismo de reação da oxidação do fenol pelo oxigênio molecular (Devlin e Harris, 1984). **8**

Figura 2. 2- Curva da densidade espectral terrestre e extraterrestre da irradiância solar direta (Goswami, Kreith *et al.*, 1999). **9**

Figura 2. 3- Reatores concentradores (a) e não concentradores (b) (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000). **14**

Figura 2. 4- Exemplo de espectro de radiação solar direta UV na Plataforma Solar de Almeria. Espectros medidos em diferentes períodos do dia (Curco, Malato, Blanco e Gimenez, 1996a). **20**

Figura 2. 5-Espectro normalizado da radiação UV direta e o espectro médio dos diferentes horários do dia (Curco, Malato, Blanco e Gimenez, 1996a). **20**

Figura 2. 6- Diagrama dos fatores de perda (ϕ) que afetam o fluxo de fótons ($I_A(t)$) dentro do reator solar (Blanco Gálvez e Malato Rodriguez, 2003) **23**

Figura 2. 7- Vista dos coletores solares (100m^2) do projeto SOLARDETOX (Malato, Blanco *et al.*, 2007). **32**

Figura 3. 1- Esquema simplificado do sistema fotoquímico utilizado neste estudo. **38**

Figura 3. 2- Rede neural de múltiplas camadas. **42**

Figura 3. 3- Rede neural recursiva. **42**

Figura 3. 4- Planta piloto do sistema fotoquímico solar (Ribeiro, 2009). **44**

Figura 4. 1- Exemplos de dados de radiação solar global na cidade de São Paulo no ano de 2008 (Ribeiro, 2009). **46**

Figura 4. 2- Modelo adotado para descrição dos dados de radiação. **47**

Figura 4. 3-Função de aproximação para descrição dos dados de radiação hipotéticos **48**

Figura 5. 1-Função de aproximação para a descrição dos dados de radiação solar. **51**

Figura 5. 2- Perfil de radiação solar para uma semana com dias consecutivos de céu aberto e com dias alternados de céu aberto e encoberto. **52**

Figura 5. 3- COD em função do tempo com uso somente de radiação solar (simulada), para a planta piloto. COD0=650 mgC/L; v0=0,1L/min; Fe=0.6mM; RH2O2=0.69 mmolH2O2/mgC e q2=4L/min. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias. **53**

Figura 5. 4-COD em função do tempo com a utilização de luz das lâmpadas e radiação solar operando em regime contínuo para a planta piloto. COD0=650 mgC/L; v0=0,1L/min; Fe=0.6mM; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC; q2=4L/min e Pot=500W. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias. **55**

Figura 5. 5- COD em função do tempo para planta piloto operando em regime contínuo. COD0=650 mgC/L; v0=0,1L/min; Fe=0.6mM; RH2O2=0.69mmolH2O2/mgC; q2=4L/min e Pot=500W (apenas para o modo híbrido). Simulação para sete dias. **56**

Figura 5. 6-COD em função do tempo para diferentes valores do Vsolar com o uso somente de radiação solar operando em regime contínuo. Vtan=1000L; COD0=650 mgC/L; v0=5L/min; Fe=0.6mM; RH2O2=0.69 mmolH2O2/mgC; q2=4L/min. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias. **57**

Figura 5. 7- COD em função do tempo para diferentes valores do Vtan com o uso somente de radiação solar operando em regime contínuo. Vsolar=100L; COD0=650 mgC/L; v0=5L/min; Fe=0.6mM; RH2O2=0.69 mmol H2O2/mgC; q2=4L/min. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias. **58**

Figura 5. 8- COD em função do tempo para diferentes valores de Vtan com o uso de luz das lâmpadas e radiação solar operando em regime contínuo. Vsolar=100L; COD0=650 mgC/L; v0=5L/min; Fe=0.6mM; RH2O2=0.69mmolH2O2/mgC; q2=4L/min e Pot_esp=31.25W/L. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias. **59**

Figura 5. 9- COD em função do tempo para diferentes volumes do Vsolar com o uso de luz das lâmpadas e radiação solar operando em regime contínuo. Vtan=1000L COD0=650 mgC/L; v0=5L/min; Fe=0.6mM; RH2O2=0.69mmolH2O2/mgC; q2=4L/min e Pot_esp=31.25W/L. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias. **60**

Figura 5.10- COD para diferentes de Vtan e Vsolar, em regime contínuo. COD0=650 mgC/L; v0=5L/min; Fe=0,6mM; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC; q2=4L/min e Pot_esp=31,25W/L (apenas para o modo híbrido) **62**

Figura 5.11- COD em função do tempo para diferentes valores de RH2O2. COD0=650mgC/L; v0=5L/min; Fe=0,6mM; q2=4L/min, Vtan=1000L e Vsolar=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L. **64**

Figura 5.12- COD em função do tempo para diferentes valores de q2. COD0=650mgC/L; v0=5L/min; Fe=0,6mM; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC, Vtan=1000L e Vsolar=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L. **65**

Figura 5. 13- COD em função do tempo para diferentes valores de Fe. COD0=650 mgC/L; v0=5L/min; q2=4L/min; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC, Vtan=1000L e Vsolar=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico(2): Pot_esp=31,25W/L. **67**

Figura 5.14- COD em função do tempo para diferentes valores de Pot_esp. COD0=650mgC/L; v0=5L/min; Fe=0,6mM; q2=4L/min; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC, Vtan=1000L e Vsolar=200L. **68**

Figura 5.15-COD em função do tempo para diferentes de Rad. COD0=650mgC/L; v0=5L/min; q2=4L/min; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC, Vtan=1000L e Vsolar=200L. Gráfico(1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L. **69**

Figura 5.16- COD em função do tempo para diferentes valores de v0. COD0=650mgC/L; v0=5L/min; q2=4L/min; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC, Vtan=1000L e Vsolar=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L. **70**

Figura 6.1- Variação dos índices M&S e CEPCI em função do tempo (Turton et al., 2003). **72**

Figura 6.2- Esquema simplificado do sistema fotoquímico **86**

Figura 6.3- Representação do método simplex sequencial (Gut e Pinto, 2009)..... **90**

Figura 6.4- Esquema para geração do novo ponto pelo Método Simplex de Nelder e Mead (Gut e Pinto, 2009). **91**

Figura 6.5- Representação dos pontos iniciais para execução das otimizações. **93**

Figura 6.6- A representação esquemática do algoritmo de otimização. **94**

Figura 6.7-Componentes do custo para o caso base. **98**

Figura 6.8- Volume do tanque de lâmpadas V_{tan} e Área de Coleta (S_{col}) em função da vazão de alimentação do contaminante v_0 ..... **100**

Figura 6.9- Consumo de peróxido de hidrogênio e de sulfato de ferro heptahidratado em função da vazão de alimentação do contaminante v_0 ..... **101**

Figura 6.10-Número de lâmpadas N_{lamp} e custo horário de tratamento (C_{trat}) em função da vazão de alimentação do contaminante v_0 ..... **102**

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-Classificação típica dos processos oxidativos avançados (Huang, Dong e Tan, 1993).....**4**

Tabela 2.2-Domínios espectrais de emissão de fontes de luz (Braun, Maurette *et al.*, 1991). **11**

Tabela 2.3-Vantagens e desvantagens dos principais reatores solares (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000). **16**

Tabela 2.4-Métodos numéricos para a resolução da RTE. **30**

Tabela 2.5-Estimativa do custo de investimento de uma típica planta fotoquímica solar em euros (1999) (Blanco e Malato, 2003). **34**

Tabela 2.6-Estimativa do custo de tratamento de uma planta fotoquímica solar baseada no processo foto-Fenton em euros (1999) (Blanco e Malato, 2003).....**35**

Tabela 3.1-Níveis definidos para as variáveis de entrada do modelo de r_{AS}. **43**

Tabela 3.2-Níveis definidos para as variáveis de entrada do modelo de r_{AL}. **43**

Tabela 6.1-Parâmetros para o tanque reator. **76**

Tabela 6.2-Fatores de correção para o material de construção do tanque reator.....**76**

Tabela 6.3-Parâmetros para a bomba centrífuga e fatores de correção para o material de construção da bomba centrífuga **81**

Tabela 6.4- Pontos iniciais máximos e mínimos para as variáveis de otimização **92**

Tabela 6.5-Parâmetros do caso base- Cenário 1.....**95**

Tabela 6.6-Níveis Máximos e mínimos para as variáveis de otimização.....**95**

Tabela 6.7- Ótimos globais para cada um dos cenários.....**97**

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Comentário	Unidade
a	Radiação máxima média do mês	W/m^2
A	Área de superfície irradiada	m^2
b	Número de horas de luminosidade do dia	–
B_{1b}, B_{2b}	Parâmetros para a bomba centrífuga	–
B_{1t}, B_{2t}	Parâmetros para o tanque reator nos quais dependem da posição do reator (vertical e horizontal)	–
c	Velocidade da luz	$m.s^{-1}$
c_0	Concentração inicial do ácido oxálico	$mol.L^{-1}$
C_{1b}, C_{2b}, C_{3b}	Parâmetros para a bomba centrífuga	–
c(t)	Concentração do ácido oxálico no instante t	$mol.L^{-1}$
C_{A0}	Concentração inicial do elemento A alimentada ao tanque V_{tan} na Figura 3.1	$mgC.L^{-1}$
$C_{A1}(t)$	Concentração do elemento A que deixa o tanque V_{tan} na Figura 3.1 no instante t	$mgC.L^{-1}$
$\overline{C_{A1}}$	Concentração de saída média no decorrer de sete dias de operação do sistema fotoquímico.	mgC/L
$C_{A2}(t)$	Concentração do elemento A que deixa o reator solar V_{solar} na Figura 3.1 no instante t	$mgC.L^{-1}$
$C_{bA}{}^0$	Custo de aquisição da bomba de alimentação "custo base"	US$
$CBMb_A$	Custo total da bomba de alimentação a partir do "custo base"	US$
$CBMb_{Aatual}$	Custo total da bomba de alimentação atualizado a partir do "custo base"	US$
$CBMb_R$	Custo total da bomba de recirculação a partir do "custo base"	US$

$CBMb_{Ratual}$	Custo total da bomba de recirculação atualizado a partir do "custo base"	US$
CBMt	Custo horário total do tanque a partir do "custo base"	US$
$CBMt_{atual}$	Custo horário total do tanque atualizado a partir do "custo base"	US$
C_{bomba}	Custo horário total das bombas	R$/h
C_{bombaA}	Custo horário da bomba de alimentação	R$/h
C_{bombaR}	Custo horário da bomba de recirculação	R$/h
C_{bR}^{0}	Custo de aquisição da bomba de recirculação "custo base"	US$
$C_{coletor_solar}$	Custo total dos coletores de alumínio que constituem o reator solar	R$/h
C_{consB}	Custo de consumo de energia elétrica do bombeamento	R$/h
C_{consL}	Custo de consumo de energia elétrica das lâmpadas	R$/h
C_{demB}	Custo de demanda de energia elétrica do bombeamento.	R$/h
C_{demL}	Custo de demanda de energia elétrica das lâmpadas	R$/h
C_{el}	Custo horário total de energia elétrica	R$/h
C_{elL}	Custo horário de energia elétrica das lâmpadas	R$/h
C_{elB}	Custo horário de energia elétrica do bombeamento	R$/h
$CEPCI_{mid_1996}$	Índice CEPCI referente a meados de 1996	–
$CEPCI_{2010}$	Índice CEPCI referente a 2010	–
C_{Fe}	Custo do sulfato ferroso heptahidratado	R$/h
C_{inv}	Custo horário total de investimento	R$/h
C_{H2O2}	Custo do peróxido de hidrogênio	R$/h

C_{lamp}	Custo horário total das lâmpadas de 125W	R$/h
COD_0	Concentração inicial de fenol	mgC/L
COD_{esp}	Concentração especificada do contaminante na saída do sistema fotoquímico	mgC/L
COD_{medio}	Concentração média do efluente de saída ao longo de 7 dias de operação do sistema fotoquímico	mgC/L
C_{oper}	Custo horário total operacional	R$/h
c_P	Concentração do poluente	mgC/L
$C_{poço}$	Custo horário total dos poços de borossilicato.	US$
C_{reag}	Custo horário dos reagentes	R$/h
C_{reator_lamp}	Custo horário do reator de lâmpadas	R$/h
C_{reator_solar}	Custo horário do reator solar	R$/h
C_t^0	Custo de aquisição do tanque de lâmpadas "custo base"	US$
C_{trat}	Custo horário total do sistema de tratamento fotoquímico de efluentes	R$/h
C_{tubo_reator}	Custo horário total dos tubos de borossilicato	R$/h
D	Caminho óptico, assumido como diâmetro do tubo	cm
Dolar	Indicador econômico	R$/US$
$E_{f,\lambda}$	Energia de um fóton de comprimento de onda λ	J
$\overline{E}_{UV}$	Energia solar média necessária para alcançar a degradação	$kJ.L^{-1}$
$E_{UV,n}$	Energia acumulada incidente no reator por cada amostra durante o intervalo de tempo Δt	$kJ.L^{-1}$
f_λ	Fração de radiação associada ao comprimento de onda λ	–
F_{ABS}	Radiação solar global que é absorvida	$Einstein.s^{-1}$

Fe	Concentração de ferro	mM
F_{H2O2}	Vazão de peróxido de hidrogênio	mmol/min
F_{Mb}	Fator de correção para o material de construção (bomba)	–
F_{Mt}	Fator de correção para o material de construção (tanque reator)	–
F_{Pb}	Fator de correção da pressão de operação (bomba)	–
F_{Pt}	Fator de correção da pressão de operação (tanque reator)	–
h	Constante de Planck	J.s
H_2O_2	Concentração do peróxido de hidrogênio	mmol/L
H_b	"Head" (ΔP) da bomba	Pa
H_s	Horas totais de operação anual do sistema fotoquímico solar	h
I	Intensidade de radiação espectral específica	$Einstein.m^{-2}\ sr^{-1}.s^{-1}$
I_{ABS}	Radiação solar global que é absorvida pelo actinômetro	$Einstein.m^{-2}.s^{-1}$
$I_A(t)$	Radiação solar global que incide no reator solar	$Einstein.m^{-2}.s^{-1}$
$I_E(t)$	Radiação solar global que entra no reator solar	$Einstein.m^{-2}.s^{-1}$
k	Coeficiente relacionado ao início do nascer do sol	–
K_{1b}, K_{2b}, K_{3b}	Parâmetros para a bomba centrífuga	–
K_{1t}, K_{2t}, K_{3t}	Parâmetros para o tanque reator	–
$L_{e,\lambda}$	Distribuição Espectral da Irradiância das Lâmpadas	$W.m^{-2}.nm^{-1}$
$L_{s,\lambda}$	Distribuição Espectral da Irradiância solar	$W.m^{-2}.nm^{-1}$
M_{Fe}	Massa molar sulfato ferroso heptahidratado	mg/mmol

M_{H2O2}	Massa molar de peróxido de hidrogênio	mg/mmol
n	Coeficiente relacionado ao início do nascer do sol	–
N_{av}	Número de Avogadro	Espécie.mol^{-1}
$N_{f,\lambda}$	Número de fótons absorvidos	–
N_{lamp}	Número total de lâmpadas	–
N_{tubo_solar}	Número de tubos reatores que constituem o reator solar	–
O_j	Função de saída do neurônio j	–
p	Função de fase	–
$P_{abs,\lambda}$	Taxa de absorção de fótons	Fótons.s^{-1}
$P_{0,\lambda}$	Taxa de Incidência de fótons	Fótons.s^{-1}
P_b	Pressão relativa para a bomba	bar gauge
Pot	Potência total fornecida pelas lâmpadas	W
Pot_{BA}	Potência absorvida pela bomba de alimentação	kW
Pot_{BR}	Potência absorvida pela bomba de recirculação	kW
$Pot_{}_{esp}$	Potência específica do tanque de lâmpadas	W/L
$Pot_{}_{lamp}$	Potência de cada lâmpada	W
Pot_{MA}	Potência do motor da bomba de alimentação	kW
Pot_{MR}	Potência do motor da bomba de recirculação	kW
$Pr_{coletor_Al}$	Preço do m^2 do coletor de alumínio anodizado e eletropolido	R$/m^2
Pr_{Fe}	Preço do sulfato ferroso heptahidratado	R$/kg
Pr_{H2O2}	Preço do peróxido de hidrogênio	R$/kg
$Pr_{lamp125}$	Preço da lâmpada de mercúrio de 125W.	R$
$Pr_{poço}$	Preço do poço da lâmpada de borossilicato.	R$

Pr_{tubo}	Preço do tubo reator de borossilicato	R$
q_2	Vazão de recirculação no sistema	L/min
Q_A	Vazão volumétrica da bomba de alimentação	m^3/h
Q_R	Vazão volumétrica da bomba de recirculação	m^3/h
r	Taxa de reação	$mol.L^{-1}.s^{-1}$
Rad(t)	Radiação total no instante t	W/m^2
$-r_{AL}$	Taxa de reação do elemento A no reator de multi-lâmpadas V_{tan}	$mgC.L.min^{-1}$
$-r_{AS}$	Taxa de reação do elemento A no reator solar V_{solar}	$mgC.L.min^{-1}$
R_{H2O2}	Razão entre a vazão molar de H2O2 em mmol/min e a vazão de contaminante alimentada expresso em mgC/L	$mmolH_2O_2$/L de contaminante
s	Coordenada linear ao longo da direção $\underline{\Omega}$	m
S_{col}	Área total dos coletores solares	m^2
S_j	Soma ponderada das entradas de um neurônio j	–
t_n	Tempo experimental em que cada amostra é tomada	s
t	Tempo	min
T_λ	Transmitância Espectral	–
T_{cons}	Tarifa de consumo de energia elétrica	R$/MWh
T_{dem}	Tarifa de demanda de energia elétrica	R$/kW
$\overline{UV}$	Radiação solar UV média incidente na superfície coletora	$W.m^{-2}$
$\overline{UV_n}$	Radiação solar UV média incidente na superfície coletora, durante o intervalo de tempo Δt	$W.m^{-2}$
v_0	Vazão volumétrica do contaminante na entrada do tanque V_{tan} na Figura 3.1	$L.min^{-1}$

v_1	Vazão volumétrica do contaminante na saída do tanque V_{tan} na Figura 3.1	$L.min^{-1}$
Vd_{bomba}	Vida útil das bombas	h
$Vd_{coletor_solar}$	Vida útil do coletor solar	h
Vd_{lamp}	Vida útil da lâmpada de vapor de mercúrio de 125W	h
$Vd_{poço}$	Vida útil do poço de borossilicato	h
Vd_{tan}	Vida útil do tanque irradiado artificialmente	h
Vd_{tubo_solar}	Vida útil do tubo reator que constitui o reator solar	h
V_{liq}	Volume de líquido no tanque V_{tan}	L
V_{solar}	Volume do reator solar	L
V_T	Volume total do reator fotoquímico solar	L
V_{tan}	Volume do tanque irradiado artificialmente	L
$W_\lambda(t)$	Radiação solar UV incidente em função do comprimento de onda λ num instante de tempo t	$W.m^{-2}.nm^{-1}$
W_{Fe}	Vazão mássica de sulfato ferroso heptahidratado	kg/h
W_{H2O2}	Vazão mássica de peróxido de hidrogênio	kg/h
W_{ij}	Peso do neurônio i da camada j da rede	–
W_T	Radiação acumulado no intervalo de tempo Δt	J
$W_T(t)$	Radiação solar UV global incidente	$W.m^{-2}$
X_i	Variável de entrada	–

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Comentário	Unidade
α	Parâmetro de penalização	–
$\alpha_{Ac,\lambda}$	Coeficiente de absorção do Actinômetro	cm^{-1}
β	Constante que relaciona a radiação incidente com o fluxo de radiação	m^{-1}
Δn_{Ac}	Variação do numero de moléculas actinométricas	$mol.L^{-1}$
ΔP	Perda de carga	atm
$\phi_{Ac,\lambda}$	Rendimento Quântico do Actinômetro	$Espécies.fótons^{-1}$
ϕ_C	Fator de construção da Figura 2.6	–
ϕ_{ef}	Fator de eficiência do coletor solar	–
ϕ_G	Fator de geometria da Figura 2.6	–
$\phi_{R,\lambda}$, ϕ_R	Fator de refletividade Figura 2.6	–
$\phi_{T,\lambda}$, ϕ_T	Fator de transmitância da Figura 2.6	–
η_B	Rendimento da bomba	–
η_M	Rendimento do motor	–
λ	Comprimento de onda	nm
κ	Coeficiente de absorção volumétrico	m^{-1}
σ	Coeficiente de dispersão volumétrico	m^{-1}
$\underline{\Omega}$	Unidade do vetor na direção de propagação da radiação	–
τ	Tempo de residência	min

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolo	Comentário
Ac	Actinômetro
CEPCI	Chemical Engineering Cost Index
CESQ	Centro de Engenharia de Sistemas Químicos
COD	Carbono orgânico total dissolvido
CI	Custo de Investimento
COP	Custo Operacional
COT	Carbono Orgânico Total
CSTR	Continuous stirred-tank reactor
CPC	Reator Tubular com Coletor Parabólico Composto (Compound Parabolic Collector)
DEQ-EPUSP	Departamento de engenharia Química da Escola Politécnica da USP
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSSR	Reator de Lâmina de Camada Dupla (Double-Skin Sheet Reactor)
FO	Função Objetiva
LB	Limite inferior
MC	Monte Carlo
MFP	Métodos de Função Penalidade
MLI	Métodos de Linearização Interativos
MML	Métodos dos multiplicadores de Lagrange
MOD	Método da Ordenada Discreta
MPQS	Métodos de programação Quadrática Sucessiva
PFR	Plug flow reactor
POA	Processos Oxidativos Avançados

PTC	Reator Tubular com Coletor Parabólico (Parabolic Though Collector)
RNA	Rede Neural artificial
RTE	Equação Geral de Transporte de Fótons (Radiative Transfer Equation)
TFFBR	Reator Tipo Filme Descendente (Thin-Film Fixed-Bed Reactor)
UB	Limite superior
UV	Ultra Violeta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Objetivo 2
1.2. Estrutura da Dissertação 2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1. Processos Oxidativos Avançados 4
2.1.1. Processo foto-Fenton 5
2.2. Poluição por fenol e seus tratamentos 6
2.3. Radiação Solar 9
2.4. Reatores Fotoquímicos 10
2.4.1. Reatores Fotoquímicos com Fonte Artificial de Luz 10
2.4.2. Reatores Fotoquímicos com Fonte de Luz Solar 12
2.4.2.1. Cálculo do campo de radiação UV no interior dos reatores solares 17
2.4.2.2. Instalações de Plantas Fotoquímicas Solares 30
2.4.2.3. Avaliação Econômica de Plantas Fotoquímicas Solares 33
3. APRESENTAÇÃO DO SISTEMA ESTUDADO 37
3.1. Descrição do Sistema Fotoquímico 37
3.2. Modelagem Matemática do Sistema Fotoquímico 38
3.2.1. Hipóteses e aproximações 38
3.2.2. Equacionamento 39
3.2.3. Modelagem das taxas de reação fotoquímicas via Redes Neurais Artificiais (RNAs) 40
3.2.4. Simulação e validação do modelo matemático 44
4. METODOLOGIA 45
4.1. Simulação 45
4.1.1. Modelagem para os dados de radiação solar 45
4.1.2. Estudos com variações no volume dos reatores 48
4.1.3. Programa de simulação 49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 50
5.1. Simulações 50
5.1.1. Parâmetros do modelo 50
5.1.2. Modelo para descrição dos dados de radiação solar 51

5.1.3. Simulações para a planta piloto 52
5.1.4. Simulações para o sistema de tratamento 56
5.1.5. Análise de sensibilidade 63
6. OTIMIZAÇÃO 71
6.1. Função objetivo 71
6.1.1. Custo de Investimento 71
6.1.1.1. Reator Solar 73
6.1.1.2. Reator de lâmpadas 74
6.1.1.3. Bombas 78
6.1.1.4. Custo total de Investimento 81
6.1.2.2. Reagentes 84
6.1.3. Custo total Operacional 85
6.2. Descrição do sistema para otimização 85
6.3. Modelo do sistema 86
6.4. Restrição 87
6.5. Método de solução 87
6.5.1. Método Simplex 89
6.5.2. Método Simplex de Nelder e Mead 90
6.5.3. Parâmetro de penalização (α) 91
6.5.4. Escolha dos pontos iniciais (x_0) 91
6.5.5. Algoritmo de otimização 93
6.6. Resultados 94
6.6.1. Análise de sensibilidade- diferentes estudo de casos 94
6.6.1.1. Cenário 1- Caso base 98
6.6.1.2. Cenário 2 99
6.6.1.3. Cenário 3 103
6.6.1.4. Cenário 4 103
6.6.1.5. Cenário 5 104
6.6.1.6. Cenário 6 105
6.6.1.7. Cenário 7 105
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 107
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 109

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais rígidas têm sido adotadas em todo o mundo com a finalidade de minimizar o impacto dos poluentes no meio ambiente. No Brasil, este controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como de descarga de resíduos é uma realidade.

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que possibilitem atingir a biodegradabilidade. Entre os processos de tratamento comumente utilizados industrialmente, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a redução dos contaminantes. No entanto, apresentam também desvantagens como o alto custo da incineração e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta (Nogueira e Jardim, 1998). Quanto ao tratamento biológico, apesar de ser uma tecnologia testada e viável economicamente, se mostra ineficiente para a remoção de muitos contaminantes tóxicos (Malato, Blanco *et al.*, 2007). Os tratamentos físico-químicos, tais como a floculação, filtração, adsorção entre outros, apenas transferem os compostos orgânicos para uma outra fase, sem degradá-los, não eliminando o problema da disposição final (Krutzler e Bauer, 1999).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados“ (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxilas (•OH), agente altamente oxidante. Devido a sua alta reatividade, radicais hidroxilas podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total oxidação para compostos inócuos como dióxido de carbono e água. Dentre os POA, merece destaque, pela sua alta eficiência no tratamento de efluentes, o processo foto-Fenton.

Embora haja muitos trabalhos relacionados à cinética de reações fotoquímicas em diferentes tipos de reatores, ainda não há uma metodologia estabelecida para o projeto conceitual e estimativa de custo de processamento desses reatores, o que dificulta a elaboração de projetos adequados a cada aplicação específica. E uma vez que há poucas informações na literatura referentes à engenharia de reatores fotoquímicos solares e também poucas aplicações industriais desta tecnologia, o presente trabalho visa contribuir para o

conhecimento nesta área por meio do estudo de sistemas baseados em reatores solares com coletores CPC em regime contínuo.

Juntamente a este sistema de reatores solares será acoplado um reator fotoquímico de luz artificial para proporcionar a degradação do efluente durante a noite e também nos períodos de baixa radiação solar.

1.1. Objetivo

O objetivo principal do trabalho é a realização de estudos de visando a otimização do projeto de sistemas de tratamento, de modo a possibilitar a avaliação de configurações com mínimo custo de tratamento.

1.2. Estrutura da Dissertação

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre dois temas. O primeiro tema apresenta uma breve descrição dos Processos Oxidativos Avançados, do processo foto-Fenton, da radiação solar e dos reatores fotoquímicos com fonte artificial. O segundo aborda uma descrição mais detalhada sobre reatores fotoquímicos solares contemplando uma breve introdução, projeto dos coletores solares, metodologias para o cálculo do campo de radiação solar no reator, aumento de escala e aplicações industriais.

O capítulo 3 apresenta um apanhado geral de contribuições anteriores para a modelagem de reações fotoquímicas, contemplando os seguintes itens: determinação das taxas de reações fotoquímicas via redes neurais, modelagem do sistema fotoquímico e a sua validação experimental.

O capitulo 4 apresenta a metodologia utilizada nas simulações do sistema fotoquímico, em regime contínuo, para períodos relativamente longos de tempo. A primeira apresenta uma função matemática para descrição dos dados de radiação solar. A segunda parte refere-se a simulações do sistema fotoquímico para diferentes volumes do sistema de reação.

No capítulo 5 são feitas simulações para analisar o comportamento do sistema fotoquímico em horizontes de tempo relativamente longos. São testados diferentes volumes para o sistema fotoquímico, fazendo-se também um estudo de sensibilidade em relação a cada variável de processo. Além disso, são apresentados resultados de simulações seguindo um

planejamento para diferentes situações. O intuito é verificar a influência destas variáveis na degradação do efluente e também construir e analisar perfis de concentração.

O capítulo 6 trata da otimização do sistema reacional. A função objetivo adotada é o custo horário de tratamento, ou o custo por unidade de volume de efluente tratado. Esta função é obtida pela associação de custos de investimento e custos operacionais. Primeiramente é utilizada no modelo do sistema fotoquímico para determinar o custo horário de tratamento, em diferentes cenários. Numa etapa seguinte, esta função e as restrições pertinentes ao processo são aplicadas ao problema de otimização.

O capítulo 7 contém as principais conclusões obtidas e as recomendações de estudos que podem complementar e enriquecer o presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como aqueles capazes de gerar radicais hidroxila (•OH) em quantidades suficientes para oxidar as substâncias químicas presentes em efluentes. Os radicais são espécies altamente reativas e podem degradar a maioria das moléculas orgânicas, com constantes cinéticas da ordem de 10^6 a 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ (Andreozzi, Caprio *et al.*, 1999). A produção destes radicais pode ocorrer de diversas formas, com ou sem a utilização de radiação UV, em meio homogêneo ou heterogêneo, tal como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Classificação típica dos processos oxidativos avançados (Huang, Dong e Tan, 1993).

COM RADIAÇÃO	**Sistemas homogêneos**
	H_2O_2/UV Feixe de elétrons Ultra Som (US) H_2O_2/US UV/US O_3/UV
	Sistemas heterogêneos
	TiO_2/O_2/UV TiO_2/H_2O_2/UV
SEM RADIAÇÃO	**Sistemas homogêneos**
	H_2O2-Fe^{+2} (Fenton) H_2O_2/O_3 $O_3/HO^{\bullet}$
	Sistemas heterogêneos
	Elétro-Fenton

A principal desvantagem dos POA quando comparados aos tratamentos convencionais é o alto custo de reagentes (por exemplo, H_2O_2) e/ou o alto consumo de energia elétrica (lâmpadas para gerar radiação UV). A aplicação de tecnologias solares para estes processos

pode ajudar a diminuir este problema de redução de custos através da redução do consumo de energia elétrica. Do ponto de vista de aplicação prática, tanto o processo fotoquímico heterogêneo mediante TiO_2 como o processo homogêneo foto-Fenton são os POA para quais as tecnologias solares têm sido mais amplamente estudadas e desenvolvidas (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000; Gernjak, Krutzler *et al.*, 2003; Malato, Blanco *et al.*, 2003; Gernjak, Maldonado *et al.*, 2004).

Uma desvantagem relacionada aos POA é a sua aplicabilidade em função do conteúdo orgânico do efluente, expressado como DQO (Demanda Química de Oxigênio). Apenas águas residuais com DQO inferior a 5000mg/L são suscetíveis ao tratamento mediante essas tecnologias, devido fundamentalmente ao elevado gasto com reagentes e/ou energia, assim como por razões de natureza cinética (adsorção em catalisador, absorção de luz, consumo de oxigênio durante a oxidação, etc.) (Andreozzi, Caprio *et al.*, 1999; Blanco Gálvez, Collares Pereira *et al.*, 2002).

2.1.1. Processo foto-Fenton

Dentre os Processos Oxidativos Avançados (POA), o processo foto-Fenton tem sido um dos mais promissores no tratamento de águas residuais contendo produtos tóxicos ou de difícil degradação (Pignatello, 1992). Efetivamente, o processo consiste na utilização dos reagentes de Fenton (H_2O_2 e Fe^{+2}), na presença de luz.

A primeira etapa do processo foto-Fenton inicia-se com a reação de Fenton (Equação 2.1), que se caracteriza pela reação de óxido-redução entre o íon ferroso (Fe^{+2}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), gerando o radical hidroxila (Walling, 1975).

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + \bullet OH + OH^- \qquad (2.1)$$

Na presença de radiação UV-visível, o íon férrico (Fe^{+3}) produzido é convertido de volta a íon ferroso (Fe^{+2}), com a formação de radical hidroxila adicional (Krutzler e Bauer, 1999). Esta reação é chamada de reação fotocatalítica do (Fe^{+3}) e é dada por:

$$Fe^{+3}{}_{aq} + H_2O \xrightarrow{hv} Fe^{+2}{}_{aq} + \bullet OH + {}^{+}H \qquad (2.2)$$

A reação (2.2) não é a única via de redução do Fe(III) a Fe(II) (Pignatello *et al*, 2006). Na verdade, diversas outras reações térmicas contribuem paralelamente para redução do íon férrico. Contudo, no processo foto-Fenton a reação (2.2) é mais significativa (Bossmann, Oliveros *et al.*, 1998). Os íons de Fe(II) regenerados, por sua vez, participam novamente da reação de Fenton reagindo novamente com H_2O_2, e consequentemente, promovendo uma contínua fonte de radicais (ciclo de reações de óxido-redução). Este processo corresponde à regeneração do catalisador Fe^{+2} (Bauer e Fallmann, 1997).

Os radicais hidroxila formados reagem com as substâncias orgânicas (RH) presentes no meio, promovendo a oxidação das mesmas, podendo chegar à sua completa mineralização conforme mostra a reação (2.3) (Legrini, Oliveros *et al.*, 1993).

$$RH + \bullet OH \rightarrow \bullet R + H_2O \tag{2.3}$$

2.2. Poluição por fenol e seus tratamentos

O fenol e seus derivados aparecem na água através das descargas de efluentes industriais. Indústrias de processamento da borracha, colas e adesivos, resinas impregnantes, componentes elétricos (plásticos) e as metalúrgicas, entre outras, são responsáveis pela presença de fenóis nas águas naturais. (CETESB, 2011).

Compostos fenólicos são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais. O fenol, além dos seus derivados, representa uma classe importante de poluentes aquosos, sendo considerados como poluentes prioritários pela U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América) (Blanco e Malato, 2003). A maioria dos métodos tradicionais de tratamento se mostra ineficaz frente ao fenol. Por exemplo, métodos físico-químicos, tais como a adsorção em carvão ativo, floculação e filtração, meramente transferem contaminantes de um meio para outro, levando assim o problema de disposição para o material transferido. Processos biológicos, por sua vez, chegam a encontrar alguma aplicação no tratamento de poluentes de baixa concentração de fenol. Entretanto um eventual aumento da concentração desses poluentes, especialmente quando esta ultrapassa 100 mg C L^{-1}, desestabiliza o reator biológico, resultando em descarga de efluentes parcialmente tratados ou não-tratados (De, Bhattacharjee *et al.*, 1997). Uma solução para essas dificuldades seria o uso de pré- ou pós-

tratamento combinado aos processos biológicos e/ou físico-químicos convencionais (Malato, Blanco *et al.*, 2007). Nesse sentido, processos fotoquímicos e fotocatalíticos têm se mostrado como uma alternativa promissora, permitindo a decomposição de fenol e derivados a produtos menos tóxicos ou mais facilmente biodegradáveis (chegando mesmo à oxidação completa a CO_2 e H_2O).

A degradação fotoquímica de fenol em soluções aquosas tem sido objeto de estudo de muitos trabalhos publicados. Esse composto tem sido adotado também como modelo nos estudos desenvolvidos no CESQ - Centro de Engenharia de Sistemas Químicos, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. Um dos primeiros estudos no CESQ foi publicado por Moraes (2003) e Will (2003) que estudaram a degradação do fenol pelo processo foto-Fenton em um reator de geometria anular irradiado artificialmente. A partir da base de dados destes primeiros trabalhos, Peretti (2008) fez a modelagem, simulação e otimização do custo horário de tratamento do sistema formado pela associação destes reatores de lâmpadas. O uso de luz solar para a degradação do fenol por foto-Fenton também foi estudado no CESQ. Primeiramente por Will (2003) que conduziu experimentos num reator solar tubular com coletor parabólico e num reator do tipo filme descendente. Posteriormente, Ribeiro (2009) montou um sistema híbrido para a degradação do fenol o qual utiliza luz artificial e luz solar como fonte de radiação.

Os mecanismos de degradação de fenol propostos na literatura têm como principais produtos o catecol e a hidroquinona. A Figura 2.1 apresenta o mecanismo proposto por Devlin e Harris, 1984.

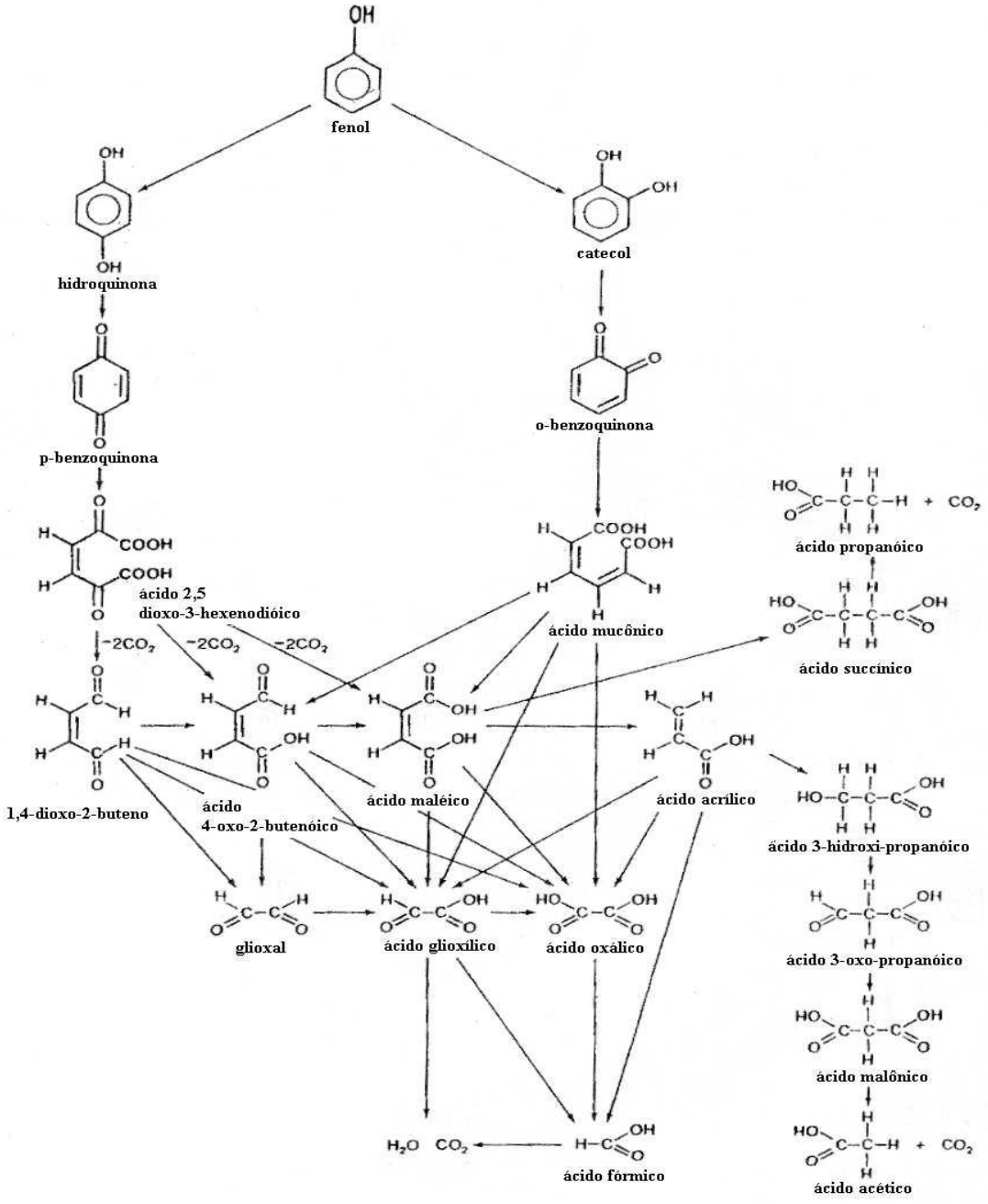


Figura 2. 1- Proposta de mecanismo de reação da oxidação do fenol pelo oxigênio molecular (Devlin e Harris, 1984).

2.3. Radiação Solar

De toda a radiação emitida pelo sol, chegam aproximadamente $1{,}7x10^{17}$W à atmosfera superior da Terra (Goswami, Kreith *et al.*, 1999), o que resulta em $1{,}5x10^{18}$ kWh a cada ano. Desta radiação recebida, 30% são refletidos para o espaço, 47% são absorvidos pela atmosfera, mares e áreas continentais para manter a temperatura ambiente. Os restantes 23% mantêm a convecção atmosférica e o ciclo hidrológico (Blanco, 2002). A radiação que efetivamente atinge a superfície tem uma componente direta e outra difusa, sendo esta dispersão provocada pela cobertura de nuvens e os aerossóis.

A Figura 2.2 compara as curvas de densidade espectral do que chega ao topo da estratosfera (radiação solar extraterrestre) com o que chega à superfície da Terra (radiação ao nível do mar) e a emissão de corpo negro a 5762 K. Nesta figura, as áreas sombreadas indicam a absorção devido aos constituintes atmosféricos, principalmente, CO_2, H_2O e O_3.

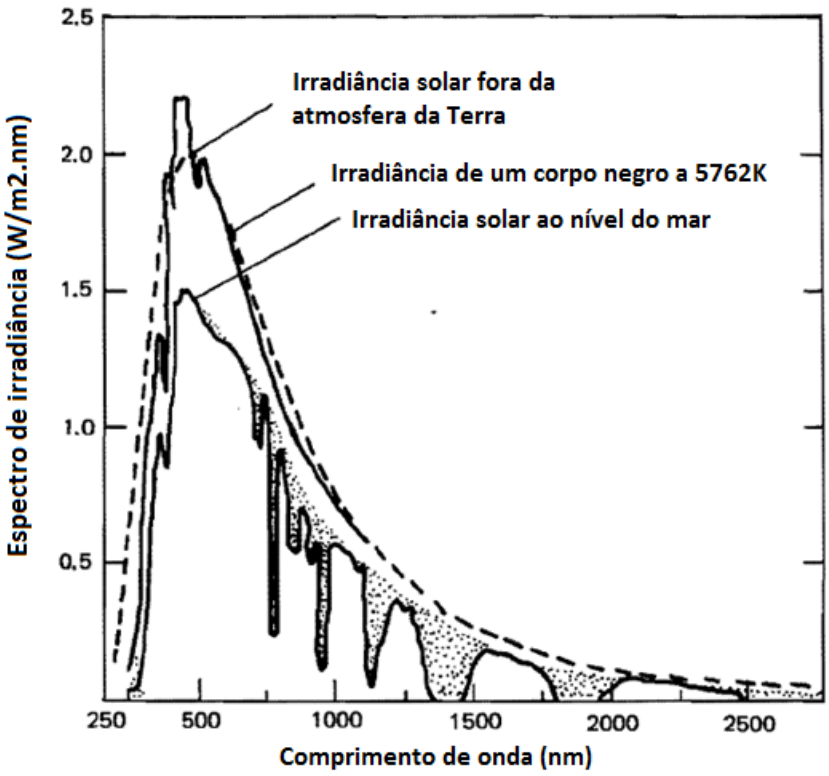


Figura 2. 2- Curva da densidade espectral terrestre e extraterrestre da irradiância solar direta (Goswami, Kreith *et al.*, 1999).

Da radiação que chega à superfície da Terra, apenas a radiação com comprimentos de onda entre 300 e 2500nm tem intensidade significativa. Comprimentos de onda inferiores a 300nm são absorvidos principalmente pelo ozônio e comprimentos superiores a 2500nm são

absorvidos pelo dióxido de carbono (Goswami, Kreith et al., 1999). A radiação solar global que chega à superfície da Terra é formada por três componentes: a radiação direta, a radiação difusa e a radiação refletida. A radiação direta chega diretamente do disco solar sem sofrer espalhamento em sua passagem pela atmosfera. Pode ser concentrada por lentes ou refletores e pode compreender até 90% da radiação global em dias de céu claro, muito ensolarados, sendo praticamente nula em dias totalmente cobertos por nuvens e intermitente em dias parcialmente nublados. A radiação difusa varia de menos de 10% da radiação global (sob condições de céu claro e alta elevação solar) até 100% quando o disco solar não é visível devido à existência de nuvens. Já a radiação refletida é a radiação que chega a uma dada superfície como consequência da reflexão da radiação solar no solo e em superfícies verticais.

Embora a radiação solar difusa em dias claros seja usualmente pequena quando comparada à radiação direta, esta não deve ser negligenciada nos cálculos de engenharia. Em dias nublados, apenas a radiação solar difusa consegue atingir o solo.

2.4. Reatores Fotoquímicos

2.4.1. Reatores Fotoquímicos com Fonte Artificial de Luz

Os principais aspectos que devem ser avaliados para o projeto e construção de um reator fotoquímico são (Braun, Maurette *et al.*, 1991):

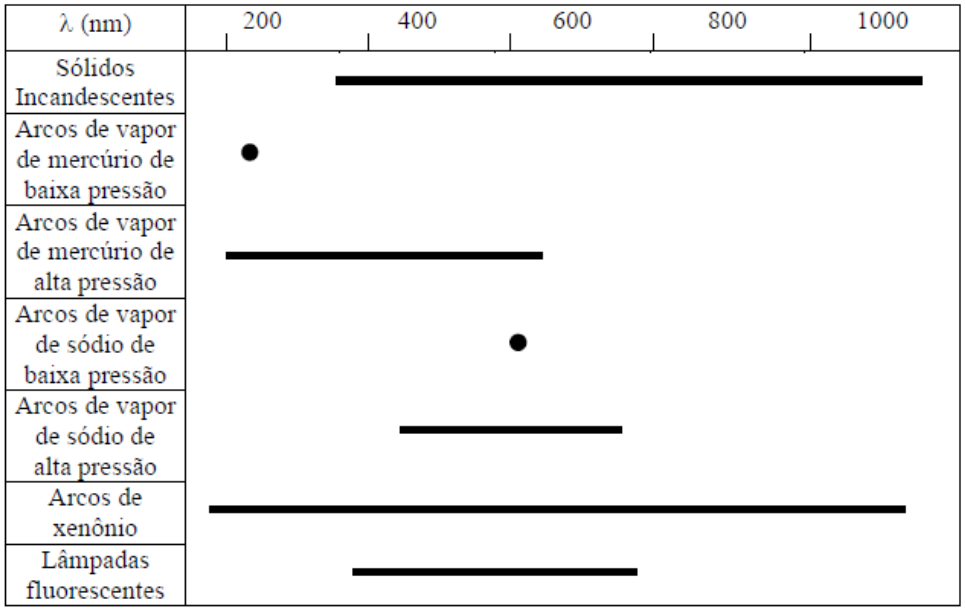
1. Material de construção: os materiais transparentes à luz com comprimento de onda adequado e os materiais que refletem luz devem ser selecionados visando minimizar ou eliminar a perda de luz;
2. Determinação da geometria do reator em função da reação fotoquímica a ser utilizada;
3. Instalação, se necessário, de um sistema de controle de temperatura para a fonte de luz e/ou meio de reação.

Existem vários tipos de fontes de luz que podem ser utilizadas em reatores fotoquímicos com irradiação artificial, com diferentes espectros de emissão, potência e geometria. As principais fontes artificiais são: lâmpadas a arco, lâmpadas incandescentes, lâmpadas e tubos fluorescentes e lasers.

A escolha da fonte de luz para uma dada aplicação fotoquímica deve considerar o espectro de absorção da solução e dos oxidantes, seu estado físico, sua concentração e a massa total de reagente a ser convertida. A distribuição espectral da radiação emitida pela fonte deve ser o mais próximo possível da absorção pelos reagentes. As fontes são caracterizadas pela densidade de potência (potência nominal por unidade de comprimento do tubo, em W/cm), pela eficiência da conversão de energia elétrica em energia radiante em um intervalo de comprimentos de onda especifico (eficiência radiante), por sua vida útil e estabilidade da potência radiante com a temperatura.

Os diferentes tipos de fontes de luz produzem linhas emissão ou bandas em várias regiões espectrais do ultravioleta ao visível e no infravermelho, conforme mostrado na Tabela 2.2:

Tabela 2.2-- Domínios espectrais de emissão de fontes de luz (Braun, Maurette *et al.*, 1991).



A influência das diferentes fontes de luz, assim como o espectro de emissão de algumas lâmpadas na taxa de degradação de compostos orgânicos tem sido investigada por alguns autores (Krutzler e Bauer, 1999).

Para a aplicação em sistemas foto-Fenton, o reator fotoquímico anular com lâmpadas de arco de vapor de mercúrio tem sido bastante utilizado (Oliveros, Legrini *et al.*, 1997). A configuração mais simples para a construção de um reator fotoquímico consiste da imersão da fonte de luz em um reator convencional.

2.4.2. Reatores Fotoquímicos com Fonte de Luz Solar

Os principais projetos de reatores solares envolvem o uso de fotocatalisadores em suspensão ou suportado e uso de radiação solar concentrada ou não concentrada (Alfano, Bahnemann et al., 2000).

Os reatores fotoquímicos solares que utilizam fotocatalisadores em suspensão são frequentemente descritos na literatura (Curco, Malato, Blanco, Gimenez et al., 1996; Rossetti, Albizzati et al., 1998; Dillert, Vollmer, Gross et al., 1999; Augugliaro, Baiocchi et al., 2002; Machado, De Miranda et al., 2003; Machado, Xavier et al., 2004; Essam, Amin et al., 2007; Klamerth, Malato et al., 2011). As principais vantagens deste sistema são: (1) baixa perda de carga através do reator, (2) boa disponibilidade de área de superfície catalítica para adsorção e reação, (3) boa transferência de massa entre o poluente e o fotocatalisador. Sua principal desvantagem é a necessidade de remoção do fotocatalisador após o tratamento. O tamanho das partículas dos fotocatalisadores torna estes processos inviáveis para sedimentação ou filtração quando em grandes volumes (Alfano, Bahnemann et al., 2000), sendo necessário utilizar-se separação por membranas.

Os reatores fotoquímicos solares que utilizam o fotocatalisador suportado eliminam a necessidade da etapa de separação após o tratamento. Entretanto há redução da eficiência do processo quando o catalisador é fixado, pois neste caso a área de superfície do catalisador disponível é muito menor.

Recentemente, o projeto de reatores tem se baseado em sistemas de não concentração de irradiação solar (Blanco, Fernandez-Ibanez *et al.*, 2007). Sistemas de concentração de radiação solar são aqueles nos quais a luz solar é concentrada por uma superfície refletora no interior do reator solar. Sua principal vantagem é o menor volume do reator quando comparado aos sistemas de não concentração, considerando a mesma área de irradiação solar (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000). Em geral, estes sistemas trabalham em fluxo turbulento o que favorece a transferência de massa e evita problemas por possível sedimentação de catalisador nos sistemas fotoquímicos heterogêneos (quando se utiliza TiO_2) (Blanco, 2002).

Por outro lado, nos sistemas de não concentração, as perdas ópticas são menores e o sistema é capaz de empregar tanto a radiação direta quanto a radiação difusa do espectro solar a qual pode somar até 50% do total de radiação UV, mesmo em dias claros, diferentemente dos sistemas concentradores que conseguem utilizar apenas a componente direta. Isto significa que mesmo em dias nublados é possível a captação de fótons solares pelos sistemas não concentradores (Alfano, Bahnemann et al., 2000). Outras grandes vantagens destes

sistemas são a simplicidade e o baixo custo de fabricação dado que seus componentes são mais simples, o que também se traduz em um baixo custo de manutenção (Dillert, Cassano *et al.*, 1999).

A revisão de Alfano (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000; Bahnemann, 2004) cita os reatores solares fotoquímicos mais frequentemente utilizados: (1) Reator tubular com coletor parabólico (PTR), (2) Reator tubular com coletor parabólico composto (CPC), (3) Reator de lâmina de camada dupla (DSSR) e (4) Reator tipo filme descendente (TFFBR). A descrição destes reatores solares é apresentada a seguir:

- **Reator solar com coletor cilíndrico parabólico (PTC)**

O reator PTC (Parabolic-Trough Collectors) consiste em um coletor de radiação solar com perfil parabólico e um tubo localizado no seu eixo focal. Apenas a radiação solar direta, isto é, a radiação que se encontra perpendicular à superfície do coletor, é concentrada no tubo. Sua eficiência pode ser aumentada através da instalação, no reator, de sistemas de rastreamento solar. O reator PTC é capaz de concentrar a radiação solar por um fator de 20 a 50.

As partes difusa e direta do espectro solar correspondentes às condições padrão (American Society for Testing and Materials ASTM, 1987b) são iguais a $E_{dif(300\text{-}400nm)}$= 24 $W.m^{-2}$ e $E_{dir(300\text{-}400nm)}$= 22 $W.m^{-2}$, respectivamente. Assim, o sistema de concentração solar pode em princípio empregar metade da radiação disponível do espectro solar.

Este tipo de reator foi escolhido para os primeiros sistemas experimentais de fotocatálise solar que foram construídos na Califórnia, EUA, (pelo *Lawrence Livermoore Laboratories*), em Albuquerque, EUA, (pelo *Sandia Nacional Laboratories*) e em Almeria, Espanha (pela Plataforma Solar de Almeria, PSA).

- **Reator solar de filme fino descendente (TFFBR)**

O reator TFFBR foi um dos primeiros reatores solares com sistema não concentrador utilizando um fotocatalisador do tipo suportado. O reator consiste de uma placa de vidro inclinada revestida com fotocatalisador como, por exemplo, TiO_2 Degussa P25. A solução líquida contendo efluente flui através do prato inclinado formando um filme fino de aproximadamente 100μm de espessura.

Um dos primeiros reatores TFFBR utilizados para teste foi instalado na Plataforma Solar de Almeria (Espanha). A eficiência do seu desempenho foi testada e comparada com reatores que utilizam coletores do tipo PTC durante várias campanhas de testes, empregando tanto contaminantes modelo dissolvidos em água pura como amostras de efluentes reais oriundos de várias indústrias. Em todos os casos foi observado que a eficiência do TFFBR era superior à do PTC (Bahnemann, 2004).

- **Reator solar com coletor parabólico composto (CPC)**

O reator CPC é uma combinação interessante entre os reatores PTC e os sistemas planos estáticos e constituem uma boa opção para aplicações fotoquímicas (Blanco, 2002). Ele difere de um PTC convencional pelo formato dos espelhos refletores. A forma de um refletor CPC geralmente consiste de dois meio cilindros de perfil parabólico posicionados lado a lado, com o tubo transparente disposto na linha de conexão dos dois perfis parabólicos (Figura 2.3). Essa geometria permite que a luz incidente em todas as direções seja refletida no eixo focal do coletor, captando tanto a radiação direta como grande parte da difusa. Devido a esta geometria o CPC não precisa de sistema de rastreamento solar, exibindo um pequeno fator de concentração de luz (<1,2).

Este tipo de reator foi utilizado em testes ao ar livre do *National Renewable Energy Laboratoty*, Colorado, EUA e na Plataforma Solar de Almeria, Espanha.

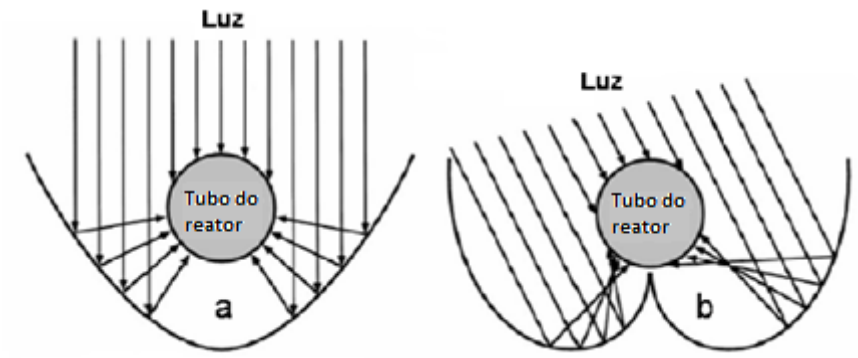


Figura 2. 3- Reatores concentradores (a) e não concentradores (b) (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000).

- **Reator solar de lâmina de camada dupla (DSSR)**

Um novo tipo de reator não concentrador é o reator de lâmina de dupla camada. Este sistema não concentrador de radiação consiste num compartimento plano e transparente confeccionado em acrílico, contendo canais retangulares interconectados nas extremidades, pelos quais a suspensão aquosa de TiO_2 circula em escoamento turbulento. Este tipo de reator pode utilizar tanto a radiação direta como a radiação difusa analogamente ao reator CPC.

Tipicamente, um módulo DSSR possui comprimento superior a 2,5m, largura de, 0,98m e 30 canais retangulares interconectados (2,85 cm x 1,2cm) por onde passa suspensão contendo o efluente e o fotocatalisador. Após o processo de degradação, o fotocatalisador é geralmente removido da suspensão por filtração ou por sedimentação.

A Tabela 2.3 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens dos reatores anteriormente apresentados.

Tabela 2.3- Vantagens e desvantagens dos principais reatores solares (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000).

Tipo de reator solar	VANTAGENS	DESVANTAGENS
PTC	• Considerando uma mesma área de irradiação, observa-se maior volume do reator do que para os sistemas de não concentração. • Condição de fluxo turbulento. • Reator fechado evitando a evaporação de poluentes voláteis.	• Utiliza somente a parte de radiação direta do espectro solar. • Possui baixa eficiência óptica (transmissão, refletividade etc.). • Necessita de unidades de separação do catalisador, quando empregado.
CPC	• Utiliza radiação direta e difusa do espectro solar. • Não necessita de sistemas mecânicos para seguir o sol. • Simplicidade e baixo custo de construção, operação e manutenção. • Reator fechado evitando a evaporação de poluentes voláteis.	• Necessita de unidades de separação do catalisador, quando empregado.
DSSR	• Utiliza radiação direta e difusa do espectro solar. • Condição de fluxo turbulento. • Reator fechado evitando a evaporação de poluentes voláteis. • Simples construção e baixo custo de investimento.	• Possui baixa eficiência óptica (transmissão, refletividade etc.). • Necessita de unidades de separação do catalisador, quando empregado.
TFFR	• Utiliza radiação direta e difusa do espectro solar. • Alta eficiência óptica. • Não necessita de unidades de separação do catalisador. • Simples construção e baixo custo de investimento. • Maior concentração de oxigênio no meio reacional, devido à grande área superficial do líquido em contato com o ar.	• Condição do fluxo laminar pode limitar a transferência de massa em filmes finos. • Possibilidade de evaporação dos poluentes voláteis. • Grande área do catalisador é necessária para a degradação de grande quantidade de efluente. • Não há proteção do catalisador quanto à poluição e condições climáticas.

2.4.2.1. Cálculo do campo de radiação UV no interior dos reatores solares

Nos processos fotocatalíticos, os aspectos relevantes a serem avaliados são: o contaminante, o catalisador, e a radiação no interior do reator. Do ponto de vista de engenharia, o último aspecto é o mais importante, porque diversas dificuldades surgem quando os resultados laboratoriais são extrapolados para a escala em planta piloto e desta escala para a escala industrial. Problemas relacionados às mudanças de escala e aos efeitos da radiação solar nos reatores são dados pelos seguintes fatores: (1) geometria e materiais dos reatores, e (2) potência e espectro de emissão da fonte de radiação (Curco *et al.*,1996a). O conhecimento do campo de radiação no interior do foto-reator é crucial para determinar os parâmetros intrínsecos cinéticos e também para maximizar a produção de produtos, a seletividade e a eficiência no uso do foto-reator (Colina-Marquez, Machuca-Martinez *et al.*, 2010).

As principais metodologias propostas para a avaliação do campo ou do fluxo de radiação solar no reator podem ser divididas nos seguintes grupos: (a) Método da Actinometria Química, (b) Método das Eficiências dos Coletores Solares, (c) Método do Tempo de Iluminação e (d) Equação geral de transporte de fótons ou RTE (Radiative Transfer Equation).

a) Método de Actinometria Química

O método de actinometria química é uma medida simples da taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido (Braun, Maurette *et al.*, 1991). Como actinômetro (A_c) escolhe-se uma substância que reage fotoquimicamente com rendimento quântico conhecido ($\phi_{Ac,\lambda}$). Determina-se a quantidade de moléculas do actinômetro (Δn_{Ac}) que reagem durante o período de irradiação Δt.

O número de fótons de comprimento de onda λ ($N_{f,\lambda}$) absorvidos durante o intervalo de tempo da irradiação no experimento de actinometria é calculado pela Equação 2.4:

$$N_{f,\lambda} = \Delta n_{Ac} / \Phi_{Ac,\lambda} \qquad (2.4)$$

A taxa de absorção de fótons é dada pela razão $N_{f,\lambda} / \Delta t$ e pode ser escrita como:

$$P_{abs,\lambda} = \frac{\Delta n_{Ac} / \Delta t}{\Phi_{Ac,\lambda}} \tag{2.5}$$

Sendo Δn_{Ac} a variação do número de moléculas do actinômetro. Para a solução do actinômetro, a equação de Beer-Lambert prevê que:

$$P_{abs,\lambda} = P_{0,\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-Ac,\lambda}\right) \tag{2.6}$$

Em que $P'_{0,\lambda}$ é a potência radiante incidente no reator fotoquímico. O espectro da radiação solar é contínuo em todo o intervalo de comprimentos de onda. Nesse caso, considerando o espectro de transmissão do material da parede do foto-reator, T_λ, tem-se:

$$\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t}\right)_{teo} = \int_{\lambda\,\min}^{\lambda\,\max} P'_{0,\lambda} \cdot \Phi_{Ac,\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-Ac,\lambda}\right) \cdot T_\lambda \cdot d\lambda \tag{2.7}$$

Em que $P'_{0,\lambda}$ por:

$$P'_{0,\lambda} = \frac{A \cdot L_{s,\lambda}}{E_{f,\lambda} \cdot N_{av}} \tag{2.8}$$

Na Equação 2.8, $L_{s,\lambda}$ é a distribuição espectral da irradiância solar (W m^{-2} nm^{-1}). Combinando as Equações 2.7 e 2.8 tem-se:

$$\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t}\right)_{teo} = \frac{A}{N_{av} \cdot h \cdot c} \int_{\lambda\,\min}^{\lambda\,\max} \lambda \cdot L_{s,\lambda} \cdot \Phi_{Ac,\lambda} \cdot \left(1 - 10^{-Ac,\lambda}\right) \cdot T_\lambda \cdot d\lambda \tag{2.9}$$

Em que h é a constante de Planck, A é a área da superfície irradiada (m^2), c (300.000.000 m/s)é a velocidade da luz e N_{av}(6,022. 10^{23}) é o número de Avogadro. A Equação 2.9 pode ser usada de forma similar para reatores fotoquímicos com fonte de luz artificial, em que $L_{s,\lambda}$

é substituído por $L_{e,\lambda}$, que é a distribuição espectral da irradiância da lâmpada (W m^{-2} nm^{-1}) e T_λ é a transmitância da parede do poço em que se insere a lâmpada.

O valor experimental da velocidade de reação actinométrica, $(\Delta n_{Ac}/\Delta t)_{exp}$, é obtido para condições espectrais reais de irradiação e geometria dos reatores. Esse valor pode ser utilizado na Equação 2.9 e, assim, calcula-se a taxa de fótons absorvidos pelo reator fotoquímico para um domínio espectral definido.

b) Método das Eficiências dos coletores solares

Uma metodologia alternativa para o cálculo do campo de radiação é baseada nas eficiências dos coletores solares. A descrição e a aplicação deste método podem ser encontradas em vários trabalhos pertencentes ao grupo de Química Solar da Plataforma Solar de Almeria (Curco *et al.*,1996a; Curco *et al.*,1996b; Blanco e Malato , 2003).

O procedimento para o cálculo da radiação (ou do fluxo de fótons que efetivamente adentra o meio reacional) consiste na medição de dados de espectrorradiometria solar incidente no reator solar $(W_\lambda(t))$ no instante t e na determinação dos fatores de perda do coletor solar.

Os dados de espectrorradiometria solar $(W_\lambda(t))$ fornecem os dados de radiação solar incidente em função do comprimento de onda λ num instante de tempo t; ou seja, os dados são gerados, por exemplo, em W.m^{-2}.nm^{-1}. Caso não seja possível a utilização do espectrorradiômetro, os dados de radiação podem ser determinados através do uso do radiômetro. O radiômetro, diferentemente do espectorradiômetro, mede a radiação solar incidente global num intervalo ou faixa de comprimento de onda num dado instante t; portanto, os dados de radiação são gerados, por exemplo, em W.m^{-2}. A utilização do radiômetro no lugar do espectrorradiômetro só é válida se o espectro de radiação UV solar tem um formato similar para determinada localidade ao longo do ano, como mostra a Figura 2.4. Nesta figura, observa-se o espectro de radiação em diferentes instantes entre o período compreendido entre as dez e meia da manhã até as três e meia da tarde para a Plataforma Solar de Almeria (PSA). Embora haja diferença da radiação global direta em diferentes instantes do dia, verifica-se que a fração da radiação (f_λ) associada a cada comprimento de onda se mantém constante.

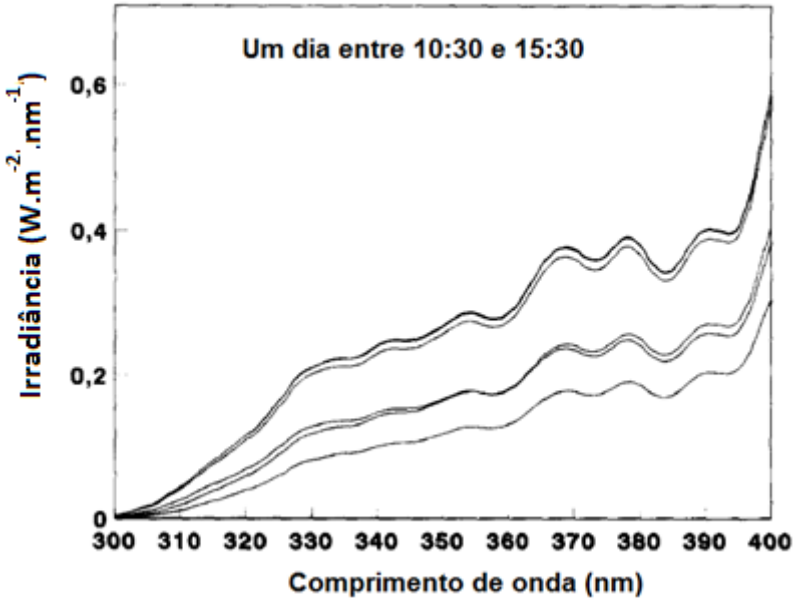


Figura 2. 4- Exemplo de espectro de radiação solar direta UV na Plataforma Solar de Almeria. Espectros medidos em diferentes períodos do dia (Curco, Malato, Blanco e Gimenez, 1996a).

A melhor forma de se verificar esta hipótese é representar estes dados de espectrometria na forma normalizada como mostra a Figura 2.5 para a Plataforma Solar de Almeria.

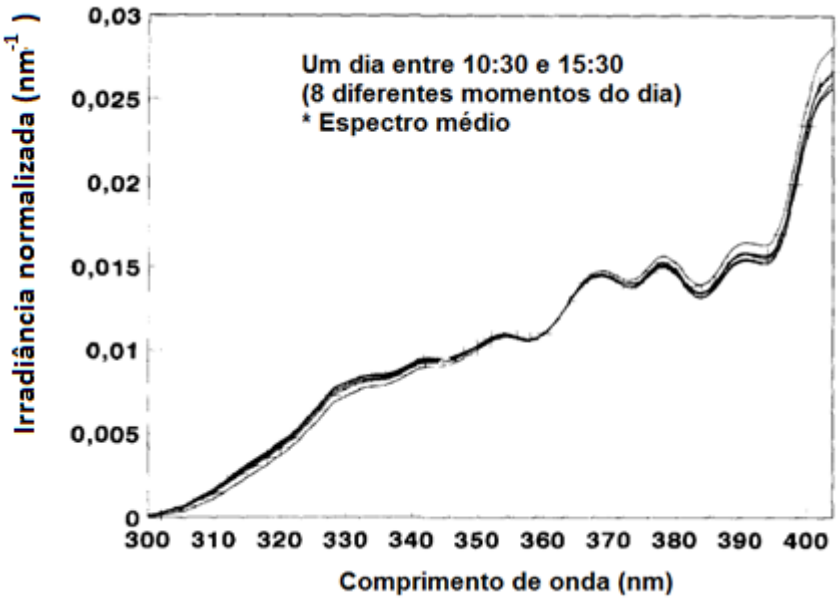


Figura 2. 5-Espectro normalizado da radiação UV direta e o espectro médio dos diferentes horários do dia (Curco, Malato, Blanco e Gimenez, 1996a).

Cada espectro pode ser normalizado dividindo-se a potência incidente radiante em cada comprimento de onda, W_λ, pelo valor obtido na integração de $\int W_\lambda \cdot d\lambda$ entre 300 e 400nm correspondente. Estes resultados são mostrados na Figura 2.5, onde pode ser visto que o perfil do gráfico é o mesmo para todos os espectros registrados durante o mesmo dia. Esta concordância indica que a distribuição do comprimento de onda entre 300 e 400nm não muda durante o dia.

Portanto, nota-se que, apesar da variação na radiação UV global, a fração da radiação (f_λ) associada a cada comprimento de onda entre 300 e 400nm se mantém constante durante o dia, ou seja, ela não é afetada pelas variações das condições ambientais.

$$f_\lambda = \frac{W_\lambda(t)}{\sum_{\lambda=300nm}^{\lambda=400nm} W_\lambda(t)} \tag{2.10}$$

Portanto, $\sum_{\lambda\,\min}^{\lambda\,\max} f_\lambda = 1$ (2.11)

Como a utilização do radiômetro é mais comum que o de espectrorradiômetro (Blanco Gálvez e Malato Rodriguez, 2003), o cálculo do campo de radiação no interior do foto-reator será feito em função da medição dos dados de radiação solar UV global incidente ($W_T(t)$, em W.m^{-2}), supondo que a localidade a ser analisada possua um espectro normalizado constante, conforme descrito acima. Assim, em vez de se trabalhar com $W_\lambda(t)$, trabalha-se com $f_\lambda \cdot W_T(t)$, supondo que a distribuição espectral (f_λ) da localidade selecionada seja conhecida e a radiação global solar incidente seja medida pelo radiômetro. A radiação que chega aos coletores solares ($I_A(t)$, eins.m^{-2}.s^{-1}) pode ser expressa como:

$$I_A(t) = \sum_{\lambda\,\min}^{\lambda\,\max} I_\lambda(t) \tag{2.12}$$

$I_\lambda(t)$ é o fluxo fotônico (eins.m^{-2}.s^{-1}) que alcança a superfície externa do coletores solares para cada comprimento de onda. $\lambda_{\min}$ é o mínimo comprimento de onda da fonte de radiação e $\lambda_{\max}$ é o máximo comprimento de onda que pode ser absorvido pela solução no interior dos

foto-reatores. Os radiômetros utilizados para medição da radiação incidente global não operam em unidades de eins.m^{-2}.s^{-1}, mas sim em unidades de potência, isto é W/m^2. Portanto, é necessário transformar a unidade através da utilização da equação de Planck de radiação (Equação 2.13). Por esta equação, sabe-se que um fóton representa um *quantum* de energia eletromagnética a uma dada frequência ν, ou seja:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{[J/fóton]} \tag{2.13}$$

A energia associada a um mol de fótons de uma dada frequência ν é de:

$$E = N_{av} \cdot h \cdot \nu = \frac{N_{av} \cdot h \cdot c}{\lambda} \quad \text{[J/mol de fótons ou J/eins]} \tag{2.14}$$

Os dados de densidade de potência de radiação solar são gerados na unidade de W/m^2/nm pelo espectrorradiômetro e são representados pela variável $W_\lambda(t)$. A potência em W/m^2 correspondente a cada comprimento de onda é dada pelo produto de $W_\lambda(t)$ pelo intervalo de λ dado em nm. Dividindo a potência em W/m^2 pelo produto $(N_{av} \cdot h \cdot \nu)$, ambos associados ao respectivo comprimento de onda, e, em seguida, fazendo a somatória desse valores, encontra-se a radiação solar $(I_A(t))$ que chega aos coletores solares na unidade eins.m^{-2}.s^{-1}.

$$I_A(t) = \frac{1}{N_{av} \cdot h \cdot c} \cdot \sum_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda \cdot W_\lambda(t) \tag{2.15}$$

Conhecendo-se a distribuição espectral da localidade selecionada, pode-se usar a Equação 2.16 no lugar da Equação 2.15:

$$I_A(t) = \frac{1}{N_{av} \cdot h \cdot c} \cdot \sum_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda \cdot f_\lambda \cdot W_T(t) \tag{2.16}$$

No entanto, apenas parte da radiação que chega aos coletores entra no reator solar. A relação entre a radiação que entra ($I_E(t)$) e a radiação que incide na superfície dos coletores

solares ($I_A(t)$) pode ser estabelecida através de quatro fatores (Figura 2.6): fator de construção (ϕ_C), fator de refletividade ($\phi_{R,\lambda}$), fator de geometria (ϕ_G) e fator de transmitância ($\phi_{T,\lambda}$).

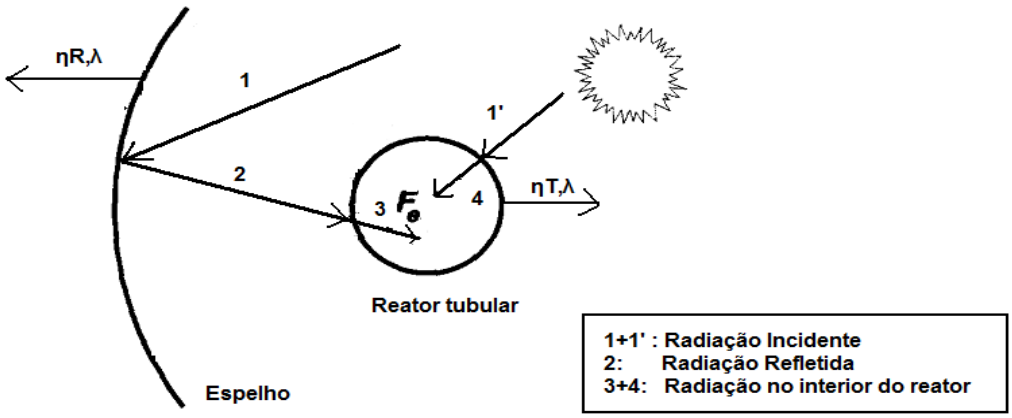


Figura 2. 6- Diagrama dos fatores de perda (ϕ) que afetam o fluxo de fótons ($I_A(t)$) dentro do reator solar (Blanco Gálvez e Malato Rodriguez, 2003)

O fator de construção (ϕ_C) é associado a imperfeições na confecção do coletor. O fator de refletividade ($\phi_{R,\lambda}$) é associado à perda por reflexão da radiação pela superfície refletora do coletor solar para dado comprimento de onda. Geralmente este fator é suposto constante para superfície refletora limpa e não danificada (Blanco e Malato, 2003). Quanto ao fator de geometria (ϕ_G), este é comumente dado pela relação entre a área do coletor solar e a área do absorvedor ou reator. Essa mesma relação também pode ser calculada utilizando o volume do reator em vez da área (Blanco e Malato, 2003). Finalmente, o fator de transmitância ($\phi_{T,\lambda}$) é associado à radiação perdida devido ao material do absorvedor, o qual funciona como uma espécie de filtro; no caso da Figura 2.6, o absorvedor é o tubo reator.

Destes quatro fatores, apenas o fator de refletividade e o fator de transmitância são dependentes do comprimento de onda. Como geralmente a superfície refletora é de alumínio, observa-se que para este material o fator de refletividade varia muito pouco na faixa espectral da radiação UV-visível (300-400nm) (Blanco e Malato, 2003). Assim, este fator pode ser tomado como constante para superfície limpa e simbolizado por ϕ_R em vez de $\phi_{R,\lambda}$. Portanto, considerando a Equação 2.17 e os quatro fatores de perdas definidos, a radiação que entra nos reatores solares (I_E(t), eins.m^{-2}.s^{-1}) é dada por:

$$I_E(t) = (\phi_G \cdot \phi_C \cdot \phi_R) \cdot \frac{W_T(t)}{N_{av} \cdot h \cdot c} \cdot \sum_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda \cdot f_\lambda \cdot \phi_{T,\lambda} \tag{2.17}$$

Os fatores de perda independentes do comprimento de onda podem ser agrupados num único fator, denominado de fator de eficiência (ϕ_{ef}) e, assim, a Equação 2.17 é reescrita da seguinte forma:

$$I_E(t) = \frac{\phi_{ef} \cdot W_T(t)}{N_{av} \cdot h \cdot c} \cdot \sum_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda \cdot f_\lambda \cdot \phi_{T,\lambda} \tag{2.18}$$

Caso o fator de eficiência fosse conhecido para um dado sistema experimental, o cálculo do campo de radiação no interior do reator solar se encerraria neste ponto (pois o fator de transmitância depende apenas do material do absorvedor). A seguir será explicado o procedimento para determinação deste último, supondo que o sistema experimental seja novo e este fator de eficiência não seja conhecido, (Curco, Malato, Blanco e Gimenez, 1996; Curco, Malato, Blanco, Gimenez e Marco, 1996).

O cálculo do fator de eficiência da instalação fotoquímica é baseado nos dados experimentais de actinometria química, o qual estima a quantidade de radiação que entra no sistema. O sistema uranil-oxilato é comumente utilizado como actinômetro e uma descrição mais detalhada é encontrada no trabalho de Kunh (1989).

No caso da reação de actinometria entre ácido oxálico e o sal uranil, tem sido demonstrado que a ordem da reação é zero com respeito à concentração do ácido oxálico. Realizando este experimento de actinometria em regime batelada, em um sistema experimental com ϕ_{ef} desconhecido, verifica-se que a taxa de reação é diretamente relacionada ao fluxo de radiação incidente na área de coleta (S_{col}), absorvida pelo actinômetro:

$$r = \frac{dc(t)}{dt} f(I_{ABS} \cdot S_{col}) = f(F_{ABS}) \tag{2.19}$$

Em que r é a taxa de reação (mols/(L s)), $c(t)$ é a concentração do ácido oxálico (mol/L) no instante t (s), e F_{ABS} a radiação absorvida pelo actinômetro (eins/s).

A radiação absorvida pode ser relacionada à radiação de entrada, levando em conta o caminho óptico (D) e o coeficiente de absorção ($\alpha_{Ac,\lambda}$, por cm) para o meio reacional em cada comprimento de onda. Considerando a Equação 2.18, a radiação absorvida pelo actinômetro (F_{ABS}, eins/s) pode ser expressa como:

$$F_{ABS} = \frac{\phi_{ef} \cdot S_{col} \cdot W_T(t)}{N_{av} \cdot h \cdot c} \cdot \sum_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda \cdot f_\lambda \times \left[1 - \exp\left(-\alpha_\lambda \cdot D\right)\right] \cdot \phi_{T,\lambda} \tag{2.20}$$

Considerando a Equação 2.19, a taxa de reação pode ser expressa como função da radiação absorvida (Equação 2.20), levando em consideração o rendimento quântico ($\phi_{Ac,\lambda}$) do actinômetro em cada comprimento de onda:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\phi_{ef} \cdot S_{col} \cdot W_T(t)}{V_T \cdot N_{av} \cdot h \cdot c} \cdot \sum_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda \cdot f_\lambda \times \left[1 - \exp\left(-\alpha_\lambda \cdot D\right)\right] \cdot \phi_{Ac,\lambda} \cdot \phi_{T,\lambda} \tag{2.21}$$

Em que V_T é o volume total do reator fotoquímico solar. Os valores λ_{min} e λ_{max} são, respectivamente, os valores máximo e mínimo do comprimento de onda em que o actinômetro consegue absorver radiação solar. O rendimento quântico ($\phi_{Ac,\lambda}$) e o coeficiente de absorção ($\alpha_{Ac,\lambda}$) para o sistema uranil-oxalato são encontrados na literatura (Curco, Malato, Blanco, Gimenez *et al.*, 1996). A integração da Equação 2.21 é dada pela Equação 2.22:

$$c(t) = c_0 - \frac{\phi_{ef} \cdot S_{col} \cdot W_T}{V_T \cdot N_{av} \cdot h \cdot c} \cdot \sum_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda \cdot f_\lambda \times \left[1 - \exp\left(-\alpha_{Ac,\lambda} \cdot D\right)\right] \cdot \phi_{Ac,\lambda} \cdot \phi_{T,\lambda} \tag{2.22}$$

Todos os parâmetros que aparecem na Equação 2.22 são conhecidos, exceto o fator de eficiência ϕ_{ef}. A concentração inicial para o ácido oxálico e a concentração deste para cada instante t são medidos experimentalmente. Todos os parâmetros que aparecem na Equação 2.22 são constantes no decorrer do tempo, exceto $c(t)$ e $W_T(t)$ que são, respectivamente, a concentração de oxalato e o fluxo de radiação solar global incidente no instante t (medida pelo radiômetro). Portanto, quando é feita a integração da Equação 2.21 no tempo, a integração de

$W_T(t)$ também é considerada. Desta maneira, o parâmetro W_T que aparece na expressão integrada da Equação 2.22 é calculado pela Equação 2.23:

$$W_T = \sum_{t=0}^{t} W_T(t) \cdot \Delta t \tag{2.23}$$

Em que Δt é o intervalo de tempo entre as medidas de radiação. Pela Equação 2.22, observa-se que o gráfico da concentração do actinômetro $c(t)$ *versus* a radiação acumulada W_T é uma reta. Portanto o fator de eficiência ϕ_{ef} pode ser determinado pela tangente deste gráfico.

D. Curcó et al. (1996a) utilizaram este método no tratamento de sistemas fotoquímicos heterogêneos mediante TiO_2 porque, nestes sistemas, a taxa de reação fotoquímica geralmente é proporcional a $I_E(t)$ ou a $I_E{}^2(t)$. Assim, sabendo a ordem da concentração do poluente em relação à taxa de degradação, pode-se estimar a taxa de reação fotoquímica. Por exemplo, se a taxa de reação for proporcional ao fluxo fotônico e a cinética da reação for de primeira ordem com respeito à concentração do poluente c_P, então a taxa de reação r será expressa como:

$$r = -k_0 \cdot \frac{F_{ABS}}{V_T} \cdot c_P \tag{2.24}$$

Substituindo a Equação 2.20 na Equação 2.24, a taxa de reação fotoquímica do sistema experimental é calculada por:

$$r = -k_0 \cdot \frac{\phi_{ef} \cdot S_{col} \cdot W_T(t) \cdot c_P(t)}{N_{av} \cdot h \cdot c \cdot V_T} \cdot \sum_{\lambda\,\min}^{\lambda\,\max} \lambda \cdot f_\lambda \times \left[1 - \exp\left(-\alpha_\lambda \cdot D\right)\right] \cdot \phi_{Ac,\lambda} \cdot \phi_{T,\lambda} \tag{2.25}$$

c) Método do Tempo de Iluminação

Quando não é possível realizar medições diretas e contínuas do espectro de radiação solar local, ou quando o fator de perda do coletor solar não está disponível, é adotada uma metodologia mais simples para o cálculo da radiação solar que adentra o foto-reator (Blanco e Malato, 2003). Esta é baseada no tempo de iluminação para atingir certo grau de degradação

ou a mineralização do poluente, metodologia denominada de Tempo de Iluminação. O parâmetro tempo de iluminação é muitas vezes utilizado para comparar experimentos solares realizados como diferentes tipos de reatores solares (Gernjak, Maldonado *et al.*, 2004; Mcloughlin, Ibanez *et al.*, 2004; Oller, Malato *et al.*, 2007).

Embora este método não seja a melhor solução, ele é frequentemente utilizado. A única exigência do método é a montagem de um radiômetro UV com ângulo de inclinação igual ao do coletor solar para estimativa dos dados de radiação. A radiação média incidente na superfície coletora $(\overline{UV})$ é fácil de ser determinada, já que os dados de radiação são coletados continuamente pelo radiômetro. Consequentemente, a quantidade de energia coletada pelo reator (por unidade de volume), do início do experimento até a retirada de cada amostra, pode ser calculada pela Equação 2.22:

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot \overline{UV_n} \cdot \frac{S_{col}}{V_T}; \qquad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \tag{2.22}$$

Onde:

- $\overline{UV_n}$ é a média da radiação solar UV, medida pelo radiômetro, incidente na superfície coletora, durante o intervalo Δt;
- t_n é o tempo experimental em que cada amostra é tomada;
- S_{col} é a área total da superfície coletora;
- V_T é o volume total do reator fotoquímico solar;
- $E_{UV,n}$ é a energia acumulada (por unidade de volume, kJ.L^{-1}) incidente no reator por cada amostra durante o tempo de degradação.

A Equação 2.22 permite que a cada experimento de fotodegradação seja associado um valor de energia útil disponível para o processo. Isto torna possível a comparação direta entre diferentes experimentos e o cálculo do campo de radiação solar considerando as condições solares específicas da planta selecionada. Da Equação 2.22 pode-se obter a Equação 2.23, a qual permite deduzir diretamente a área total necessária do campo de coletores solares (Blanco, 2002):

$$S_{col} = \frac{\overline{E}_{UV} \cdot V_T}{H_s \cdot \overline{UV}} \tag{2.23}$$

Em que H_s representa as horas totais de operação anual do sistema fotoquímico solar. $\overline{E}_{UV}$ é a energia total requerida para degradação do TOC até uma determinada porcentagem (em joules). No caso dos reatores solares de coletor CPC é recomendável considerar um fator de incremento de 20 a 25% da área final dos coletores (Blanco, 2002).

d) Equação de transporte de fótons ou balanço fotônico (RTE)

O cálculo do campo de radiação baseado na equação geral de transporte de fótons ("Radiative Transfer Equation" - RTE) é a metodologia mais geral e mais rigorosa. Na RTE podem estar presentes quatro processos: emissão, absorção, espalhamento para fora ("out-scattering", no caso de sistemas heterogêneos) e para dentro do sistema ("in-scattering", no caso de sistemas heterogêneos) (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000):

$$\frac{\partial I_\lambda(s,\underline{\Omega},t)}{ds} + \underbrace{\kappa_\lambda(s,t)\cdot I_\lambda(s,\underline{\Omega},t)}_{\textbf{Absorção}} + \underbrace{\beta_\lambda(s,t)\cdot I_\lambda(s,\underline{\Omega},t)}_{\textbf{Out-scattering}} \tag{2.24}$$

$$= \underbrace{j_\lambda(s,t)}_{\textbf{Emissão}} + \underbrace{\frac{\sigma_\lambda}{4\pi}\int_\Omega p(\underline{\Omega}' \to \underline{\Omega}, \lambda' \to \lambda)\cdot I_\lambda(s,\underline{\Omega},,t)\cdot d\lambda' d\underline{\Omega}'}_{\textbf{In-scattering}}$$

Normalmente, com exceção de trabalhos realizados em altas temperaturas, a emissão pode ser desprezada; portanto, esta não será considerada para reações fotoquímicas no tratamento de efluentes. A RTE aplicada a sistemas homogêneos onde apenas a absorção de radiação ocorre, isto é, sem espalhamento, torna-se uma equação diferencial ordinária relativamente simples. Algumas complexidades podem ser encontradas quando a geometria do sistema é dificultada pela presença de refletores ou quando há um acoplamento da equação de radiação com os balanços de massa e de energia (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000). Exemplos em que geometrias complexas têm sido estudadas podem ser encontrados nos trabalhos Cerdá et al. (1973,1977) , Alfano et al.(1985,1990) e Tymoschuk et al.(1993 a). Dificuldades no acoplamento da equação de transporte de fótons com balanços de massa têm sido tratadas nos

trabalhos de Romero et al.(1983), De Bernardez (1986), Clariá et al.(1988), Alfano e Cassano (1988 a,b), Cabrera et al. e Tymoschuk (1993b) (Alfano, Negro *et al.*, 1995).

Em meios heterogêneos, ambos os efeitos, absorção e espalhamento, estão combinados. Portanto, a equação de transporte de fótons tem uma natureza integral-diferencial a qual não é passível de soluções analíticas. Além disso, os dados necessários para resolver esta equação (por exemplo, o coeficiente de espalhamento $\sigma_\lambda(s,t)$ e função de fase *p*) são muito difíceis de serem medidos. Complicações de geometria também podem surgir nestes sistemas, e, em termos gerais, o acoplamento das transformações químicas (mudanças na concentração que são refletidas no balanço de massa) com o processo de absorção (mudanças na atenuação produzidas pelas mudanças na concentração) podem também existir. O conjunto de todos estes fatores resulta num problema muito mais difícil de ser resolvido tanto do ponto de vista teórico (e especialmente computacional) quanto do ponto de vista experimental. Portanto, não é nenhuma surpresa que apenas poucos grupos incluíram a RTE completa em seus estudos de reações fotocatalíticas e reatores (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000). Entre eles está o trabalho de Alfano, Cassano e colaboradores os quais empregaram sistematicamente as equações da RTE para modelar vários reatores fotocatalíticos. No entanto, a maior parte destes trabalhos vem se dedicando ao estudo de reatores de lâmpadas, enquanto menos atenção tem sido dada aos reatores solares (Arancibia-Bulnes e Cuevas, 2004).

São várias as razões que explicam essa falta de trabalhos dedicados ao estudo rigoroso de reatores solares. Uma delas é a presença de coletores solares (PTC, CPC) os quais geralmente produzem distribuições de fluxo incidentes pouco uniformes nas paredes do reator, talvez a única exceção sejam os reatores de placa plana (TFFBR). Isto torna a solução analítica da RTE muito mais difícil. Além disso, o conhecimento das condições de contorno geralmente não é suficientemente completo, sendo necessário o conhecimento da radiação incidente em cada ponto da parede do reator de todas as possíveis direções (Arancibia-Bulnes e Cuevas, 2004).

Pelo fato da solução analítica da RTE ser restrita a apenas sistemas simplificados, diferentes métodos de resolução têm sido propostos para solucionar a RTE. Os mais utilizados são: Monte Carlo (MC), Método da Ordenada Discreta (MOD), Aproximação P1. Uma breve descrição destes métodos é apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4- Métodos numéricos para a resolução da RTE.

Métodos numéricos	Descrição
Monte Carlo (MC)	É baseado na modelagem do transporte de radiação como uma série de eventos aleatórios, em que cada fóton é refletido, espalhado, absorvido, etc. (Arancibia-Bulnes, Bandala *et al.*, 2002; Imoberdorf, Taghipour *et al.*, 2008).
Método da Ordenada Discreta (MOD)	A RTE é resolvida através de uma discretização direcional espacial, resultando num conjunto de equações lineares simultâneas para a luz em vários pontos. O MOD produz resultados relativamente precisos, porque não envolve qualquer outra hipótese simplificadora do que a discretização das equações diferenciais parciais. Superfícies de geometria complexa são difíceis de serem resolvidas pelo método MOD, pois a energia radiante destas superfícies não é conservada (Pareek e Adesina, 2004).
Aproximação P1	É baseado na hipótese de que o campo de radiação em qualquer ponto do reator vem de todas as direções com uma distribuição quase isotrópica (Arancibia-Bulnes, Bandala *et al.*, 2002; Arancibia-Bulnes e Cuevas, 2004).

2.4.2.2. Instalações de Plantas Fotoquímicas Solares

O uso de processos fotoquímicos solares tem se mostrado como uma tecnologia promissora no tratamento de águas e solos subterrâneos contaminados com compostos orgânicos tóxicos e também no tratamento de diversos efluentes industriais (Goswami, 1997). Entretanto, esta tecnologia é pouco empregada comercialmente. Nos anos 90, de acordo com uma revisão feita por Goswami (1997), apenas três demonstrações em escala de engenharia, duas para águas subterrâneas dos EUAs e uma para o tratamento de efluentes industriais na Espanha, tinham sido publicadas até então. No entanto, mais instalações foram construídas baseadas principalmente em sistemas não concentradores de radiação solar (Blanco, Fernandez-Ibanez *et al.*, 2007).

Curcó, *et al.* (1996b) estudaram o aumento de escala de um reator solar para a degradação fotocatalítica do fenol mediante TiO_2. Primeiramente, os valores das constantes cinéticas foram obtidos no laboratório, através de um reator fotoquímico em batelada irradiado superficialmente por lâmpada de xenônio (Xe) (com espectro muito próximo ao espectro solar). Depois, experimentos em escala piloto foram feitos num sistema solar concentrador do tipo PTC e num sistema solar não concentrador do tipo CPC, onde também se obtiveram os valores de constantes cinéticas. Através dos resultados, Curcó et al. (1996b) concluíram que os resultados obtidos no laboratório podem ser usados para prever o comportamento de larga escala e de diferentes geometrias, levando em conta apenas alguns fatores que relacionam a radiação, volume reacional e a geometria do sistema. Isto é especialmente importante porque o número de experimentos, numa planta piloto pode ser drasticamente reduzido e, além disso, os dados laboratoriais podem servir para predizer a quantidade de radiação e o volume necessários para que se alcance um determinado nível de concentração de poluentes.

Em 1997, com base nos resultados reportados por Freudenhammer et al., uma planta piloto com reatores TFFBR (financiado pela União Européia) foi construída nas proximidades de uma fábrica têxtil da Tunísia. Esta planta era formada por dois reatores TFFBR inclinados (com 2,5m de largura e 10m de comprimento) e construídos sobre uma estrutura de concreto. Os reatores podiam ser operados em paralelo ou em fluxo cascata de modo contínuo ou com reciclo, respectivamente, dependendo da cinética da reação. As bombas foram projetadas para uma vazão máxima de $3m^3/h$. A planta solar era conectada ao sistema de efluentes da fábrica têxtil para que experimentos contínuos e de longo prazo fossem realizados (Bahnemann, 2004).

Em 1999, experimentos em escala de laboratório e de bancada foram conduzidos por Dillert e colaboradores (Dillert, Vollmer, Schober *et al.*, 1999) para o pré-tratamento biológico de efluentes industriais em duas fábricas da empresa Volkswagen, uma em Wolfsburg (Alemanha) e outra em Taubaté (Brasil). Os resultados dos experimentos foram tão promissores que uma planta piloto foi instalada em Wolfsburg. Esta planta piloto, que operava em regime batelada com reciclo, era formada por 12 reatores do tipo DSSR com uma superfície total irradiada de 27,6 m^2. A água (500L) proveniente da estação de tratamento biológico era bombeada para um tanque contendo partículas de TiO_2. Esta mistura com partículas de TiO_2 em suspensão circulava entre o tanque e os reatores DSSR durante 8 a 11 horas de iluminação. O COT (Carbono Orgânico Total) do efluente de entrada variava entre 26,9 e 10,2 mgC/L. Mais que 50% dos contaminantes orgânicos inicialmente presentes no

efluente de entrada eram degradados por esta planta piloto em 8 a 11horas de iluminação. (Alfano, Bahnemann *et al.*, 2000).

Sob o título de projeto "SOLARDETOX" (tecnologia de desintoxicação solar para o tratamento de efluentes não-biodegradáveis contaminados com compostos clorados), um consórcio coordenado pela equipe de pesquisadores da Plataforma Solar de Almeria foi formado na Europa para o desenvolvimento e comercialização do processo de desintoxicação solar de águas contaminadas com poluentes recalcitrantes. O principal objetivo do projeto foi comercializar um sistema de desintoxicação solar usando a tecnologia de coletores solares do tipo CPC. Uma planta demonstrativa foi construída (Figura 2.7) para identificar requisitos de pré ou pós-tratamento e os potenciais problemas operacionais e também para estimar os custos operacionais e de investimento da planta. Desde o final de 1999, esta planta (incluindo o procedimento de separação do catalisador também desenvolvido pelo SOLARDETOX e instalado pela primeira vez nesta planta) tem sido completamente operacional (Malato, Blanco *et al.*, 2007).

Figura 2. 7- Vista dos coletores solares (100m^2) do projeto SOLARDETOX (Malato, Blanco *et al.*, 2007).

Em 2004, uma nova planta baseada em coletores CPC (com uma área total de 150m^2 e volume irradiado de 1061L) foi instalada ao oeste de Almeria (Espanha) para o tratamento da água de lavagem de embalagens plásticas de pesticidas. Esta água de lavagem era tratada em

regime batelada até que 80% do COT fossem mineralizados. Este efluente era então destinado para o pós-tratamento (precipitação, sedimentação e recuperação de ferro). Outro possível destino deste efluente tratado era para irrigação (agricultura), porém antes este efluente deveria passar por um filtro de carvão ativado para garantir qualidade do efluente já tratado. Essa água de reuso da lavagem das garrafas é bombeada de volta para lavar embalagens trituradas de pesticidas (pois estas contêm resíduos de pesticidas) até que a concentração de contaminante diminua. Neste ciclo fechado, a água pode ser reutilizada até cerca de 10 vezes antes da descarga final. Aproximadamente 95% dos contaminantes são mineralizados pelo processo foto-Fenton; os outros 5% restantes são removidos por um filtro de carvão ativado granulado. Esta planta fotoquímica solar também é equipada com um sistema de controle totalmente automático para minimizar custos de operação e manutenção. O nível de tratamento de água é medido indiretamente pela medição da disponibilidade de luz solar (Blanco, Malato *et al.*, 2009).

Apesar dos POA terem se mostrado como uma tecnologia altamente eficiente para o tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos tóxicos, o seu custo operacional é atualmente bastante caro (Blanco, Malato *et al.*, 2009). A combinação de um POA solar como tratamento preliminar, seguido por um tratamento biológico de baixo custo pareceria, portanto, uma opção economicamente atraente. Recentemente, Oller et al. (2007) reportaram a combinação do processo foto-Fenton solar com o processo biológico para o tratamento de um efluente industrial contendo cerca de 0,6g/L de um composto não biodegradável. Esta planta solar era formada por coletores solares CPC com uma área total irradiada de $100m^2$ e por uma estação de tratamento biológico baseado num reator com capacidade de $1m^3$ de biomassa imobilizada. A eficiência da combinação dos dois sistemas foi aproximadamente de 95% de mineralização. Cerca de 50% do COT inicial eram degradados pelo pré-tratamento baseado no processo foto-Fenton enquanto 45% eram removidos no tratamento biológico aeróbico (Blanco, Malato *et al.*, 2009).

2.4.2.3. Avaliação Econômica de Plantas Fotoquímicas Solares

Embora haja muitos estudos referentes a reatores e taxas de reações fotoquímicas de degradação de compostos orgânicos, há ainda poucos trabalhos na literatura que tratam do custo dos sistemas fotoquímicos. Um dos poucos trabalhos sobre o tema é o livro de Blanco e Malato (2003). Baseados na experiência adquirida na construção de sistemas fotoquímicos

solares, estes autores abordam formas de obter o custo de tratamento de efluentes para uma planta fotoquímica solar. A seguir, é mostrado o procedimento para o cálculo deste custo a partir de uma instalação fotoquímica solar de área de coleta de 200m^2 para o tratamento anual de 6000m^3 de efluente contaminado por pesticida, utilizando o processo foto-Fenton. Estimou-se que a planta opera cerca de 3000 horas por ano (Blanco e Malato, 2003).

Primeiramente, é obtido o custo de investimento em função da área de coleta utilizada. Essa área de coleta deve variar entre 100 a 10.000m^2 para que o cálculo seja efetivado, conforme mostra a Tabela 2.5.

Tabela 2.5- Estimativa do custo de investimento de uma típica planta fotoquímica solar em euros (1999) (Blanco e Malato, 2003).

Área do coletor solar (m^2)	100	200	300	500	1000	10000
Controle, bombas e instrumentação.	20221	23228	25190	27900	32048	50793
Tubulação, válvulas, estruturas e suportes do tanque.	14647	22201	28315	38471	58311	232139
Separação de catalisador e recuperação	2314	3507	4473	6078	9212	36673
Coletores e tubos reatores	21220	42440	18075	106100	168556	1338891
Engenharia civil	6025	12050	18075	30125	60250	602500
Equipamentos de transporte	601	911	1162	1579	2393	9525
Custo total de investimento	173218	104337	95290	210251	330770	2270521

A partir deste custo de investimento, se obtém o custo anual de tratamento por m^3 de efluente tratado. O custo total de investimento deve ser convertido no custo anual nivelado considerando uma taxa de financeira fixa (“fixed charge rate”, FCF), obtida pelo cálculo de todos os custos fixos (excluindo-se a operação) para a vida útil do empreendimento.

Tabela 2.6- Estimativa do custo de tratamento de uma planta fotoquímica solar baseada no processo foto-Fenton em euros (1999) (Blanco e Malato, 2003).

A	Custo de instalação	Dado da Tabela XX (Coletores solares de 200 m^2)	104337
B	Projeto de contingência	15% do custo de instalação é estimado	12520
C	Engenharia e instalação	50% de A+B (custo total de instalação)	58429
D	Peças de reposição	0,5% de A+B (custo total de instalação)	5843
E	CUSTO TOTAL DE INVESTIMENTO	A+B+C+D	181129
F	Custo de pessoal	0,20 pessoa/ano x £20.000/pessoa/ano	2337
G	Custo do material de manutenção	2% de A+B (custo total de instalação)	3240
H	Custo de energia elétrica	4 kW/consumo médio de horas, 3000 horas de operação/ano =12000 kWh x 0,1£/kWh	1200
I	Custo de reagentes	•$FeSO_4.7H_2O$, catalisador na concentração de 1mM, = 1668 kg/ano.	1080
		• Peróxido de hidrogênio, H_2O_2, solução de 30%, consumo global por ciclo de tratamento = 22950 kg/ano	17442
		• Hidróxido de sódio, NaOH, solução de 50%, consumo global por ciclo de tratamento = 22950 kg/ano	849
J	CUSTO TOTAL DE OPERAÇÃO	F+G+H+I	65714
	Custo anual nivelado	E x FCF +J (fórmula 2.25)	57349
	Custo anual de tratamento	K é dividido por 6000 (volume anual a ser tratado)	9,5/m^3

O custo anual nivelado e o custo de tratamento por m^3 podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$Custo \cdot Anual \cdot Nivelado = Custo \cdot total \cdot de \cdot investimento \times FCF + Custo \cdot de \cdot operação \quad (2.25)$$

$$Custo \cdot de \cdot tratamento(Euros / m^3) = \frac{Custo \cdot total \cdot de \cdot investimento}{Volume \cdot de \cdot efluente \cdot tratado} \quad (2.26)$$

A taxa financeira fixa, FCF, representa a receita equivalente que deve ser gerada anualmente para atender a todas as taxas relacionadas ao investimento na instalação

fotoquímica. O FCF normalmente é igual à soma do retorno sobre dívidas, impostos, depreciação, seguro, e assim por diante. Para estações de tratamento de desintoxicação solares, é comumente considerado um período de amortização de 10 anos e uma vida útil de 12 anos para a planta. Com esses dados e considerando-se, por exemplo, que a planta seja financiada por uma dívida com 5% de taxa de juros e que as despesas totais anuais devido a impostos, seguros etc sejam de 2% do custo total de investimento, um FCR de 17% é obtido (0,1 de dez anos de depreciação+0,05+0,02=0,17).

3. APRESENTAÇÃO DO SISTEMA ESTUDADO

3.1. Descrição do Sistema Fotoquímico

O sistema em estudo consiste de um sistema de reatores fotoquímicos com escoamento contínuo da corrente de efluente alimentada, para o tratamento de efluentes líquidos, tendo como contaminante o fenol. A instalação é composta de um reator solar de volume irradiado V_{solar} e de um tanque irradiado por lâmpadas de volume $V_{\tan}$. O sistema adotado como referência neste estudo baseia-se na instalação piloto existente no CESQ-LSCP (Centro de Engenharia de Sistemas Químicos – Laboratório de Simulação e Controle de Processos), no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. Uma descrição detalhada desse sistema de reação é apresentada em Ribeiro (2009).

O reator solar, com coletores parabólicos compostos (CPC), é do tipo não concentrador de radiação, composto por tubos paralelos dispostos horizontalmente, confeccionados em vidro borossilicato (diâmetro externo 32 mm; diâmetro interno 29,2 mm) conectados em série com um volume total irradiado V_{solar}. Os tubos são posicionados sobre coletores de alumínio polido de alta refletividade. O conjunto é montado numa plataforma fixa voltada para o norte e inclinada 23° (latitude da cidade de São Paulo) de modo a maximizar a captação da radiação solar no caso dos coletores fixos.

O tanque irradiado por lâmpadas é cilíndrico vertical construído em PVC. Por meio da tampa de policarbonato resistente a radiação UV são introduzidos poços de quartzo que protegem os bulbos das lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão. Este tanque está conectado ao reator solar CPC por meio de tubulação, dotada de uma bomba centrífuga para a circulação de efluente.

A solução aquosa contendo fenol circula no sistema com uma vazão volumétrica q_2 constante. As vazões volumétricas v_0 e v_1 representam, respectivamente, as vazões totais (efluente + reagentes) de entrada e de saída do sistema. A variável C_A expressa a concentração de poluente, na forma de carbono orgânico total dissolvido (COD), em mg de carbono por litro ($mgC.L^{-1}$). Admite-se que o fluido tem densidade constante e que não haja perdas de material para o ambiente externo à unidade. A Figura 3.1 a seguir mostra a representação esquemática da instalação:

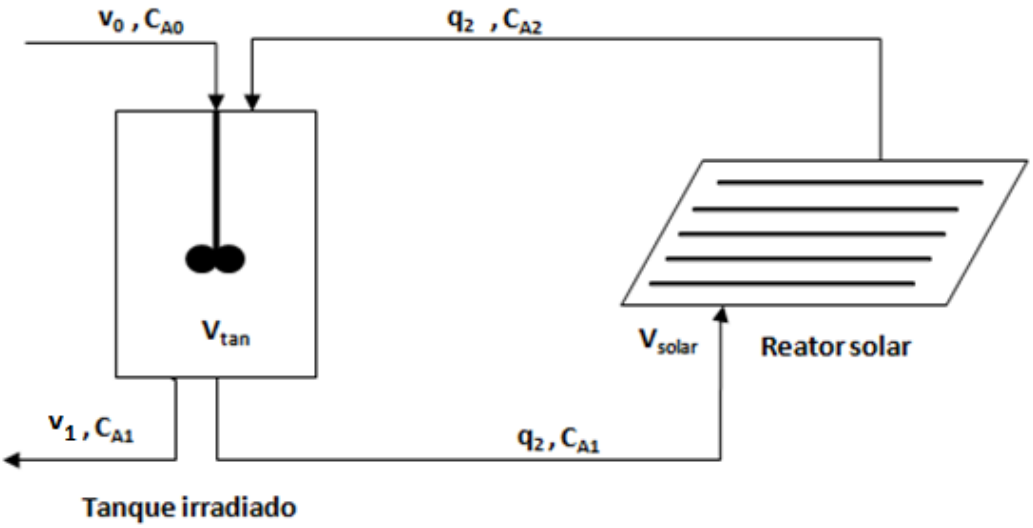


Figura 3. 1- Esquema simplificado do sistema fotoquímico utilizado neste estudo.

3.2. Modelagem Matemática do Sistema Fotoquímico

3.2.1. Hipóteses e aproximações

Para a modelagem matemática do sistema fotoquímico mostrado na Figura 3.1 foram consideradas as seguintes hipóteses:

- O reator de lâmpadas foi considerado como um tanque de mistura perfeita com alimentação e retirada de fluido a taxas constantes (CSTR);
- O reator solar foi admitido como sendo reator tubular ideal (PFR);
- O fluido presente no sistema foi considerado líquido com densidade constante;
- O sistema é isotérmico;
- Regime contínuo, com a vazão de entrada e de saída constantes e iguais;
- O volume do tanque irradiado por lâmpadas V_{tan}, tanto na modelagem quanto no cálculo de custos, foi considerado como sendo somente o volume ocupado pelo líquido. O volume total do tanque irradiado por lâmpadas é, portanto, a soma do volume de líquido mais o volume ocupado pelos n poços de lâmpadas contidos no tanque;

3.2.2. Equacionamento

Com base nas hipóteses do item anterior, foram aplicados os balanços de massa do contaminante para o tanque irradiado e para o reator solar. No balanço de massa total, para densidade constante e sendo a vazão volumétrica de entrada (v_0) é igual à de saída (v_1), o volume de líquido no tanque irradiado é constante conforme mostra a Equação 3.1.

$$\frac{d(V_{\tan})}{dt} = v_0 - v_1 = 0 \tag{3.1}$$

O carbono orgânico dissolvido (COD, em $mgC.L^{-1}$) da solução aquosa é representado pela variável C_A, enquanto os termos ($-r_{AS}$) e ($-r_{AL}$) correspondem, respectivamente, às taxas de remoção de poluente, em $mgC\ L^{-1}\ min^{-1}$ no reator solar e no reator de lâmpadas. O balanço de massa para o contaminante A no tanque irrradiado por lâmpadas é dado pela Equação 3.2:

$$\frac{d(C_{A1}(t))}{dt} = \frac{1}{V_{liq}} \cdot \left[C_{Ao} \cdot v_0 + C_{A2}(t) \cdot q_2 - C_{A1}(t) \cdot v_1 - C_{A1}(t) \cdot q_2\right] - (-r_{AL}) \tag{3.2}$$

Segundo Ribeiro (2009), o reator solar é admitido como tubular ideal porque as curvas da DTR (distribuição do tempo de residência) experimentais da planta piloto obtidas por essa autora apresentam comportamento próximo de um PFR com dispersão (Fogler, 2006). Além disso, considera-se que o tempo de retenção do líquido no reator solar para as vazões de operação típicas é pequeno, porém não desprezível. Com essas considerações, sendo τ o tempo de residência no reator solar, o balanço de massa para a espécie A no reator solar durante a partida deste (ou seja, para $t \leq \tau$), é:

$$\mathbf{C_{A2}}(t) = \mathbf{C_{A2}}(t=0) - \int_0^t (-r_{AS}) \cdot dt \tag{3.3a}$$

E para operação normal do reator (ou seja, para $t > \tau$) é dado por:

$$C_{A2}(t) = C_{A1}(t-\tau) - \int_{t-\tau}^{t} (-r_{AS}) \cdot dt \tag{3.3b}$$

Substituindo as Equações 3.1 e 3.3 na Equação 3.2 tem-se o balanço da espécie A para o sistema. Para operação normal do reator (t > τ) obtém-se a Equação 3.4:

$$\frac{d\left(C_{A1}(t)\right)}{dt} = \frac{1}{V_{liq}} \cdot \left[v_0(t) \cdot \left[C_{Ao} - C_{A1}(t)\right] + q_2 \cdot \left[C_{A1}(t-\tau) - \int_{t-\tau}^{t} \left(-r_{AS}\right) \cdot d\tau - C_{A1}(t) \right] \right] - \left(-r_{AL}\right) \quad (3.4)$$

3.2.3. Modelagem das taxas de reação fotoquímicas via Redes Neurais Artificiais (RNAs)

Conforme mostrado no Capítulo 2, os processos fotoquímicos possuem alta não linearidade e apresentam um mecanismo de reação complexo. Além disso, as constantes cinéticas explícitas não são facilmente estimadas, caso fossem utilizadas equações explicitas ajustadas a partir de dados experimentais (Göb, Oliveros *et al.*, 1999). Tais características tornam complexos os modelos para taxa de remoção de efluentes e dificultam as simulações baseadas em modelos fenomenológicos, porque nem sempre estão disponíveis as informações relativas ao sistema, como propriedades físico-químicas e mecanismos de reação.

Por essas razões, Ribeiro (2009) utilizou um modelo empírico baseado em Redes Neurais Artificiais (RNAs) para descrever as taxas de remoção de carbono no reator solar e no reator multi-lâmpadas.

A origem das RNAs é baseada nos modelos utilizados para descrever o funcionamento de neurônios biológicos. Elas são sistemas compostos por unidades de processamento simples (neurônios) que calculam determinadas funções matemáticas (normalmente não lineares). As redes neurais são muito utilizadas para simular processos complexos não lineares para os quais geralmente é difícil de se obter um modelo fenomenológico (Chan e Nascimento, 1994).

As RNAs têm habilidade de “aprender” e gravar comportamentos lineares e não lineares do sistema, através de um conjunto de dados experimentais, por exemplo, condições de processamento e suas correspondentes respostas. Elas não necessitam do conhecimento nem da resolução das equações matemáticas características do sistema. Entretanto, o sucesso da modelagem e controle de processos via rede neural depende fortemente do conhecimento das principais variáveis do processo, além de ser necessária uma base de dados de boa qualidade, ou seja, que contenha todas as informações importantes do processo e do domínio desejado.

As redes neurais apresentam nós que simulam a função dos neurônios biológicos. Estes nós são interconectados e mediados matematicamente por pesos, simulando o processo da sinapse que ocorre nas células nervosas biológicas. Os nós são compostos por uma função de ativação, que pode ser do tipo linear, rampa, degrau ou a mais utilizada, sigmoidal. Esta última é monotonicamente crescente e é limitada entre 0,1 e 0,9 para evitar que a função apresente pontos muito próximos de zero e 1, aos quais a função tende assintoticamente.

Para um neurônio i, localizado numa camada j de uma rede, a informação recebida S_j é uma soma ponderada das entradas X_i pelos pesos $W_{i,j}$:

$$S_j = \sum_{i=1}^{n} W_{ij} \cdot X_i + W_{n+1,j} \tag{3.5}$$

A saída do neurônio Oj é então calculada a partir da expressão:

$$O_j = f(S_j) \tag{3.6}$$

Em que f e uma função ativadora, que pode ser uma função sigmoidal, do tipo:

$$f(z) = \frac{1}{1+e^{-z}} \tag{3.7}$$

A última entrada de valor constante, corresponde a um *bias*, e é acrescentada de tal modo que, se todas as entradas forem zero, a resposta pode ser diferente de zero devido a este termo. A RNA pode ser classificada como de múltiplas camadas com fluxo de informação em sentido único (“multilayer feedforward network”), Figura 3.2. Outra forma de RNA é denominada recursiva (“recurrent network”), ilustrada na Figura 3.3.

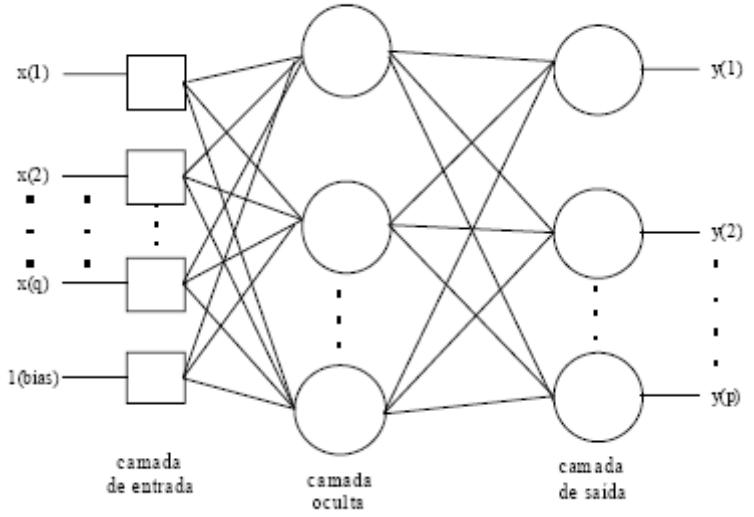


Figura 3. 2- Rede neural de múltiplas camadas.

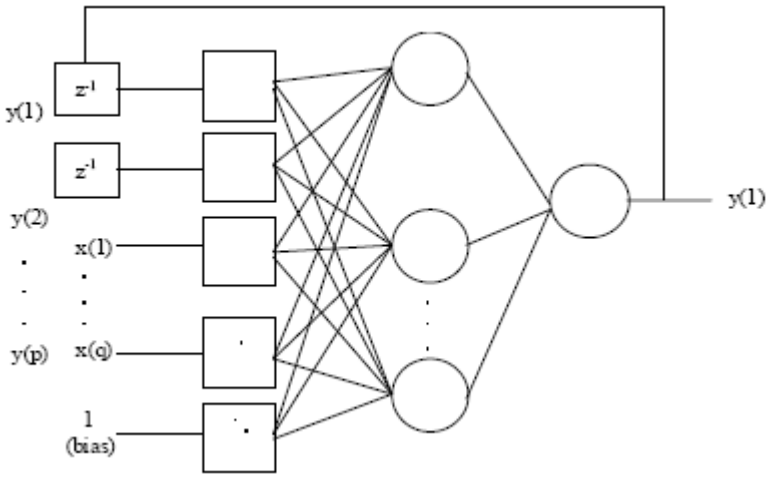


Figura 3. 3- Rede neural recursiva.

O desenvolvimento de uma rede neural geralmente é dividido em duas partes principais: o treinamento e a validação. Na primeira etapa, valores conhecidos das entradas e das saídas são fornecidos às redes, sendo determinado um conjunto de pesos otimizados que minimizem o erro entre os valores calculados das saídas e valores medidos. A segunda etapa consiste na validação da RNA frente a dados não utilizados no ajuste. As saídas obtidas pela RNA (resultados calculados) são comparadas com resultados experimentais, para se verificar se o modelo está prevendo de maneira satisfatória o comportamento obtido experimentalmente.

As taxas de remoção de poluente foram ajustadas segundo essa metodologia. Assim, nas equações de balanço de massa do poluente, as taxas de remoção de poluente ficaram

explicitadas em função das variáveis de entrada dos modelos de redes neurais conforme as Equações 3.8 e 3.9:

$$(-r_{AS}) = f\left(C_A(t=0), Fe, F_{H2O2}, q_2, Rad, C_{A1}(t)\right) \quad (3.8)$$

$$(-r_{AL}) = f\left(C_A(t=0), Fe, F_{H2O2}, Pot, C_{A1}(t)\right) \quad (3.9)$$

Nessas equações, Fe, F_{H2O2}, q_2, Rad(t), Pot correspondem respectivamente às condições de processo, isto é, concentração de íons de ferro (II) (alimentado na forma de sulfato ferroso), taxa de adição de peróxido de hidrogênio, vazão de recirculação, e aos valores da potência de radiação e potência elétrica total das lâmpadas.

A dependência das taxas (r_{AS} e r_{AL}) em relação à concentração inicial do contaminante é uma constatação experimental observada no modelo de redes neurais desenvolvido por Ribeiro (2009). Também, no modelo de redes neurais, a reação Fenton (Equação 2.1) foi desprezada, ou seja, quando não há radiação não ocorre a degradação do efluente.

Os limites das variáveis de entrada para os quais as redes (r_{AS} e r_{AL}) foram ajustadas são dados nas Tabelas 3.1 e 3.2:

Tabela 3. 1-Níveis definidos para as variáveis de entrada do modelo de r_{AS}.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
C_A(t=0) (mgC/L)	284	1295
Fe(mM)	0,2	1
F_{H2O2}(mmolH_2O_2/min)	17,3	52
q_2 (L/min)	2	6
Rad (t)(W/m^2)	70,94	1252
C_A(t=0) (mgC/L)	0,11	1232,67

Tabela 3. 2-Níveis definidos para as variáveis de entrada do modelo de r_{AL}.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
C_A(t=0) (mgC/L)	295	1057
Fe(mM)	0,2	1
F_{H2O2}(mmolH_2O_2/mgC)	17,3	52
Pot (W)	250	500
C_A(t=0) (mgC/L)	0,01	1014,22

3.2.4. Simulação e validação do modelo matemático

O modelo baseado no balanço de massa do poluente, apresentado no item anterior, foi implementado em programa desenvolvido em Matlab por Ribeiro (2009). Os resultados das simulações apresentaram boa concordância com dados experimentais para os casos em que apenas um dos reatores operava. A operação simultânea dos dois reatores (reator solar e reator multi- lâmpada) não foi testada experimentalmente naquele trabalho e, por isso, o modelo não pode ser validado para essas condições.

Oito experimentos em regime contínuo foram utilizados por Ribeiro para validação do modelo do sistema de tratamento. A planta piloto empregada na realização destes experimentos encontra-se no Departamento de Engenharia Química da EPUSP e é mostrada na Figura 3.4.

Figura 3. 4- Planta piloto do sistema fotoquímico solar (Ribeiro, 2009).

4. METODOLOGIA

O presente estudo baseia-se nos resultados obtidos na tese de doutorado de Ribeiro (2009), em que foi construído o reator solar acoplado ao reator tipo tanque com lâmpadas já descrito. Naquele estudo foram realizados experimentos com o reator em escala piloto e os dados experimentais foram utilizados no ajuste de modelos de redes neurais para estimativa da taxa de remoção de poluente em função das variáveis de processo consideradas. Foram realizadas, também, simulações para validação do modelo do reator operando em regime transiente, durante tempos comparáveis aos adotados nos experimentos, isto é, 180 minutos.

No presente estudo, o modelo matemático elaborado por Ribeiro (2009) foi adaptado à configuração aqui estudada, de modo a poder ser aplicado ao sistema de reatores operando em regime contínuo, isto é, com alimentação e retirada de material constantes ao longo do tempo. Além disso, no modelo adotado no presente estudo ambos os reatores, solar e com lâmpadas, podem operar alternadamente de modo a que as lâmpadas forneçam luz ao sistema complementando a luz solar.

Uma vez adaptado o modelo, foi realizado, inicialmente, um estudo de sensibilidade em relação às variáveis de processo, baseado em simulações para volumes diferentes do reator solar e reator multi-lâmpadas. Após as simulações, o modelo foi utilizado em estudos visando a otimização do sistema, com a seleção de condições e configurações de mínimo custo de tratamento para os cenários estudados.

4.1. Simulação

4.1.1. Modelagem para os dados de radiação solar

A realização de simulações para estudar o comportamento do sistema de tratamento baseado em luz solar não é uma tarefa simples, uma vez que a eficiência deste sistema é fortemente dependente do fluxo de radiação solar incidente; que é uma variável não controlada, que depende de diversos fatores tais como estação do ano, localização geográfica, hora do dia e clima.

Mesmo com todas estas variações, em dias de céu ensolarado sem nuvens é observada uma tendência no comportamento nos dados de radiação ao longo do dia, conforme mostra a Figura 4.1.

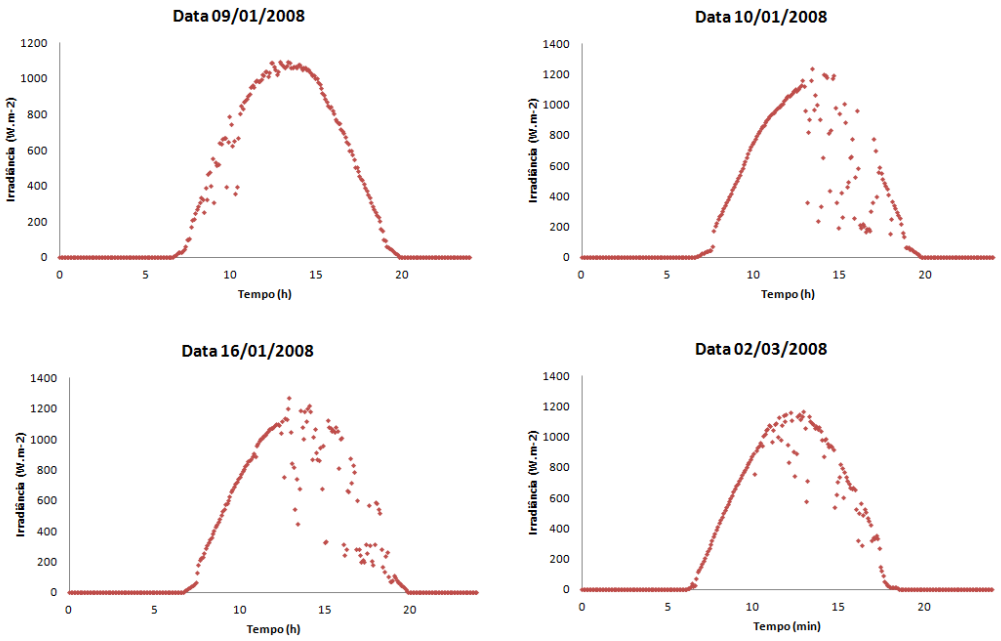


Figura 4. 1- Exemplos de dados de radiação solar global na cidade de São Paulo no ano de 2008 (Ribeiro, 2009).

No presente estudo, não foram consideradas oscilações como mostradas na Figura 4.1, as quais são causadas pela passagem de nuvens. As simulações foram realizadas em condições de céu claro, ou seja, sem oscilações, e a tendência observada ao longo do dia foi aproximada por uma função do tipo senoidal truncada tal como mostra a Figura 4.2.

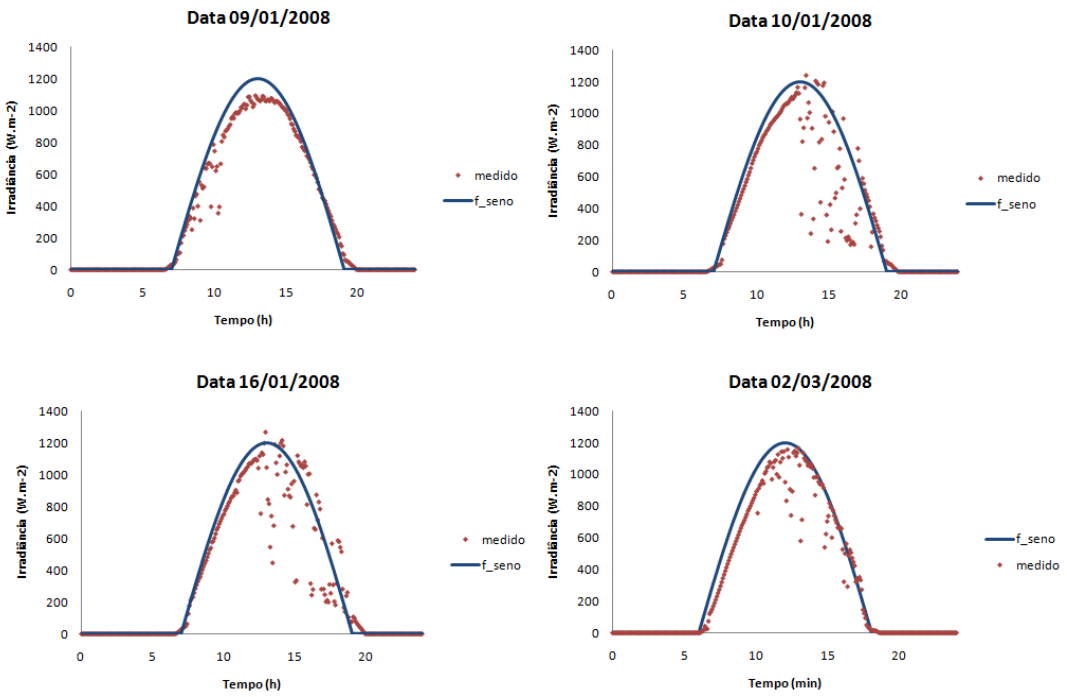


Figura 4. 2- Modelo adotado para descrição dos dados de radiação.

A contagem de tempo nestes gráficos de radiação solar inicia-se à zero hora, sendo atingido nível máximo de radiação no meio do dia.

As características desta função aproximada variam de acordo com a época do ano. Por exemplo, nos meses correspondentes ao verão, a amplitude e largura da função senoidal são maiores na cidade de São Paulo, de maneira que para cada mês do ano pode ser encontrada uma função senoidal média truncada dos dados de radiação, dada pelas seguintes expressões:

$$\begin{cases} frad(t(h)) = -a \cdot sen\left(\dfrac{t(h) - k \cdot}{b} - \dfrac{1}{2}\right) \cdot \pi & (4.1) \\ \text{Se} \quad f(rad(h)) < 0 \quad \text{então} \quad frad(t(h)) = 0 & (4.2) \end{cases}$$

Em que o coeficiente “a” é a radiação máxima média de cada mês dada em W/m^2, o coeficiente “b” é o número de horas de luminosidade do dia e k é um número relacionado ao início do nascer do sol. Se o sol nascer as 6h00 da manhã, o coeficiente “k“ é igual a zero; se o nascer do sol ocorrer às 7h00, então k = 1. Portanto, o coeficiente pode ser calculado pela expressão abaixo:

$$k = (n - 6) \tag{4.3}$$

Em que “n” é o horário em horas em que se inicia o nascer do sol.

Na Figura 4.3 é mostrada a função seno truncada para determinado mês com as seguintes características: radiação máxima igual a 1000W/m^2 (a = 1000), número de horas de luminosidade igual a 12horas (b=12) e com início do nascer do sol às 6h35min (n=6,58 e k=0,58).

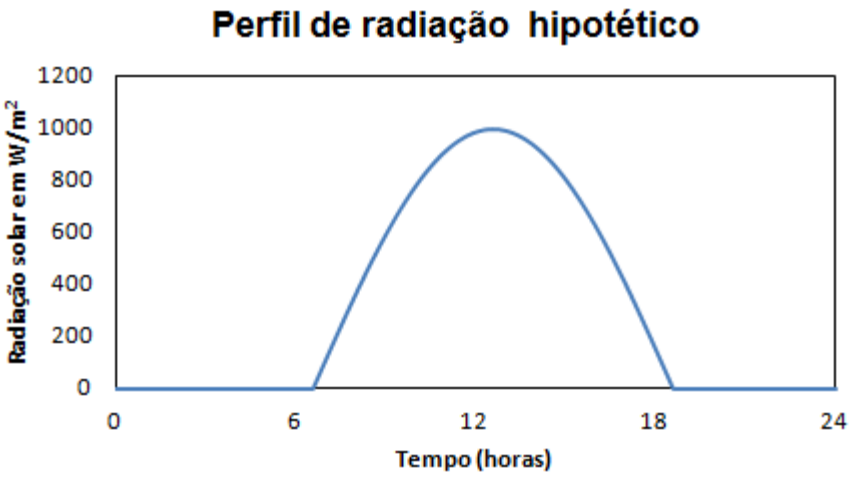


Figura 4. 3-Função de aproximação para descrição dos dados de radiação hipotéticos

Para dias nublados ou ensolarados com uma quantidade de nuvens relativamente grande, não é observada nenhuma tendência de comportamento da radiação, observando-se uma dispersão aleatória dos dados de radiação solar. Para levar em consideração a menor intensidade de luz, foi usada a mesma função senoidal truncada para dias ensolarados correspondente ao mês, porém multiplicada por um fator entre 0 e 1.

Todas estas funções de radiação solar foram inseridas no modelo matemático do sistema fotoquímico para simulação em diferentes cenários.

4.1.2. Estudos com variações no volume dos reatores

Para simulações em volumes diferentes dos da planta piloto, foram feitas substituições de duas variáveis: Pot e F_{H2O2}.

- **Potência das lâmpadas**

Em vez de Pot (potência das lâmpadas) foi utilizada como variável do modelo a potência elétrica (nominal) das lâmpadas dividida pelo volume do tanque.

- **Vazão de peróxido**

Em vez de F_{H2O2} (vazão molar do peróxido de hidrogênio) foi utilizada como variável do modelo a razão dada pela vazão molar de H_2O_2 e a vazão de fenol na corrente de alimentação.

4.1.3. Programa de simulação

Visando diminuir o tempo para integração das equações diferenciais do balanço de massa (Equações 3.1 a 3.4), foi adotada a integração por diferenças finitas. Comparações preliminares entre diferenças finitas e métodos mais elaborados, como Runge-Kutta, mostraram que, devido à dinâmica lenta do sistema, a integração por diferenças finitas resulta em precisão suficiente e reduz substancialmente o tempo das simulações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Simulações

5.1.1. Parâmetros do modelo

As simulações realizadas neste trabalho foram divididas em dois grupos. O primeiro grupo constitui-se de simulações aplicadas à planta piloto na qual o modelo se baseia, cujos reatores têm volumes iguais a V_{tan}= 16L e V_{solar}=10L. Nestas simulações procurou-se analisar o comportamento da planta piloto num horizonte de tempo relativamente longo. Já o segundo grupo constitui-se de simulações para volumes diferentes dos da planta piloto, fazendo-se um estudo de sensibilidade em relação a cada variável de processo.

A concentração inicial de fenol, COD_0, foi adotada como 650 mgC/L, porque este valor é o ponto central do domínio desta variável nos experimentos realizados por Ribeiro (2009). Para a concentração média de saída de poluente, $\overline{C_{A1}}$, foi imposto um valor máximo de 300 mgC/L, pois este valor representa o limiar de biodegradabilidade, ou seja, soluções contendo compostos resultantes da fotodegradação de fenol, com níveis de COD até este valor, são passíveis de tratamento biológico (Sassano, 2008). A concentração de saída não deve ser inferior a 0,01mgC/L, valor relacionado à faixa de ajuste da rede neural.

Para simplificar a análise, foram utilizadas apenas lâmpadas com potência de 125W, uma vez que a relação custo/potência nominal para essas lâmpadas foi a menor dentre os valores coletados. A vazão de alimentação do efluente foi fixada em 0,1L/min para a simulação na instalação piloto (dada na Figura 3.4) e em 5L/min para a simulação em instalações com volumes diferentes do da instalação piloto, chamada, doravante de sistema de tratamento. Os parâmetros do modelo, portanto, são:

$$COD_0 = 650 mgC/L$$
$$\overline{C_{A1}} \leq 300 mgC/L$$
$$Pot_{lamp} = 125W$$
$$v_0 = 0{,}1L/\min(planta_piloto) \quad ou \quad v_0 = 5L/\min(sistema_tratamento)$$

As variáveis do processo são: V_{tan}, V_{solar}, R_{H2O2}, Fe, q_2 e Pot_esp. Em que V_{tan} representa o volume do tanque irradiado por lâmpadas em L, V_{solar} o volume do reator solar em L, R_{H2O2}

representa a relação entre a vazão molar de peróxido de hidrogênio em mmol/min e a vazão de fenol alimentada ao sistema expressa em mgC/min, Fe é a concentração de ferro (alimentado a uma taxa constante na forma de sulfato ferroso) em mmol/L, q_2 é a vazão de recirculação em L/min e Pot_esp é a potência específica do tanque de lâmpadas em W/L.

5.1.2. Modelo para descrição dos dados de radiação solar

Conforme descrito no Capítulo 4, o modelo de radiação solar utilizado para descrição dos dados em um dia de céu aberto sem nuvens foi aproximado por uma função senoidal truncada (dada pelas Equações 5.1 e 5.2) com as seguintes características: radiação máxima igual a 1000 W/m^2, número de horas de luminosidade igual a 12 horas e início do nascer do sol às 7h00min. O tempo zero corresponde a 0h00min.

$$\begin{cases} frad(t(h)) = -1000 \cdot sen\left(\dfrac{t(h)-1\cdot}{12} - \dfrac{1}{2}\right)\cdot \pi & (5.1) \\ frad(t(h)) < 0 \text{ então } \; frad(t(h)) = 0 & (5.2) \end{cases}$$

A representação gráfica desta função para um dia é dada abaixo:

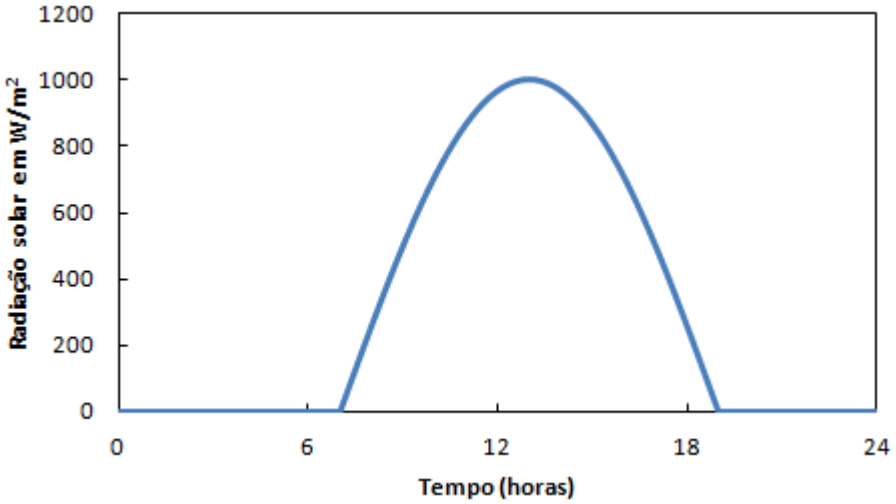


Figura 5.1-Função de aproximação para a descrição dos dados de radiação solar.

Para dias nublados ou ensolarados com nuvens é utilizado o modelo acima multiplicado pelo fator 0,3, adotado arbitrariamente com base em valores típicos observados nos experimentos conduzidos por Ribeiro (2009). Assim, consideram-se 30% de todos os valores do dia de alta radiação luminosa. O gráfico à esquerda da Figura 5.2 mostra a radiação solar para uma semana com dias consecutivos de céu aberto e sem nuvens. Já o gráfico à direita da Figura 5.2 mostra a simulação da radiação solar para uma semana com dias alternados de céu aberto e de céu encoberto.

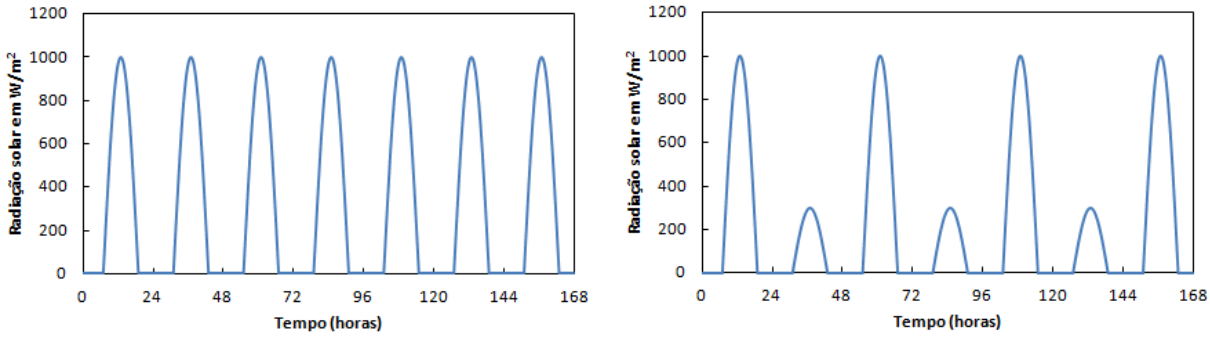


Figura 5.2- Perfil de radiação solar para uma semana com dias consecutivos de céu aberto e com dias alternados de céu aberto e encoberto.

O conhecimento do fluxo de radiação solar é importante, pois ele é uma das variáveis de entrada do modelo de redes neural para o cálculo da taxa de reação do reator solar ($-r_{AS}$).

5.1.3. Simulações para a planta piloto

a) 1° Modo de operação: utilização somente de radiação solar

O comportamento da planta piloto utilizando somente radiação solar (descrito pelo modelo de radiação solar das Equações 5.1 e 5.2), em regime contínuo é mostrado na Figura 5.3, em termos da concentração de poluente na corrente de saída em relação ao valor de entrada, COD/COD_0. Como as simulações foram iniciadas à 0h, nas primeiras sete horas iniciais de cada dia não há radiação solar. Portanto, neste intervalo de tempo, não ocorre qualquer degradação do contaminante. Das 7h até 19h há exposição à radiação solar, a qual varia ao longo desse intervalo de tempo. A degradação do contaminante à taxa variável faz com que o valor de COD na saída do sistema varie da forma mostrada. O valor mínimo de

COD do efluente é atingido por volta das 13h, quando a radiação solar é máxima. No intervalo das 19 às 7 horas do dia seguinte também não há radiação solar e, assim, a concentração de saída do sistema aumenta gradativamente, tendendo ao valor de concentração da corrente de alimentação. Esta concentração aumenta porque a planta piloto é alimentada continuamente com efluente contaminado com fenol, e não ocorre a degradação do efluente devido à inexistência de luz. A concentração do efluente só começa a decair novamente com o aparecimento da radiação solar do próximo dia. Observa-se que, às 19h, há uma descontinuidade nas curvas, pois neste instante é admitido no modelo o desaparecimento da radiação solar. Essa descontinuidade coincide com a interrupção da radiação solar, e é consequência da resposta do modelo de rede neural utilizado para simular a taxa de remoção de COD. As simulações para dois e sete dias são mostradas, respectivamente, nos Gráficos (1) e (2) da Figura 5.3.

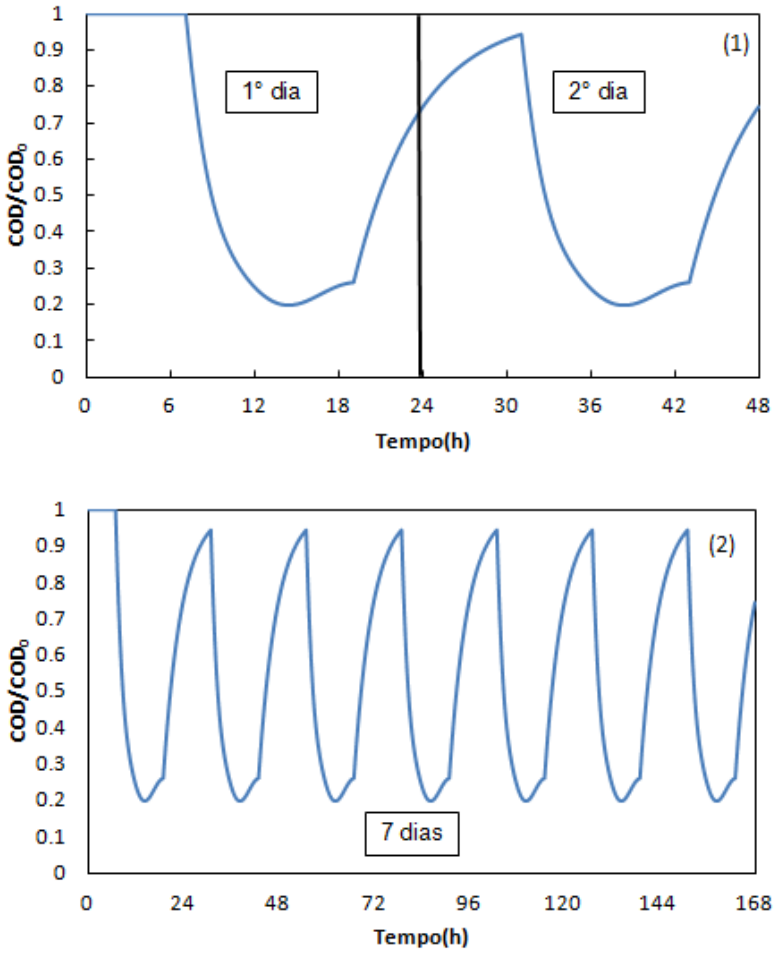


Figura 5.3- COD em função do tempo com uso somente de radiação solar (simulada), para a planta piloto. COD_0=650 mgC/L; v_0=0,1L/min; Fe=0.6mM; R_{H2O2}=0.69 mmolH_2O_2/mgC e q_2=4L/min. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias.

b) 2° Modo operação: utilização de radiação solar e lâmpadas de modo alternado

A evolução da razão COD/COD_0 do sistema de tratamento utilizando alternadamente luz das lâmpadas e radiação solar (usando as Equações 5.1 e 5.2), em regime contínuo, é mostrada na Figura 5.4. Nestas simulações, as lâmpadas são ligadas quando não há radiação solar e são desligadas quando há radiação solar. Como o funcionamento da planta piloto inicia-se a 00h00min, as lâmpadas permanecem acesas até7h00. Durante esse período, a concentração de saída do efluente sofre uma redução de 95% no valor do COD em relação à condição inicial, estabilizando-se nesse patamar, já que a condição de regime permanente foi atingida. Entre 7h00 e 19h00, a planta piloto passa a utilizar somente radiação solar e a curva de degradação começa a seguir uma nova tendência. Neste intervalo, a concentração do efluente inicialmente sobe porque as lâmpadas são desligadas e a radiação solar inicialmente é muito baixa, não proporcionando a mesma taxa de degradação observada com as lâmpadas. Nas proximidades das 13h, período em que a radiação solar é máxima (Figura 5.1), a concentração do efluente atinge um mínimo local. Após as 13h, o COD do efluente sobe lentamente porque a radiação solar vai se atenuando gradativamente até as 19h00. Às 19h00 as lâmpadas são ligadas novamente e, assim, o COD do efluente começa a decair e estabiliza-se no patamar de 5% do COD_0 até as 7h00 do dia seguinte (31h após partida da unidade). As simulações para dois e sete dias são mostradas, respectivamente, nos Gráficos (1) e (2) Figura 5.4.

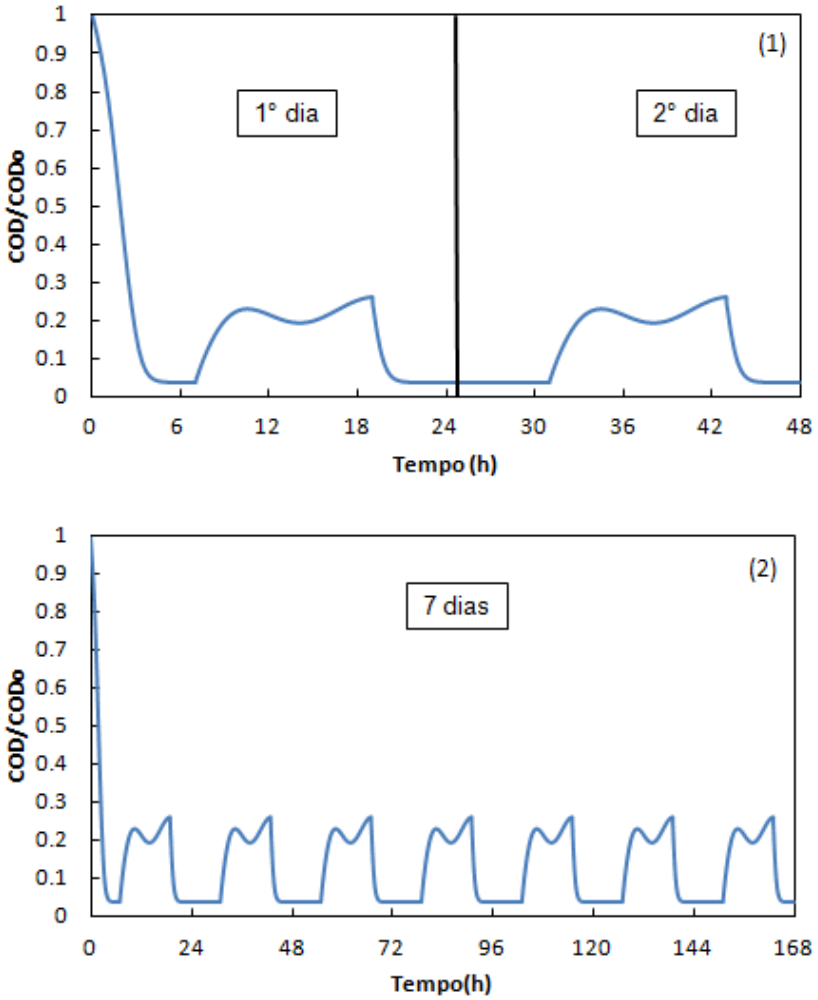


Figura 5.4-COD em função do tempo com a utilização de luz das lâmpadas e radiação solar operando em regime contínuo para a planta piloto. COD_0=650 mgC/L; v_0=0,1L/min; Fe=0.6mM; R_{H2O2}=0,69mmolH_2O_2/mgC; q_2=4L/min e Pot=500W. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias.

c) Comparação entre o 1° Modo (solar) e 2° Modo de operação (solar + lâmpadas)

A comparação entre o 1° e o 2° modo de operação da planta piloto é mostrada na Figura 5.5. Quando é utilizada somente radiação solar, a concentração do efluente na saída é mantida baixa (inferior ao COD_{esp}) somente nos períodos próximos à máxima radiação solar (ao redor das 13h). Quando se utiliza radiação solar e luz das lâmpadas de modo alternado, a concentração do efluente é sempre mantida inferior a 300 mgC/L. Nas condições das simulações, observa-se que, entre 13 e 19h de cada dia, ambas as curvas coincidem.

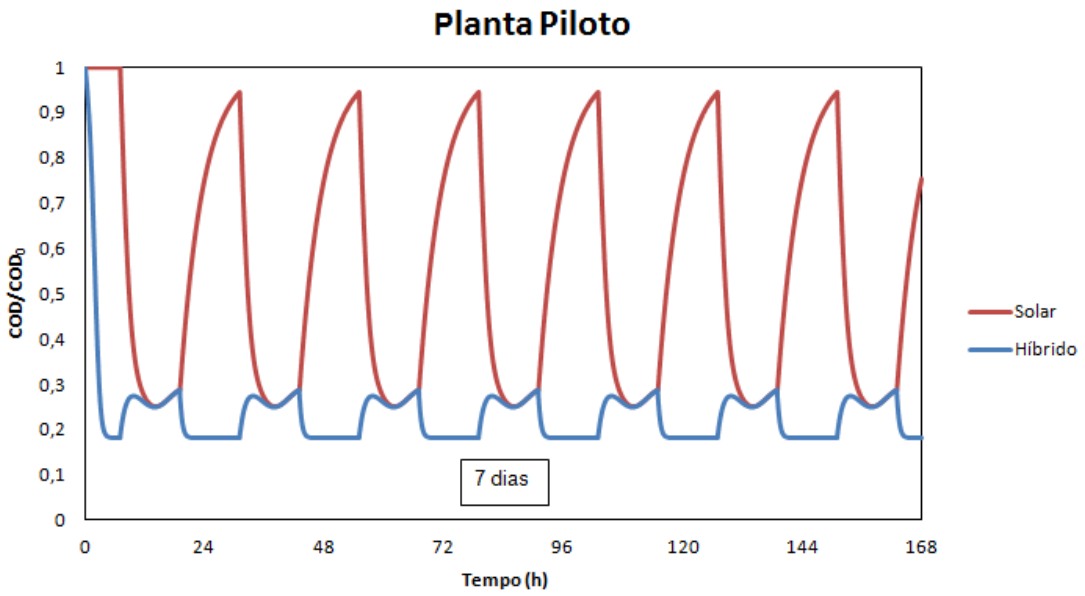


Figura 5.5- COD em função do tempo para planta piloto operando em regime contínuo. COD_0=650 mgC/L; v_0=0,1L/min; Fe=0.6mM; R_{H2O2}=0.69mmolH2O2/mgC; q_2=4L/min e Pot=500W (apenas para o modo híbrido). Simulação para sete dias.

5.1.4. Simulações para o sistema de tratamento

Diferentemente das outras duas simulações, neste item são apresentados resultados de simulações para volumes diferentes dos da planta piloto. A vazão de alimentação de efluente utilizada nas simulações para o sistema de tratamento foi fixada em 5L/min.

a) 1° Modo de operação: utilização somente de radiação solar

A evolução da razão COD/COD_0 do sistema de tratamento utilizando somente radiação solar (usando as Equações 5.1 e 5.2), em regime contínuo é dado nas Figuras 5.6 e 5.7. Na Figura 5.6, o volume do tanque multi-lâmpadas foi mantido constante e igual a 1000L e o volume do reator solar foi testado para quatro diferentes volumes: 10L, 200L, 500L e 800L. Na Figura 5.7, o volume do reator solar foi mantido constante e igual a 100L e o volume do tanque multi-lâmpadas foi testado para três diferentes volumes: 200L, 1000L e 10000L.

Na Figura 5.6, observa-se que o aumento de volume do reator solar resulta em diminuição do valor médio do COD do efluente de saída, mas há um aumento expressivo da amplitude das oscilações nesta variável.

Na Figura 5.7, nota-se que, quanto maior for Vtan, maior é o COD do efluente de saída. Este aumento de COD é explicado pela maior diluição do efluente tratado pelo reator solar com o efluente contido no tanque de mistura. Portanto, nos casos em que há apenas luz solar, o aumento da razão V_{tan}/ V_{solar} diminui a amplitude das oscilações do COD e aumenta seu valor médio.

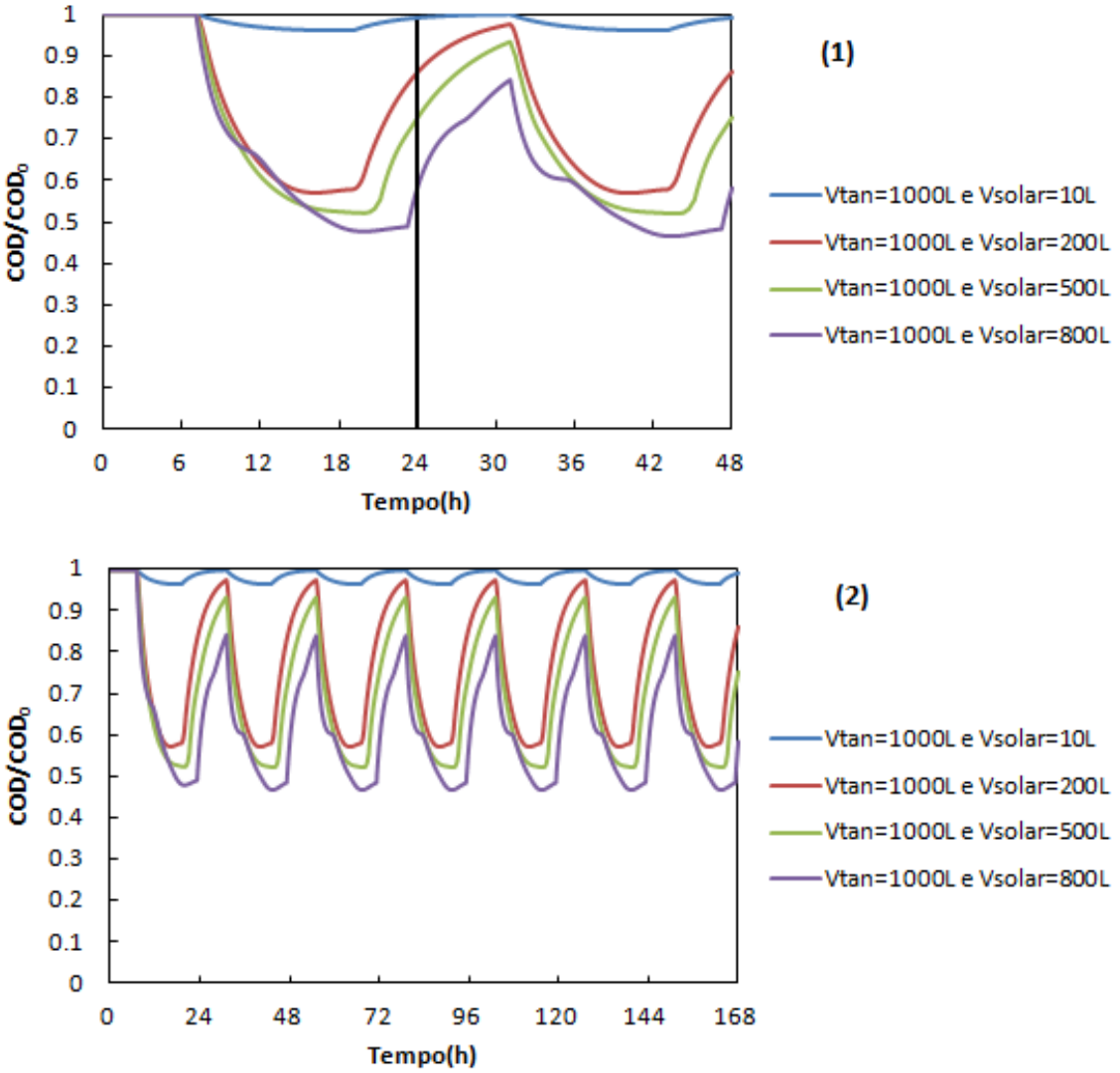


Figura 5.6-COD em função do tempo para diferentes valores do V_{solar} com o uso somente de radiação solar operando em regime contínuo. V_{tan}=1000L; COD_0=650 mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0.6mM; R_{H2O2}=0.69 mmolH_2O_2/mgC; q_2=4L/min. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias.

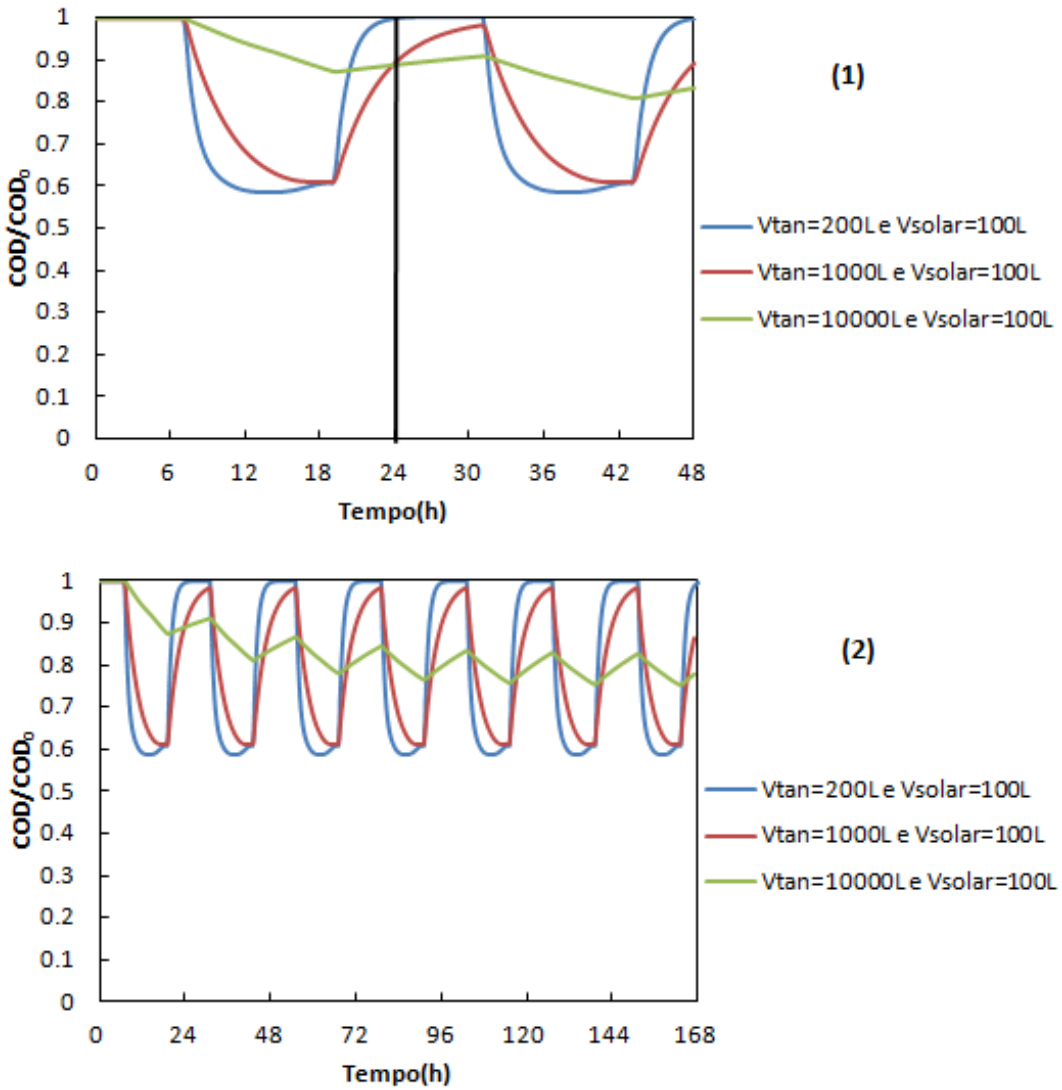


Figura 5.7- COD em função do tempo para diferentes valores do V_{tan} com o uso somente de radiação solar operando em regime contínuo. V_{solar}=100L; COD_0=650 mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0.6mM; R_{H2O2}=0.69 mmol H_2O_2/mgC; q_2=4L/min. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias.

b) 2° Modo de operação: utilização de radiação solar e de luz das lâmpadas de modo alternado

O comportamento do sistema de tratamento utilizando alternadamente luz das lâmpadas e radiação solar (usando as Equações 5.1 e 5.2), em regime contínuo é mostrado nas Figuras 5.8 e 5.9. Na Figura 5.8, o volume do reator solar foi mantido constante e igual a 100L e o volume do tanque multi-lâmpadas foi testado para quatro diferentes volumes: 200L, 600L, 1000L e 1450L. Na Figura 5.9, o volume do tanque multi-lâmpadas foi mantido constante e igual a 1000L e o volume do reator solar foi testado para quatro diferentes valores: 10L, 200L, 500L e 800L.

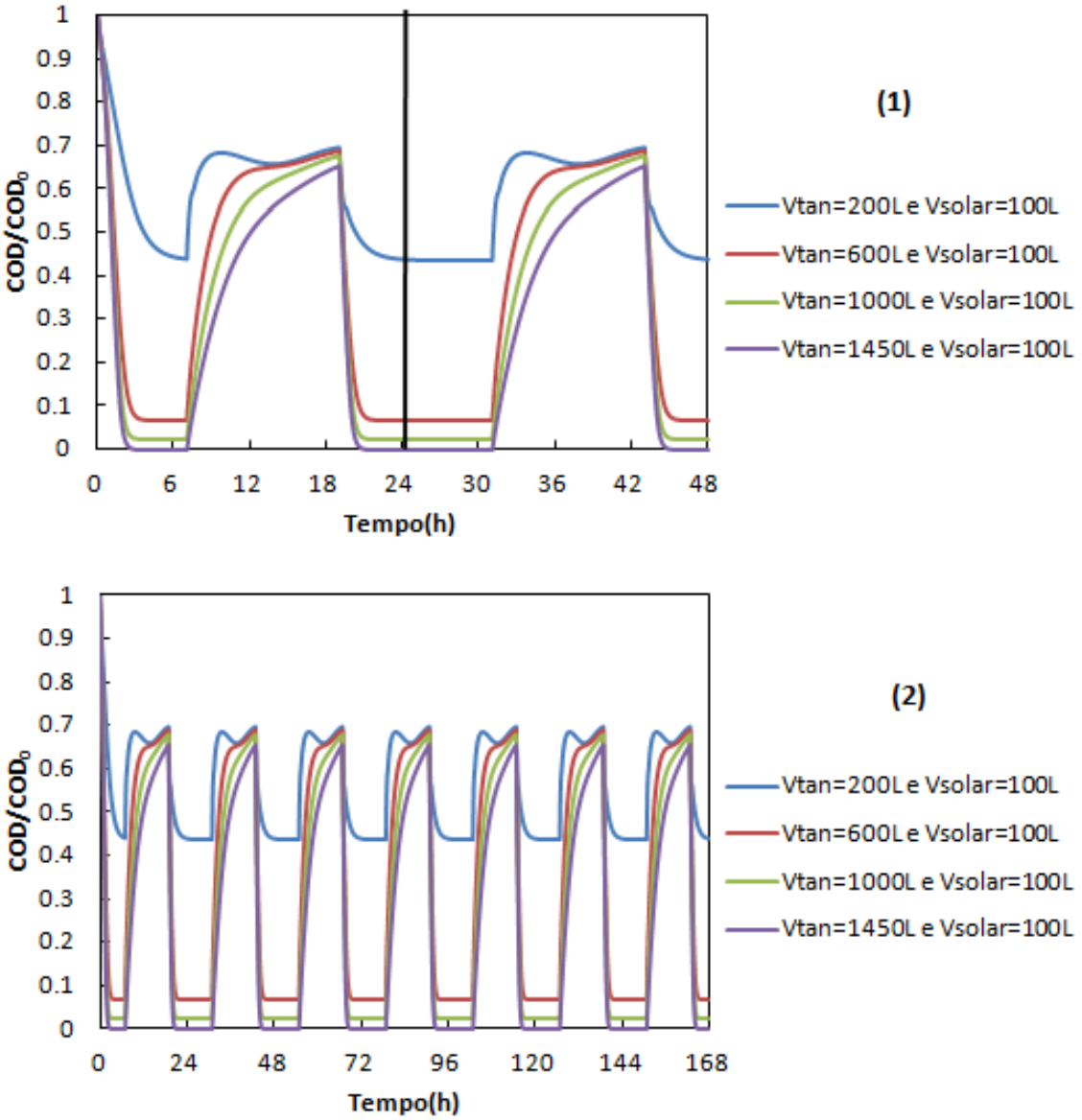


Figura 5.8- COD em função do tempo para diferentes valores de V_{tan} com o uso de luz das lâmpadas e radiação solar operando em regime contínuo. V_{solar}=100L; COD_0=650 mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0.6mM; R_{H2O2}=0.69mmolH_2O_2/mgC; q_2=4L/min e Pot_esp=31.25W/L. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias.

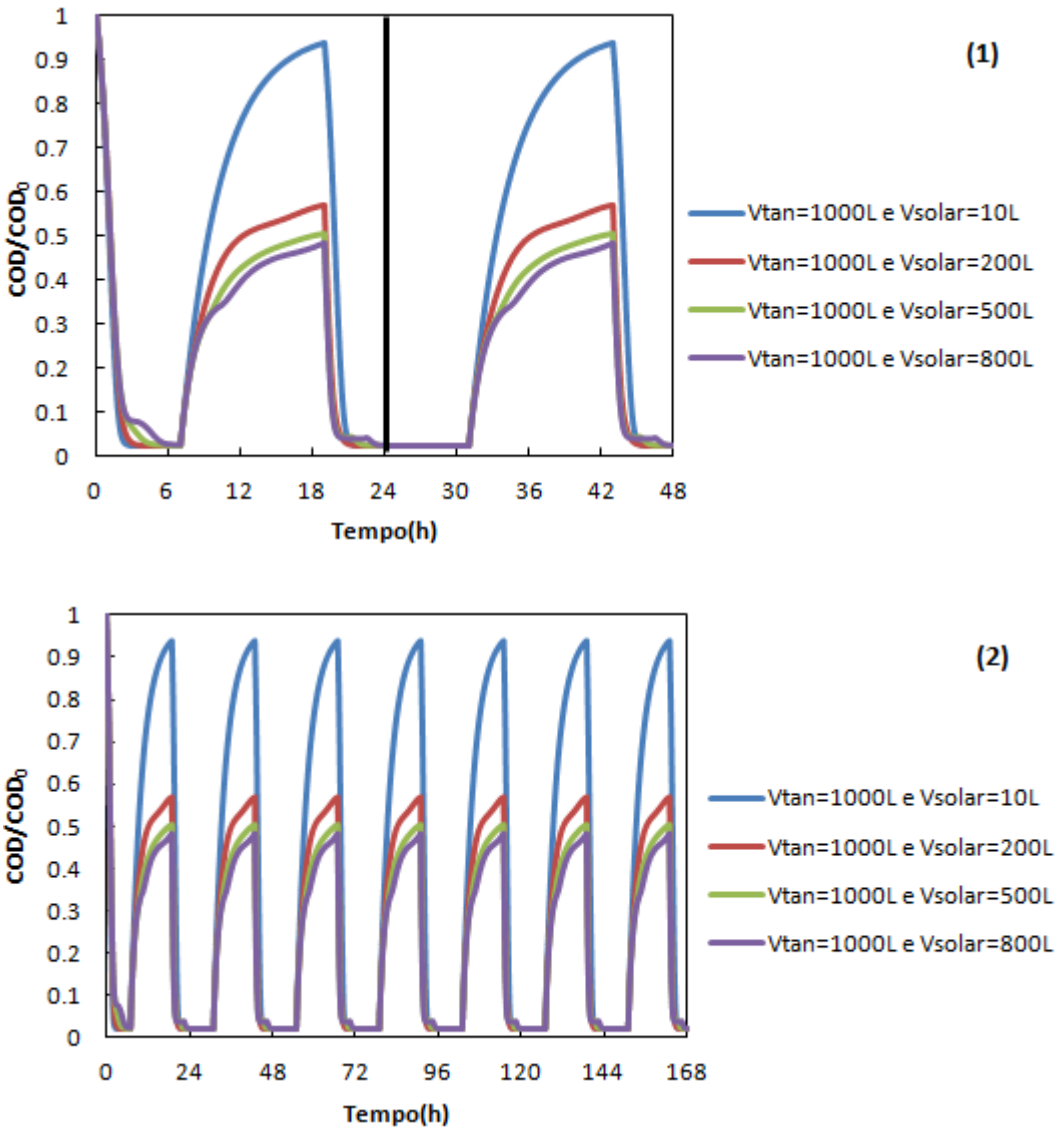


Figura 5.9- COD em função do tempo para diferentes volumes do V_{solar} com o uso de luz das lâmpadas e radiação solar operando em regime contínuo. V_{tan}=1000L COD_0=650 mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0.6mM; R_{H2O2}=0.69mmolH_2O_2/mgC; q_2=4L/min e Pot_esp=31.25W/L. Gráfico (1): Simulação para dois dias. Gráfico (2): Simulação para sete dias.

Na Figura 5.8, para V_{tan}=200L, observa-se que o COD atinge um mínimo local quando a radiação solar apresenta máxima intensidade (13h). Este comportamento também se repete para V_{tan}=600L, porém só para a segunda metade do dia, das 13h às 19h. Para V_{tan}=1000L e V_{tan}=1450L não é observada esta tendência, uma vez que o maior volume do tanque faz com que o valor do COD do efluente decresça a níveis mais baixos, pois a taxa de remoção proporcionada pelas lâmpadas é muito superior à observada no reator solar.

Analogamente à Figura 5.6, na Figura 5.9 observa-se que o aumento do V_{solar} resulta em diminuição expressiva do valor médio do COD do efluente de saída e menor oscilação dessa variável, o que é benéfico ao processo.

c) Comparação entre o 1° modo e 2°modo de operação

A comparação entre o 1° e o 2° modo de operação do sistema de tratamento para diferentes volumes do V_{tan} e V_{solar} é mostrada nos quatro Gráficos da Figura 5.10. Em todos estes gráficos se confirma o que já foi dito anteriormente; de que para os casos em que há apenas luz solar (curva "solar"), o aumento da razão V_{tan}/ V_{solar} diminui a amplitude das oscilações do COD e aumenta seu valor médio. Já para os casos com radiação solar e artificial, observa-se que o aumento da razão V_{tan}/ V_{solar} contribui para o aumento da amplitude das oscilações de COD, porém, o valor médio de COD deverá ser analisado caso a caso.

Os Gráficos (1) e (3) da Figura 5.10 mostram as simulações para o mesmo volume do reator solar (V_{solar}=100L). Para o 1° modo de operação, observa-se que o aumento do volume do tanque de 200L para 600L não influencia de forma significativa na evolução da curva de do COD. Diferentemente, para o 2° modo de operação, observa-se que o aumento do V_{tan} influencia enormemente na evolução do COD do efluente, já que este aumento de volume é acompanhado também do acréscimo do número de lâmpadas para a manutenção do valor da potência específica no patamar de 31,5W/L.

Os Gráficos (2) e (4) da Figura 5.10 mostram as simulações para o mesmo volume do tanque (V_{tan}=1000L). Para ambos os modos de operação, nota-se que o aumento de 20 vezes do V_{solar} resulta em diminuição expressiva do valor médio do COD do efluente de saída.

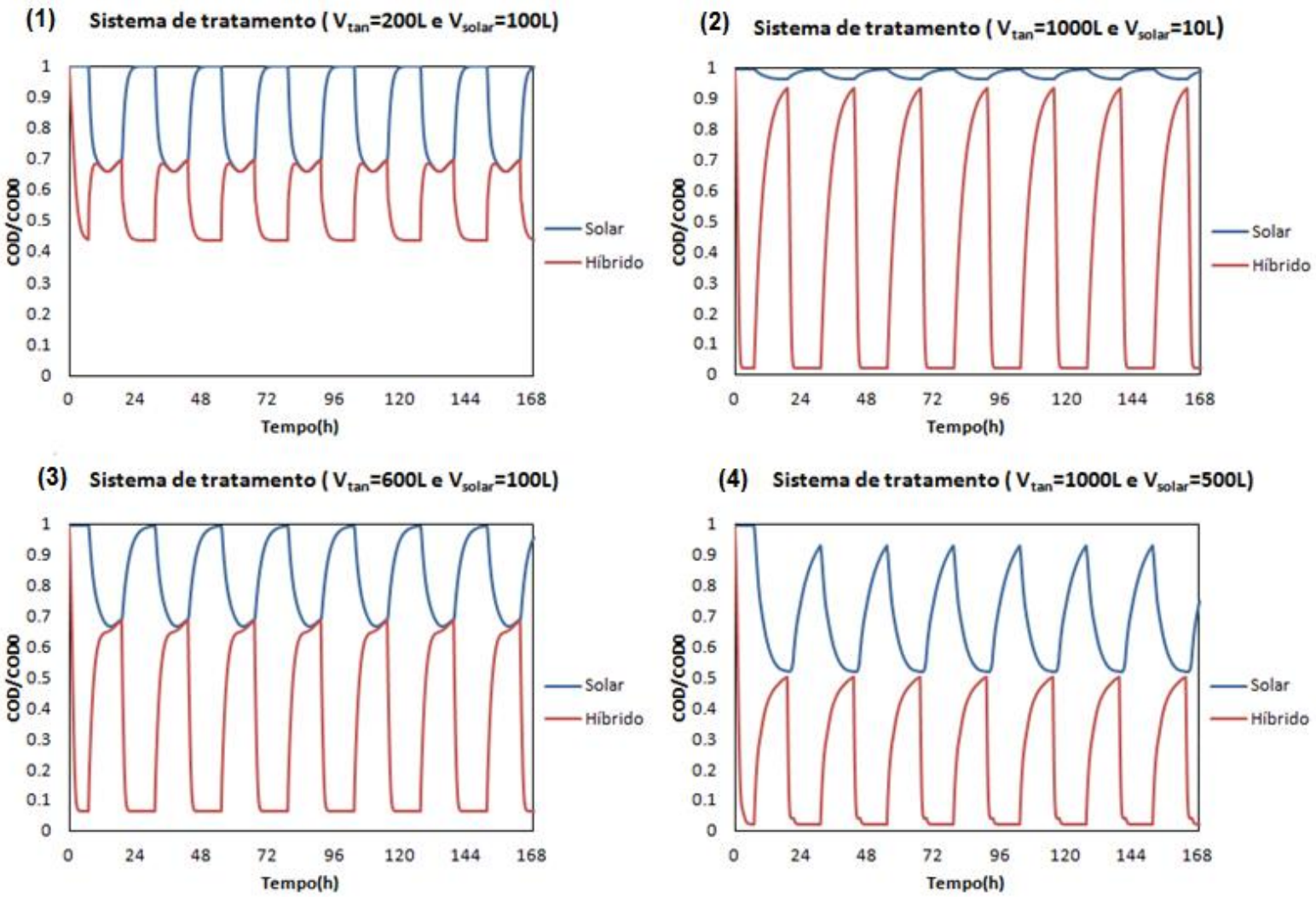


Figura 5.10- COD para diferentes de Vtan e Vsolar, em regime contínuo. COD_0=650 mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0,6mM; R_{H2O2}=0,69mmolH2O2/mgC; q2=4L/min e Pot_esp=31,25W/L (apenas para o modo híbrido)

5.1.5. Análise de sensibilidade

Foi feito um estudo de análise de sensibilidade para analisar o efeito das variáveis de processo sobre características do projeto e sobre o comportamento do sistema fotoquímico. O sistema fotoquímico para o qual foi feita a análise apresenta um volume de 1000L para o reator multi-lâmpada e um volume de 200L para o reator solar. A vazão de alimentação e a concentração inicial de efluente foram fixadas, respectivamente, em C_0=650 mgC/L e em v_0=5L/min. Neste estudo foram feitas simulações somente para o modo de operação híbrido, ou seja, a radiação solar (descrita pela modelo de radiação solar das Equações 5.1 e 5.2) e a radiação artificial foram utilizadas de forma alternada. O Gráfico (1) das figuras deste item 5.1.5 mostra simulações utilizando a potência específica de 15,625W/L e o Gráfico (2) mostram simulações para potência específica de 31,25W/L.

- **Influência da R_{H2O2}**

A Figura 5.11 mostra a influência da razão (vazão de H_2O_2)/(vazão de fenol) no COD do efluente de saída. O intervalo de variação de R_{H2O2} é de 0,119 a 1,2 mmolH_2O_2/mgC (limite do domínio de treinamento da rede para r_{AS} e r_{AL}). Como a vazão de alimentação e a concentração inicial de efluente foram fixadas, a vazão de fenol é constante e igual a 3250 mgC/min. Assim a variação da R_{H2O2} expressa, na verdade, a variação da vazão de peróxido de hidrogênio alimentada ao sistema. Portanto, os valores 0,12; 0,39; 0,67; 0,95 e 1,2 atribuídos a R_{H2O2} (mmolH_2O_2/mgC) correspondem, respectivamente, as seguintes vazões de peróxidos (mmol/min): 390; 1267,5; 2177,5; 3087,5 e 3900. Observa-se na Figura 5.11 que quanto maior é a vazão de peróxido de hidrogênio alimentada ao sistema (para uma dada vazão de fenol) maior é a degradação do efluente. No Gráfico (1), a variável R_{H2O2} foi testada para quatro diferentes valores: 0,12; 0,67; 0,95 e 1,2. E no Gráfico (2), R_{H2O2} foi testada para três diferentes valores: 0,12; 0 0,39;0,67.

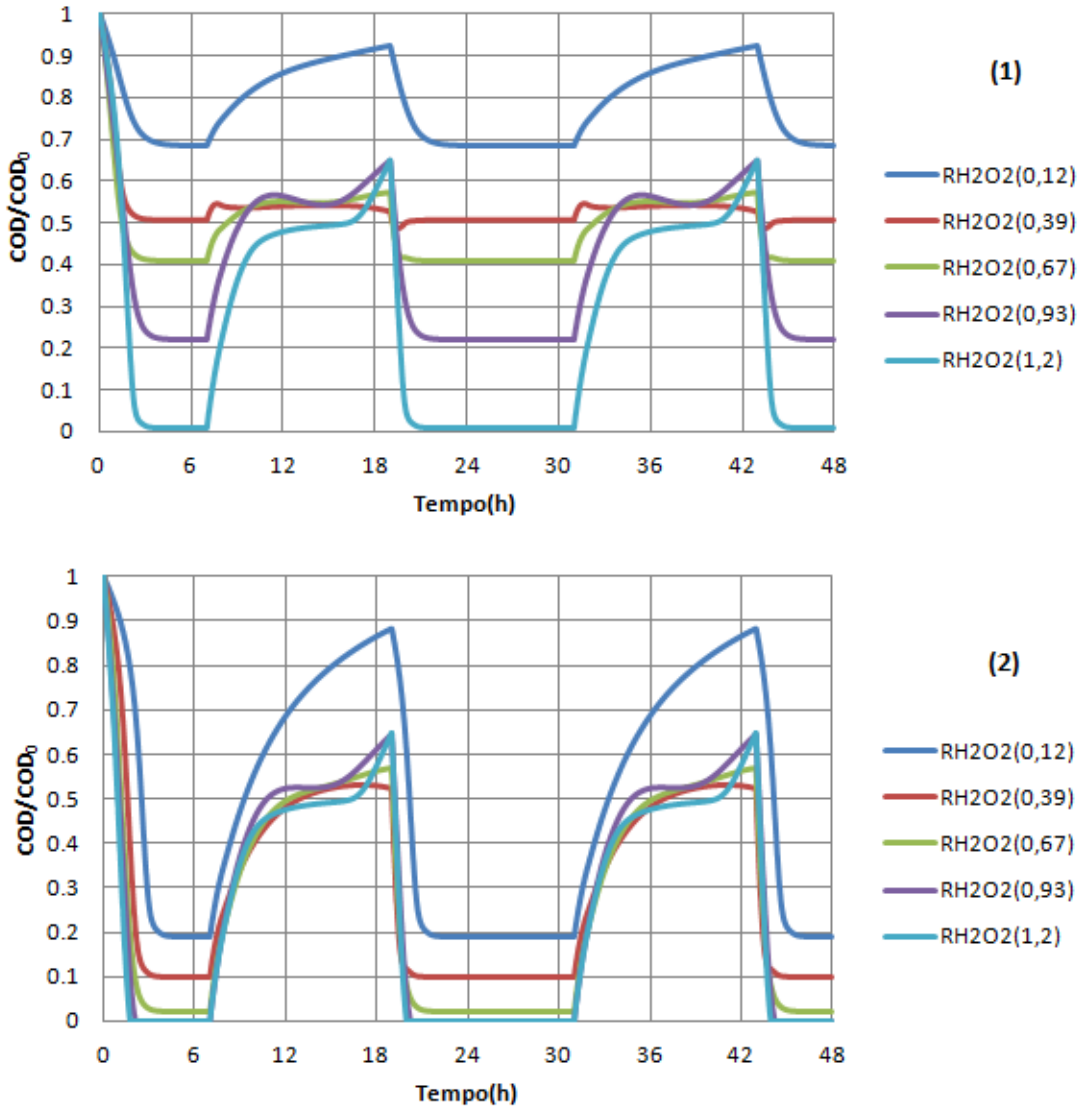


Figura 5.11- COD em função do tempo para diferentes valores de R_{H2O2}. COD_0=650mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0,6mM; q_2=4L/min, V_{tan}=1000L e V_{solar}=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L.

- **Influência da vazão de recirculação (q_2)**

A Figura 5.12 mostra a influência da vazão de recirculação (q_2) na degradação do efluente. O intervalo de variação de q2 é de 2 a 6L/min (limites do domínio de treinamento da r_{AS}). O Gráfico (1) desta figura mostra a simulação utilizando a potência específica de 15,625W/L enquanto o Gráfico (2) mostra a simulação para potência específica de 31,25W/L. Como esperado, a vazão de recirculação só influencia na degradação do efluente durante o período de funcionamento do reator solar, mais exatamente, após as três primeiras horas de

exposição solar (10h) até o término da radiação solar (19h). Nos períodos sem radiação solar, a degradação do efluente via lâmpadas não é influenciada pela vazão de recirculação e, portanto, os perfis de concentração se igualam para os diferentes valores de q_2.

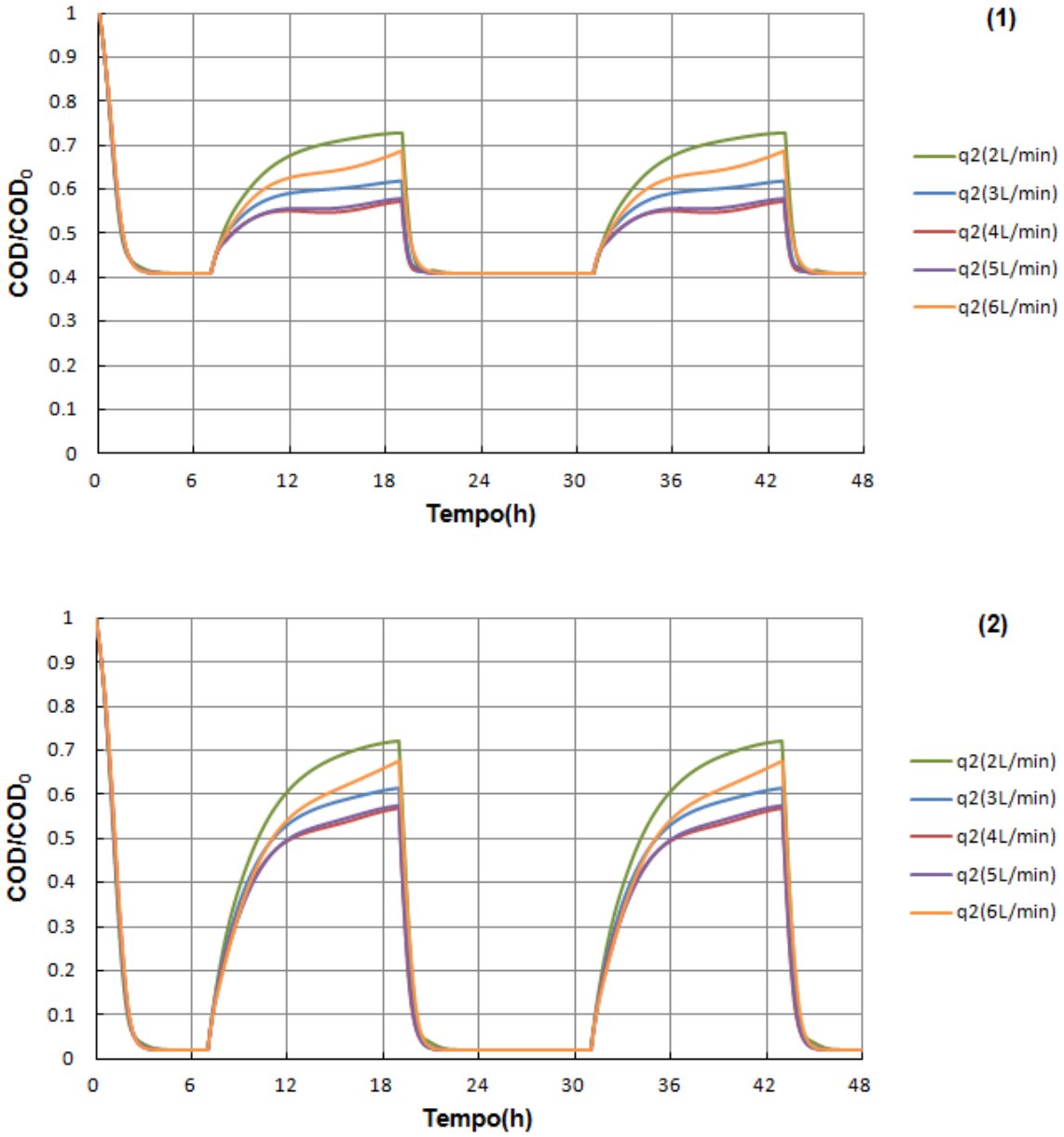


Figura 5.12- COD em função do tempo para diferentes valores de q_2. COD_0=650mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0,6mM; R_{H2O2}=0,69mmolH2O2/mgC, V_{tan}=1000L e V_{solar}=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L.

Observa-se que quanto menor é o valor de q_2, maior o tempo de residência no reator solar e, conseqüentemente, maior a taxa de reação no reator solar, e assim, mais eficiente é a degradação proporcionada pelo reator solar. Por outro lado, quanto menor é o valor de q_2,

menor é a quantidade de efluente que passa pelo reator solar e, assim, maior o COD do efluente na saída do sistema de tratamento. Portanto, existe uma vazão ótima de recirculação, ou seja, há um valor intermediário de q_2 que compense estes dois efeitos anteriores, resultando numa maior degradação de efluente na saída. Pelos gráficos da Figura 5.12, nota-se que esta vazão é igual a 4L/min.

- **Influência da concentração de ferro (Fe)**

A influência da concentração de ferro (Fe) é mostrada na Figura 5.13. O intervalo de variação de Fe é de 0.2 a 1 mM (limites do domínio de treinamento das taxas reações fotoquímicas r_{AS} e r_{AL}). Observa-se que a concentração de ferro (Fe) influencia de forma significativa na degradação do efluente. Quanto maior o valor de Fe, maior é a degradação do efluente tal como mostram os Gráficos (1) e (2) da Figura 5.13. O aumento da potência específica no tanque multi-lâmpadas potencializa ainda mais a taxa de degradação proporcionada pelas lâmpadas.

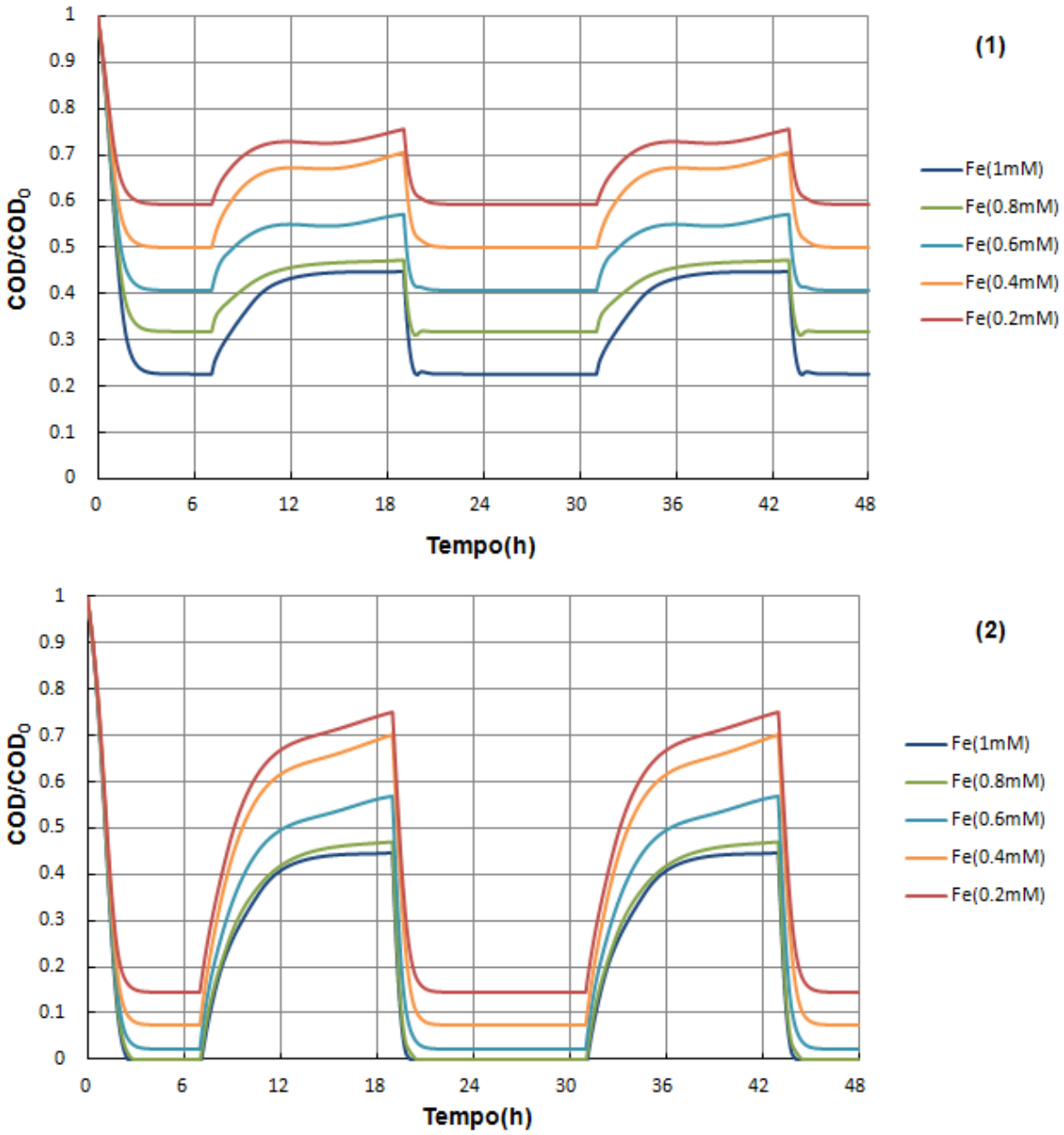


Figura 5.13- COD em função do tempo para diferentes valores de Fe. COD_0=650 mgC/L; v_0=5L/min; q_2=4L/min; R_{H2O2}=0,69mmolH2O2/mgC, V_{tan}=1000L e V_{solar}=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico(2): Pot_esp=31,25W/L.

- **Influência da potência específica (Pot_esp)**

A Figura 5.14 mostra o efeito da potência específica no tanque multi-lâmpadas. Quanto maior a Pot_esp, maior a taxa de degradação do efluente, no entanto, maior o custo gasto com energia elétrica pelo sistema de tratamento.

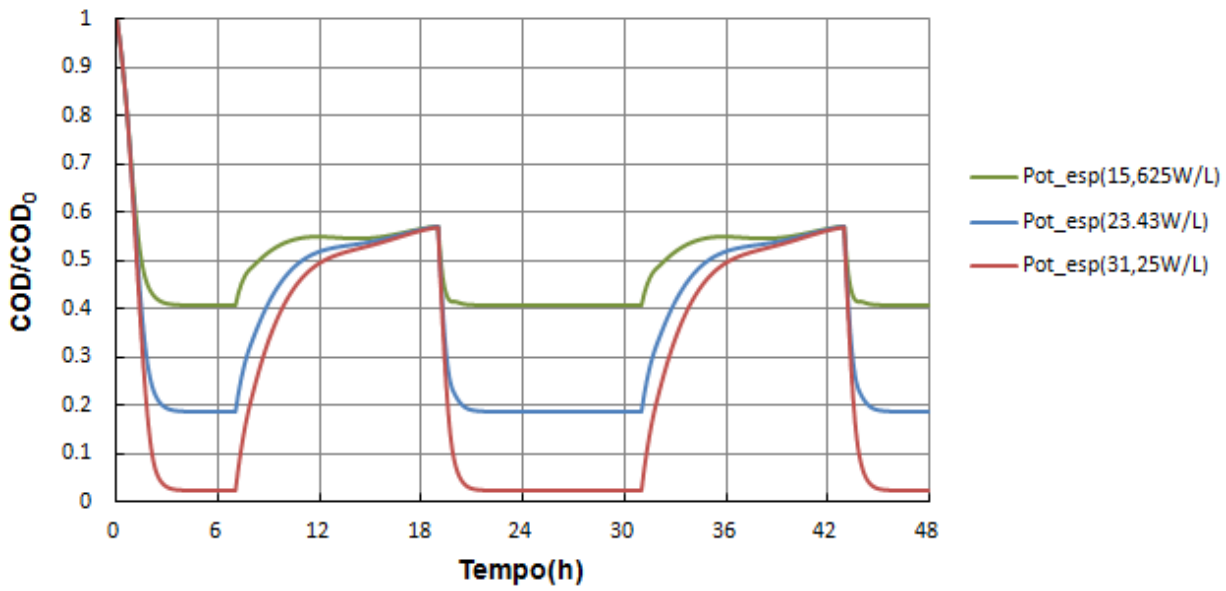


Figura 5.14- COD em função do tempo para diferentes valores de Pot_esp. COD_0=650mgC/L; v_0=5L/min; Fe=0,6mM; q_2=4L/min; R_{H2O2}=0,69mmolH2O2/mgC, V_{tan}=1000L e V_{solar}=200L.

- **Influência da radiação solar**

Na Figura 5.15, observa-se que a variação dos níveis de radiação afeta muito pouco a degradação do contaminante. A radiação (Rad) 1,0 equivale aos valores de um dia de alta radiação (descrito pelo modelo de radiação solar das Equações 5.1 e 5.2) e os demais níveis correspondem a 80%, 50% e 30% dos valores de um dia de alta radiação solar ao longo do dia.

Pelas simulações anteriormente feitas por Ribeiro (2009), este resultado já era esperado porque a maioria dos experimentos (utilizados na validação do modelo matemático) foi realizada em dias ensolarados. Assim, os perfis de concentração representados na Figura 5.15 são uma decorrência do modelo matemático pouco sensível à radiação solar.

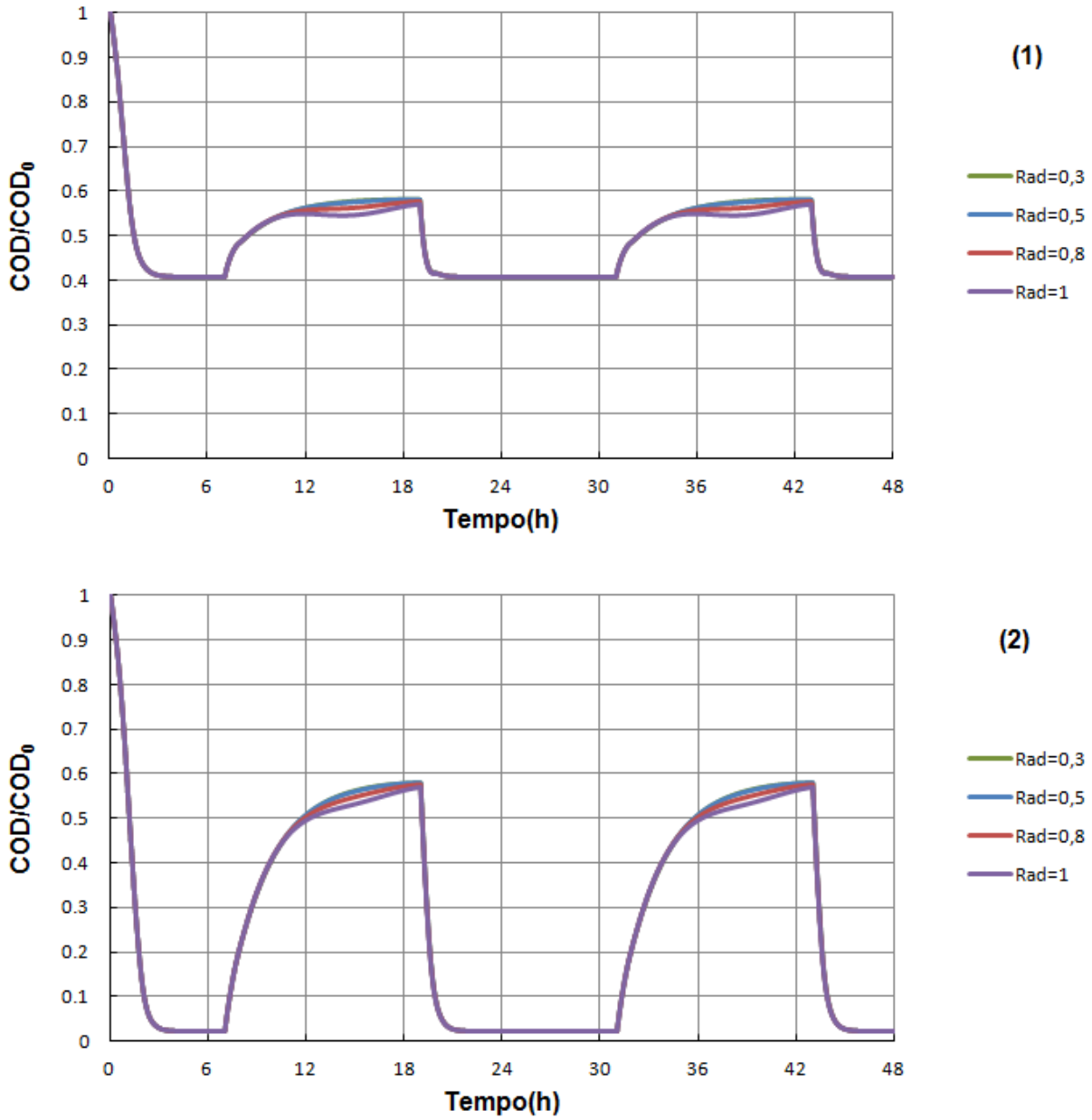


Figura 5.15-COD em função do tempo para diferentes de Rad. COD0=650mgC/L; v_0=5L/min; q2=4L/min; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC, V_{tan}=1000L e V_{solar}=200L. Gráfico(1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L.

- **Influência da vazão de entrada de efluente (v_0)**

A Figura 5.16 mostra a influencia da vazão de alimentação de efluente v_0 na degradação do efluente.

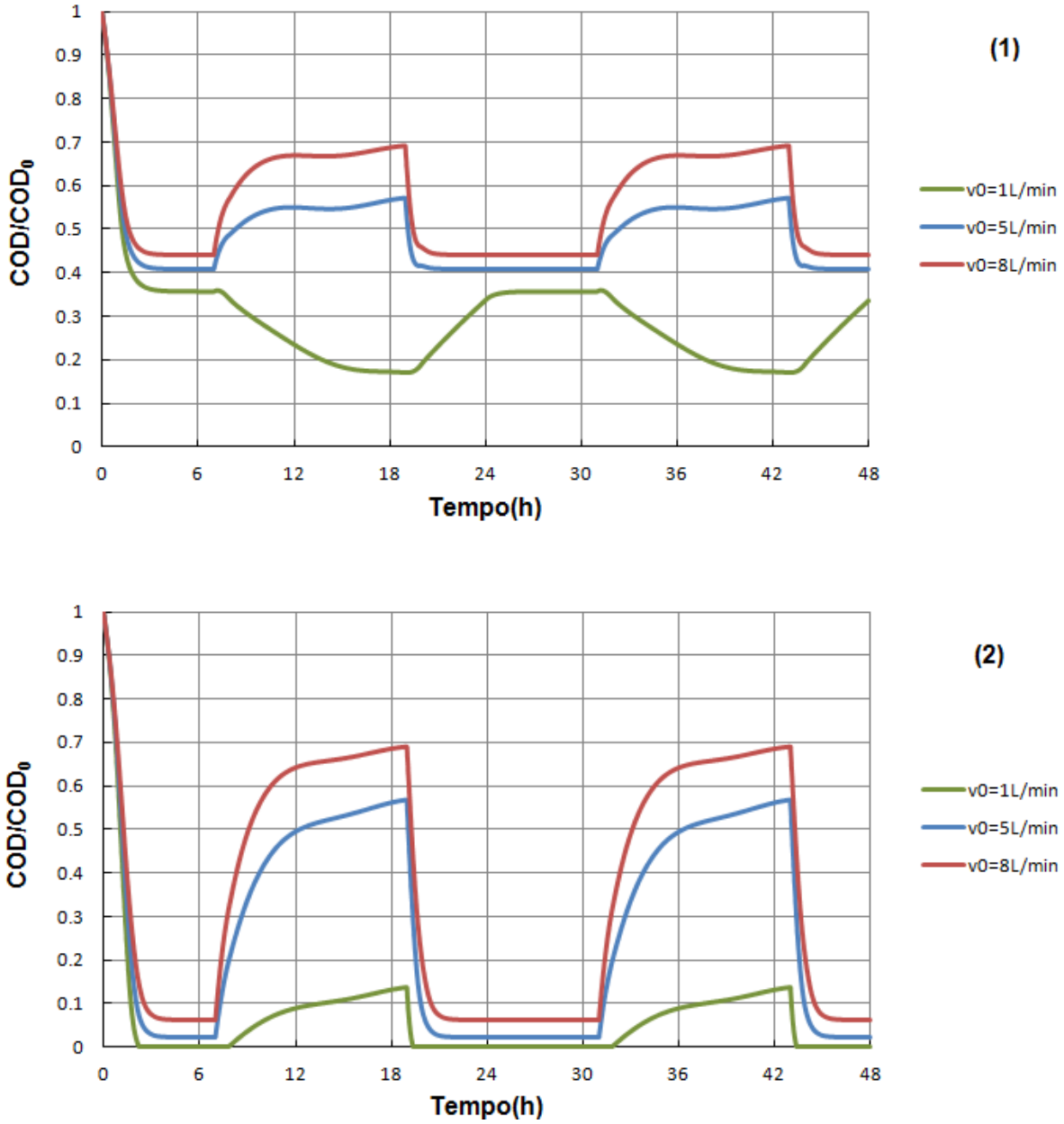


Figura 5.16-- COD em função do tempo para diferentes valores de v_0. COD_0=650mgC/L; v_0=5L/min; q_2=4L/min; RH2O2=0,69mmolH2O2/mgC, V_{tan}=1000L e V_{solar}=200L. Gráfico (1): Pot_esp=15,625W/L. Gráfico (2): Pot_esp=31,25W/L.

Como esperado, quanto menor a vazão de alimentação, maior a degradação do efluente. No Gráfico (1), observa-se que quando v_0 é relativamente baixo (1L/min), a degradação proporcionada pelo reator solar se torna mais eficiente que a degradação proporcionada pelas lâmpadas, diferentemente, do que ocorre para outros casos. Já para o Gráfico (2), observa-se que a degradação proporcionada pelas lâmpadas é sempre mais eficiente, pois a potência especifica utilizada é o dobro da utilizada no Gráfico (1).

6. OTIMIZAÇÃO

.

6.1. Função objetivo

A função objetivo adotada no presente estudo é o custo horário de tratamento de efluentes dada em R$/h ($C_{trat}$). Esta função a ser minimizada é composta pelo custo de investimento (C_{inv}) e pelo custo operacional (C_{oper}), também dados em R$/h, conforme mostra a Equação 6.1:

$$Min\ C_{trat} = C_{inv} + C_{oper} \tag{6.1}$$

6.1.1. Custo de Investimento

Os componentes do custo de investimento são os custos dos seguintes equipamentos principais de processo: reator solar, reator de lâmpadas e bombas.

A metodologia aplicada para a estimativa do custo dos equipamentos de processo foi fundamentada nas correlações propostas por Turton *et al.* (1998). Estas correlações apresentam como característica o produto entre o valor de custo base e um fator de correção, conforme mostra a Equação 6.2:

$$CBM = C_P^{\ 0} \cdot FBM \tag{6.2}$$

Na Equação 6.2, CBM representa o custo modular do equipamento (em US$) em que estão inseridos os custos direto e indireto. Os custos diretos são aqueles diretamente relacionados à taxa de produção, ou de processamento, da unidade industrial (por exemplo, matérias-primas usadas na fabricação do produto e mão-de-obra direta). Os custos indiretos são aqueles que não se relacionam diretamente à taxa de produção da unidade e sua alocação tem de ser feita de maneira estimada e, algumas vezes, arbitrária. São exemplos de custos indiretos a manutenção, o seguro e o aluguel do parque fabril. O C_P^0 da Equação 6.2 é o custo básico na compra de determinado equipamento (em US$) construído com o material mais comum e operando nas condições de pressão próximas da ambiente. O fator FBM leva em consideração os materiais de construção e a pressão de operação do equipamento. Como as

correlações apresentadas por Turton *et al*. (1998) têm como base meados do ano de 1996, todos os valores devem ser atualizados para o ano de 2010 (ano mais recente em que foi feita a estimativa de custo para o sistema estudado). Segundo Turton (1998) e Peters e Timmerhaus (2003), os índices de correção de inflação mais utilizados são o M&S ("Marshall and Swift Equipment Cost Index") e o CEPCI ("Chemical Engineering Plant Cost Index"). Na Figura 6.1 pode-se verificar a variação desses índices ao longo dos anos de 1986 a 2001. Dentre estes dois mais comumente utilizados, foi escolhido arbitrariamente o índice CEPCI para atualização dos custos dos equipamentos.

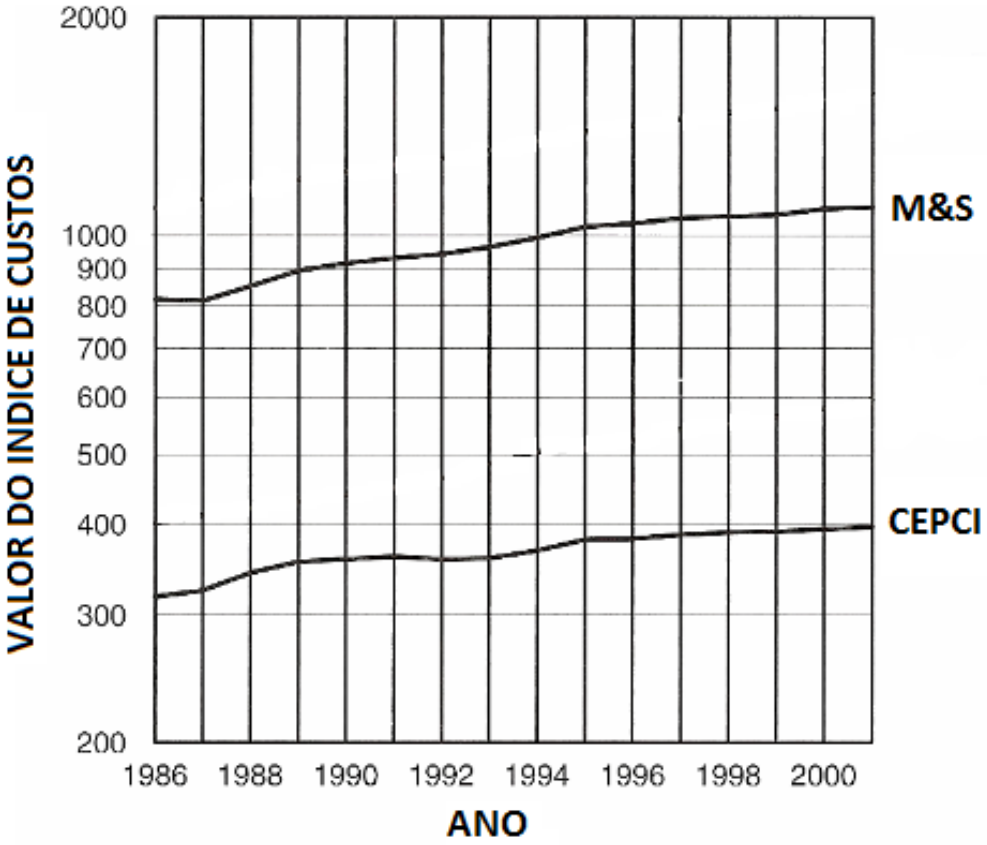


Figura 6. 1- Variação dos índices M&S e CEPCI em função do tempo (Turton et al., 2003).

Para determinar o custo de um equipamento que é construído do metal mais comum e operando sob pressão ambiente (C_P^o), Turton *et al.* (1998) utilizam a Equação 6.3:

$$C_P^{\,0} = \left(\frac{CEPCI}{382}\right) \cdot \exp\left[K_1 + K_2 \cdot (\log A) + K_3 (\log A)^2\right] \tag{6.3}$$

Na Equação 6.3, a variável A é a capacidade ou tamanho para o equipamento qual se deseja determinar o custo. Por exemplo, para tanques a variável A representa o volume e pode ser obtido na etapa de dimensionamento dos equipamentos do processo. Os parâmetros K_1, K_2 e K_3 são modificados de acordo com o equipamento, ou seja, para bombas centrífugas, tanques verticais, compressores ou trocadores de calor possuem um valor específico. O cálculo do termo FBM pode ser realizado utilizando-se a Equação 6.4.

$$FBM = B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_P \tag{6.4}$$

Na Equação 6.4, F_M representa o tipo de material de construção do equipamento, os coeficientes B_1 e B_2 dependem do tipo de equipamento. Para o material mais comum e para pressão de 1 atm (F_P= 1). O fator F_P pode ser calculado utilizando-se os valores da pressão de operação (P) do equipamento, em psi, de acordo com a Equação 6.5 (Turton, 1998).

$$\log F_P = C_1 + C_2 \cdot (\log P) + C_3 \cdot (\log P)^2 \tag{6.5}$$

6.1.1.1. Reator Solar

O reator solar é formado pela associação em série de tubos, cada um dos quais acoplados a um coletor solar do tipo parabólico composto (CPC).

Hipóteses adotadas na composição dos custos:

- Vida útil do coletor solar ($Vd_{coletor_solar}$) e do tubo reator solar (Vd_{tubo_solar}) igual a 78.000 horas. (São 10 anos de vida útil, sendo que para cada ano são previstas 7.800 horas de operação);
- O material de construção dos tubos reatores é vidro do tipo borossilicato, pois este material possui elevada transmitância à luz visível, resistência mecânica e química, com custo relativamente baixo;
- O material de construção dos coletores CPC é alumínio anodizado eletropolido devido à alta refletividade no espectro UV, durabilidade e resistência às intempéries e baixo custo (Blanco e Malato, 2003);
- O sistema opera a pressão e temperaturas ambientes (1atm, 25°C);

a) Tubo reator

O preço médio de um tubo de vidro de borossilicato (Pr_{tubo}) com diâmetro externo de 32 mm, diâmetro interno de 29,5 mm e com comprimento de 1500 mm é de R$ 43,48 (conforme consulta a fornecedores em São Paulo em 2011).

O custo horário total dos tubos de vidro de borossilicato (C_{tubo_reator}, R$/h) é dado pela Equação 6.6:

$$C_{tubo_reator} = \frac{\mathrm{Pr}_{tubo} \cdot N_{\cdot tubo_solar}}{Vd_{tubo_solar}} \tag{6.6}$$

Em que N_{tubo_solar} é o número de tubos constituintes do reator solar.

b) Coletor CPC

O preço médio do coletor de alumínio anodizado e eletropolido ($\mathrm{Pr}_{coletor_Al}$) é igual a R$ 1200/m^2 (Machado *et al*., 2004). Cada coletor solar tem uma área de 0,15m^2. Como o número de coletores solares é igual ao número de tubos reatores, o custo horário dos coletores solares de alumínio ($C_{coletor_Al}$, R$/h) é dado pela Equação 6.7.

$$C_{coletor_Al} = \frac{\mathrm{Pr}_{coletor_Al} \cdot \left(N_{tubo_solar} \cdot 0{,}15\right)}{Vd_{coletor_solar}} \tag{6.7}$$

O custo horário total do reator solar (C_{reator_solar}, R$/h) é dado pela Equação 6.8:

$$C_{reator_solar} = C_{tubo_reator} + C_{coletor_Al} \tag{6.8}$$

6.1.1.2. Reator de lâmpadas

O reator de lâmpadas é formado pelo tanque reator, por lâmpadas e pelos respectivos poços.

Considerações:

- A vida útil do tanque reator ($Vd_{\tan}$) e dos poços das lâmpadas (Vd_{pocos}) igual a 78.000 horas. (São 10 anos de vida útil, sendo que em cada ano são previstas 7.800 horas de operação);
- A vida útil das lâmpadas (Vd_{lamp}) é de 16.000 horas (Guia Prático Philips Iluminação, 2011);
- O material de construção do tanque de mistura é aço inoxidável, devido ao fato do fenol ser corrosivo;
- O material de construção dos poços das lâmpadas é vidro do tipo borossilicato, pois este material possui elevada transmitância à luz visível, resistência mecânica e química e baixo custo;
- Pressão e temperaturas ambientes (1atm, 25°C). Dessa forma, o fator de correção da pressão do tanque reator F_{Pt} é igual a 1,00, pois a pressão encontra-se no intervalo $0{,}5 \leq P \leq 3{,}7$ barg (pressão em bar relativo) (Turton, 1998);
- Todos os coeficientes do custo obtidos estão relacionados à posição vertical do reator (Turton, 1998);

a) Tanque reator

Cada poço de lâmpada tem um volume imerso no tanque de mistura de aproximadamente de 0,5L. O volume total ocupado pelos poços das lâmpadas $V_{poços}$, expresso em litros é dado pela Equação 6.9:

$$V_{poços} = 0{,}5 \cdot N_{lamp} \tag{6.9}$$

Para cálculo dos custos, o volume do tanque reator (em m^3) é dado pela Equação 6.10:

$$V_{\tan} = \frac{V_{liq} + 0{,}5 \cdot N_{lamp}}{10^3} \tag{6.10}$$

Em que V_{liq} é volume ocupado somente pelo líquido. O custo de aquisição (ou custo básico) ($C_t^{\,o}$) e o custo total do tanque reator ($CBMt$) podem ser estimados, respectivamente, pelas relações empíricas como mostram as Equações 6.11 e 6.12 (Turton, 1998):

$$\log_{10}\left(C_t^{\,0}\right) = K_{1t} + K_{2t} \cdot \log_{10}(V_{\tan}) + K_{3t} \cdot \left[\log_{10}\left(V_{\tan}\right)\right]^2 \tag{6.11}$$

$$CBMt = C_t^{\,0} \cdot \left[B_{1t} + B_{2t} \cdot F_{Mt} \cdot F_{Pt}\right] \tag{6.12}$$

Todos os parâmetros utilizados nas Equações 6.11 e 6.12 são dados nas Tabelas 6.1 e 6.2:

Tabela 6. 1-Parâmetros para o tanque reator.

V_{tan} mín (m^3)	V_{tan} máx (m^3)	K_{1t}	K_{2t}	K_{3t}
0,08	1,13	3,3392	0,5538	0,2851
1,14	3,93	3,4746	0,5893	0,2053
3,94	23,56	3,6237	0,5262	0,2146
23,57	72,45	3,7559	0,6361	0,1069
72,46	141,37	3,9484	0,4623	0,1717
141,38	245,44	4,0547	0,4620	0,1558
245,45	353,43	4,1110	0,6094	0,049
353,44	628,32	4,3919	0,2859	0,1842

Tabela 6. 2-Fatores de correção para o material de construção do tanque reator

B_{1t}		2,5
B_{2t}		1,72
F_{Mt1}	(aço carbono)	1,00
F_{Mt2}	(aço inoxidável)	4,00

Há necessidade da atualização dos valores para o ano de 2010. Assim, o custo atualizado do tanque reator é ($CBMt_{atual}$) dado pela Equação 6.13:

$$CBMt_{atual} = CBMt \cdot \left(\frac{CEPCI_{2010}}{CEPC_{mid1996}} \right) \cdot Dolar \tag{6.13}$$

Em que $Dolar$ representa o indicador econômico, convertendo o valor em US$ para R$.

O custo horário do tanque reator ($C_{\tan}$,R$/h) é dado pela Equação 6.14:

$$C_{\tan} = \frac{CBMt_{atual}}{Vd_{\tan}} \tag{6.14}$$

b) Lâmpadas

As lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (80, 125, 250 e 400 W, HPLN Philips) são encontradas no mercado. Seus preços são respectivamente iguais a 7, 8, 18 e 30 (valores em reais). Dentre estas, a lâmpada de 125 W é a que apresenta melhor custo/beneficio (maior relação W por R$), portanto, apenas este tipo de lâmpada será utilizado para compor o reator multi-lâmpadas.

O custo horário das lâmpadas de 125 W (C_{lamp}) é obtido através da Equação 6.15:

$$C_{lamp} = \frac{\Pr_{lamp125} \cdot N_{lamp}}{Vd_{lamp}} \tag{6.15}$$

Em que $\Pr_{lamp125}$ é o custo de uma lâmpada de 125 W e N_{lamp} é o número de lâmpadas de 125 W no reator de lâmpadas.

c) Poços das lâmpadas

O custo médio de um poço de vidro do tipo borossilicato ($\Pr_{poço}$) é de R$ 832 (Ace Glass Inc., 2011). Portanto, o custo total dos poços ($C_{poço}$, R$/h) é dado pela Equação 6.16:

$$C_{poço} = \frac{\Pr_{poço} \cdot N_{lamp}}{Vd_{lamp}} \tag{6.16}$$

O custo horário do reator de lâmpada é dado pela Equação 6.17:

$$C_{reator_lamp} = C_{\tan} + C_{lamp} + C_{poço} \tag{6.17}$$

6.1.1.3. Bombas

Considerações:

- Vida útil da bomba (Vd_{bomba}) igual a 78.000 horas. (São 10 anos de vida útil, sendo que a cada ano são previstas 7.800 horas de operação);
- Para a bomba centrífuga, se a potência das bombas de alimentação (Pot_{BA}) e de reciclo (Pot_{BR}), além da pressão relativa (P_b) estiverem dentro dos seguintes intervalos, podem-se utilizar os coeficientes da Tabela 6.3:

  $0{,}01 \leq Pot_{BA} \leq 250(kW)$

  $0{,}01 \leq Pot_{BR} \leq 250(kW)$

  $P_b < 350(\text{barg})$
- O material de construção da bomba é aço inoxidável, devido ao fato do fenol ser corrosivo;
- Todos os coeficientes de custo obtidos são referentes à bomba centrífuga
- A pressão de operação é próxima à atmosférica (1 atm);
- Todos os custos obtidos são referentes à bomba centrifuga (Turton, 1998);

Para o ΔP dado em atm, a pressão relativa expressa em bar é calculada pela Equação 6.18:

$$P_b = (\Delta P \cdot 1{,}01325) - 1 \tag{6.18}$$

Para o ΔP dado em atm, o "head" da bomba (H_b) calculado em Pascal é calculado pela Equação 6.19:

$$H_b = \Delta P \cdot 1{,}01325 \cdot 10^5 \tag{6.19}$$

a. Bomba de alimentação

A potência absorvida pela bomba em kW para a vazão volumétrica Q_A (m^3/s) é dada pela Equação 6.20:

$$Pot_{BA} = \frac{Q_A \cdot H_b}{1000} \tag{6.20}$$

O custo de aquisição ou 'custo base' da bomba de alimentação ($C_{bA}{}^0$) pode ser estimado pela Equação 6.21:

$$\log_{10}\left(C_{bA}{}^0\right) = K_{1b} + K_{2b} \cdot \log_{10}(Pot_{BA}) + K_{3b} \cdot \left[\log_{10}\left(Pot_{BA}\right)\right]^2 \tag{6.21}$$

O custo total da bomba de alimentação ($CBMb_A$) a partir do "custo base" é obtido pelas Equações 6.22 e 6.23:

$$CBMb_A = C_{bA}{}^0 \cdot \left[B_{1b} + B_{2b} \cdot F_{Mb} \cdot F_{Pb}\right] \tag{6.22}$$

$$\log_{10}\left(F_{Pb}\right) = C_{1b} + C_{2b} \cdot \log_{10}(P_b) + C_{3b} \cdot \left[\log_{10}\left(P_b\right)\right]^2 \tag{6.23}$$

Há a necessidade da atualização de valores para o ano de 2010. Assim, o custo atual da bomba de alimentação ($CBMb_{Aatual}$) é dado pela Equação 6.24:

$$CBMb_{Aatual} = CBMb_A \cdot \left(\frac{CEPCI_{2010}}{CEPC_{mid1996}}\right) \cdot Dolar \tag{6.24}$$

O custo horário da bomba de alimentação (C_{bombaA}, R$/h) é dado pela Equação 6.25:

$$C_{bombaA} = \frac{CBMb_{Aatual}}{Vd_{bomba}} \tag{6.25}$$

b. Bomba de recirculação

A potência absorvida pela bomba em kW para a vazão volumétrica Q_R (m^3/s) é dada pela Equação 6.26:

$$Pot_{BR} = \frac{Q_R \cdot H_b}{1000} \tag{6.26}$$

O custo de aquisição ou 'custo base' da bomba de alimentação ($C_{bR}{}^0$) pode ser estimado pela Equação 6.27:

$$\log_{10}\left(C_{bR}{}^0\right) = K_{1b} + K_{2b} \cdot \log_{10}(Pot_{BR}) + K_{3b} \cdot \left[\log_{10}\left(Pot_{BR}\right)\right]^2 \tag{6.27}$$

O custo total da bomba de recirculação ($CBMb_R$) a partir do "custo base" é obtido pelas Equações 6.28 e 6.29:

$$CBMb_R = C_{bR}{}^0 \cdot \left[B_{1b} + B_{2b} \cdot F_{Mb} \cdot F_{Pb}\right] \tag{6.28}$$

$$\log_{10}\left(F_{Pb}\right) = C_{1b} + C_{2b} \cdot \log_{10}(P_b) + C_{3b} \cdot \left[\log_{10}\left(P_b\right)\right]^2 \tag{6.29}$$

Há a necessidade da atualização de valores para o ano de 2010. Assim, o custo atual da bomba de alimentação ($CBMb_{Ratual}$) é dado pela Equação 6.30:

$$CBMb_{Ratual} = CBMb_R \cdot \left(\frac{CEPCI_{2010}}{CEPC_{mid1996}}\right) \cdot Dolar \tag{6.30}$$

O custo horário da bomba de recirculação (C_{bombaR}, R$/h) é dado pela Equação 6.31:

$$C_{bombaR} = \frac{CBMb_{Ratual}}{Vd_{bomba}} \tag{6.31}$$

O custo horário total das bombas (C_{bomba}, R$/h) é então calculado conforme a Equação 6.32:

$$C_{bomba} = C_{bombaA} + C_{bombaR} \tag{6.32}$$

Tabela 6. 3- Parâmetros para a bomba centrífuga e fatores de correção para o material de construção da bomba centrífuga

K_{1b}		3,5793
K_{2b}		0,3208
K_{3b}		0,0285
C_{1b}		0,1682
C_{2b}		0,3477
C_{3b}		0,4841
B_{1b}		1,8
B_{2b}		1,51
F_{Mb1}	(aço carbono)	1
F_{Mb2}	(aço inoxidável)	2,4

6.1.1.4. Custo total de Investimento

O custo horário total de investimento (C_{inv}, R$/h) é obtido pela Equação 6.33:

$$C_{inv} = C_{reator_solar} + C_{reator_lamp} + C_{bomba} \tag{6.33}$$

6.1.2. Custo Operacional

Os componentes do custo operacional são a energia elétrica e os reagentes. Na sequência cada um deles é mostrado separadamente.

6.1.2.1. Energia elétrica

O consumo de energia elétrica é decorrente das lâmpadas e do bombeamento.

Considerações:

- Adotou-se o grupo A (Industrial), subgrupo A3a, com nível médio de tensão de fornecimento (30 kV a 44 kV). Para este subgrupo será utilizado o modelo de tarifação convencional (Eletropaulo, 2011);
- Nos grupos industriais, a tarifação é binômia, sendo composta de duas grandezas: demanda e consumo. Os valores das tarifas, válidos a partir de julho/2010 para a demanda (T_{dem}) e para o consumo (T_{cons}) são respectivamente R$ 22,32/ kW e R$ 161,32/ MWh (Eletropaulo, 2011);
- A tarifa de demanda foi considerada 10% a mais que o valor obtido, a fim de evitar que ultrapasse a potência instalada e consequentemente não se paguem multas;
- Para bombas centrífugas, foi adotado o rendimento (η_B) de 60% (Gomide, 1997);
- Para um motor de indução trifásico, o rendimento médio (η_M) adotado é de 90% (Ministério de Minas e Energia, 2011);

a) Lâmpadas

O custo horário da demanda de energia elétrica pelas lâmpadas (C_{demB}, R$/h) é obtido através da Equação 6.34:

$$C_{demL} = \frac{1{,}1 \cdot (125) \cdot N_{lamp} \cdot T_{dem}}{720 \cdot 10^3} \tag{6.34}$$

A Equação 6.35 mostra o custo de consumo (C_{consL}, R$/h):

$$C_{consL} = \frac{(125) \cdot N_{lamp} \cdot T_{cons}}{10^6} \tag{6.35}$$

Desta forma o custo total da energia elétrica consumida pelas lâmpadas (C_{elL}, R$/h) é dado pela Equação 6.36:

$$C_{elL} = C_{demL} + C_{consL} \tag{6.36}$$

b) Bombeamento

Os rendimentos da bomba (η_B) e do motor (η_M) são dados, respectivamente, pelas Equações 6.37 e 6.38:

$$\eta_B = \frac{Pot_B}{Pot_{MS}} \tag{6.37}$$

$$\eta_M = \frac{Pot_{MS}}{Pot_M} \tag{6.38}$$

Rearranjado as Equações 6.37 e 6.38 a potência do motor é então calculada:

$$Pot_M = \frac{Pot_B}{\eta_B \cdot \eta_M} \tag{6.39}$$

A partir da Equação 6.39, as potências do motor para bomba de alimentação (Pot_{MA}, kW) e para bomba de recirculação (Pot_{MR}, kW) são calculadas pelas seguintes equações:

$$Pot_{MA} = \frac{Pot_{BA}}{\eta_B \cdot \eta_M} \tag{6.40}$$

$$Pot_{MR} = \frac{Pot_{BR}}{\eta_B \cdot \eta_M} \tag{6.41}$$

O custo horário da demanda das bombas (C_{demB}, R$/h) é obtido através da Equação 6.42:

$$C_{demB} = \frac{1{,}1 \cdot \left(Pot_{MA} + Pot_{MR}\right) \cdot T_{dem}}{720} \tag{6.42}$$

O custo de consumo (C_{consB}, R$/h) é obtido através da Equação 6.43:

$$C_{consB} = \frac{\left(Pot_{MA} + Pot_{MR}\right) \cdot T_{cons}}{10^3} \tag{6.43}$$

Desta forma o custo de energia elétrica total (C_{elB} ,R$/h) é dado pela Equação 6.44:

$$C_{elB} = C_{demB} + C_{consB} \tag{6.44}$$

O custo total de energia elétrica (C_{el} , R$/h) é então obtido pela Equação 6.45:

$$C_{el} = C_{elB} + C_{elL} \tag{6.45}$$

6.1.2.2. Reagentes

Considerações:

- O preço industrial do peróxido de hidrogênio a 30% sem impostos (Pr_{H2O2}) é de R$1,97/kg (IQBC Produtos Químicos Ltda., 2012);
- O preço industrial do sulfato de ferro heptahidratado (Pr_{Fe}) é de R$ 0,824/kg (SQI- Soluções Químicas Industriais Ltda., 2011);
- As massas moleculares do peróxido de hidrogênio e do sulfato de ferro heptahidratado são respectivamente 34 e 278 g/mol;

As vazões mássicas do peróxido $\left(W_{H_2O_2}\right)$e de ferro $\left(W_{Fe^{+2}}\right)$ são calculadas pelas Equações 6.46 e 6.47 e seus respectivos custos são obtidos pelas Equações 6.48 e 6.49:

$$W_{H_2O_2} = \frac{R_{H_2O_2} \cdot COD_0 \cdot v_0 \cdot M_{H_2O_2} \cdot 60}{10^6} \tag{6.46}$$

$$W_{Fe+2} = \frac{Fe \cdot v_0 \cdot M_{Fe} \cdot 60}{10^6} \tag{6.47}$$

$$C_{H_2O_2} = \mathrm{Pr}_{H_2O_2} \cdot W_{H_2O_2} \tag{6.48}$$

$$C_{Fe} = \mathrm{Pr}_{Fe} \cdot W_{Fe} \tag{6.49}$$

Em que vo representa a vazão volumétrica do contaminante na entrada do primeiro reator, H_2O_2 é a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, Fe é a concentração de ferro,

O custo total dos reagentes (C_{reag}, R$/h) é obtido pela Equação 6.50:

$$C_{reag} = C_{H_2O_2} + C_{Fe} \tag{6.50}$$

$C_{H_2O_2}$ e C_{Fe} representam respectivamente os custos do peróxido de hidrogênio e do sulfato de ferro heptahidratado.

6.1.3. Custo total Operacional

O custo total operacional (C_{oper}, R$/h) é dado pela Equação 6.51:

$$C_{oper} = C_{el} + C_{reag} \tag{6.51}$$

6.2. Descrição do sistema para otimização

A representação esquemática da instalação fotoquímica é mostrada na Figura 6.2. O efluente contaminado entra no sistema a uma vazão volumétrica v_0 e concentração C_{A0}. Ele é degradado fotoquimicamente por radiação de origem artificial ou solar, dependendo do horário do dia. O efluente circula no sistema com uma vazão volumétrica q_2 e sai da instalação com uma vazão igual à vazão de alimentação (v_0) e com concentração de saída C_{A1}.

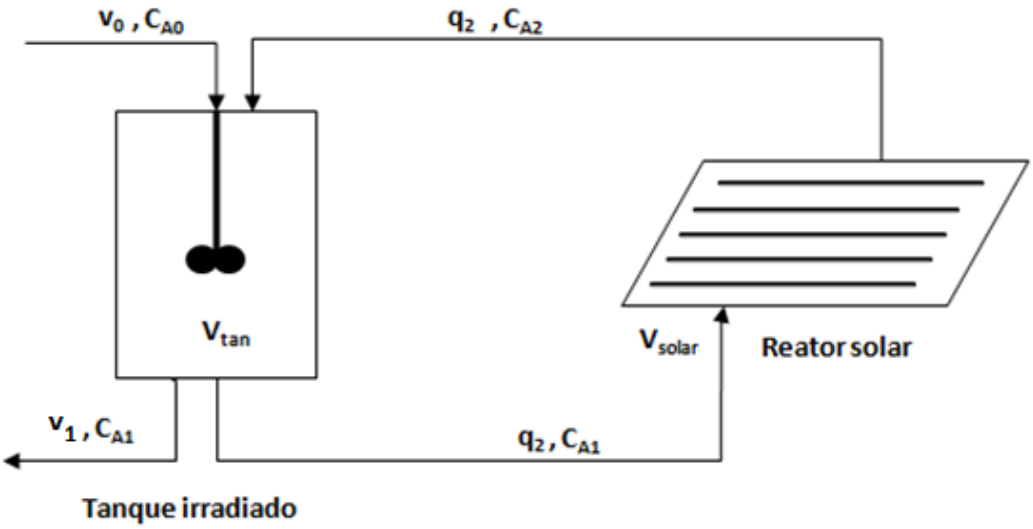


Figura 6. 2- Esquema simplificado do sistema fotoquímico

Definido os parâmetros do modelo e escolhido o cenário a ser estudado, o problema de otimização considerado aqui consiste em determinar quais devem ser os volumes dos reatores fotoquímicos (reator solar e reator multi-lâmpadas), as concentrações dos reagentes sulfato de ferro e peróxido de hidrogênio e a vazão de recirculação, para que resulte em custo mínimo horário de tratamento.

Os parâmetros do modelo são fixados para cada cenário estudado e são caracterizados pela: concentração inicial do contaminante, concentração especificada do contaminante na corrente de saída, nível de radiação solar, vazão de entrada do contaminante, preços da lâmpada e reagentes, tarifas de energia elétrica e custos de investimentos dos reatores.

6.3. Modelo do sistema

O modelo do sistema é dado pelos balanços de massas no reator solar e no reator multi-lâmpadas, dados pelas Equações 3.1 a 3.4 conforme mostrado no Capitulo 3. A concentração do contaminante na saída do sistema fotoquímico (C_{A1}) para o respectivo cenário é dada em função dos volumes dos reatores fotoquímicos, das concentrações dos reagentes, da potência específica do tanque de lâmpadas, da vazão de recirculação e também do horário em que é coletado o efluente.

$$C_{A1} = f(V_{\tan}, V_{solar}, q_2, R_{H2O2}, Fe, Pot_esp, t) \tag{6.52}$$

Como a radiação solar muda no decorrer do dia, há períodos em que a concentração do contaminante no efluente é mais alta ou mais baixa. Portanto, no problema de otimização, é mais interessante trabalhar com a média da concentração do poluente em vez da sua concentração no instante t. Para este trabalho será considerada a concentração média ao longo de uma semana para a operação do sistema fotoquímico, mantendo-se constantes as concentrações dos reagentes. Assim, a concentração média de saída ($\overline{C_{A1}}$) é dada em função de:

$$\overline{C_{A1}} = f(V_{\tan}, V_{solar}, q_2, R_{H2O2}, Fe, Pot_esp) \tag{6.53}$$

6.4. Restrição

A restrição imposta no programa de otimização é que a concentração média do contaminante na saída do sistema ($\overline{C_{A1}}$) seja menor que a concentração máxima do contaminante especificada (COD_{esp}). Portanto:

$$\overline{C_{A1}} < COD_{esp} \tag{6.54}$$

6.5. Método de solução

Como a restrição (Inequação 6.54) é uma expressão não linear, o problema de otimização é classificado como não linear com restrição (“Non-Linear Programming” - NLP). As quatro principais abordagens na solução de problemas de programação não linear com restrições são (Edgar e Himmelblau, 2001): (i) Multiplicadores de Lagrange (MML), (ii) Linearização Interativa (MLI), (iii) Programação Quadrática Sucessiva (MPQS), (iv) Função Penalidade (MFP).

Dentre estes métodos, foi escolhido o da Função Penalidade para a resolução do problema de otimização. O principal motivo para esta escolha foi o fato da função restrição apresentar

muitas descontinuidades, dificultando a aplicação de métodos baseados em gradientes (MML, MLI, MPQS). Para contornar esta dificuldade, a alternativa proposta foi inserir a função restrição na função objetivo e, assim, transformar o problema de otimização com restrição num problema sem restrição que é matematicamente mais fácil de ser resolvido. Esta mudança só foi possível devido à introdução da função penalidade (p) e do parâmetro de penalização (α) à nova função objetivo.

A função penalidade adotada foi a função parabólica, sendo definida por:

$$p = \left(\overline{C_{A1}} - COD_{esp}\right)^2 \tag{6.55}$$

Com a introdução da função penalidade, a função objetivo (FO) torna-se:

$$FO = C_{trat} + \alpha \cdot \left(\overline{C_{A1}} - COD_{esp}\right)^2 \tag{6.56}$$

Quando o parâmetro α é relativamente baixo, a solução é mais influenciada pelo custo de tratamento do que pela função de penalidade. Quando o parâmetro de penalização α é relativamente grande, a solução é mais afetada pela função penalidade.

Para dado valor do parâmetro de penalização α, a minimização da função objetivo é executada utilizando um método de busca baseado no método Simplex de Nelder e Mead (Himmelblau, 1972). Este trabalho utiliza o método Simplex de Nelder e Mead, porém antes realiza a transformação das variáveis de otimização para que elas respeitem os limites inferior e superior (quando houver). Assim, se a variável de otimização x(i) é limitada inferiormente, superiormente, ou é limitada por ambos os limites, as respectivas transformações são dadas por:

$$x_{transf}(i) = LB(i) + x(i)^2 \tag{6.57}$$

$$x_{transf}(i) = UB(i) - x(i)^2 \tag{6.58}$$

$$x_{transf}(i) = LB(i) + \left(UB(i) - LB(i)\right) \cdot \left(sen\left(x(i)\right) + 1\right) / 2 \tag{6.59}$$

Em que LB(i) é limite inferior e UB(i) é o limite superior de uma dada variável. A variável x(i) é completamente irrestrita, mas desde que o quadrado de x(i) é sempre um

número não-negativo (para x(i) real), então $x_{transf}(i)$ deve necessariamente ser sempre maior ou igual a LB(i) e sempre menor ou igual a UB(i). No terceiro caso a variável de otimização é limitada através da transformação trigonométrica.

Após essas transformações de variáveis e resolução do problema de otimização pelo método Simplex de Nelder e Mead, os valores ótimos encontrados para as variáveis ($y_{transf}(i)$) são convertidas para o seu domínio original (y(i)), ou seja, as transformações de variáveis são desfeitas através da aplicação das equações anteriores (6.60 a 6.62) à variável $y_{transf}(i)$. Portanto, y_{transf} (i) é convertido em y(i) (valor ótimo final), tal como mostram as equações abaixo:

$$y(i) = LB(i) + y_{transf}(i)^2 \tag{6.60}$$

$$y(i) = UB(i) - y_{transf}(i)^2 \tag{6.61}$$

$$y(i) = LB(i) + \left(UB(i) - LB(i)\right) \cdot \left(sen\left(y_{transf}(i)\right) + 1\right) / 2 \tag{6.62}$$

Aplicando este método de busca para diferentes pontos iniciais e diferentes parâmetros de penalização, encontram-se diferentes ótimos locais. Dentre estes ótimos locais, aquele que resultar no menor custo horário de tratamento, respeitando a restrição imposta, é considerado como ótimo global. Este modelo é composto de seis variáveis de otimização: $V_{\tan}$, V_{solar} , q_2, Fe, R_{H2O2} e Pot_esp.

6.5.1. Método Simplex

O método Simplex Sequencial (Edgar e Himmelblau, 2001) usa uma figura geométrica regular (o simplex) em que a função objetivo é avaliada nos vértices e a figura é então "refletida" na direção de redução de *f*, gerando um novo simplex adjacente e assim sucessivamente. Em cada iteração é descartado o vértice do simplex com maior valor de *f*. Em duas dimensões o simplex é um triângulo equilátero e em três dimensões o simplex é um tetraedro regular.

Por exemplo, para a minimização de f(x) em duas dimensões, o vértice de maior valor de f(x) é descartado e um novo vértice é gerado por reflexão no centróide dos pontos remanescentes.

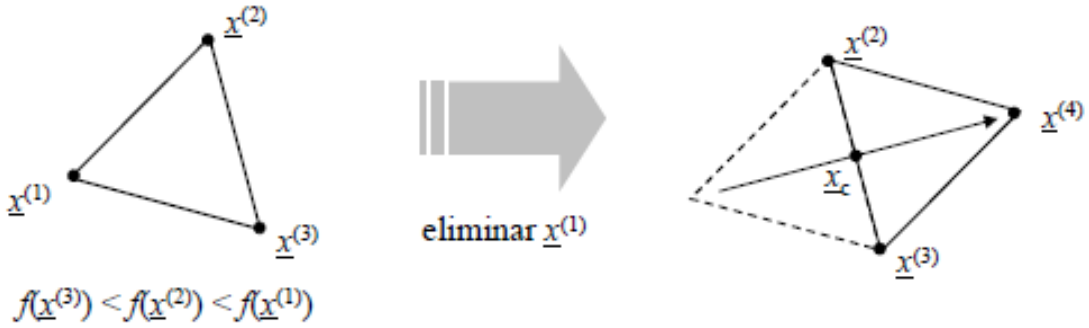


Figura 6. 3- Representação do método simplex sequencial (Gut e Pinto, 2009).

Este procedimento é realizado até que o critério de parada seja satisfeito.

6.5.2. Método Simplex de Nelder e Mead

Nesta variação do método simplex, elimina-se a hipótese de poliedro regular permitindo a contração ou expansão do poliedro ao longo da busca.

A equação usada para determinação do ponto refletido ($\underline{x}_r$) é:

$$\underline{x}_r = \underline{x}^{(k)} + (1+\theta)\cdot\left(\underline{x}_c - \underline{x}^{(k)}\right)^2 \tag{6.63}$$

Em que $\underline{x}_c$ é o ponto centróide obtido por reflexão regular e o parâmetro θ permite o controle sobre o formato do novo simplex:

$\theta = 1 \quad \rightarrow$ reflexão regular (método simplex original)

$-1 \le \theta \le 1 \quad \rightarrow$ contração do simplex

$\theta \ge 1 \quad \rightarrow$ expansão do simplex

Por exemplo, para o caso bidimensional, tendo o simplex com f(x(2)) < f(x(1)) < f(x(0)), elimina-se x(0) e gera-se o novo ponto de acordo com o esquema mostrado na Figura 6.4.

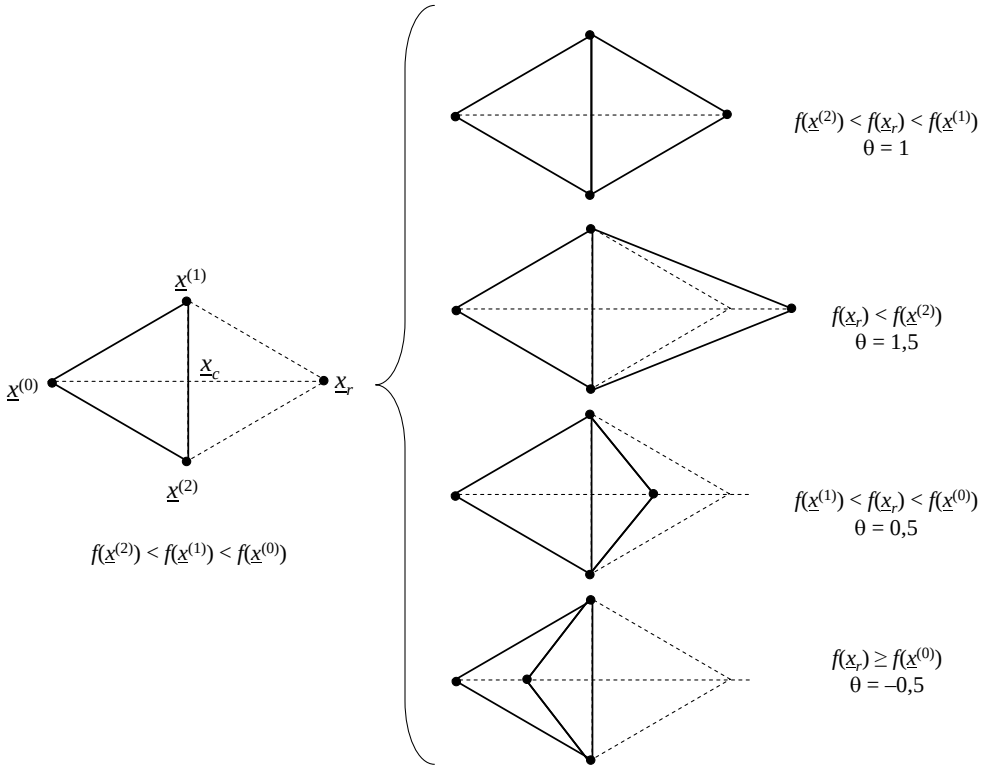


Figura 6. 4- Esquema para geração do novo ponto pelo Método Simplex de Nelder e Mead (Gut e Pinto, 2009).

6.5.3. Parâmetro de penalização (α)

Foram testados diferentes parâmetros de penalização α no problema de otimização. Primeiramente, foram testados valores relativamente pequenos para esse parâmetro. Com valores baixos para α, a restrição não é respeitada, ou seja, a concentração de saída do efluente é maior que a concentração máxima permitida. Então o parâmetro α foi aumentado gradativamente até que a restrição imposta fosse atendida. Dessa forma, foi escolhido um valor de α da ordem de 10^{-2}.

6.5.4. Escolha dos pontos iniciais (x_0)

Para a execução do método Simplex e métodos derivados, é necessário antes fornecer valores iniciais para cada variável de otimização representada pelo vetor x_0. Com base em testes iniciais, observou-se que os resultados obtidos foram muito sensíveis à escolha do

ponto inicial x_0. Portanto, são necessários vários pontos iniciais para se chegar com segurança ao custo mínimo de tratamento (mínimo global).

Diante disso, foi feito um estudo exploratório do domínio das variáveis de otimização para escolha do seu ponto inicial. Os valores máximos (MAX) e mínimos (MIN) dos pontos iniciais para cada variável são dados na Tabela 6.4. A escolha dos valores MAX e MIN para os pontos iniciais das variáveis q_2, Fe, R_{H2O2} e Pot_esp são iguais aos limites do domínio da rede neural ajustada para estimar a taxa de degradação. O critério de seleção para os limites máximos e mínimos dos valores iniciais de V_{tan} e V_{solar} basearam-se nas diversas simulações realizadas. Verificou-se que V_{tan}=200L e V_{solar}=30L são os volumes mínimos que garantem um nível de degradação desejável. A escolha do MAX para V_{tan} e V_{solar} foi arbitrária: procurou apenas não fornecer valores muito altos para os volumes, pois quanto mais altos os valores dos volumes mais longe o ponto inicial fica do ponto ótimo e, assim, maior o esforço computacional na otimização do problema.

Tabela 6. 4- Pontos iniciais máximos e mínimos para as variáveis de otimização

Variável	**Ponto inicial (MIN)**	**Ponto inicial (MAX)**
V_{tan} (L)	200	1500
V_{solar}(L)	30	600
q_2 (L/min)	2	6
Fe(mM)	0,2	1
R_{H2O2}(mmolH_2O_2/mgC)	0,119	1,2
Pot_esp	0	31,625

Para cada variável de otimização, exceto a variável Fe, foram utilizados três valores possíveis para os pontos iniciais: “MEDIO 1”, “MEDIO” e “MEDIO 2”, representados no diagrama abaixo:

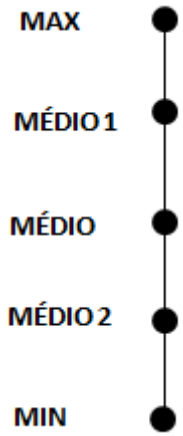


Figura 6.5- Representação dos pontos iniciais para execução das otimizações.

O ponto “MEDIO” é dado pela média do ponto “MAX” e do ponto “MIN”. O ponto “MEDIO 1” é dado pela média do ponto “MAX” e do ponto “MÉDIO”. E o ponto “MÉDIO 2” é dado pela média do ponto “MEDIO” e do ponto “MIN”.

Para variável Fe utilizou-se somente o seu valor “MEDIO” porque a variação do ponto inicial de Fe pouco influenciava nos resultado de otimização. Assim, para cada cenário foram executadas um total de 243 simulações (3^5=243).

6.5.5. Algoritmo de otimização

Definição dos parâmetros do modelo: concentração inicial, concentração especificada do contaminante, preços das lâmpadas e reagentes, tarifas de energia elétrica, custos de investimentos dos reatores etc.

Escolha do cenário definido por: intensidade da radiação solar (7 dias ensolarados, 7 dias nublados, ou 7 dias alternados de céu ensolarado e de céu nublado) e a vazão de entrada do contaminante.

Transformação das variáveis de otimização para que elas respeitem o limite inferior e limite superior dos níveis de operação impostos (quando houver).

Escolha do ponto inicial para as variáveis de otimização.

O procedimento de busca utiliza o Método Simplex modificado de Nelder e Mead para encontrar o mínimo valor da nova função objetivo (Equação 6.56).

Conversão dos valores ótimos das variáveis de otimização para o seu domínio original (a transformação feita inicialmente, antes da otimização, é desfeita).

Este método foi repetido para diferentes pontos iniciais, o menor dos resultados de todas as buscas foi considerado como ótimo. A representação esquemática do algoritmo de otimização é mostrada na Figura 6.6.

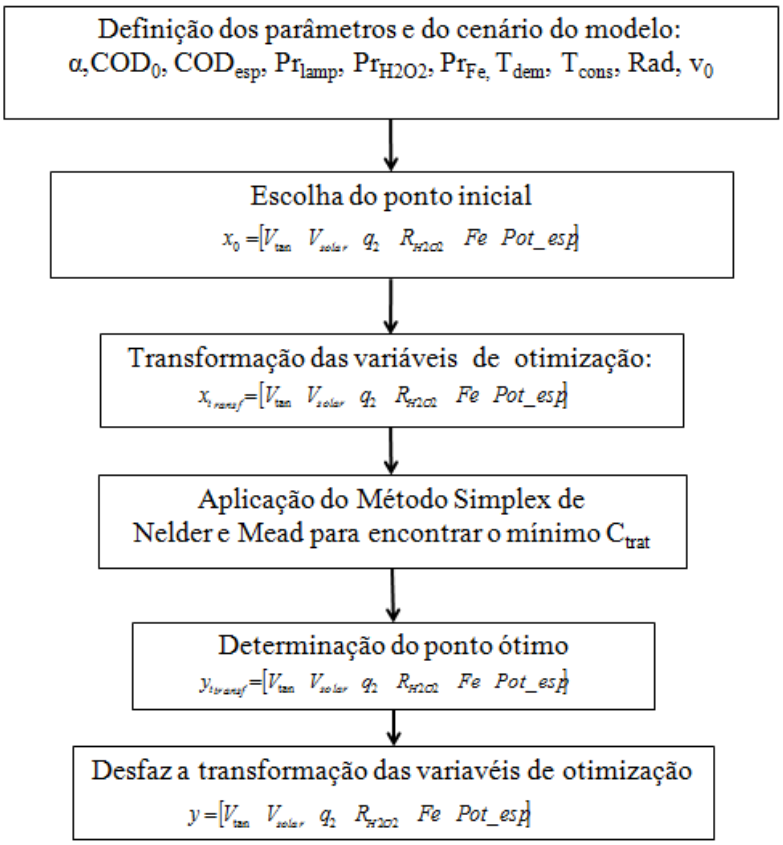


Figura 6.6- A representação esquemática do algoritmo de otimização.

6.6. Resultados

6.6.1. Análise de sensibilidade- diferentes estudo de casos

A análise de sensibilidade foi realizada da seguinte maneira. Primeiramente foi realizada a otimização do caso base, denominado *Cenário 1*, com a configuração apresentada na Tabela 6.5

Tabela 6.5-Parâmetros do caso base- Cenário 1

Parâmetros	Unidade	Valor
COD_0	mgC/L	650
COD_{esp}	mgC/L	300
v_0	L/min	5
Rad	W/m^2	Descrito pelas Equações 5.1 e 5.2
T_{dem}	R$/kW	22,32
T_{cons}	R$/MWh	161,32
$Pr_{lamp125}$	R$	8
Pr_{H2O2}	R$/kg	1,97
Pr_{Fe}	R$/kg	0,824

Em seguida foi estabelecido, para algumas variáveis de otimização, um nível mínimo e um nível máximo conforme mostra a Tabela 6.6:

Tabela 6.6-Níveis Máximos e mínimos para as variáveis de otimização.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
V_{tan} (L)	200	-
V_{solar}(L)	30	-
q_2 (L/min)	2	6
Fe(mM)	0.2	1
R_{H2O2}(mmolH_2O_2/mgC)	0,119	1,2
Pot_esp	0	31,625

Somente o nível máximo das variáveis V_{tan} e V_{solar} foram deixados livres. Os limites inferiores e superiores para as variáveis q_2, Fe e R_{H2O2}, Pot_esp são dados pelos limites do domínio da rede neural ajustada para estimar a taxa de degradação.

A partir do caso base, ou cenário base, foram feitas as otimizações para diferentes cenários, fazendo a análise de sensibilidade em relação às seguintes variáveis:

- Vazão volumétrica de entrada do efluente;

- Concentração inicial do contaminante;
- Concentração de saída especificada do contaminante;
- Custo de investimento;
- Preço dos reagentes
- Tarifa da energia elétrica

Portanto, os parâmetros utilizados nos cenários restantes (2,3,4,5,6) foram iguais aos parâmetros do caso base, com exceção de um parâmetro particular, o qual varia de cenário para cenário.

O ótimo global para cada um dos cenários encontra-se na Tabela 6.7, que amostra as configurações de custo mínimo e os componentes do custo.

Tabela 6.7- Ótimos globais para cada um dos cenários

Cenário	v0 (L/min)	V_{tan} (L)	V_{solar} (L)	q_2 (L/min)	R_{H2O2} (mmol H_2O_2/mgC)	Fe (mmol/L)	Pot_esp (W/L)	N_{lamp}	S_{col} (m^2)	COT_{saida} (mgC/L)
1	5	270	240	4.2	0.119	1.00	23.1	50	24	300.02
2a	2.5	202	109	3.5	0.119	0.96	16.1	26	11	300.01
2b	10	638	534	4.3	0.119	1.00	31.1	159	53	301.36
2c	6	311	260	3.9	0.120	0.99	27.8	69	26	300.73
2d	13	978	1051	4.7	0.120	1.00	31.2	244	105	302.47
3a	5	460	582	6.0	0.339	1.00	31.2	115	58	302.27
3b	5	200	31	2.0	0.119	0.98	16.2	26	3	300.01
4a	5	2784	149	6.0	0.785	0.81	22.9	511	15	120.00
4b	5	11366	560	6.0	1.200	0.90	15.7	1424	56	50.00
5a	5	254	165	3.7	0.119	0.99	25.5	52	16	300.35
5b	5	266	271	4.3	0.119	1.00	23.0	49	27	300.12
6a	5	268	260	4.3	0.119	0.99	23.4	50	26	300.05
6b	5	251	172	3.8	0.122	0.97	25.9	52	17	300.18
7a	5	270	254	4.2	0.119	1.00	23.2	50	25	300.03
7b	5	246	167	3.8	0.119	0.98	26.5	52	17	300.18

Cenário	$C_{_reator_lamp}$(R$/h)	$C_{_reator_solar}$ (R$/h)	$C_{_bombe}$ (R$/h)	$C_{_inv}$ (R$/h)	$C_{_reag}$ (R$/h)	$C_{_el}$ (R$/h)	$C_{_oper}$ (R$/h)	C_{trat} (R$/h)	C_{trat} (R$/$m^3$)
1	0.83	0.22	0.41	1.46	1.62	1.23	2.85	4.31	14.36
2a	0.57	0.10	0.38	1.05	0.81	0.64	1.45	2.50	16.66
2b	2.02	0.50	0.45	2.96	3.23	3.90	7.13	10.09	16.82
2c	1.03	0.21	0.42	1.65	1.69	1.94	3.63	5.28	14.67
2d	2.97	0.98	0.46	4.41	5.96	4.21	10.17	14.58	18.69
3a	1.53	0.54	0.43	2.50	5.81	2.82	8.63	11.13	37.10
3b	0.57	0.03	0.38	0.99	1.18	0.64	1.83	2.81	9.37
4a	6.59	0.14	0.43	7.16	10.59	12.48	23.07	30.23	100.76
4b	20.82	0.52	0.43	21.76	16.17	34.78	50.96	72.72	242.40
5a	0.85	0.15	0.41	1.40	1.62	1.28	2.90	5.00	16.67
5b	0.82	0.25	0.41	1.48	1.62	1.21	2.82	3.56	11.87
6a	0.83	0.24	0.41	1.48	2.42	1.23	3.65	5.13	17.12
6b	0.84	0.16	0.41	1.41	0.83	1.28	2.11	3.52	11.73
7a	0.82	0.24	0.41	1.47	1.62	1.84	3.46	4.93	16.42
7b	0.83	0.15	0.41	1.39	1.62	0.64	2.26	3.65	12.16

A seguir será analisado cada cenário em particular.

6.6.1.1. Cenário 1- Caso base

Os componentes do custo, expressos em porcentagem para este caso são mostrados na Figura 6.7. Ela indica que o fator determinante do custo horário do tratamento fotoquímico solar é o custo do reagente peróxido de hidrogênio, seguido pelo custo de energia elétrica, custo de investimento do reator de lâmpadas, custo de investimento das bombas e por último custo de investimento do reator solar.

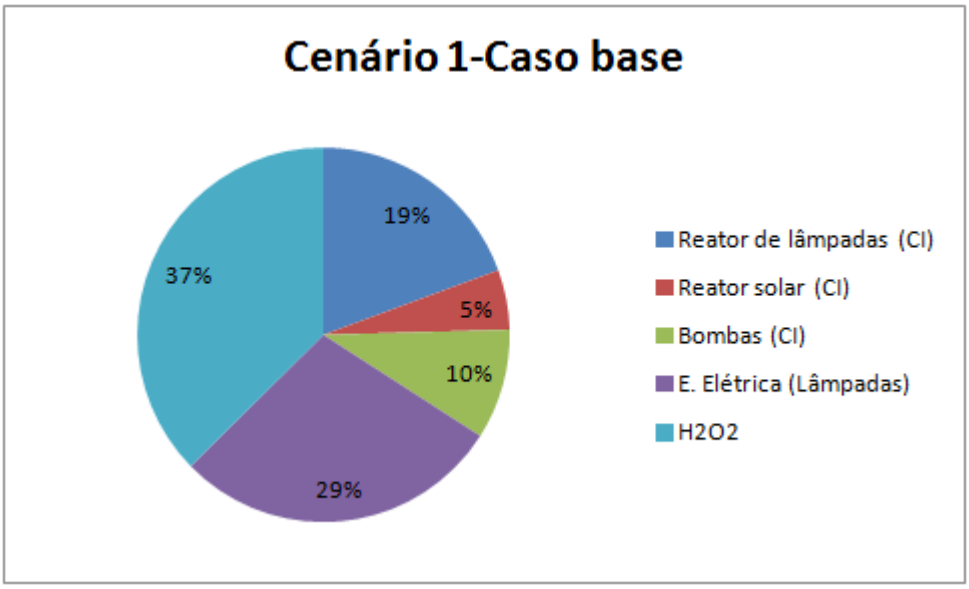


Figura 6.7-Componentes do custo para o caso base.

Três principais fatores são decisivos para o custo de tratamento (C_{trat}). O primeiro deles é a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada e o seu preço. Pela Tabela 6.7, calcula-se um montante de 6.900 kg/ano a um preço de R$ 2/kg e assim, o seu custo anual seria de R$13.800. O segundo fator é o custo de energia elétrica gasto pelas lâmpadas durante a noite. A partir dos valores ótimos encontrados para o V_{tan} e Pot_esp dados na Tabela 6.7, é necessário ligar um total de 50 lâmpadas de 125W para manter o sistema fotoquímico em pleno funcionamento durante este período sem radiação solar. O terceiro fator mais relevante para o C_{trat} seria o custo de investimento do reator de lâmpadas. Isso ocorre porque o tempo de vida útil da lâmpada é cerca de sete vezes menor que o tempo de vida dos equipamentos em geral, portanto, no decorrer de 10 anos são necessárias setes substituições para cada uma das 50 lâmpadas presentes no tanque reator.

A partir da Figura 6.7, observa-se que o custo do reator solar representa apenas 5% do custo de tratamento. Portanto, mesmo que haja uma variação no cálculo do custo do reator solar (seja pelo tipo de fornecedor ou pelo método adotado para o cálculo do custo investimento), esta diferença de valor não influenciará de maneira significativa no resultado final do custo de tratamento. Em termos de área de coleta de luz solar por m^3 de efluente tratado, este reator corresponde a somente $24m^2$ para 7 m^3/dia.

Somando outros preços, o custo de tratamento para o caso base seria de R$ 14,36/m^3 de efluente tratado ou de R$ 4,31/h. Com esta configuração é possível tratar $7m^3$/dia de efluente e assim, alcançar uma redução de 53% no COD.

6.6.1.2. Cenário 2

Considerando todos os parâmetros do caso base, foi alterada somente a vazão de alimentação do efluente.

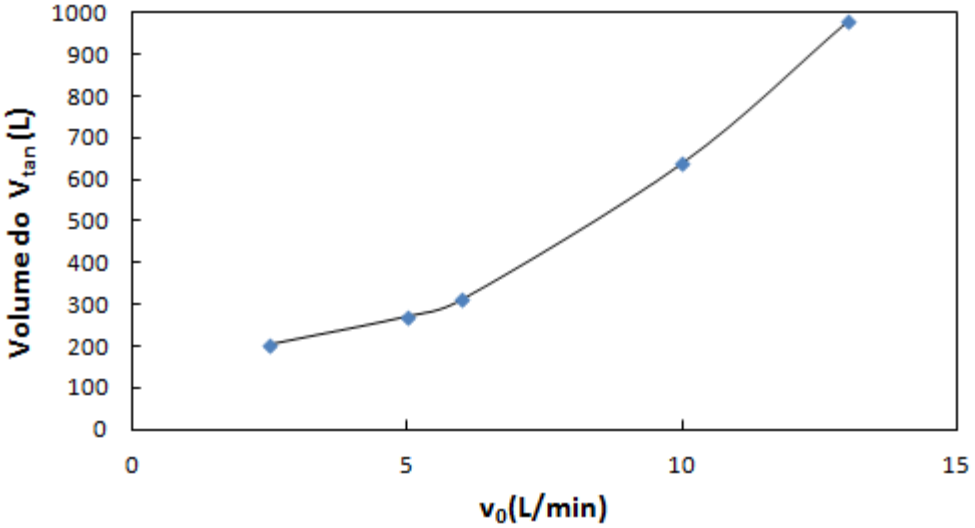
a. v_0=0,5.v_0
b. v_0=2.v_0

Com base nos valores ótimos encontrados para o V_{solar}, V_{tan} e Pot_esp referente ao Cenário 2a, é necessário uma área de coleta de luz solar de $11m^2$ e um total de 26 lâmpadas de 125W. Portanto, reduzindo a alimentação de efluente pela metade é necessário também metade do número de lâmpadas e metade da área de coleta do caso base. A partir da Tabela 6.7, nota-se que nos casos de menor vazão volumétrica, Cenário 2a, o custo horário de tratamento é menor, mas por outro lado o custo por metro cúbico de efluente tratado é maior, devido aos custos fixos, por exemplo: reatores, bombas, que já estão inseridos nesse custo.

Para o Cenário 2b, com o dobro da vazão de alimentação v_0, observa-se um aumento dos valores ótimos para as variáveis V_{solar}, V_{tan} e Pot_esp em relação ao caso base e, assim, acaba sendo necessário o dobro da área de coleta de luz solar (S_{col} =$53m^2$), porém, acaba sendo necessário mais que o triplo do número de lâmpadas (N_{lamp}=159). Como era de se esperar, este aumento da vazão de efluente resultou num aumento do custo horário de tratamento, entretanto, esse aumento de vazão não refletiu na diminuição do custo por metro cúbico de efluente.

Os gráficos da Figura 6.8 mostram a variação do volume do tanque (V_{tan}) e da área total de coletor solar (S_{col}) com a vazão volumétrica do efluente alimentado. Portanto, aumentando

a carga ao sistema, aumenta-se a capacidade/tamanho desse sistema, ou seja, é necessária uma maior área de coleta e também um tanque de lâmpadas de maior dimensão.



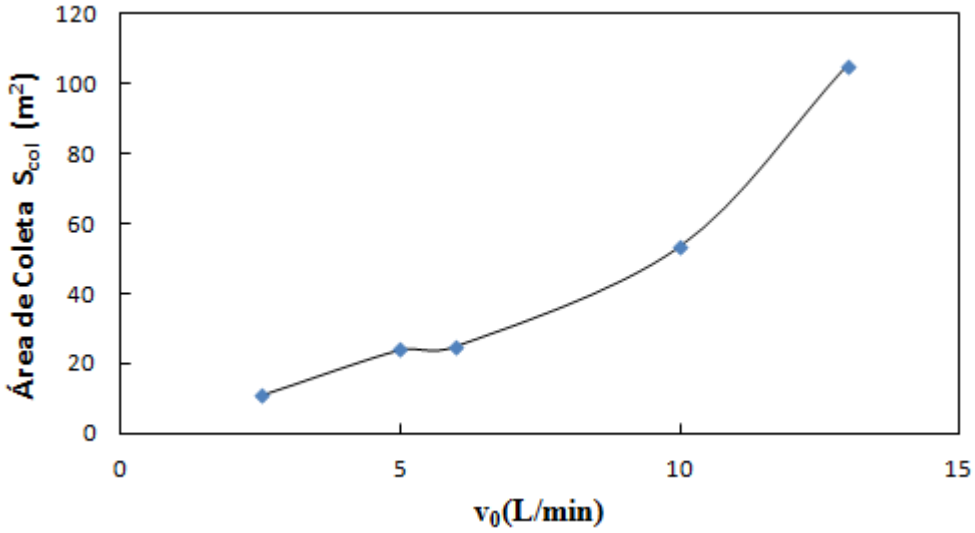


Figura 6.8- Volume do tanque de lâmpadas V_{tan} e Área de Coleta (S_{col}) em função da vazão de alimentação do contaminante v_0

Só o aumento do volume do V_{tan} não é suficiente para ampliar a capacidade de tratamento do tanque de lâmpadas. Junto a este aumento, deve-se também aumentar o consumo de reagentes e o número de lâmpadas no interior do tanque de forma a manter ao menos o mesmo nível de degradação do caso base. Os gráficos da Figura 6.9 mostram, respectivamente, o consumo dos reagentes peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro heptahidratado em função da vazão de efluente alimentado v_0.

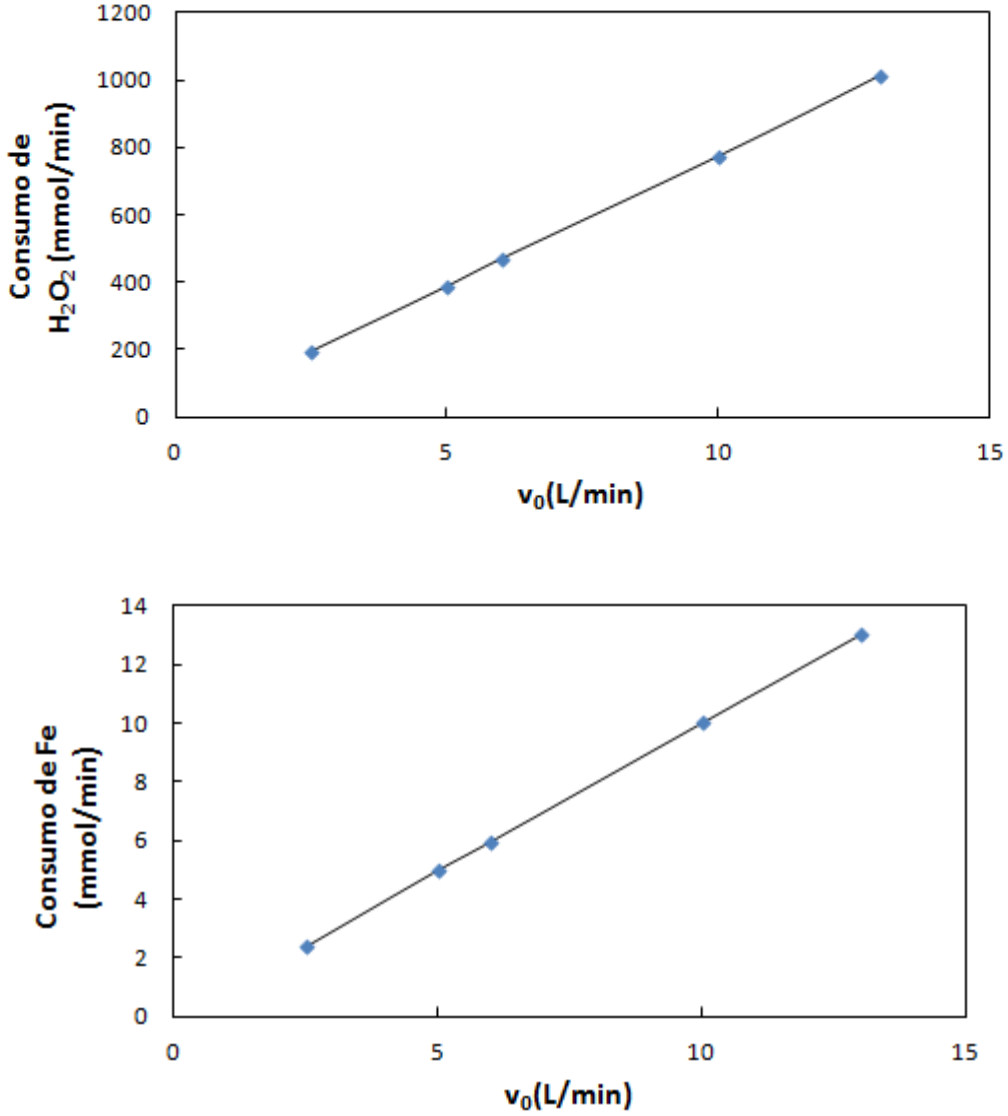


Figura 6.9- Consumo de peróxido de hidrogênio e de sulfato de ferro heptahidratado em função da vazão de alimentação do contaminante v_0

O comportamento linear do consumo em mmol/min de peróxido de hidrogênio e de ferro é explicado pelo fato das duas variáveis de otimização R_{H2O2} (em mmol de H_2O_2/mgC) e Fe (em mmol/L) atingirem, respectivamente, o limite inferior e o limite superior do domínio da rede neural das taxas de reação para todas as vazões v_0 do Cenário 2, conforme mostra a Tabela 6.7. Portanto, o cálculo do consumo em mmol/min dos reagentes é feito multiplicando os valores das variáveis R_{H2O2} e Fe pela a vazão de efluente alimentado.

Os gráficos da Figura 6.9 mostram como o número de lâmpadas N_{lamp} e custo horário de tratamento C_{trat} variam com o aumento da vazão de efluente alimentado v_0.

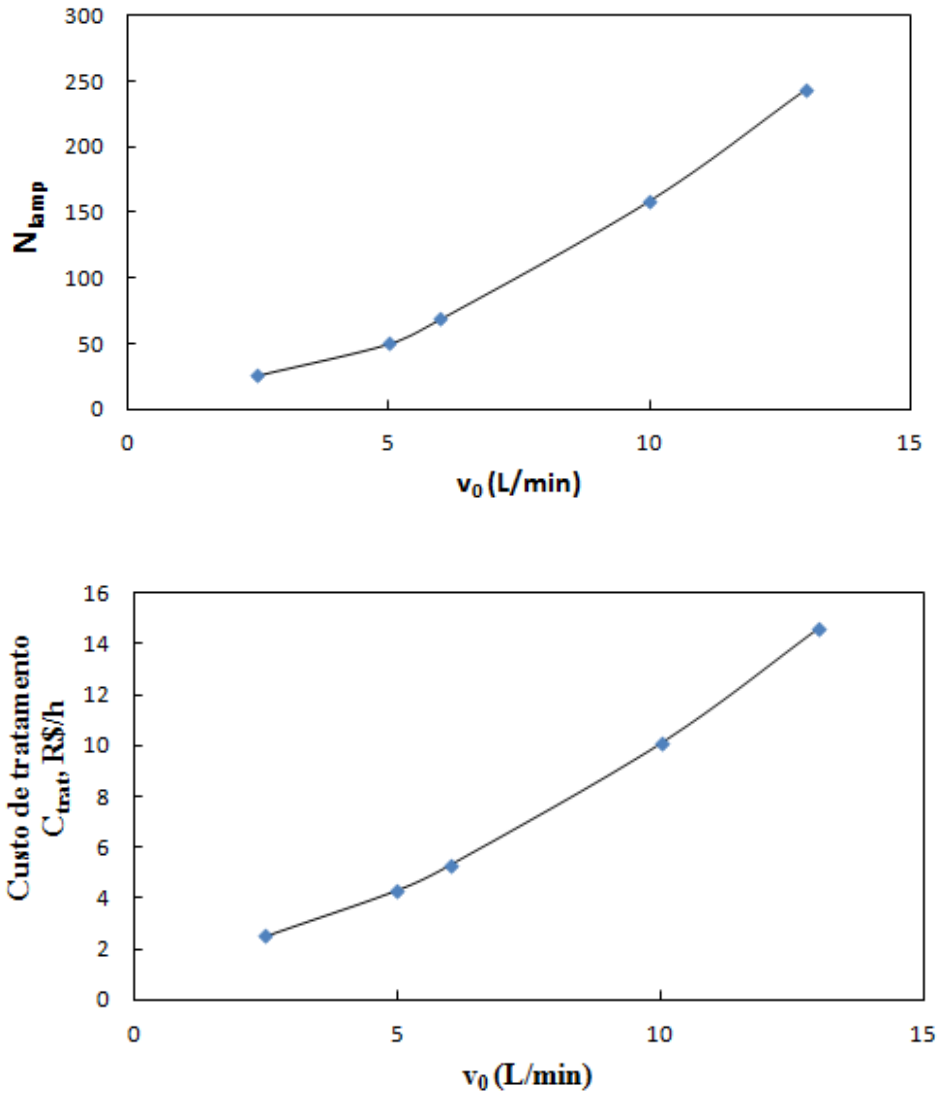


Figura 6.10-Número de lâmpadas N_{lamp} e custo horário de tratamento (C_{trat}) em função da vazão de alimentação do contaminante v_0

Com exceção do ponto de menor vazão (v_0=2,5L/min), nota-se na Figura 6.10 que N_{lamp} e C_{trat} variam quase que linearmente com o aumento da vazão volumétrica de efluente. Da mesma forma que as variáveis V_{tan}, S_{col} e N_{lamp}, o custo horário de tratamento C_{trat} também aumenta com o acréscimo da vazão de efluente v_0, visto que aumentando a carga v_0 ao sistema, aumenta-se o custo de investimento dos reatores (reator solar, reator de lâmpadas) e aumenta-se o consumo de reagentes e de energia elétrica, conforme apresentado na Tabela 6.7.

6.6.1.3. Cenário 3

Considerando todos os parâmetros do caso base, foi alterado somente o COD_0 (concentração do efluente alimentado ao sistema)

a. COD_0=825 mgC/L (valor entre o ponto central dos experimentos e o limite superior do intervalo no qual a rede neural foi treinada)
b. COD_0=475 mgC/L (valor entre o limite inferior do intervalo no qual a rede neural foi treinada e o ponto central dos experimentos)

Pela Tabela 6.7, quando se aumenta o COD_0, *Cenário 3a*, são aumentadas todas as variáveis de otimização para se chegar à concentração de saída especificada do contaminante. Com isso, os custos dos reatores, lâmpadas e energia elétrica e, principalmente, do reagente peróxido de hidrogênio são acrescidos levando a um aumento considerável no custo horário de tratamento. O fato do COD_0 do *Cenário 3a* ser 27% maior que o COD_0 do caso base resulta em aumento de 158% no custo de tratamento do efluente. A principal razão para este acréscimo do custo horário de tratamento é a quantidade de peróxido de hidrogênio que é três vezes maior que a utilizada no caso base.

Já para o *Cenário 3b*, observa-se uma diminuição dos valores ótimos para as variáveis em relação ao caso base, e assim, é necessária uma menor de área de coleta de luz solar (S_{col}=3 m^2) e também um número menor de lâmpadas (N_{lamp}=26). A diminuição da concentração do contaminante deste cenário faz com que o custo horário de tratamento diminua, pois são necessários reatores (reator de lâmpadas e reator solar) de menor capacidade e também de menos lâmpadas para degradar o poluente.

6.6.1.4. Cenário 4

Considerando todos os parâmetros do caso base, foi alterado somente o COD_{esp} (concentração máxima especificada para efluente na saída do sistema).

a. COD_{esp}=120mgC/L
b. COD_{esp}=50mgC/L

A redução do limite máximo do COD_{esp} de 650 mgC/L para 120 e 50mgC/L impactou de forma bastante significativa no custo horário de tratamento. Para o *Cenário 4a*, este custo chega a aumentar sete vezes em relação ao caso base. Para atingir uma menor concentração de saída especificada, utiliza-se um pouco mais que o dobro da quantidade de peróxido e é necessário um tanque com lâmpadas dez vezes maior que o do caso base. Como o volume do tanque aumenta e a potência especifica Pot_esp se mantém, torna-se necessário também um número de lâmpadas dez vezes maior, e, assim, aumenta-se significativamente o consumo de energia elétrica durante a noite. Diferentemente do que se espera, a diminuição da COD_{esp} do efluente não necessariamente resulta num aumento da área de coleta de luz S_{col}. Um dos motivos pode ser o fato do aumento de V_{solar}, a partir de 100L, contribuir pouco para a diminuição do valor médio de COD de saída.

Já para o *Cenário 4b*, o custo horário de tratamento chega a aumentar mais de dezesseis vezes em relação ao caso base; pois utiliza-se o triplo da quantidade de peróxido e são necessários volumes V_{tan} e V_{solar} respectivamente cinquenta e duas vezes maiores em relação ao caso base.

Nestes cenários com COD_{esp} inferior a 300mgC/L, é mais interessante do ponto de vista econômico integrar o tratamento biológico ao processo foto-Fenton , ou seja, utilizar primeiramente o processo foto-Fenton até o efluente atingir o limite de biodegradabilidade de 300 mgC/L e, em seguida, submeter este efluente ao tratamento biológico, o qual tem custo menor.

6.6.1.5. Cenário 5

Considerando todos os parâmetros do caso base, foi alterado somente o custo de investimento:

a. Aumento de 50% nos custos de investimento dos reatores;
b. Diminuição de 50% nos custos de investimento dos reatores;

As configurações ótimas encontradas para os *Cenários 5a* e *5b* são praticamente iguais à configuração encontrada para o caso base. O aumento de 50% do custo de investimento resulta em aumento de 16% no custo horário do tratamento. Já uma diminuição de 50% nesse custo, resulta em diminuição de 17% no custo horário de tratamento.

A partir dos resultados destes cenários, observa-se que as alterações do custo de investimento não influenciaram na escolha das configurações ótimas, ou seja, elas são semelhantes à do caso base.

6.6.1.6. Cenário 6

Considerando todos os parâmetros do caso base, foi alterado somente o preço dos reagentes:

a. Aumento de 50% nos preços dos reagentes;
b. Diminuição de 50% nos preços dos reagentes;

O aumento de 50% no preço dos reagentes resulta num aumento de 19% no custo horário do tratamento. No entanto, observa-se que este aumento de C_{reag} em nada influenciou na escolha da configuração ótima, ou seja, ela é praticamente igual à do caso base. O consumo do peróxido de hidrogênio (fator de maior preponderância no C_{trat}) permanece sendo o mínimo, ou seja, corresponde ao limite inferior da variável R_{H2O2}.

Já para o *Cenário 6b*, uma diminuição de 50% no preço dos reagentes resulta numa redução de 18% no custo horário de tratamento. Assim, o consumo de peróxido de hidrogênio que era mínimo (no caso base) passa a ser maior.

6.6.1.7. Cenário 7

Considerando todos os parâmetros do caso base, foram alteradas somente as tarifas de energia elétrica (tarifa de demanda e a tarifa de consumo);.

a. Aumento de 50% nas tarifas de energia elétrica;
b. Diminuição de 50% nas tarifas de energia elétrica;

Neste caso, conforme mostra a Tabela 6.7, a variação de ± 50% nas tarifas de energia elétrica não impacta na configuração dos sistemas de reatores. Além disso, tal variação afeta os custos da seguinte forma: o aumento de 50% nas tarifas de energia elétrica, *Cenário 7a*,

resulta em aumento de 14,5% no custo horário do tratamento. Já uma diminuição de 50% nas tarifas de energia elétrica, *Cenário 7b*, resulta numa redução de 15% no custo horário de tratamento.

Essa influência da taxa de energia elétrica só não foi maior porque o sistema fotoquímico aqui estudado utiliza tanto a radiação de lâmpadas como a radiação solar. No caso do trabalho de Peretti (2008), por exemplo, em que foi feita a otimização do custo de tratamento para um sistema fotoquímico que utiliza luz fornecida somente por lâmpadas, a variação de ± 50% nas tarifas de energia elétrica resulta num aumento de 45,5% (+50%) e numa diminuição de 45,4% (-50%) no custo de tratamento, respectivamente.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foram realizadas várias simulações a partir do modelo do sistema fotoquímico, as quais apresentaram, de maneira geral, resultados coerentes e de acordo com o esperado. Foi desenvolvido um modelo de otimização com objetivo de selecionar a melhor configuração do sistema de reatores fotoquímicos. As variáveis de otimização utilizadas neste modelo foram V_{tan}, V_{solar}, R_{H2O2}, Fe e q_2 e Pot_esp.

Na etapa de otimização, em que se buscou obter o ótimo global, o custo mínimo de tratamento foi estimado utilizando-se um método de busca baseado no método Simplex de Nelder e Mead (Himmelblau, 1972). Para os diferentes cenários estudados, foi comprovado que o fator determinante do custo horário de tratamento fotoquímico é o custo do reagente peróxido de hidrogênio, seguido pelo custo de energia elétrica, custo de investimento do reator de lâmpadas, custo de investimento do reator das bombas e por último o custo de investimento do reator solar. A imposição de limites mais rigorosos para o COD_{esp} (inferior a 300mgC/L) faz com que o custo de tratamento seja proibitivo. Portanto, nestes casos é mais interessante, do ponto de vista econômico, utilizar primeiro o processo foto-Fenton até o efluente atingir o limite de biodegradabilidade de 300 mgC/L e, em seguida, submeter este efluente ao tratamento biológico (de menor custo).

Em trabalhos futuros, aspectos que foram simplificados neste estudo devem ser levados em conta, de modo a tornar a modelagem e a simulação do processo mais realistas.

Algumas recomendações para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

Desenvolvimento de um modelo matemático sensível à radiação solar, já que no atual modelo diferentes condições de insolação (céu claro, parcialmente nublado e nublado) não são descriminadas pelo modelo de redes neurais. Portanto, sugere-se fazerem-se experimentos em diferentes condições de radiação solar e também em diferentes horários do dia.

Sugere-se a validação de um modelo matemático que utiliza radiação solar e radiação de lâmpadas de modo simultâneo (no presente trabalho, a operação deles só ocorre de maneira alternada) e também a utilização de uma função matemática mais precisa para ajuste dos dados de radiação solar.

A possibilidade de acoplar o sistema foto-Fenton solar como tratamento preliminar seguido por um tratamento biológico de baixo custo poderia reduzir significativamente o custo de tratamento do efluente. Desta forma, poderia ser desenvolvida a modelagem,

simulação e a otimização deste sistema acoplado, de modo a compará-lo com o proposto no presente trabalho.

Considerar outros contaminantes, além do fenol, fazer modelos de simulação e otimização do processo de modo a compará-los também com o trabalho aqui apresentado. De preferência, considerar contaminantes modelo com estruturas moleculares mais simples (como, por exemplo, o ácido fórmico) para facilitar o ajuste de modelos fenomenológicos para a taxa de degradação fotoquímica. Com este modelo em mãos, o fluxo de fótons pode ser estimado por alguns dos métodos apresentados no capítulo 2 deste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACE GLASS INCORPORATED. **Ace Glass Equipment Catalog: Photochemical Equipment.** Vineland, [2011]. 692 p.

ALFANO, O. M.; ROMERO, R. L.; CASSANO A. E. A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom.-I. Radiation flux density generated by tubular source and a parabolic reflector. **Chemical Engineering Science**, v.40, p. 2119-2127, 1985.

ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Modeling of a gas-liquid tank photoreactor irradiated from bottom. 1. Theory. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 27, p.1087-1095, 1988 a.

ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Modeling of a gas-liquid tank photoreactor irradiated from bottom. 2. Experiments. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 27, p.1095-1103, 1988 b.

ALFANO, O. M.; VICENTE, M.; ESPLUGAS, S.; CASSANO, A. E. Radiation Field inside a tubular multi-lamp reactor for water and waste treatment. Industrial **Engineering Chemistry Research**. v. 29, p. 1270-1278, 1990.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today,** v. 58, n. 2-3, p. 199-230, 2000.

ALFANO, O. M.; NEGRO, A. C.; CABRERA, M. I.; CASSANO, A. E. Scattering effects produced by inerts particles in photochemical reactors. 1. Model and experimantal-verification. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 34, n. 2, p. 488-499, 1995.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today,** v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

ANEEL. Disponível em <http//www.aneel.gov.br>. Acesso em: 30 jan. 2012.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. **Optimization of chemical processes**. McGraw-Hill, 1988. 652 p.

ARANCIBIA-BULNES, C. A.; BANDALA, E. R.; ESTRADA, C. A. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. **Catalysis Today,** v. 76, n. 2-4, p. 149-159, 2002.

ARANCIBIA-BULNES, C. A.; CUEVAS, S. A. Modeling of the radiation field in a parabolic trough solar photocatalytic reactor. **Solar Energy,** v. 76, n. 5, p. 615-622, 2004.

ASTM: American Society for Testing and Materials, (1987b) **"Standard Tables forTerrestial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5 for a 37° Tilted Surface"**,Designation: E892-87.

AUGUGLIARO, V.; BAIOCCHI, C.; PREVOT, A. B.; GARCIA-LOPEZ, E.; LODDO, V., MALATO, S.; MARCI, G.; PALMISANO, L.; PAZZI, M.; PRAMAURO, E. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO2 under solar irradiation. **Chemosphere,** v. 49, n. 10, p. 1223-1230, 2002.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy,** v. 77, n. 5, p. 445-459, 2004.

BAUER, R.; FALLMANN, H. The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. **Research on Chemical Intermediates,** v. 23, n. 4, p. 341-354, 1997.

BLANCO, J. G.; **Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua**. Colección Documentos CIEMAT, Ministerio de Ciencia y Tecnología e Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 2002.

BLANCO, J. G. ; MALATO, S. **Solar detoxification**, UNESCO Publishing , 2003.

BLANCO, J. G.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALATO, S. Solar Photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. **Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme,** v. 129, n. 1, p. 4-15, 2007.

BLANCO, J. et al. Review of feasible solar energy applications to water processes. **Renewable & Sustainable Energy Reviews,** v. 13, n. 6-7, p. 1437-1445, 2009.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WORNER, M.; BRAUN A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediate in the thermal and photo chemically enhanced Fenton reaction. **Journal of Physical Chemistry American**, v.102 , n. 28, p. 5542-5550, 1998.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M.-T.; OLIVEROS, E. **Photochemical technology**. John Wiley & Sons, 1991.

CABRERA , M. I.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Selectivity studies in the photoclorination of methane I. Reactor Model and kinetics study in a non-isothermal polychromatic environment. **Chemical Engineering Communications,** v107, p123-150, 1991.

CERDÀ, J.; IRAZOQUI, H. A.; CASSANO, A. E. Radiation fields inside na elliptical photorefletor with a source of finite spatial dimensions. **AIChE Journal**, 1973, v. 19, p. 963-968.

CERDÀ, J.; MARCHETTI, J. L.; CASSANO, A. E. Radiation fields inside in elliptical photoreactores. **Latin America Journal Heat Mass Transfer**, v. 1, p. 33-63, 1977.

CETESB. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/ Acesso em: 15 jan. 2012.

CLARIÁ, M. A.; IRAZOQUI, H. A.; CASSANO, A. E. A priori design of photoreactor for the chlorination of ethane. **AIChE Journal**, v. 34, p. 366-382, 1988.

CHAN, W. M.; NASCIMENTO, C. A. O. Use of neural networks for modeling of olefin polymerization in high-pressure tubular reactors. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 53, n. 10, p. 1277-1289, 1994.

CHEMICAL ENGINEERING. Economic indicators. <http://www.che.com/>. Acesso em: 15 agosto de 2011.

COLINA-MARQUEZ, J.; MACHUCA-MARTINEZ, F.; PUMA, G. L. Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications. **Environmental Science & Technology,** v. 44, n. 13, p. 5112-5120, 2010.

CURCO, D.; MALATO, S.; BLANCO, J.; GIMENEZ, J. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v. 44, n. 2, p. 199-217, 1996 a.

CURCO, D.; MALATO, S.; BLANCO, J.; GIMENEZ, J.; MARCO, P. Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot-plant-scale and laboratory results. **Solar Energy,** v. 56, n. 5, p. 387-400, 1996 b.

DE BERNADEZ, E. R.; CASSANO, A. E. Methodology for an optimal design of a photoreactor. Application to methane chloro derivatives production. **Industrial Engineering Chemistry Process Design Development** , v.25, p.601-612, 1986..

DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. K. Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 36, n. 9, p. 3607-3612, 1997.

DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. MECHANISM OF THE OXIDATION OF AQUEOUS PHENOL WITH DISSOLVED-OXYGEN. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals,** v. 23, n. 4, p. 387-392, 1984.

DILLERT, R.; CASSANO, A. E.; GOSLICH, R.; BAHNEMANN, D. Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. **Catalysis Today,** v. 54, n. 2-3, p. 267-282, 1999.

DILLERT, R.; VOLLMER, S.; GROSS, E. SCHOBER, M.; BAHNEMANN, D.; WIENEFELD, J.; PAHLMANN, K.; SCHMEDDING, T.; ARNTZ, H. J. SAGER,G. Solar-catalytic treatment of an industrial wastewater. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics,** v. 213, p. 141-147, 1999.

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M., Lasdon, L.S. **Optimization of Chemical Processes**, 2nd ed. New York:McGraw-Hill, 2001.

ELETROPAULO. Disponível em <http:/www.eletropaulo.com.br/> Acesso em 15 dez. 2011.

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Diretrizes para apresentações de dissertações e teses**, 2° Ed, São Paulo, 2009. 102 p.

ESSAM, T.; AMIN, M. A.; TAYEB, O. E.; MATTIASSON, B.; GUIEYSSE, B. Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO2 photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. **Water Research,** v. 41, n. 8, p. 1697-1704, 2007.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 4th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 2006.

FREUDENHAMMER, H. et al. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. **Water Science and Technology,** v. 35, n. 4, p. 149-156, 1997.

GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.,CACERES, J.; KRUTZLER, T. GLASER, A.; BAUER, R. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO2 photocatalysis and solar photo-Fenton. **Solar Energy,** v. 77, n. 5, p. 567-572, 2004.

GOB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M.; GUARDANI, R.;NASCIMENTO, C.A.O. Modeling the kinetics of a photochemical water treatment process by means of artificial neural networks. **Chemical Engineering and Processing,** v. 38, n. 4-6, p. 373-382,1999.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Operações com fluidos**. Volume 2. Editora: Reynado Gomide, 1997.

GOSWAMI, D. Y. A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes. **Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme,** v. 119, n. 2, p. 101-107, 1997.

GOSWAMI, D. Y.; KREITH, F.; KREIDER, J. F. **Principles of solar engineering**. Taylor & Francis, 1999.

GUIA PRÁTICO PHILIPS ILUMINAÇÃO. Disponível em <http:// www.luz.philips.com.br/>. Acesso em: 03 nov. 2011.

GUT, J.A.W.; PINTO, J.M. **Métodos contínuos de otimização de processos**. Apostila da disciplina PQI5779. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

HIMMELBLAU, D.M. **Applied Nonlinear Programming**, New York: McGraw-Hill, 1972.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13, p. 361-377, 1993.

IMOBERDORF, G. E. et al. Predictive radiation field modeling for fluidized bed photocatalytic reactors. **Chemical Engineering Science,** v. 63, n. 16, p. 4228-4238, 2008.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today,** v.161, n.1, p. 241-246, 2011.

KRUTZLER, T.; BAUER, R. Optimization of a Photo-Fenton prototype reactor. **Chemosphere,** v. 38, n. 11, p. 2517-2532, 1999.

KUNH, H.J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHIMIDT, R. Chemical Actinometry. **Pure & Applied Chemistry**., vol. 61, n°2, p.187-210.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. PHOTOCHEMICAL PROCESSES FOR WATER-TREATMENT. **Chemical Reviews,** v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

MACHADO, A. E. D.; XAVIER, T. P.; DE SOUZA, D. R.; DE MIRANDA, J. A.; DUARTE, E. T. F. M.; RUGGIERO, R.; DE OLIVEIRA, L.; SATTLER, C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. **Solar Energy,** v. 77, n. 5, p. 583-589, 2004.

MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.;GERNJAK, W.; PEREZ-ESTRADA, L. et al. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. **Journal of Hazardous Materials,** v. 146, n. 3, p. 440-446, 2007.

MCLOUGHLIN, O. A.; IBANEZ, P. F.; GERNJAK, W.; MALATO, S. GIL, L. W. Photocatalytic disinfection of water using low cost compound parabolic collectors. **Solar Energy,** v. 77, n. 5, p. 625-633, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Disponível em <http://www.mme.gov.br> Acesso em 15 dez.2011.

MORAES, J. E. F. **Aplicação do processo foto-Fenton na degradação de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos**. 2003. 139 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. Quím. Nova, v.21, p.69-72, 1998.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MULLER, T.; BRAUN, A.M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. **Chemical Engineering & Processing,** v. 36, p. 397, 1997.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J.; GERNJAK, W.; PEREZ-ESTRADA, L. A.; MUNOZ, J. A.; RAMOS, C.; PULGARIN, C. Pre-industrial-scale combined solar photo-fenton and immobilized Biomass activated-sludge biotreatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 46, n. 23, p. 7467-7475, 2007.

PAREEK, V. K.; ADESINA, A. A. Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume. **Aiche Journal,** v. 50, n. 6, p. 1273-1288, 2004.
PASSOS, J. A. L.; PEREIRA, F. A.; TOMICH, S.; **Water Science Technology**, v.29, 105, 1994.

PETERS M.S.; TIMMERHAUS, K.D. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 4. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 2003.

PE-RETTI, M. T. **Projeto ótimo de sistemas de reatores para tratamento fotoquímico de efluentes industriais**. 2008. 111p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe3+-Catalyzed degradation of Chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide. **Environmental Science & Technology,** v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology,**v.36, p1-84, 2006.

RIBEIRO, K. **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton**. 2009. 185p. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ROMERO, R. L.; ALFANO, O. M.; MARCHETTI, J. L.; CASSANO, A. E. Modelling and parametric sensitivity of an annular photoreactor with complex kinetics. **Chemical Engineering Science,** v.38, p.1593-1605, 1983.

SASSANO, F.C. N. Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo 2008. 69p. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. Modeling and experimental verification of a flat-plate solar photoreactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 37, n. 9, p. 3592-3601, 1998.

SILVA, D. P. C. Informação sobre o preço do tubo de vidro de borossilicato. [Menssagem pessoal]. Menssagem recebida por:< remidas@remidas.com.br> em 15 de fev. 2011.

SILVA, D. P. C. Informação sobre o preço do sulfato de ferroso heptahidratado. [Menssagem pessoal]. Menssagem recebida por:< laboratorio.covadis@terra.com.br > em 1 de mar. 2011.

SILVA, D. P. C. Informação sobre o preço do peróxido de hidrogênio. [Menssagem pessoal]. Menssagem recebida por:< elaine@iqbc.com.br> em 16 de fev. 2012.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, . B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. Prentice Hall , 1998.

TYMOSCHUCK, A. R.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. The multitubular photoreactor.1. Radiation field for constant absorption reactors. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 32, p.1328-1341, 1993 a.

TYMOSCHUCK, A. R.; NEGRO, A. C.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. The multitubular photoreactor. 2. Reactor modeling and experimental verification. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 32, p.1342-1353, 1993 b.
(Freudenhammer, Bahnemann *et al.*, 1997).

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research,** v.8, p.125 -131, 1975.

WILL, I. B. S. **Estudo da utilização de reatores fotoquímicos solares para a degradação de efluentes industriais contendo compostos orgânicos tóxicos**. 2003. 143p. Tese (Doutorado)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2003.