### **KATIA RIBEIRO**

# Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

São Paulo 2009

### **KATIA RIBEIRO**

# Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo 2009 Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 03 de setembro de 2009.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

### FICHA CATALOGRÁFICA

Ribe	eiro, Katia
E	Estudo experimental e modelagem matemática de reator s
lar h	líbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo
proc	cesso foto-Fenton / K. Ribeiro ed.rev São Paulo, 2009
1	85 p.
Т	œse (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São 1	Paulo. Departamento de Engenharia Química.
sos)	4. Reatores químicos I. Universidade de São Paulo. Esco
Polit	técnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Dedico este trabalho aos meus pais, minha filha e ao meu amor.

### AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais Otacilio Ribeiro e Laura Maria Ribeiro, pela vida, pelo amor e pelo apoio no meu desenvolvimento pessoal.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Guardani, pelas valiosas discussões e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento, pelas inumeráveis contribuições para todo grupo do CESQ, e por seu otimismo sem fim.
- Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, pelas inúmeras fontes de informações cedidas, pelas discussões e por sua amizade.
- A todos os professores da USP que de alguma forma contribuirão para o meu crescimento científico e intelectual.
- Aos meus amigos do CESQ-LSCP, Bruno, Ursula, Carol, Leidi, Pamela, Cinthia, Thales, Marilda, Micheli e Maria Anita que fazem do nosso ambiente de trabalho um lugar agradável e a outros colegas que vem e vão deixando sempre sua contribuição.
- Aos estagiários, Martin, Sophie, Russo e Renato pelo auxílio na montagem, realização de experimentos, análises e em especial na programação em Matlab.
- Aos funcionários, Carminha, Terezinha, Alexandre, Elizete, Tadeu entre outros, pela ajuda prestada.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa doutorado e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro nas compras de equipamentos.
- Aos meus parentes e amigos pessoais que acompanharam meu percurso e me ofereceram seu apoio.
- A minha filha Maytê Ribeiro Byczyk para quem eu me esforço em ser uma mãe cada vez melhor, e mais ainda, uma pessoa que ela possa se orgulhar e se espelhar.
- Ao meu companheiro Antonio Sergio Reynol Jr. por seu apoio, sua confiança na minha capacidade, seu amor e carinho ao longo do período de elaboração deste trabalho.

### Obrigada!

Sucesso não é a chave da felicidade. A felicidade é a chave do sucesso. Se você ama o que você faz, você será bem sucedido.

Buddha

#### RESUMO

Efluentes contendo resíduos perigosos ou substâncias orgânicas recalcitrantes são geradas em uma ampla variedade de processos industriais. O manejo inadequado destes efluentes pode causar contaminação das águas superficiais e subterrâneas. O seu tratamento por processos convencionais muitas vezes não é eficiente, por vezes impedindo o despejo ou reutilização de águas em unidades industriais. Os processos oxidativos avançados têm sido o foco de vários estudos em busca de alternativas viáveis para o tratamento de águas residuais contendo contaminantes orgânicos tóxicos, ou recalcitrantes. No presente estudo, o processo foto-Fenton é abordado, com a utilização de luz solar como fonte de fótons.

O estudo consistiu de uma etapa de experimentos em um reator solar provido de coletores parabólicos compostos (CPC), ligados a um tanque agitado equipado com lâmpadas elétricas. Este sistema de operação foi utilizado em diferentes configurações, como operação em batelada ou contínuo, com variação de área irradiada por luz solar e com variação da potência total das lâmpadas no tanque. Na maior parte dos experimentos, com o reator operando em regime batelada, mais de 90% do carbono orgânico dissolvido (COD) foi removido em menos de 3 horas de irradiação solar, um desempenho equivalente ao de reatores baseados em fontes de luz artificial. Os dados experimentais foram usados no ajuste de modelos matemáticos empíricos baseados em redes neurais para simulação da taxa de remoção de COD em função das condições experimentais. Este modelo foi combinado com balanços de massa, que permite simular o desempenho do reator para diferentes valores das variáveis operacionais e de projeto. Os resultados das simulações do modelo mostraram boa concordância com os dados experimentais para a maioria dos casos. Além de evidenciar a relação entre as variáveis de processo, os resultados obtidos possibilitam identificar aspectos importantes no projeto de reatores baseados em radiação solar para tratamento de efluentes.

Palavras-chave: efluentes, fotodegradação, reatores fotoquímicos, reatores solares, redes neurais, modelagem matemática

### ABSTRACT

Wastewaters containing hazardous, or recalcitrant organic substances are generated in a wide variety of industrial processes. The inadequate management of these effluents can cause contamination of underground and surface water. Their treatment by conventional processes may not be technically efficient, and usually prevents effluents from being discarded or reused in industrial processing units. Photochemical advanced oxidation technologies can be a feasible alternative for wastewater treatment. In this study the photo-irradiated Fenton process is considered, with the aim of utilizing solar radiation as a photon source to the process.

The study comprised experiments carried out in a solar reactor based on compound parabolic collectors (CPC) connected to a stirred tank equipped with electric lamps. This reaction system operated under different conditions, and different configurations (continuous and batch operation, different solar irradiated area, different electric power for the light sources in the stirred tank). In general, the performance of the solar reactor was similar to the performance of reactors based on electric light sources (for instance, in batch operation more than 90% of the dissolved organic carbon in solution (DOC) was removed in less than 3 hours).

The experimental results were used to fit a neural network-based mathematical model to simulate the DOC removal rate as a function of the experimental conditions. This model was combined with mass balances, enabling to simulate the reactor performance for different values of the operating and design variables. The model results showed good agreement with most of the experiments. The simulation results enabled to evaluate the effect of the variables included in the study, and to identify important aspects related to reactor performance under different conditions of solar radiation and electric energy sources.

Keywords: effluents, photodegradation, photochemical reactors, solar reactors, neural networks, mathematical modeling

# LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Componentes do custo para o caso base
Figura 3.2 - Esquema mecanístico simplificado das reações envolvidas nos
processos Fenton e foto-Fenton (LEI <i>et al.</i> , 1998) <b>40</b>
Figura 3.3 - Especiação dos complexos de Fe(II) e Fe(III) em solução aquosa, em
função do pH. ([Fe <sup>3+</sup> ] <sub>tot</sub> = 1mM; T = 25ºC)(GONZALEZ;BRAUN,1995).
41
Figura 3.4 - Espectros de absorçãoUV/Vis e coeficientes de absorção molar para
complexos de ferro (III), sendo a absorção total dada por ${}_{\epsilon}[Fe(III)_{tot}$ =
$\epsilon_2$ [FeOH <sup>2+</sup> ] + $\epsilon_3$ [Fe(OH) <sup>2+</sup> + $\epsilon_4$ [Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ] (GÖB, 2001)42
Figura 3.5. – Estrutura molecular do fenol43
Figura 3.6 – Proposta de mecanismo de reação da oxidação do fenol pelo oxigênio
molecular (DEVLIN E HARRIS, 1984) <b>45</b>
Figura 3.7 - Média anual de irradiação solar global(ATLAS BRASILEIRO DE
ENERGIA SOLAR, 2006) <b>46</b>
Figura 3.8 - Espectros terrestres (ASTM E891-87, AM 1,5) e extraterrestre
(THEKAEKARA, 1973) da irradiância solar direta (BLANCO, 2002). 48
Figura 3.9 – Ângulos notáveis para determinação da posição solar (BLANCO, 2002).
Figura 3.10 – Espectro ultravioleta na superfície da terra (padrão ASTM)52
Figura 3.11 - Espectro de irradiância solar comparado aos espectros de absorção
de uma solução de $Fe_2(SO_4)_3$ (0,25 mM Fe) e uma suspensão de
TiO <sub>2</sub> (50 mg L <sup>-1</sup> ) (BLANCO, 2002) <b>56</b>
Figura 3.12 - Principais tipos de sistemas coletores solares (Informe Anual 2001 -
Plataforma Solar de Almería) <b>57</b>
Figura 3.13 - Reatores concentradores (a) e não concentradores de luz (b)
(ALFANO <i>et al</i> ., 2000) <b>59</b>
Figura 3.14 – Reator TFR (CESQ-LSCP)61
Figura 3.15 – Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações
e vazões em reator TFR (Freudenhammer <i>et al.</i> , 1997)61
Figura 3.16 – Reator DSSR (ALFANO <i>et al.</i> , 2000)

Figura 3.17 - Reator solar (	CPC existente na	Plataforma S	Solar de	Almería,	Espanha
(ALFANO et	al., 2000)				64

Figura 3.18 – Refletividade espectral de diferentes superfícies metálicas obtidas por eletrodeposição a vácuo do metal (Blanco, 2002). ......66

- Figura 3.21 Generalização do princípio do raio extremo em um CPC bidimensional para um absorvedor cilíndrico (Blanco, 2002)......70

- **Figura 3.24 –** Projeto final do reator solar CPC com invólutas truncadas: A = 91,7mm; L = 37,5mm; r = 14,6mm; e = 1,4mm; FC = 1; Pt = 0,92%, Ptr = 0%......**72**
- Figura 3.25 Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de ferrioxalato (BRAUN *et al.*, 1991)......73

Figura 4.3 – Esquema do equipamento......78

Figura 4.4 – Foto e esquema do reator multi lâmpadas80				
Figura 4.5 – Distribuição espectral da luz gerada por lâmpada de vapor de mercúrio				
de média pressão (linha azul) e transmitância do poço de quartzo				
(linha vermelha)80				
Figura 4.6 - (a) Piranômetro (Kipp & Zonen, modelo CMP3). (b) Piranômetro				
acoplado a anel de sombreamento (Kipp & Zonen, modelo CM 121B).				
Figura 4.7 – Espectrorradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02).				
Figura 4.8 – Rede neural de múltiplas camadas acíclica90				
Figura 4.9. – Rede neural recursiva90				
Figura 5.1 - Curvas de DTR experimentais obtidas para o reator fotoquímico solar				
CPC com tubos horizontais. Gráficos de $E_{exp}(\theta)$ em função de $\theta$ . (a) 4				
L min <sup>-1</sup> . (b) 6 L min <sup>-1</sup> . (c) 8 L min <sup>-1</sup> . As linhas em vermelho				
correspondem ao tempo de residência médio				
Figura 5.2 - Comparação entre as curvas de DTR experimentais e obtidas a partir				
do modelo de dispersão axial. (a) 4 L min <sup>-1</sup> (Pe = 379,2 e $\tau$ = 162,8				
s). (b) 6 L min <sup>-1</sup> (Pe = 678,8 e $\tau$ = 111,4 s). (c) 8 L min <sup>-1</sup> (Pe = 915,8 e				
<i>τ</i> = 83,2 s) <b>97</b>				
Figura 5.3 - Comparação entre as curvas de DTR experimentais e obtidas a partir				
do modelo de tanques em série. (a) 4 L min <sup>-1</sup> (N <sub>t</sub> = 192 e $\tau$ = 162,6 s).				
(b) 6 L min <sup>-1</sup> (N <sub>t</sub> = 341 e $\tau$ = 111,3 s). (c) 8 L min <sup>-1</sup> (N <sub>t</sub> = 458 e $\tau$ =				
83,1 s) <b>98</b>				
Figura 5.4 - Perfis de irradiância direta (linha grossa, azul) e difusa (linha grossa,				
vermelho) (W m <sup>-2</sup> ), e de energia radiante acumulada direta (linha fina,				
azul) e difusa (linha fina, vermelho) (kJ m <sup>-2</sup> ), ao longo do experimento				
de actinometria99				
Figura 5.5 – Concentração de [Fe(II)] na solução actinométrica em função do tempo				
de irradiação solar, obtida a partir de medidas espectrofotométricas				
do complexo tri(1,10-fenantrolina)-Fe(II) a 510 nm (5 litros de solução				
actinométrica sendo 2 litros irradiados, a partir de 11h35min, vazão				
de recirculação = 8 L min <sup>-1</sup> ) <b>100</b>				
Figura 5.6 - Concentração de [Fe(II)] na solução actinométrica em função do tempo				
de irradiação por fonte de lua artificial, obtida a partir de medidas				

- Figura 5.7 (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação para os experimentos com solução contendo inicialmente 300 mg C L<sup>-1</sup> de fenol. (b) Concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo no experimento L8.

- Figura 5.10 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de COD em 90 minutos. Resíduos em função dos valores calculados e experimentais da resposta......110
- Figura 5.11 Diagrama de Pareto para COD removido após 90 minutos. A linha tracejada indica o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade (t<sub>s</sub> = 4,303).
- Figura 5.13 Diagrama de Pareto para taxa de média de remoção de COD em 30 minutos. A linha tracejada indica o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade (t = 4,303).

Figura 5.14 – Irradiação solar global acumulada em função do tempo para os experimentos realizados conforme projeto fatorial completo e regime de batelada.

- Figura 5.15 Espectros da radiação global obtidos com espectrorradiômetro para diferentes instantes de tempo: (a) dia de céu claro, início às 12h05min; (b) dia parcialmente nublado, início às 11h50min;(c) dia nublado, início às 12h30min, setembro de 2007.......116
- Figura 5.17 (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos com solução contendo inicialmente 300 mg C L<sup>-1</sup> de fenol. (b) Concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo de irradiação nos experimentos F10 e F15.
- Figura 5.19 COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos do ponto central, com solução contendo inicialmente 650 mg C L<sup>-1</sup> de fenol: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mol L<sup>-1</sup>, [Fe(II)] = 0,4 mmol L<sup>-1</sup>, vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>......122
- Figura 5.21 (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos em regime contínuo com diferentes vazões de alimentação: COD<sub>0</sub> = 650 mg C L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; (b) Concentração de oxigênio dissolvido nos experimentos com vazões de 0,05, 0,10 e 0,15 L min<sup>-1</sup>; (c) Radiação solar global acumulada em função do tempo.
- Figura 5.22 (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação artificial para os experimentos em regime contínuo com diferentes vazões de alimentação de solução de fenol: COD<sub>0</sub> = 650 mg C L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mM; vazão de recirculação = 6L min<sup>-1</sup>, volume

total 26L; volume irradiado 14,5L; (b) Concentração de oxigênio dissolvido no experimento com vazão de 0,05 L min<sup>-1</sup>......**127** 

- Figura 5.23 Espectros de absorção em função do comprimento de onda para os tempos de amostragem dos experimentos F1 e F12. ......128
- Figura 5.24 Concentração de fenol em função do tempo para os experimentos realizados em regime contínuo e diferentes vazões de operação: [fenol] = 848,6 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; (a) irradiação solar; (b) irradiação artificial.
- Figura 5.25 Evolução da coloração ao longo do tempo de degradação de um experimento contínuo. COD<sub>0</sub> = 650 mg C L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mM; vazão de recirculação = 6L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; volume irradiado por luz solar = 10L; vazão de alimentação da solução de fenol = 0,20 L min<sup>-1</sup>.
- Figura 5.26 Representação esquemática da rede neural usada na modelagem do processo foto-Fenton solar com as variáveis de entrada e saída...130
- Figura 5.28 Resultados do ajuste de redes neurais para os experimentos foto-Fenton solares (N = 10 neurônios na camada oculta, número total de dados, 608 e LS/TS = 3). Comparação entre a taxa de remoção de COD calculada e experimental, para dados do learning-set e test set.

- Figura 5.30 Resultados do ajuste de redes neurais para os experimentos foto-Fenton irradiados por lâmpadas. (N = 9 neurônios na camada oculta, número total de dados, 91 e LS/TS = 3) (a) Comparação entre

- Figura 5.31 Resultados do ajuste de redes neurais para os experimentos foto-Fenton irradiados por lâmpadas (N = 8 neurônios na camada oculta, número total de dados, 228 e LS/TS = 3). Comparação entre a taxa de remoção de TOC calculada e experimental, para dados do learning set e test set.
- Figura 5.33 Representação esquemática do sistema híbrido, constituído pelo reator fotoquímico solar CPC e pelo tanque irradiado por lâmpadas.
- Figura 5.34 (a) COD em função do tempo de irradiação solar para COD<sub>0</sub> = 298.6 mgC L<sup>-1</sup> (experimento F11). (b) COD em função do tempo de irradiação solar para COD<sub>0</sub> = 948,2 mgC L<sup>-1</sup> (experimento F14). (c) COD em função do tempo de irradiação por lâmpadas para COD<sub>0</sub> = 352.4 mgC L<sup>-1</sup> (experimento L2). (d) COD em função do tempo de irradiação por lâmpadas para COD<sub>0</sub> = 1009.5 mgC L<sup>-1</sup> (experimento L1).

- Figura 5.38 Resultados experimentais e simulados de COD em função do tempo para experimentos de degradação de fenol por meio do processo foto-Fenton em operação híbrida. Condições: COD<sub>0</sub> = 493 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe(II)] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; potência elétrica total, 375 W; vazão de recirculação, 8 L min<sup>-1</sup>; volume total, 26L...........145

- **Figura 5.42** COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime batelada e diferentes níveis de potência. (+1):  $COD_0 = 1000 \text{ mgC } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}] = 1,0 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>; (PC):  $COD_0 = 600 \text{ mgC } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}] = 0,6 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>; (-1):  $COD_0 = 300 \text{ mgC } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}] = 0,2 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 4 L min<sup>-1</sup>. .....**149**
- Figura 5.43 COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime batelada, diferentes níveis de potência e alta irradiação solar. (+1): COD<sub>0</sub> = 1000 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>; (PC): COD<sub>0</sub> = 600 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>; (-1): COD<sub>0</sub> = 300 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 4 L min<sup>-1</sup>.....150

Figura 5.44 – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime contínuo para diferentes vazões de alimentação, COD<sub>0</sub> = 600 mgC L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>, [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min. (a) irradiação solar; (b) irradiação artificial. 151

# LISTA DE TABELA

Tabela 3.1 – Potencial de redução de alguns oxidantes em meio ácido30
Tabela 3.2 - Classificação típica de processos oxidativos avançados (HUANG,
DONG, TANG,1993) <b>31</b>
Tabela 3.3 - Resumo das principais vantagens e desvantagens dos processos de
oxidação avançados mais usuais
Tabela 3.4 - Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/ foto-Fenton
(NOGUEIRA <i>et al.,</i> 2007) <b>36</b>
Tabela 3.5 – Vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos
Tabela 3.6 – Domínios espectrais de emissão de fontes de luz (BRAUN et al., 1991).
Tabela 3.7 – Vantagens e desvantagens dos principais reatores solares (ALFANO et
<i>al.</i> , 2000)66
Tabela 4.1 – Níveis das variáveis estudadas93
Tabela 4.2 - Condições experimentais para os experimentos realizados com
radiação solar94
Tabela 4.3 - Condições experimentais para os experimentos realizados com
radiação com fonte de luz artificial95
Tabela 5.1 – Condições experimentais e resultados para os experimentos realizados
com luz artificial e concentração nominal inicial de 300 mg C L <sup>-1</sup> de
fenol
Tabela 5.2 – Condições experimentais e resultados para os experimentos realizados
com fonte de luz artificial contendo concentração nominal inicial de
1000 mg C L <sup>-1</sup> de fenol <b>105</b>
Tabela 5.3 – Condições dos experimentos (em termos de variáveis codificadas) e
resultados para o estudo da degradação de fenol em solução aquosa
por meio do processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe(II)/UV (foto-Fenton) no reator
fotoquímico solar CPC com coletores cobertos e tanque irradiado 108

- Tabela 5.4 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de COD em 90 minutos. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade (t<sub>s</sub> = 4,303)......109
- Tabela 5.5 Análise de variância (ANOVA) para a taxa média de remoção de COD em 30 minutos. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade (t<sub>s</sub> = 4,303).
- Tabela 5.7 Condições experimentais e resultados para os experimentos em batelada com radiação solar e valor nominal da concentração nominal inicial de 1000 mg C L<sup>-1</sup> de fenol.
- Tabela 5.8 Pesos da rede neural ajustada. (W<sub>1</sub>): pesos entre a camada de entrada e a camada oculta. (W<sub>2</sub>): pesos entre a camada oculta e a camada de saída (NH = 8; 10000 apresentações).

# LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Comentário	Unidade
А	Área de superfície irradiada	m²
А	Comprimento da abertura do coletor CPC na Figura 3.18	mm
A <sub>AC</sub>	Absorbância do actinômetro	-
С	Velocidade da luz	m s⁻¹
C <sub>A0</sub>	Concentração inicial de A alimentada ao tanque L	mg C L⁻¹
C <sub>A1</sub> (t)	Concentração do elemento A deixa o tanque L da Figura 5.30 no instante t	mg C L <sup>-1</sup>
C <sub>A2</sub> (t)	Concentração do elemento A que deixa o reator solar S da Figura 5.30 no instante t	mg C L <sup>-1</sup>
COD <sub>nominal</sub>	Valor de COD determinado pelo planejamento experimental	mg C L⁻¹
COD <sub>real</sub>	Valor de COD medido	mg C L⁻¹
d	Diâmetro do tubo do reator	mm
D	Abertura da parabola	mm
Da	Numero de Damköhler	_
$D_e$	Difusividade efetiva	m² s⁻¹
е	Espessura do tubo de vidro	mm
Е	Energia total emitida pelo corpo negro	W m⁻²
E <sub>0</sub> (n)	Energia acumulada num determinado dia <i>n</i>	J
$E_{f,\lambda}$	Energia de um fóton de comprimento de onda $\lambda$	J
$E_{a prox}$	DTR adimensionalizada	_
f	Distância focal	mm
F	Função F da análise de variância	—
h	Constante de Plank	Js
I <sub>0</sub>	Radiação extraterrestre existente no exterior da atmosfera	W m⁻²
I <sub>CS</sub>	Constante solar	kJ m⁻² h⁻¹
l <sub>d</sub>	Energia incidente acumulada sobre uma superfície horizontal	J m⁻²
Ι <sub>dβ</sub>	Energia incidente acumulada sobre uma superfície inclinada	J m⁻²
l <sub>e</sub>	Radiação direta efetiva	W m⁻²

k	Constante cinética	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k'	Constante cinética de pseudo-primeira ordem	S⁻¹
L	Altura do coletor solar CPC na Figura 3.18	mm
L	Volume do tanque da Figura 5.30	L
L	Comprimento do reator tubular(DTR)	m
$L_{e,\lambda}$	Distribuição espectral da irradiância das lâmpadas	W m <sup>-2</sup> nm <sup>-1</sup>
$L_{s,\lambda}$	Distribuição espectral da irradiância solar	W m⁻² nm⁻¹
(n)	Dia Juliano ( $n = 1$ para o dia 1º de janeiro e $n = 365$ para o	
(11)	dia 31 de dezembro)	—
Ñ	Número de Avogadro	espécies
IN	Numero de Avogadio	mol⁻¹
$N_t$	Numero de tanques em série	_
$N_{f,\lambda}$	Número de fótons absorvidos	—
Ν	Número de neurônios	—
Oj	Função de saída do neurônio <i>j</i>	_
Ρ	Função probabilidade da análise de vairância	_
$P_{abs,\lambda}$	Taxa de absorção de fótons	fótons s⁻¹
$P_{o,\lambda}$	Taxa de incidência de fótons	fótons s⁻¹
Pe	Número de Peclet	—
q	Numero admensional que relaciona Da com Pe (DTR)	—
$Q_0$	Vazão de alimentação de A no tanque L da Figura 5.30	m <sup>3</sup> s⁻¹
<b>Q</b> <sub>1</sub>	Vazão de saída do elemento A no tanque L da Figura 5.30	m <sup>3</sup> s⁻¹
r	Raio do tubo de vidro	mm
-r <sub>AL</sub>	Taxa de reação do elemento A no reator lâmpada L	m <sup>3</sup> L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
-r <sub>AS</sub>	Taxa de reação do elemento A no reator solar S	m <sup>3</sup> L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
-r <sub>COD</sub>	Taxa média de remoção de COD	mg C L⁻¹
$R^2$	Coeficiente de determinação	—
$R_{\beta}$	Fator de conversão geométrico	—
S	Volume do reator solar da Figura 5.30	L
Sj	Soma ponderada das entradas de um neurônio <i>j</i>	_
t	Тетро	S
ts	T-studant	—
Т	Temperatura de equilíbrio do corpo negro	°C

$T_{\lambda}$	Transmitância espectral	—
u	Velocidade superficial do escoamento	m s <sup>-1</sup>
$UV_{\lambda}$	Irradiância	W m⁻² nm⁻¹
W <sub>ij</sub>	Peso do neurônio <i>i</i> da camada <i>j</i> da rede	_
Xi	Variável de entrada <i>i</i>	_
X <sub>dispersão</sub>	Conversão a partir de dispersão axial	%
$X_{PFR}$	Conversão PFR	%

# SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Comentário	Unidade
α	Altitude solar.	km
β	Ângulo da superfície inclinada	grau
θ	Ângulo de incidência	grau
$\theta_{A}$	Semi ângulo de recepção	grau
δ	Declinação solar	grau
φ	Latitude	grau
ω	Ângulo horário	rd
μ	Inclinação do eixo da Terra	grau
λ	Comprimento de onda	nm
ρ	Distância do segmento RS da Figura 3.16	mm
φΑς,λ	Rendimento quântico	espécies fóton <sup>-1</sup>
$\Delta n_{Ac}$	Variação do número de moléculas actinométricas	mol L <sup>-1</sup>
$\Delta COD_{30}$	Variação do COD para os primeiros 30 minutos	mg C L⁻¹
ω <sub>s</sub>	Ângulo ao alvorecer	rd
$\theta_z$	Ângulo zênite	grau
σ	constante de Stefan-Boltzmann	_
τ	Tempo de residência	S

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Ac Actinômetro
- AM Massa de ar
- BC Bombas centrífugas
- BP Bombas peristálticas
- COD Carbono orgânico total dissolvido
- COT Carbono orgânico total
- CPC Reator tubular com coletor parabólico composto (Compound Parabolic Collector)
- CSTR Continuous stirred-tank reactor
- DQO Demanda química de oxigênio
- DTR Distribuição de tempos de residência
- FC Fator de concentração
- DSSR Reator de lâmina de camada dupla (Double-Skin Sheet Reactor)
- HPLC Cromatografia em fase líquida de alto desempenho
- LS Conjunto que contém os dados para aprendizado da rede ("Learning Set")
- OD Oxigênio Dissolvido
- PFR Plug flow reactor
- POA Processos de oxidação avançados
- PTC Reator tubular com coletor parabólico (Parabolic Though Collector)
- PVC Policloreto de vinila
- REM Remoção porcentual de COD em 90 minutos
- RNA Rede neural artificial
- TFFBR Reator do tipo filme descendente (Thin-Film Fixed-Bed Reactor)
  - TQ Tanque
  - TS Conjunto que contém os dados usados para o teste da rede ("Test Set")
  - UV Ultra violeta
  - VA Válvulas de amostragem
  - YSI Medidor portátil modelo 556 MPS

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
2 OBJETIVOS	28
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 Processos Oxidativos Avançados	29
3.2 Custos	34
3.3 Processos Fenton e foto-Fenton	35
3.3.1 Influência do pH	41
3.3.2 Interferentes	42
3.3.3 Influência da radiação	42
3.4 Degradação do fenol	43
3.5 Radiação solar	45
3.6 Reatores fotoquímicos	52
3.6.1 Reatores fotoquímicos com fonte de luz artificial	53
3.6.2 Reatores fotoquímicos solares	55
3.6.2.1 Projeto do coletor solar CPC	67
3.7. Actinometrica de reatores fotoquímicos	73
4 MATERIAIS E METODOLOGIA	76
4.1 Equipamento	76
4.1.1 Reator multi-lâmpada acoplado ao reator solar	78
4.2 Materiais	81
4.2.1 Reagentes	81
4.3 Análises	81
4.4 Procedimento experimental	83
4.4.1 Procedimento experimental para regime batelada	83
4.4.2 Procedimento experimental para regime contínuo	84
4.5 Medidas de radiação solar	84
4.6 Caracterização actinométrica	87
4.7 Caracterização da DTR no reator	88
4.8 Ajuste de modelos de redes neurais arificiais	88
4.9 Avaliação da importância relativa das variáveis de entrada dos modelos	91
4.10 Planejamento experimental	92

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	96
5.1 Determinação da distribuição de tempos de residência (DTR)9	96
5.2. Actinometria do reator solar CPC9	99
5.3 Actinometria do reator multi-lâmpadas10	)0
5.4 Resultados de COD (carbono orgânico dissolvido) e OD (oxigênio dissolvido) 10	)2
5.4.1 Experimentos em batelada para reator operando com lâmpadas10	)2
5.4.2 Análise estatística dos resultados do reator operando com lâmpadas10	)7
5.4.3 Remoção porcentual de COD em 90 minutos10	)8
5.4.4 Taxa média de remoção de COD em 30 minutos11	11
5.5 Radiação 11	14
5.5.1 Efeitos da radiação11	14
5.5.1.1 Medidas espectrorradiométricas 11	15
5.6 Experimentos em regime de batelada com reator operando com luz solar11	18
5.7 Experimentos em batelada para diferentes volumes irradiados por luz solar12	<u>2</u> 4
5.8 Experimentos em regime contínuo12	25
5.9 Resultados em termos do espectro de absorção UV/Visível12	27
5.10 Análise por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)12	28
5.11 Modelagem por redes neurais artificiais (RNA)13	30
5.11.1 Redes Neurais para reator operando com luz solar	30
5.11.2 Rede Neural para reator operando com lâmpadas	35
5.9.3 Resultados da avaliação dos efeitos relativo das variáveis13	38
5.12 Modelo matemático para simulação do sistema de reação14	40
5.13 Análise do comportamento do sistema de reação14	46
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES15	52
REFERÊNCIAS15	55
APÊNDICE A 16	68
APÊNDICE B17	73
APÊNDICE C17	76

### 1 INTRODUÇÃO

Os efluentes de plantas industriais freqüentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos, entre eles os compostos fenólicos. A toxicidade destes compostos, em ambientes aquáticos, tem sido bastante estudada e está bem estabelecido que a presença destes contaminantes, em níveis de ppm, afeta significativamente as propriedades organolépticas da água (GUERRA, 2001).

A necessidade do restabelecimento das áreas contaminadas, evitando futuras contaminações, tem levado ao desenvolvimento de métodos para a remoção de fenol do ambiente aquático. A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357, publicada em 18 de março de 2005, revogou a Resolução CONAMA 20/86 e define como padrão de lançamento para efluentes industriais o teor de 0,5 mg/L de fenóis totais, expresso como C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (CONAMA, resolução 357/2005).

No caso de efluentes não biodegradáveis ou efluentes tóxicos, tratamentos biológicos não são eficientes. Nesses casos, tem havido grande interesse na aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POAs), devido a sua capacidade de oxidar e mineralizar praticamente qualquer contaminante orgânico (GERNJAK *et al.,* 2006). Entre os POAs, o processo foto-Fenton é conhecido por resultar em altas taxas de reação, utilizado fonte de luz baseada em energia elétrica ou luz solar (ALVAREZ *et al.* 2007).

O uso de reatores fotoquímicos baseados em energia solar é altamente interessante, mas ainda não há metodologias estabelecidas que possibilitem prever o desempenho e custo de tais reatores, o que dificulta a elaboração de projetos adequados a cada aplicação específica. Este trabalho procura contribuir para o conhecimento sobre o tema, através de um estudo voltado à aplicação de processos fotoquímicos; projeto, construção e operação de reatores fotoquímicos solares acoplados a reator multi-lâmpada e a modelagem matemática.

Neste trabalho, escolheu-se o fenol como composto modelo por ser tóxico e estar presente em vários efluentes industriais, como os provenientes de refinarias de petróleo, indústrias farmacêuticas, indústrias de celulose e papel entre outras (ARANA *et al.*, 2001). A oxidação do fenol foi sugerida como reação modelo e tem sido realizada por vários pesquisadores (KAVITHA E PALANIVELU, 2004; MACIEL

*et al.*, 2004; ZHAO *et al.*, 2004; HOSSEINI e BORHEI, 2005), uma vez que é um composto bastante representativo, servindo como base de referência quando se pretende testar novos métodos de tratamentos de águas contaminadas com compostos orgânicos. 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.

### 2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento de um reator solar híbrido (luz solar e lâmpadas) operando em diferentes regimes, aplicado ao tratamento de efluentes industriais.

Especificamente, o estudo objetivou:

1) construir e caracterizar o comportamento de um reator solar com coletores do tipo parabólico composto (CPC);

2) conduzir experimentos de fotodegradação de fenol como contaminante em água pelo processo foto-Fenton sob diferentes condições operacionais;

 elaborar e validar modelo matemático para simulação do comportamento do reator;

 utilizar o modelo para simulações voltadas a estudos de sensibilidade do reator em relação às variáveis consideradas no estudo.

O texto está organizado da seguinte forma:

- Capítulo 3. Revisão bibliográfica, abrangendo o processo foto-Fenton para degradação de efluente modelo (fenol), estudo da radiação solar e artificial, reatores solares e multi-lâmpada e projeto do reator solar CPC.
- Capítulo 4. Materiais e Metodologia, com a descrição do equipamento, procedimento experimental, materiais e demais informações da parte experimental.
- Capítulo 5. Resultados da parte experimental para o reator operando em diferentes regimes com radiação solar e artificial, sob diferentes condições.
   Equacionamento do sistema, modelo matemático elaborado e resultados de simulações.
- Capítulo 6. Conclusões e recomendações.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Água de boa qualidade é fundamental para a manutenção da vida humana. O aumento das concentrações urbanas decorrente do grande desenvolvimento industrial teve como conseqüência a geração dos mais variados tipos de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos. Estes rejeitos vêm sendo produzidos em grande escala, com uma imensa diversidade de poluentes e concentrações. Os efluentes líquidos, sejam de natureza doméstica, sejam industriais, são responsáveis por uma grande carga poluidora do planeta (mais de 50%). Portanto, merecem especial atenção por parte dos órgãos de legislação ambiental e de todas as comunidades (DEZZOTI, 2000).

Os processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido usados como um dos mais eficientes processos de remoção de poluentes de soluções aquosas contendo compostos orgânicos solúveis que são tóxicos ou recalcitrantes (ESPLUGAS *et al.*, 2002; MORAES, *et al.*, 2004; GOGATE e PANDIT, 2004a,b).

#### 3.1 Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como aqueles capazes de gerar radicais hidroxila em quantidades suficientes para oxidar as substâncias químicas presentes em efluentes. Estes processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não a radiação UV. Esses processos são baseados na geração de radical hidroxila (HO<sup>-</sup>), espécie altamente oxidante e não seletiva. Devido ao seu alto potencial de redução (Tabela 3.1), esse radical é capaz de oxidar quase todos os compostos orgânicos a  $CO_2$  e água, com constantes de velocidades da ordem de  $10^6 - 10^9$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, exceto alguns compostos orgânicos mais simples, tais como ácido acético, ácido maléico, ácido oxálico, acetona e derivados clorados como clorofórmio [ANDREOZZI *et al.* 1999; PERA-TITUS *et al.* 2004].

Oxidante	Potencial de Redução (V vs. ENH)
Flúor (F2)	3,03
Radical hidroxila (HO•)	2,08
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Permanganato de potássio (KMnO4)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO2)	1,50
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl2)	1,36
Bromo (Br2)	1,09
lodo (l2)	0,54

Tabela 3.1. Potencial de redução de alguns oxidantes em meio ácido.

(PERA-TITUS et al. 2004).

O principal mecanismo da reação dos radicais HO<sup>•</sup> é a abstração de hidrogênio (reação 1), formando radicais orgânicos que reagem com o oxigênio molecular gerando radicais peroxila (reação 2), que iniciam reações de degradação oxidativas produzindo compostos intermediários e produtos finais, podendo chegar até mesmo a  $CO_2$  e água (LEGRINI *et al.*, 1993).

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \tag{1}$$

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{RO}_2^{\bullet} \tag{2}$$

Um evento que pode ocorrer em um processo de degradação, incluindo os POA, é a possibilidade de formação de sub-produtos com toxicidade maior que a do contaminante original. Mesmo que tais sub-produtos possam ser mineralizados completamente pelos POA, as velocidades podem ser baixas, tornando o processo economicamente inviável (CHANG; YOUNG, 2000).

A versatilidade destes processos é acentuada pelo fato de que é possível gerar o radical hidroxila por diferentes meios. Os POA podem ser classificados como apresentado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** Classificação típica de processos oxidativos avançados (HUANG, DONG, TANG, 1993).

	Sistemas homogêneos
COM IRRADIAÇÃO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
	Ultra Som (US)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	O <sub>3</sub> /UV
	Sistemas heterogêneos
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Sistemas homogêneos
SEM IRRADIAÇÃO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /HO <sup>•</sup>
	Sistemas heterogêneos
	Elétro-Fenton

Nos sistemas homogêneos a degradação pode ser feita de duas maneiras (TEIXEIRA, JARDIM, 2004):

a) fotólise direta com UV, em que a radiação é a única fonte a produzir a destruição do poluente;

b) geração de radical hidroxila, que tem alto poder oxidante e é responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de fortes oxidantes, como  $H_2O_2$  e  $O_3$ , combinados ou não com irradiação.

Os sistemas heterogêneos são caracterizados pela presença de catalisadores. Entre esses podem-se citar a fotocatálise heterogênea que utiliza semicondutores como o TiO<sub>2</sub> (PERCHERANCIER *et al.*, 1995; RIDEH *et al.*, 1997)

Os POAs mais conhecidos utilizam o ozônio (O<sub>3</sub>), radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), reagentes de Fenton ou foto-Fenton, que utiliza Fe(II) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e fotocatálise que utiliza dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) combinado com a luz UV e oxigênio (ESPLUGAS *et al.*, 2002).

Outros exemplos de POA: cavitação, gerada por meio de radiação ultra-sônica ou por constrições (GOGATE; PANDIT, 2004a); oxidação fotocatalítica utilizando semicondutores, por exemplo, TiO<sub>2</sub>, (BHATKHANDE *et al.*, 2002); reações de Fenton (Fenton, 1894) e foto-Fenton (LEI *et al.*, 1998; PÉREZ *et al.*, 2002; TEIXEIRA et al., 2004); processos envolvendo peróxido de hidrogênio e ozônio: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (BALCIOGLU; ARSLAN, 2001; ANDREOZZI *et al.*, 2000); oxidação via úmida (MATZAVINOS et al., 1996); oxidação com água em estado super-crítico (DING *et al.*, 1996); irradiação direta do contaminante ou fotólise, irradiação com feixes de elétrons, raios X ou raios gama; descarga elétrica não térmica e oxidação com hipoclorito (SZPYRKOWICZ, *et al.*, 2001).

A Tabela 3.3 apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens dos POAs usuais.

Referência	POA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Bauer e Fallmann, (1997) Bauer <i>et al.</i> , (1999)	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<ul> <li>Oxidante simples de manusear</li> <li>Grande solubilidade do oxidante em água</li> <li>Não necessita de separação após tratamento</li> <li>Reatores de simples construção</li> </ul>	<ul> <li>Coeficiente de absorção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o rendimento quântico da produção de radicais hidroxilas são baixos para comprimentos de ondas &gt;250 nm</li> <li>Baixa eficiência global do processo</li> <li>Emprega lâmpada de mercúrio de baixa pressão</li> <li>Elevado custo total de processo</li> </ul>
Bauer <i>et al.</i> , (1999) Andreozzi <i>et al.</i> , (1999) Aranã <i>et al.</i> , (2001)	UV/TiO <sub>2</sub>	<ul> <li>Opera com luz UV &lt; 390 nm</li> <li>Pode empregar radiação solar</li> <li>Possibilita degradação de efluentes ácidos e alcalinos</li> <li>TiO<sub>2</sub> tem baixo custo, estabilidade e não necessita de reagentes adicionais</li> </ul>	<ul> <li>Processos de separação de TiO<sub>2</sub> da solução após o tratamento oneram o processo.</li> <li>Há possibilidade de recombinação do par elétron/lacuna reduzindo o rendimento quântico</li> <li>Reduzida profundidade de penetração da luz</li> <li>Restrito a soluções de baixa concentração de poluente</li> </ul>
Fallmann <i>et</i> <i>al.</i> , (1999) Andreozzi <i>et</i> <i>al.</i> , (1999) Bauer <i>et al.</i> , (1999)	foto-Fenton	<ul> <li>Sensibilidade à luz com comprimento de onda de até 400 nm</li> <li>Pode empregar a radiação solar com eficiência e baixo custo</li> <li>Boa profundidade de penetração de luz (sistema homogêneo)</li> <li>Solução é homogênea, permitindo bom contato entre o poluente e agente oxidante</li> <li>Tem potencial para tratar efluentes com alta carga orgânica</li> <li>Baixo custo total do processo</li> </ul>	<ul> <li>Sensível à mudança de pH durante a reação</li> <li>Necessidade de acidificar o efluente antes do processo</li> <li>É necessário separar ferro para atender às normas legais</li> </ul>
Andreozzi <i>et al.</i> , (1999) Bauer e Fallmann, (1999)	Fe/O₃/UV	Capaz de mineralizar compostos e efluentes coloridos	<ul> <li>Não pode empregar radiação solar</li> <li>Gerador de ozônio e sistema de resfriamento são necessários</li> <li>Necessita-se de equipamentos adicionais tais como: sistema de pré-tratamento (secagem do ar para gerador de ozônio) e pós-tratamento (remoção do ozônio)</li> <li>Requer materiais resistentes</li> <li>Custo total alto do processo</li> </ul>

## Tabela 3.3. Resumo das principais vantagens e desvantagens dos processos de oxidação avançados mais usuais.

#### 3.2 Custos

Como já visto anteriormente (Tabela 3.3) os custos dos processos de oxidação são sempre citados como desvantagens.

Segundo Peretti (2008) o custo mínimo horário do tratamento de um composto orgânico pode ser estimado com base em estudos de análise de sensibilidade em relação às variáveis de otimização, em diferentes estudos de casos considerando reatores fotoquímicos contínuos para a degradação de solução de fenol, através do processo foto-Fenton. Os reatores considerados foram de mistura perfeita com a fonte de luz artificial, composta por uma ou mais lâmpadas colocadas em poços imersos no interior do tanque. Foi comprovado que o fator determinante do custo horário do tratamento fotoquímico é o custo de energia elétrica (Figura 3.1), seguido pelos custos de investimento dos reatores, reagentes e lâmpadas. Uma variação de  $\pm$  50 % nessas variáveis, em relação a um caso base, implicam variações no custo horário de tratamento de  $\pm$  45,5,  $\pm$ 1,9,  $\pm$ 1,3 e  $\pm$ 1,2%, respectivamente.

Os indicadores econômicos usados foram: Marshall & Swift Equipment Cost Index (Chemical Engineering, 2007); Eletropaulo, 2007; Peróxidos do Brasil, 2007; SQI – Soluções Químicas Industriais Ltda, 2007.



Figura 3.1 - Componentes do custo para o caso base

#### 3.3 Processos Fenton e foto-Fenton

Dentre os POAs, a reação Fenton é considerada muito promissora para o tratamento de efluentes tóxicos. Em 1894, H. J. Fenton descobriu que muitas espécies orgânicas eram facilmente oxidadas usando um catalisador de ferro solúvel e peróxido de hidrogênio, não sendo necessárias altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos. Os processos Fenton e foto-Fenton surgem como uma alternativa viável ao tratamento de diversos tipos de efluentes. A Tabela 3.4. apresenta alguns exemplos dessas aplicações. Os processos Fenton/foto-Fenton podem ser utilizados como único, pré e pós-tratamento de efluentes. Kim e colaboradores 1997 e Lopez e colaboradores 2004 apresentaram resultados da degradação de chorume, em que 60% do COT (carbono orgânico total) foram removidos por processo foto-Fenton e o restante foi mineralizado biologicamente.

Também é muito comum o uso dos processos Fenton/foto-Fenton combinados a processos físico-químicos como acontece nas indústrias têxteis, onde inicialmente o material particulado e metais são removidos do efluente e posteriormente são aplicados os processos Fenton/foto-Fenton para remoção de cor, COT, ou odor (KANG *et al.*, 2000).

**Tabela 3.4** Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/ foto-Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007)

MATRIZ	ALVO	EFICIÊNCIA
Efluente de	corantes JE Reverzol 3RS 150 e	40% de remoção de COT
indústria têxtil	RO Everzol 3BS 150 pigmentos	após 100 min. de irradiação
	azo: C.I.amarelo reativo 84 e	98% de descoloração
	C.I vermelho reativo 120	
	álcool polivinílicol e corante	
	R94H	96% de descoloração em 30
	corante Remazol Red 120 (RR)	min.
		98% de descoloração e 92%
		de remoção de DQO
Efluente de indústria	carga orgânica	88% de remoção de COT
papeleira	carga orgânica	90% de remoção de COT
		após 15 min. de reação
Efluente de indústria	DQO (324 –1874 mg L <sup>-1</sup> )	60% de remoção de DQO
tabagista		
Efluente de indústria	compostos fenólicos (CF)	95% de degradação de CF
petroquímica (petrolífera)	gasolina e diesel	remoção média entre 66 e
		91% da
		carga orgânica após 4,5h
Efluente de indústria	DQO (36,2 g O <sup>2</sup> L <sup>-</sup> ')	redução de 90% de DQO após
farmacêutica		10 min. de experimento
Chorume	carga orgânica	60% de remoção de COT
Efluente de indústria	DQO	redução de 76% de DQO
beneficiamento de azeite	DQO, DBO5 e compostos	redução de 60% de DQO,
	fenólicos (CF)	40% de DBO₅ e 100% de CF
Efluente de indústria	formaldeído, melanina, uréia,	redução de 70% de DQO
de processamento de batatas	extratos	após 800 kJ m <sup>2</sup>
	de madeira, lignina entre outros	
Efluente de indústria	formetanato, metamidofos,	80% de remoção de COT
de pesticidas	propamocarb,	após 2h de irradiação
	imidacloprid, oxamyl,	
	endossultan alta-beta,	
	Iulenuron entre outros	de sue de são us édio de 000/
	DDT, DMDT, fenitrotnion,	degradação media de 90%
Efluente domástico		roducão do 82% do DOO o
Endente domestico	carga organica	
	DOO	
Efluente de indústria	DQO carga orgânica devido a	redução de 75% de DQO
de fermento	Saccharomyces cerevisae	ledução de 7370 de DQO
Efluente de indústria	fenóis e compostos aromáticos	98% de remoção de COT e
de processamento de cortica		75% de fenóis
de processamento de cortiça		
Efluente de indústria bélica	solução de explosivos de 2.4.6-	95% de remoção de COT
	trinitrotolueno	
	(TNT) e hexaidro-1.3.5-trinitro-	
	1.3.5-triazina (RDX)	
Efluente de indústria química	ácido <i>p</i> -nitrotolueno- <i>o</i> -sulfônico	redução de 95% de DQO

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias; COT: Carbono Orgânico Total; COD: Carbono Orgânico Dissolvido.

Os processos Fenton e foto-Fenton constituem importante fonte de radicais hidroxila a partir do reagente de Fenton (WALLING, 1975; OLIVEROS *et al.*, 1997).
O mecanismo da reação Fenton térmica, proposto por Harber e Weiss (1934) baseia-se numa reação simples, na qual o Fe(II) é oxidado a Fe(III) e o peróxido reduzido ao íon hidroxila, gerando ao mesmo tempo o radical hidroxila.

$$Fe^{2+}_{aq} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+}_{aq} + OH + OH$$
(3)

Essa reação pode ser escrita em termos de complexos em solução aquosa:

$$[Fe(OH)(H_2O_2)(H_2O)_4]^+ \longrightarrow [Fe(OH)_2(H_2O)_3]^+ + OH$$
(4)

Radicais hidroxila são gerados eficientemente pela reação (3), mas um íon Fe(II) gera somente um radical hidroxila. Por outro lado, esta reação é independente da quantidade de fótons absorvida pelo meio, diferentemente do que geralmente ocorre em processos fotoquímicos. Na catálise convencional de Fenton, o íon Fe(III) produzido pela reação (4) é novamente reduzido durante a reação:

$$Fe_{aq}^{3+} + H_2O_2 + H_2O \longrightarrow Fe_{aq}^{2+} + H_3O^+ + HO_2^{\bullet}$$
(5)

Esta redução térmica é muito mais lenta que a reação (3) e acaba sendo o passo determinante da cinética global. Ela ocorre, segundo Bossmann *et al.* (1998), em três etapas: (i) formação de um complexo hidratado Fe(III)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $([Fe(OH)(HO_2)(H_2O)_4]^+$ ) em pH 3,0 (reação 6); (ii) redução do Fe(III) a Fe(II) nesse complexo (reação 7); (iii) reação de transferência de elétrons, entre um segundo complexo Fe(III)<sub>aq</sub>  $([Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+})$  e o radical hidroperóxi  $(HO_2^{\bullet})$  que também regenera a espécie Fe(II)<sub>aq</sub>  $([Fe(OH)(H_2O)_5]^{+})$  (reação 8).

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{2+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \longleftrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{HO}_{2})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+} + \operatorname{H}_{3}\operatorname{O}^{+}$$

$$(6)$$

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{HO}_{2})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \longleftrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{+} + \operatorname{O}_{2}\operatorname{H}$$
(7)

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{2^{+}} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}^{+} \circ_{2}\operatorname{H}^{\bullet} \operatorname{O}_{2}\operatorname{H}^{\bullet} \operatorname{O}_{2}\operatorname{H}^{\bullet} \operatorname{O}_{2}\operatorname{H}^{\bullet} \operatorname{O}_{2}\operatorname{H}^{\circ} \operatorname{O}_{2}\operatorname{H}^$$

A irradiação UV-visível acelera fortemente as reações Fenton, aumentando a velocidade de degradação de poluentes orgânicos como fenol (Moraes *et al.*, 2001; Will *et al.*, 2001), 4-clorofenol (RUPPERT; BAUER, 1993), PCB (PIGNATELLO; CHAPA, 1994), herbicidas (SUN; PIGNATELLO, 1993; PIGNATELLO; HUANG, 1994) e inseticidas (PIGNATELLO; SUN, 1995). Este comportamento sob a ação da luz foi atribuído à redução fotoquímica dos íons Fe(III):

$$Fe^{3+}_{aq} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+}_{aq} + OH + H^+$$
(9)

A reação (9) corresponde à redução fotoquímica de complexos de hidróxido (reações 10 e 11), que, além de regenerarem o íon Fe(II), também produzem radicais hidroxila:

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + OH$$
(10)

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2}^{+} \xrightarrow{h\nu} \operatorname{FeOH}^{+} + ^{\bullet}\operatorname{OH}$$
(11)

Note-se que íons Fe(III) geralmente existem em solução como um complexo hexáquo  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  que se dissocia em pH 2,0-4,0 e promove a formação da espécie  $Fe(OH)^{2+}$  participante da reação (12) (BAUER; FALLMANN, 1997), que absorve luz de comprimento de onda até 410 nm. Esta reação, combinada à reação (12), favorece o aumento da concentração de íons Fe(II) em solução, produzindo mais radicais hidroxila que sistemas Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não irradiados ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (RUPPERT *et al.*, 1993; KIM; VOGELPOHL, 1998). Também é minimizada a redução de 'OH pelo Fe(II), já que este último é gerado *in situ* em concentrações estacionárias baixas (PIGNATELLO; SUN, 1995). É também possível a redução fotoquímica de complexos de Fe(III)\*-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em que Fe(III)\* corresponde à espécie eletronicamente excitada:

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{HO}_{2})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+*} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \longleftrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{+} + {}^{\bullet}\operatorname{O}_{2}\operatorname{H}$$
(12)

Além da redução fotoquímica de complexos Fe(III)<sup>\*</sup> orgânicos e/ou seus intermediários de degradação (ZEPP *et al.*, 1992), por meio de transferência de elétrons:

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OOC} - R)\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} \operatorname{Fe}^{2+} + R^{\bullet} + \operatorname{CO}_{2}$$
(13)

Quanto a esta última possibilidade, Kim e Vogelpohl (1998) e Nogueira *et al.* (1999) sugerem a combinação oxalato de Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como processo foto-Fenton, já que o oxalato possui bandas de absorção elevadas na região do UVvisível. A fotólise de complexos de Fe(III) ocorre rapidamente sob UV ou luz visível. Por exemplo,  $Fe(OH)^{2+}$ , dominante em meio ácido, apresenta bandas de absorção entre 290 e 400 nm e produz radicais hidroxila segundo a reação (10). Nesse caso, a efetividade da fotólise depende do comprimento de onda e apresenta rendimento quântico para a formação de Fe(II) de 0,14 a 313 nm e 0,017 a 360 nm (FAUST; HOIGNÉ, 1990). Os complexos de oxalato de Fe(III) ( $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ ) exibem maior rendimento quântico (1,2 a 313 nm) e a absorção estende-se até 570 nm, aumentando o coeficiente de absorção.

Bossmann *et al.* (1998) argumentam que a reação (3) entre Fe(II) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é lenta, pois a formação do intermediário H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não é termodinamicamente favorecida. Em solução aquosa e pH entre 2,5 – 4,5 contendo baixa concentração de Fe(II), o complexo  $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$  (simplificadamente Fe(II)<sub>aq</sub>) é a espécie principal. Após adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dá-se a troca entre os ligantes do Fe(II), já que a formação do complexo Fe(II) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $[Fe(OH)(H_2O_2)(H_2O)_4]^+$ , simplificadamente Fe(OH)(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup><sub>aq</sub>) é termodinamicamente favorecida:

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \longrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
(14)

Por sua vez, a espécie  $[Fe(OH)(H_2O_2)(H_2O)_4]^+$  gera outro complexo intermediário, Fe(IV)<sub>aq</sub>( $[Fe(OH)_3(H_2O)_4]^+$ ):

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+} \longrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+}$$
(15)

Complexos Fe(IV)<sub>aq</sub> podem promover reações rápidas de transferência de elétrons com moléculas orgânicas, degradando-as:

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+} + \operatorname{RH} + \operatorname{H}_{3}\operatorname{O}^{+} \longrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{2+} + \operatorname{R}^{\bullet} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
(16)

Tais complexos podem também formar radicais hidroxila livres e  $Fe(III)_{aq}$ ( $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ ), segundo:

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{4}\right]^{+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \longrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{2+} + {}^{\bullet}\operatorname{OH} + \operatorname{OH}^{-}$$
(17)

Dessa forma, moléculas orgânicas podem ser degradadas pelos radicais hidroxila e por complexos metálicos como o Fe(IV)<sub>aq</sub> (BOSSMANN *et al.*, 1998; LEI *et al.*, 1998). O mecanismo das reações Fenton e foto-Fenton, envolvendo as duas possibilidades, pode ser esquematizado como mostra a Figura 3.2.



Figura 3.2 - Esquema mecanístico simplificado das reações envolvidas nos processos Fenton e foto-Fenton (LEI *et al.*, 1998).

#### 3.3.1 Influência do pH

O pH é um dos fatores cruciais que afetam as taxas de degradação no processo foto-Fenton. Para valores de pH superiores a 6 começa a ocorrer precipitação dos íons ferro na forma de hidróxidos (KWON *et al.*, 1999) e abaixo de 2,5 o peróxido de hidrogênio é protonado, originando a espécie  $H_3O_2^+$ , que é mais estável, reduzindo a sua reatividade com os íons Fe(II), além disso, para valores de pH muito baixos a concentração de espécies foto-ativas é baixa. Oliveros *et al.* (1997) encontraram como faixa ótima de operação de pH valores entre 2 e 3 para a fotooxidação da 2,4 e da 3,4-xilidina, diluída em água, pelo processo foto-Fenton. Para valores de pH em torno de 3 a espécie de Fe(III) dominante em solução aquosa é Fe(OH)<sup>2+</sup> (BAUER; FALLMANN, 1997), conforme pode ser visto na Figura 3.3 que mostra a especiação dos complexos de Fe(III) e Fe(III) em função do pH (GONZALEZ; BRAUN, 1995).



Figura 3.3 – Especiação dos complexos de Fe(II) e Fe(III) em solução aquosa, em função do pH. ([Fe<sup>3+</sup>]<sub>tot</sub> = 1mM; T = 25°C)(GONZALEZ;BRAUN,1995).

A Figura 3.4 apresenta os espectros de absorção UV/Vis e os coeficientes de absorção molar( $\varepsilon$ ) típicos para os complexos de Fe(III) em solução aquosa.



**Figura 3.4** – Espectros de absorçãoUV/Vis e coeficientes de absorção molar para complexos de ferro (III), sendo a absorção total dada por  $\varepsilon$ [Fe(III)<sub>tot</sub> =  $\varepsilon_2$ [FeOH<sup>2+</sup>] +  $\varepsilon_3$ [Fe(OH)<sup>2+</sup> +  $\varepsilon_4$ [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>] (GÖB, 2001).

#### 3.3.2 Interferentes

Existem substâncias que competem com o radical hidroxila durante o processo, estas substâncias são ânions que interferem como o  $H_2PO_4^-$  que forma complexos estáveis com o íon ferro;  $CO_3^{2^-}$  e  $HCO^{3^-}$  (LU; CHEN; CHANG, 1997). O próprio  $H_2O_2$  em excesso reage com o radical hidroxila, consumindo-o (INCE, 1999) além dos íons cloreto que reduzem o percentual de degradação do processo foto- Fenton por competir com o radical hidroxila (KIWI; LOPEZ; NATOCHENKO, 2000).

#### 3.3.3 Influência da radiação

A radiação UV/visivel é imprescindível para o processo foto-Fenton, pois a ausência de fótons diminui consideravelmente o rendimento do processo. O espectro de emissão da fonte de radiação UV/Vis deve ajustar-se ao espectro de absorção dos reagentes (OPPENLÄNDER, 2003). No caso de reatores com lâmpadas UV, a experiência do CESQ (Centro de Engenharia de Sistemas Químicos) tem mostrado

que estes devem ser anulares, pois recebem a radiação uniformemente em todos os pontos do reator (SERRANO; LASA, 1997).

Nadtochenko e Kiwi (1998) realizaram experimentos de fotodegradação com processo foto-Fenton, de xilidina em laboratório, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (450 W) que emite luz na faixa de comprimento de onda de 240 – 800 nm e uma lâmpada que simula a radiação solar (lâmpada Suntest, que emite luz apenas na região do visível). A lâmpada de vapor de mercúrio permite a completa degradação do poluente, enquanto a lâmpada Suntest permitiu a degradação apenas 60% do carbono orgânico total dissolvido (COD) inicial para um mesmo intervalo de tempo, o que demonstra que os comprimentos de onda na região do UV são essenciais ao processo. Em outras palavras, a oxidação fotoquímica de compostos orgânicos requer menor potência irradiada quando luz artificial é usada e, portanto, reatores de menor volume irradiado (MARTYANOV; SAVINOV, 1997).

#### 3.4 Degradação do fenol

O fenol (Figura 3.5) é um representante da família dos compostos aromá**Erro! Nenhuma entrada de índice remissivo foi encontrada.**ticos, que são caracterizados por apresentar, em sua estrutura, o anel benzênico, que consiste em seis átomos de carbono ligados entre si por meio de ligações ressonantes.



Figura 3.5. – Estrutura molecular do fenol.

O fenol é encontrado em efluentes líquidos de diversos processos industriais como os de celulose e papel, petroquímicas, farmacêuticas e outras. Compostos fenólicos são tóxicos para a vida aquática e conferem sabor e odor à água, mesmo em concentrações da ordem de parte por bilhão. O fenol, além dos seus derivados, representa uma importante classe de poluentes aquosos, sendo considerados como

poluentes prioritários pela U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América) desde 1976 (LEYVA et al., 1998; YANG; LONG, 1999). Fenol é tóxico para os seres humanos em altas concentrações. Ele pode ser absorvido pela pele, por inalação e por ingestão. Devido ao seu efeito degradante sobre as proteínas, ele apresenta um efeito corrosivo em contato com a pele e as mucosas. Grandes quantidades de fenol rapidamente levam a paralisia e ao colapso do sistema nervoso central, juntamente com uma brusca queda da temperatura corporal. A dose letal mínima reportada para os seres humanos é de 140 mg/kg (ULLMAN'S, 2002). A maioria dos métodos tradicionais de tratamento se mostra ineficaz frente ao fenol. Por exemplo, a adsorção em carvão ativo, incineração etc. não têm eficácia para baixas concentrações (MATTHEWS, 1992; ESPLUGAS et al., 1994). 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 guando ultrapassa 100 mg C L<sup>-1</sup>, desestabiliza o reator biológico, resultando em descarga de efluentes parcialmente tratados ou não-tratados (DE et al., 1997). Uma solução para essas dificuldades seria o uso de pré- ou pós-tratamento combinado aos processos biológicos e/ou físico-químico convencionais. Nesse sentido, processos fotoquímicos e fotocatalíticos têm se mostrado como alternativa interessante (RAJESHWAR, 1996), permitindo a decomposição de fenol e derivados a produtos menos tóxicos ou mais facilmente biodegradáveis (chegando mesmo à oxidação completa a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O).

A degradação de fenol em soluções aquosas com teor de carbono orgânico total dissolvido (COD) entre 100 e 1000 mg L<sup>-1</sup> tem sido estudada no CESQ em reator fotoquímico irradiado artificialmente e em reatores solares (MORAES *et al.*, 2001; WILL *et al.*, 2004).

Os mecanismos de degradação de fenol têm como principais subprodutos o catecol e a hidroquinona. Estes mecanismos foram propostos por Devlin e Harris, 1984, como mostra a Figura 3.6



Figura 3.6 Proposta de mecanismo de reação da oxidação do fenol pelo oxigênio molecular (DEVLIN E HARRIS, 1984).

#### 3.5 Radiação solar

O Brasil, por ser um país localizado na sua maior parte na região intertropical, possui grande potencial para aproveitamento de energia solar durante todo o ano. A Figura 3.7 mostra a média anual do total diário de irradiação solar global incidente no território brasileiro. Apesar das diferentes características climáticas observadas no Brasil, pode-se observar que a média anual de irradiação global apresenta boa uniformidade, com médias anuais relativamente altas em todo o país. O valor máximo de irradiancia global – 6,5 kWh/m<sup>2</sup> - ocorre no norte do estado da Bahia, próximo à fronteira com o estado do Piauí. A menor irradiação solar global – 4,25 kWh/m<sup>2</sup> – ocorre no litoral norte de Santa Catarina. É importante ressaltar que mesmo as regiões com menores índices de radiação apresentam grande potencial de aproveitamento energético (ATLAS BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, 2006).



**Figura 3.7** – Média anual de irradiação solar global(ATLAS BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, 2006).

Em termos de energia radiante emitida, o Sol pode ser considerado um corpo negro de temperatura 5762 K que irradia continuamente  $3,8 \times 10^{23}$  kW sob a forma de radiação eletromagnética (THEKAEKARA, 1973). Desta energia a Terra intercepta cerca de  $1,7 \times 10^{14}$  kW em sua atmosfera superior, o que resulta em  $1,5 \times 10^{18}$  kWh a cada ano (BLANCO, 2002). Da 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. Define-se a constante solar (1367 W m<sup>-2</sup>) como a potência recebida por unidade de superfície normal à direção de propagação da radiação, para uma distância média entre o Sol e a Terra de aproximadamente  $1,50 \times 10^8$  km.

A radiação UV é dividida em UV-A (comprimentos de onda entre 315 e 400 nm), UV-B (290 – 315 nm) e UV-C (inferiores a 290 nm). Quando a radiação solar atinge a estratosfera, a radiação de comprimento de onda inferior a 200 nm é absorvida na camada de ozônio. Posteriormente, a atmosfera absorve fortemente a radiação entre 200 - 300 nm, e pouco menos entre 300 - 335 nm. Dessa forma, a radiação UV que chega à superfície é principalmente a radiação UV-A, com pequena contribuição de UV-B (da ordem de 3,5% da radiação UV-A a uma latitude de 37°). A radiação solar no espaço sem influência da atmosfera terrestre é considerada tendo um espectro de AM = 0. A massa de ar (AM), também chamada massa óptica, corresponde à razão entre a massa de atmosfera que a radiação direta atravessa e a massa de atmosfera que seria atravessada caso o Sol estivesse no zênite, para atingir o mesmo ponto da superfície terrestre. Ao nível do mar, um valor de massa de ar unitário indica que o Sol está situado verticalmente sobre o observador; o valor AM = 1,5 ocorre quando o Sol situa-se segundo uma inclinação de 48,19º em relação à vertical (BLANCO, 2002). Com o aumento da massa de ar, a radiação direta percorre distâncias maiores na atmosfera, o que resulta em maior dispersão e absorção da radiação direta para as mesmas condições atmosféricas. Ao passar pela atmosfera terrestre a intensidade da radiação é reduzida devido à (Figura 3.8):

- Reflexão causada pela atmosfera;
- Absorção através de moléculas na atmosfera (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>);



Figura 3.8 – Espectros terrestres (ASTM E891-87, AM 1,5) e extraterrestre (THEKAEKARA, 1973) da irradiância solar direta (BLANCO, 2002).

Devido à variação da inclinação do eixo da Terra (23°27' em relação ao plano da órbita elíptica em torno do Sol), entre o, solstício de verão (-23.45° em 21 de dezembro) e o de inverno (23.45° em 21 de junho), a quantidade de radiação solar recebida durante um dia em um ponto determinado da superfície varia ao longo do ano. Além disso, devido à trajetória elíptica da Terra, a radiação extraterrestre incidente no exterior da atmosfera ( $I_0$ ) varia segundo a expressão aproximada (BLANCO, 2002):

$$I_0 = I_{CS}[1 + 0.034\cos(360n/365, 25)] = I_{CS}E_0(n)$$
<sup>(18)</sup>

em que  $I_{cs}$  é a constante solar e *n* corresponde ao dia Juliano (n = 1 para o dia 1º de janeiro e n = 365 para o dia 31 de dezembro). Desconsiderando-se o efeito da atmosfera, a irradiância solar direta sobre uma superfície horizontal (W m<sup>-2</sup>) é obtida multiplicando-se a equação (18) pelo cosseno do ângulo de incidência, que neste caso coincide com o ângulo do zênite  $\theta_z$  (ângulo entre a linha vertical e a linha do Sol, isto é, o ângulo de incidência da radiação solar direta numa superfície horizontal). Este ângulo é calculado por (Figura 3.9):

sendo  $\delta$  a declinação solar (ângulo que forma a reta que une os centros do Sol e da Terra com o plano equatorial terrestre, isto é, a posição angular do Sol ao meiodia solar, quando o Sol encontra-se no meridiano local,  $-23,45 < \delta < 23,45^{\circ}$ ), calculada por:

$$\delta = \operatorname{sen}(\mu) \cos\left[\frac{2\pi(10,5+n)}{365,25}\right]$$
(20)

com  $\mu$  = -23°27'. Na equação (19),  $\phi$  é a latitude (localização angular ao norte ou ao sul do equador, -90 <  $\phi$  < 90°) e  $\omega$  é o ângulo horário (ângulo correspondente à hora solar, formado entre o meridiano do observador e o meridiano solar, com relação ao pólo Norte celeste. É igual a zero ao meio-dia solar e aumenta 15° a cada hora desde o meio-dia, sendo positivo de manhã e negativo à tarde). O tempo (ou hora solar) é baseado no movimento angular aparente do Sol através do céu, sendo o meio-dia solar correspondente à hora que o Sol cruza o meridiano do observador, e não coincide com a hora local. A posição aparente do Sol é definida por seus ângulos zenital e azimutal (deslocamento angular em relação ao sul da projeção da radiação direta no plano horizontal, conforme Figura 3.9), que se obtêm em função da declinação e do ângulo horário, por meio do algoritmo descrito no *Almanaque Astronômico* (BLANCO, 2002).



Figura 3.9 – Ângulos notáveis para determinação da posição solar (BLANCO, 2002).

(19)

A energia recebida por unidade de superfície, num intervalo de tempo *dt* é dada por:

$$dI_0 = I_{CS} E_0(n) [\operatorname{sen} \delta \operatorname{sen} \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega] dt$$
<sup>(21)</sup>

Nessa equação, as unidades da constante solar são kJ m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, o tempo é expresso em horas e o ângulo horário em radianos. A energia incidente acumulada sobre uma superfície horizontal (J m<sup>-2</sup>) é estimada integrando-se a equação (21), desde o ângulo observado no alvorecer ( $\omega_s$ ) até o ângulo observado no ocaso, resultando:

$$I_d = (24/\pi) I_{CS} E_0(n) [(\pi/180)\omega_s (\operatorname{sen} \delta \operatorname{sen} \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega_s)]$$
(22)

As equações que fornecem a radiação integrada em superfícies inclinadas são mais complicadas de se obter e de se aplicar. Por outro lado, esta informação é bastante útil, devido à forma mais generalizada de disposição dos sistemas coletores de energia solar. A radiação que incide sobre uma superfície inclinada segundo um ângulo  $\beta$  e orientada em direção ao equador (para o sul no hemisfério norte e para o norte no hemisfério sul) é dada pela equação:

$$I_{d\beta} = I_d R_{\beta} \tag{23}$$

em que  $R_{\beta}$  é um fator de conversão geométrico cuja expressão que representa o hemisfério sul é dada pela equação (24):

$$R_{\beta} = \frac{sen\delta sen(\phi - \beta) + \cos\delta\cos(\phi - \beta)\cos\omega_{s}}{sen\delta sen\phi + \cos\delta\cos\phi\cos\omega_{s}}$$
(24)

Ao chegar à superfície terrestre a radiação solar global sofre modificações de natureza e de componente direcional ao atravessar a atmosfera devido a sua composição. Os principais fenômenos que ocorrem na atmosfera devem-se à absorção e à dispersão (espalhamento) da radiação pelos diversos componentes

atmosféricos (gases, vapor d'água e aerossóis). A extensão do espalhamento é função do número e do tamanho das partículas desses componentes em relação aos comprimentos de onda da radiação. As partículas de água e de poeira dependem de condições atmosféricas locais. Já a densidade do ar diminui com a altitude (cerca de 90% da massa gasosa da atmosfera encontra-se abaixo de 15 km) e está relacionada à pressão, à temperatura e em menor grau à umidade.

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. Em relação a uma dada superfície, a radiação solar direta efetiva captada será a componente perpendicular. Sendo  $\theta$  o ângulo de incidência (ângulo formado entre a radiação solar e a normal à superfície), a radiação direta efetiva sobre a mesma ( $I_e$ ) para um dado instante, é dada pela equação (25). Sistemas de seguimento permitem maximizar este aporte de radiação.

$$I_{\rho} = I\cos\theta \tag{25}$$

Parte da radiação solar é absorvida pelos componentes atmosféricos, enquanto outra parcela é refletida, o que provoca múltiplas mudanças de direção e considerável diminuição da energia. A parte desta radiação multidirecional que chega à superfície terrestre corresponde à radiação difusa e pode ser subdividida em três componentes: circunsolar (componente que chega da zona brilhante em torno do disco solar, correspondendo entre 10 e 40% da radiação difusa incidente sobre uma dada superfície); banda do horizonte (componente que provém da zona sobre o horizonte); e a componente correspondente ao restante da abóbada celeste. A radiação difusa varia de menos de 10% da radiação global, sob condições de céu claro, e alta elevação solar (meio-dia), 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 conseqüência da reflexão da radiação solar no solo e em superfícies verticais. Embora normalmente pequena, esta contribuição pode chegar

a mais de 40% da radiação global no caso de planos verticais ou junto a superfícies brancas.

A porcentagem de radiação global (direta + difusa), com respeito ao global, geralmente aumenta quando a transmitividade diminui, devido principalmente às nuvens, mas também aerossóis e ao pó (Mehos e Turchi, 1992). Na verdade, a média percentual de UV com respeito à radiação total em dias nublados é 2% maior do que em dias claros. Os dois espectros mostrados na Figura 3.10 correspondem ao padrão (American Society for Testing and Materials ASTM, 1987b) para a variação de UV no espectro solar. O menor se refere à radiação direta (sem espalhamento) e seu valor alcança 22 W m<sup>-2</sup> entre 300 e 400 nm, o maior corresponde a radiação global (direta + difusa) e seu valor é de 46 W m<sup>-2</sup>. Estes dois valores dão uma idéia da energia que chega do sol e que está disponível para processos fotoquímicos.



Figura 3.10 – Espectro ultravioleta na superfície da terra (padrão ASTM)

## 3.6 Reatores fotoquímicos

Os processos fotoquímicos necessitam de uma fonte de luz, que pode ser gerada de duas maneiras principais:

- 1. Por fontes artificiais (por exemplo, lâmpadas UV).
- 2. Por fonte natural (luz solar).

A Tabela 3.5 apresenta algumas vantagens e desvantagens para os reatores que utilizam fontes de luz artificial e fonte solar.

Tipo de Reator	Vantagens	Desvantagens
Reator com luz artificial	<ul> <li>Alta eficiência do processo foto- Fenton, devido à manutenção de irradiação UV constante e controlada</li> <li>Maior conversão em menor volume irradiado</li> </ul>	<ul> <li>Alto custo da energia elétrica para as lâmpadas UV</li> </ul>
Reator Solar	<ul> <li>Baixo custo operacional</li> <li>Fácil operação</li> <li>Maior volume irradiado</li> </ul>	<ul> <li>Menor rendimento</li> <li>Operação prejudicada quando o dia estiver nublado ou chuvoso</li> <li>Pouco controle sobre a irradiação do processo (época do ano, dia, condições atmosféricas)</li> </ul>

Tabela 3.5. Vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos

## 3.6.1 Reatores fotoquímicos com fonte de luz artificial

Existem diversos tipos de fontes de luz que podem ser utilizadas nos reatores fotoquímicos com irradiação artificial. Essas fontes apresentam diferentes espectros de emissão, potência e geometria. As principais fontes artificiais geradoras de luz são: lâmpadas 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, em W/cm), pela eficiência da conversão de energia elétrica em energia radiante em um intervalo de comprimentos de onda específico (eficiência radiante), por sua vida útil e estabilidade da potência radiante com a temperatura.

As lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (~ $10^{-3}$ -10 mm Hg) emitem mais de 85-90% da potência radiante em 253,7 nm e também em 184,9 nm (7-10%) (esta absorvida por O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e quartzo comum). Convertem eficientemente energia

elétrica em radiante (eficiência radiante entre 40-60%), com 30-50 W no UVC. Operam em torno de 40°C e não requerem resfriamento. Em geral, a potência elétrica máxima é inferior a 300 W. Nessas fontes, se a temperatura for muito baixa, o mercúrio condensa e a pressão de vapor diminui, reduzindo a eficiência elétrica. Nas lâmpadas de média e alta pressão (102-104 mm Hg) ocorre a auto-absorção da linha 253,7 nm pelo mercúrio, de modo que a emissão nessa banda aparece como duas linhas separadas por uma região "escura". Nas lâmpadas de média pressão (MP), a emissão principal situa-se em 366 nm, enquanto nas lâmpadas de alta pressão (HP) em 436 e 546 nm. Nessas fontes, estabelece-se um "equilíbrio térmico local", em que as temperaturas dos elétrons, átomos e íons tornam-se quase idênticas, o que é denominado "temperatura de plasma" (5000-7000 K) (PARSONS, 2004) e todo o Hg está na fase vapor. Dessa forma, as lâmpadas requerem um tempo para "aquecerem-se"e traços do gás auxiliar (Ar). A potência elétrica para lâmpadas MP e HP varia de 100 W a 60 kW, conforme seu comprimento (3 cm - 2 m). Uma parte considerável dessa potência é dissipada como calor, daí a necessidade de sistemas de resfriamento. Por exemplo, para uma lâmpada Hanovia de 7,5 kW a potência radiante é de apenas 2,8 kW. A eficiência espectral de lâmpadas MP é aproximadamente: UVC, 15-23% (7-15% em 253,7 nm); UVB, 6-7%; UVA, ~8%; visível, ~15%; IR, ~47-55% (OPPENLÄNDER, 2003).

As lâmpadas tubulares fluorescentes baseiam-se na fluorescência ( $\Phi \sim 0.8$ ) de sólidos depositados na parede interna do tubo. A energia de excitação ( $\lambda < 300$  nm) provém da descarga elétrica em baixa pressão de vapor de Hg. Entre os sólidos usados estão os halofosfatos, vanadato de ítrio, amálgama de ítrio e compostos de terras raras. Estas lâmpadas não emitem no IR e o fluxo luminoso obtido depende da temperatura ambiente, com operação ótima a 20°C. A potência elétrica varia de 20-150 W, não reguerendo sistemas de resfriamento.

Os diferentes tipos de fontes de luz produzem linhas de emissão ou bandas em várias regiões espectrais do ultravioleta ao visível e no infravermelho (Tabela 3.6).



Tabela 3.6 Domínios espectrais de emissão de fontes de luz (BRAUN *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 média pressão de mercúrio tem sido bastante utilizado (ESPLUGAS; YUE; PERVEZ, 1994, OLIVEROS *et al.*, 1997). A configuração mais simples de um reator fotoquímico com fonte de luz artificial consiste da imersão da fonte de luz em um reator convencional.

## 3.6.2 Reatores fotoquímicos solares

Um problema comum a todos os POA irradiados artificialmente é o elevado consumo de energia elétrica, que representa aproximadamente 60% do custo de processo (BANDARA *et al.*, 1997). O processo foto-Fenton empregando luz solar pode permitir uma redução significativa de custos, sendo potencialmente interessante para regiões com alta insolação global anual. Para radiação UV-A e UV-

B de 20-30 W m<sup>-2</sup>, estima-se que de 0,2 a 0,3 mol fótons m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> entre 300 - 400 nm estejam disponíveis na superfície da Terra (Bahnemann,1994).

O uso da luz solar como fonte de radiação UV, com a finalidade de promover POAs, tem sido alvo de intensa pesquisa, em especial no caso dos sistemas utilizando TiO<sub>2</sub> e em menor escala no sistema foto-Fenton (BLANCO, 2002; MALATO *et al.*, 2002). O intervalo de comprimentos de onda do espectro solar que podem ser usados para excitação do TiO<sub>2</sub> (300 - 400 nm) compreende aproximadamente 50 W m<sup>-2</sup> nas condições do espectro AM 1,5. A principal vantagem do processo foto-Fenton em relação ao TiO<sub>2</sub> é sua maior sensibilidade à luz solar para comprimentos de onda < 410 nm, o que poderia supor um aproveitamento da energia solar até 7 vezes superior (Figura 3.11). Em situações de intensidade de radiação baixa ou inadequada podem ser empregados reatores fotoquímicos convencionais com lâmpadas UV ou reatores híbridos, que são o objeto deste estudo.



**Figura 3.11** – Espectro de irradiância solar comparado aos espectros de absorção de uma solução de  $Fe_2(SO_4)_3$  (0,25 mM Fe) e uma suspensão de  $TiO_2$  (50 mg L<sup>-1</sup>) (BLANCO, 2002).

Os sistemas coletores solares são classificados em três grandes grupos em função do nível de concentração da radiação, relacionado diretamente à temperatura alcançada pelo sistema (RABL, 1985). O fator de concentração (FC) de um coletor solar é definido como a relação entre a área de abertura do coletor e a área do absorvedor (no caso de sistemas térmicos) ou reator (no caso de sistemas fotoquímicos). A área de abertura é a área do coletor que intercepta a radiação solar. Os três grupos são: sistemas não concentradores ou de baixa temperatura (até 150°C), sistemas de média (de 150 a 400°C) e de alta concentração (acima de 400°C) (Figura 3.12).



**Figura 3.12** – Principais tipos de sistemas coletores solares (Informe Anual 2001 – Plataforma Solar de Almería).

Os coletores solares não concentradores, ou de baixa concentração, são geralmente estáticos e não possuem dispositivos de seguimento solar. São orientados para o equador (para o norte no hemisfério sul) e inclinados segundo a localização geográfica (latitude local), para maximizar a captação solar. Suas principais vantagens são a simplicidade e o baixo custo. Os coletores de média concentração concentram a luz solar entre 5-50 vezes, e geralmente são usados com sistemas de seguimento solar em um único eixo (azimutal, com movimento leste-oeste em torno de um eixo orientado na direção norte-sul, ou em elevação, com movimento norte-sul em torno de um eixo orientado na direção leste-oeste) ou em dois eixos. Em qualquer caso, o sistema de seguimento é usado de modo que a área de abertura se encontra sempre perpendicular à radiação solar direta. Os coletores cilíndrico-parabólicos e os coletores holográficos (lentes de Fresnel) estão neste grupo. O primeiro possui uma superfície refletora que concentra a radiação em um receptor tubular situado no foco linear da parábola, enquanto as lentes de Fresnel consistem em superfícies refletoras similares às lentes convexas, que

desviam a radiação ao mesmo tempo em que a concentram em um foco linear. Por sua vez, os coletores de alta concentração têm um único ponto focal e são baseados em parabolóides com seguimento solar, resultando em valores típicos de concentração entre 100 e 1000. Neste grupo estão incluídos os discos parabólicos, os sistemas de torre central e os fornos solares, usados fundamentalmente para geração de energia térmica (MALATO, 2004).

Nos coletores PTC (parabolic-trough collectors) de média ou baixa concentração, a radiação solar direta é concentrada no receptor tubular transparente, situado na linha focal do coletor cilíndrico-parabólico (Figura 3.13a), com FC = 5 - 20. Os sistemas concentradores usam a radiação solar de modo menos eficiente, já que a componente difusa pode somar até 50% da radiação UV global disponível, mesmo em dias claros. Geralmente esses coletores são usados com sistemas de rastreamento em um único eixo (azimutal ou em elevação) ou em dois eixos, de modo que o plano da abertura é sempre perpendicular à radiação solar direta.

Os coletores solares não concentradores ou de baixa concentração (FC < 5) são geralmente estáticos, não possuem dispositivos de rastreamento solar, são orientados para o norte no hemisfério sul e inclinados segundo a latitude local. Suas principais vantagens são a simplicidade e o baixo custo. Entre eles estão os coletores CPC (compound parabolic collectors) (Figura 3.13b), compostos por dois meio cilindros de perfis parabólicos posicionados lado a lado, com o tubo transparente disposto na linha da conexão dos dois perfis parabólicos. Essa geometria permite que a luz incidente em todas as direções seja refletida no eixo focal do coletor (FC = 1, para o semi-ângulo de recepção igual a 90°C), captando tanto a radiação direta como grande parte da difusa. Os coletores CPC reúnem as vantagens das várias tecnologias solares e nenhum de seus maiores inconvenientes, sendo uma opção adequada para processos fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos



Figura 3.13 - Reatores concentradores (a) e não concentradores de luz (b) (ALFANO et al., 2000).

A eficiência óptica global típica de um coletor cilíndrico-parabólico situa-se entre 50 e 75%. O tubo reator está situado no mesmo plano que contém tanto o vetor normal ao plano de abertura do coletor como ao vetor solar. O ângulo entre estes dois vetores é denominado ângulo de incidência da radiação solar. A equação da parábola de um coletor cilíndrico-parabólico é:

$$y = \frac{x^2}{4f} \tag{26}$$

em que f é a distância focal. Sendo D a abertura da parábola (largura) e d o diâmetro do tubo reator, a concentração geométrica do coletor é dada pela equação:

$$FC = \frac{D}{\pi d}$$
(27)

Os sistemas concentradores usam a luz solar de modo menos eficiente, já que a radiação difusa pode somar até 50% da radiação UV global disponível, mesmo em dias claros. Os sistemas de baixa concentração (CPC) são capazes de usar radiação UV difusa da luz solar, bem como os raios diretos, e representam uma combinação interessante entre concentradores parabólicos típicos e sistemas planos estáticos. Constituem uma família de dispositivos ópticos baseados no princípio de "sistemas não formadores de imagem" (*non image optics*), já que modificam ou refletem de forma distorcida uma imagem determinada. Considerando-se que a densidade de radiação solar que chega à superfície terrestre atinge valores máximos

médios de 1 kW m<sup>-2</sup>, e admitindo-se um corpo negro perfeito como elemento coletor, a temperatura de equilíbrio T do corpo negro (desconsiderando-se perdas por convecção ou condução), a energia total emitida pelo corpo negro é dada pela equação:

$$E = \sigma T^4 \tag{28}$$

em que  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann. Neste caso, a temperatura de equilíbrio obtida é de aproximadamente 91°C, inferior à temperatura de ebulição da água.

O aumento da eficiência energética quanto ao aproveitamento de fótons primários pode ser alcançado usando-se catalisadores que estendam o aproveitamento do espectro solar para comprimentos de onda maiores (por exemplo, processos foto-Fenton baseado em ferrioxalato, semi-condutores contendo promotores etc.) ou tecnologias solares com máxima coleta de fótons (coletores solares CPC, placas coletoras planas etc.). Teixeira *et al.* (2003, 2005a,b) estudaram a degradação de aminosilicones e pesticidas em sistemas aquosos usando reator PTC; Will *et al.* (2004) compararam resultados obtidos para degradação de fenol em solução aquosa em reatores solares PTC e TFR; Nogueira *et al.* (2008) estudaram o desempenho do processo foto-Fenton para degradação de fenol no reator PTC em regimes batelada e batelada alimentada. Exemplos de aplicação de POAs solares a diferentes problemas são descritos por Nascimento *et al.* (2007).

Outro sistema não concentrador de radiação solar é o reator de filme líquido descendente, no qual a solução aquosa do poluente escoa sobre um refletor plano inclinado. Goslich *et al.* (1997), Freudenhammer *et al.* (1997) e Alfano *et al.* (2000) descrevem o reator solar de filme fino descendente (TFR)(Figura 3.14). Este reator operando com fotocatalisador TiO<sub>2</sub> fixado na superfície de uma placa plana de vidro inclinada é denominado TFFBR (thin-film fixed-bed reactor). A solução aquosa do contaminante escoa sobre a placa, formando um filme líquido de aproximadamente 100 µm.



Figura 3.14 – Reator TFR (CESQ-LSCP).

Freudenhammer *et al.* (1997) apresentam resultados da relação entre o tempo de retenção por unidade de comprimento da superfície coletora e a espessura do filme, em função do ângulo de inclinação e da vazão volumétrica de recirculação (Figura 3.15).



**Figura 3.15** – Espessura do filme e tempo de residência para diferentes inclinações e vazões em reator TFR (Freudenhammer *et al.*, 1997).

Segundo os autores, filmes finos resultam de maiores inclinações e baixas vazões volumétricas, enquanto tempos de retenção elevados são obtidos para baixas vazões e inclinações pequenas da placa. A degradação de dicloroacetato em solução aquosa (GOSLICH *et al.*, 1997) foi maior que a obtida em um reator com coletor parabólico (PTC), para diferentes concentrações iniciais do contaminante.

Para essa comparação, a vazão volumétrica foi ajustada de modo que a razão entre a vazão molar e o fluxo de fótons nos dois reatores fosse igual.

Goslich et al. (1997) citam também o reator solar de lâmina de camada dupla (DSSR, double skin sheet reactor). Este sistema não concentrador de radiação compartimento plano consiste num e transparente, confeccionado em polimetilmetacrilato (Plexiglas<sup>®</sup>) contendo canais retangulares interconectados nas extremidades, pelos quais a suspensão aquosa de TiO<sub>2</sub> circula em escoamento turbulento (Figura 3.16). Resultados obtidos com o reator DSSR para degradação de dicloroacetato são apresentados por Goslich et al. (1997). Dillert et al. (1999) usaram o reator DSSR com superfície irradiada de 27,6 m<sup>2</sup> para tratamento de efluentes industriais pré-tratados biologicamente na fábrica da Volkswagen de Taubaté, SP. Segundo os autores, os reatores TFR e DSSR permitem velocidades de degradação elevadas mesmo sob predominância de radiação difusa. Tais sistemas requerem superfície de foto-reator maior que foto-reatores de concentração e, como resultado, os sistemas em escala real (normalmente constituídos por uma elevada superfície de coletores) devem ser projetados para suportar pressões de operação elevadas para poder bombear o fluido através do campo de coletores.



Figura 3.16 – Reator DSSR (ALFANO et al., 2000).

Domínguez *et al.* (1998) estudaram a cinética de decomposição de dodecilbenzenosulfonatos (DBS) em reator solar PTC, usando TiO<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>. González e Rodríguez (2001) verificaram a degradação fotocatalítica de DBSNa usando  $H_2O_2/TiO_2$  em reator solar com coletor parabólico. Bauer e Fallmann (1997) verificaram que o processo foto-Fenton combinado à luz solar é mais eficiente e de

menor custo quando comparado aos processos  $TiO_2$ ,  $Fe(II)/O_2$  e  $Fe(II)/O_3$  para degradação de 4-clorofenol, efluentes contendo estireno e efluentes contendo corantes. A aplicação da reação foto-Fenton em reatores CPC para efluentes da indústria de aglomerados de madeira é descrita por Souza et al. (2003). Malato et al. (1999) apresentam resultados quanto ao tratamento de água contaminada por pesticidas, resultante da lavagem de frascos descartados contendo resíduos desses produtos. Os experimentos foram realizados em reatores fotocatalíticos (TiO<sub>2</sub>) solares da Plataforma Solar de Almería (Espanha), e as condições ótimas de tratamento, de monitoramento e aproveitamento da irradiação solar são discutidas. Romero et al. (1999) revêem a aplicação de processos de degradação fotoquímica solar de contaminantes orgânicos. Segundo os autores, os desafios para aplicação comercial desses processos são: desativação do catalisador, baixa velocidade de reação, baixos rendimentos quânticos de processos fotocatalíticos baseados em TiO<sub>2</sub> e mecanismos de degradação pouco previsíveis. O aumento da eficiência energética quanto ao aproveitamento de fótons primários pode ser alcançado usando-se catalisadores que estendam o aproveitamento do espectro solar para comprimentos de onda maiores (por exemplo, processos foto-Fenton, catalisadores modificados estruturalmente ou contendo promotores etc.) ou tecnologias solares com máxima coleta de fótons (coletores solares CPC, placas coletoras planas etc.). O desenvolvimento de coletores não concentradores específicos e o uso de promotores do fotocatalisador tornaram competitiva a aplicação comercial de processos fotocatalíticos solares empregando TiO<sub>2</sub> (Figura 3.17).



Figura 3.17 - Reator solar CPC existente na Plataforma Solar de Almería, Espanha (ALFANO *et al.*, 2000).

Comparações quanto à eficiência de cada tipo de coletor são apresentadas por Malato *et al.* (1997) e por Castillo *et al.* (2003). Segundo Dillert *et al.* (1999), mesmo sob condições muito favoráveis, a eficiência de coleta de radiação solar em reatores PTC não é maior que 70% da obtida em coletores planos sob insolação idêntica. Alfano *et al.* (2000) apresenta algumas vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de reatores solares que são mostrados na Tabela 3.7.

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

# Tabela 3.7 - Vantagens e desvantagens dos principais reatores solares (ALFANO et al., 2000).

Uma vez que, em aplicações fotocatalíticas, interessa refletir comprimentos de onda acima de 300 - 400 nm, a superfície refletora dos coletores deve ser de material de alta refletividade em toda a faixa espectral (Figura 3.18). Além de boas propriedades ópticas, o material do coletor deve apresentar durabilidade, resistência a intempéries e baixo custo. Opções convenientes são as películas plásticas aluminizadas de elevada transmitância e resistência para recobrimento de coletores, e o uso de superfícies de alumínio anodizado e eletropolido. Os elementos refletores podem representar uma das contribuições mais importantes ao custo total de uma planta de tratamento de efluentes com uma grande superfície de coletores solares.



Figura 3.18 – Refletividade espectral de diferentes superfícies metálicas obtidas por eletrodeposição a vácuo do metal (Blanco, 2002).

No caso dos tubos reatores, exigem-se materiais que possuam elevada transmitância à luz UV e visível, resistência mecânica e química e baixo custo. Os materiais comuns que reúnem tais características são alguns polímeros (fluoropolímeros e polímeros acrílicos) e vários tipos de vidro. Embora o quartzo tenha excelente transmitância UV e resistência química, seu elevado custo o torna completamente inviável para aplicações comerciais. A Figura 3.19 compara a distribuição espectral da transmitância de diversos materiais pesquisados no CESQ-LSCP para uso em foto-reatores. O vidro é a alternativa natural, sendo os de borossilicato (Pirex<sup>®</sup> e Duran<sup>®</sup>) mais interessantes.



Figura 3.19 – Transmitância de diferentes materiais usados para tubos de reatores fotoquímicos, comparada ao espectro solar padrão AM 1.5 (CESQ-LSCP).

Outro fator importante no projeto de foto-reatores solares é o diâmetro ótimo dos tubos, de modo a garantir uma distribuição uniforme do fluxo fotônico em seu interior. No caso de reatores fotocatalíticos heterogêneos, deve-se evitar a sedimentação e deposição do catalisador no circuito hidráulico, o que é conseguido mantendo-se o escoamento turbulento. Nesse caso, porém, a perda de carga torna-se um parâmetro importante para o projeto de reatores. Diâmetros inferiores a 20 - 25 mm não são recomendados para operação comercial. No caso de processos heterogêneos, fenômenos de dispersão e absorção de luz no interior do reator causam redução quase exponencial da densidade fotônica ao longo do raio do reator. Diâmetros ideais de tubos para operação comercial de foto-reatores estão entre 25 e 50 mm (BLANCO, 2002).

#### 3.6.2.1 Projeto do coletor solar CPC

Os coletores solares parabólicos compostos (CPC) são caracterizados pela capacidade de utilizar eficientemente tanto a radiação solar direta como a difusa. Portanto nesses reatores as perdas ópticas são menores. Esses reatores são capazes de obter bons rendimentos de reação, mesmo em dias nublados, nos quais a intensidade da luz solar direta é muito pequena, porém ocorrendo a irradiação difusa. Dessa forma, optou-se por construir no CESQ-LSCP um módulo de reatores

fotoquímicos com coletores CPC. As principais características desse projeto são discutidas a seguir.

A equação para um refletor CPC pode ser obtida a partir de considerações geométricas ilustradas na Figura 3.20, que mostra que um ponto refletor S pode ser descrito em termos de dois parâmetros: o ângulo  $\theta$ , compreendido entre os segmentos AO e OR (sendo O centro do tubo receptor); e a distância  $\rho$ , dada pelo segmento RS (tangente ao tubo receptor no ponto R). O ângulo de recepção, um parâmetro importante para definição do CPC, compreende a região angular dentro da qual todos os raios incidentes são interceptados diretamente pelo tubo receptor ou refletidos sobre o mesmo.



Figura 3.20- Geometria de um coletor CPC (BLANCO, 2002).

A solução matemática para a curva da Figura 3.18 é dada por duas parcelas separadas, do ponto A ao ponto B e entre os pontos B e C, conforme as equações:

$$\rho = r\theta \qquad \text{para: } |\theta| \le \theta_A + \pi/2 \text{ (parte AB da curva)}$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_A + \pi - \cos(\theta - \theta_A)}{1 + \sin(\theta - \theta_A)}$$
(29)

para: 
$$\theta_A + \pi/2 \le |\theta| \le 3\pi/2 - \theta_A$$
 (parte BC da curva) (30)

O fator de concentração do coletor CPC é dado por:

$$FC = \frac{1}{\operatorname{sen}\theta_A}$$
(31)

Os valores usuais para o semi-ângulo de recepção ( $\theta_A$ ), para aplicações fotoquímicas, estão entre 60 e 90°. Este valor amplo permite ao receptor captar tanto a radiação direta como uma grande parte da radiação difusa, com a vantagem adicional de absorver desvios tanto da superfície refletora como do alinhamento do tubo receptor, o que é importante para redução de custos do foto-reator. Um caso particular é aquele em que se tem  $\theta_A$ = 90°, em que FC = 1 (sistema sem concentração solar) e os pontos B e C são coincidentes. É o caso do CPC construído no CESQ-LSCP. Quando isto ocorre, toda a radiação solar que atinge a área de abertura do CPC (não somente a direta, como também a difusa) pode ser captada e dirigida ao reator. A luz refletida pelo CPC é distribuída na parte posterior do tubo receptor, de modo que quase toda a circunferência do tubo encontra-se iluminada e a luz incidente no foto-reator é similar à de uma placa plana.

A fim de se obter o CPC com tubo absorvedor cilíndrico deve-se estender o princípio do "raio limite", generalizando-o para absorvedores planos. Neste caso, sendo a secção transversal do receptor circular, o princípio estendido indica que todos os raios que entram segundo o semi-ângulo máximo de recepção  $\theta_{max}$  devem ser tangentes ao círculo do absorvedor após uma reflexão (Figura 3.21). Neste caso, as duas parábolas são prolongadas até o ponto *P* e *P*', que são os pontos nos quais o raio extremo é tangente ao absorvedor e, ao ser refletido na parábola, se encontra com o mesmo.



Figura 3.21 – Generalização do princípio do raio extremo em um CPC bidimensional para um absorvedor cilíndrico (Blanco, 2002).

A partir do ponto *P*, o refletor é estendido até o ponto *Q*, como mostra a Figura 3.21. Pode-se demonstrar facilmente que um concentrador assim projetado envia ao absorvedor todos os raios compreendidos dentro do semi-ângulo de recepção  $\theta_{max}$ . Esta geometria permite obter a máxima concentração possível para o sistema CPC bidimensional. Define-se, neste caso, o fator de concentração como a abertura da área de entrada dividida pela área da superfície curva do absorvedor ( $2a/\pi d$ ):

$$FC = \frac{1}{\sin \theta} = \frac{2a}{\pi d}$$
(32)

A equação (32) permite relacionar o diâmetro de um receptor tubular com a abertura do CPC para um dado semi-ângulo de recepção. O comprimento total do CPC (Figura 3.21) é dado pela equação (33):

$$L = L_1 + L_2 = \frac{\pi d}{2} \left[ \frac{1}{\operatorname{sen} \theta \tan \theta} + \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \operatorname{sen} \theta} \right]$$
(33)

Outro parâmetro importante do CPC com reator tubular é a existência de uma distância de separação g entre o reator cilíndrico de raio d/2 e o ponto Q (Figura 3.21), que surge quando se deseja considerar a espessura real do tubo absorvedor ou reatores tubulares anulares concêntricos, o que introduz uma ligeira modificação

na óptica do conjunto. Neste caso, modifica-se o projeto do CPC aumentando a área de abertura (e logo também a área coletora) segundo um incremento dado por:

$$\Delta a = \frac{1}{\pi} (\tan \phi - \phi) \tag{34}$$

em que:

$$\phi = \cos^{-1} \left( \frac{d}{d+2g} \right) \tag{35}$$

Alternativamente, também é possível projetar o CPC de modo que a separação g seja da ordem do raio do reator, sem perdas de fluxo luminoso incidente, porém à custa da redução a concentração no absorvedor. Outra forma de abordar o problema da separação devida à espessura do reator consiste em projetar o CPC com base unicamente no diâmetro interno do tubo e, simplesmente, truncando a invóluta quando esta alcança o diâmetro externo (Figura 3.22). Esta metodologia é mais sensível do ponto de vista prático e as perdas ópticas resultantes são mínimas.



Figura 3.22 – Construção de um CPC bidimensional com semi-ângulo de recepção de 60°. A seção QP segue a forma parabólica, enquanto a seção PR é uma invóluta do absorvedor. Emprega-se para cálculo o diâmetro interno do absorvedor e se trunca a parte inferior da invóluta para alojar o diâmetro externo (Blanco, 2002).

Para aplicações térmicas da energia solar, a experiência prática mostra que os valores ótimos de projeto estão em torno de 45° para o semi-ângulo de recepção ( $FC \cong 1,2$ ). Entretanto, o resultado é geralmente muito diferente quando se consideram aplicações fotocatalíticas, em que interessa uma concentração unitária (Figura 3.23) para captar o maior número possível de fótons úteis. Isto se deve ao fato de que o valor de FC = 1 implica  $\theta_{max} = 90^{\circ}$  e, portanto, pode-se teoricamente captar a totalidade das radiações direta e difusa, o que é importante no caso da radiação UV. Além disso, considerando os efeitos de refração na parede de vidro do foto-reator, as perdas ópticas praticamente desaparecem.



Figura 3.23 – CPC bidimensional com semi-ângulo de recepção de 90°. Toda a curva refletora é uma invóluta. O absorvedor é tangente à área de entrada do CPC. A parte inferior da invóluta é ligeiramente modificada para que termine sobre o diâmetro externo do reator (BLANCO, 2002).

A configuração final do coletor CPC conforme os cálculos descritos é mostrada na Figura 3.24. Os coletores foram confeccionados em alumínio de alta pureza.



Figura 3.24 – Projeto final do reator solar CPC com invólutas truncadas: A = 91,7mm; L = 37,5mm; r = 14,6mm; e = 1,4mm; FC = 1; Pt = 0,92%, Ptr = 0%.
#### 3.7. Actinometrica de reatores fotoquímicos

A 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 *et al.*, 1991). Como actinômetro (Ac) escolhe-se uma substância que reage fotoquimicamente com rendimento quântico conhecido  $(\Phi_{Ac,\lambda})$ . Determina-se a quantidade de moléculas do actinômetro  $(\Delta n_{Ac})$  que reagem durante o período de irradiação  $\Delta t$ . Nos trabalhos do CESQ tem sido usada a actinometria baseada no ferrioxalato de potássio, apropriado para UV-visível de 250 a 550 nm, com rendimento quântico aproximadamente igual a 1,24 (BRAUN *et al.*, 1991) (Figura 3.25). A irradiação da solução aquosa de ferrioxalato provoca a redução fotoquímica de Fe(III) a Fe(II):



**Figura 3.25**. Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de ferrioxalato (BRAUN *et al.*, 1991).

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{C}_{2}\operatorname{O}_{4})_{3}\right]^{3-} \xrightarrow{h\nu} \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{C}_{2}\operatorname{O}_{4})_{2}\right]^{2-} + \operatorname{C}_{2}\operatorname{O}_{4}^{2}$$
(36)

$$\left[\operatorname{Fe}(C_{2}O_{4})_{3}\right]^{3^{-}} + C_{2}O_{4}^{-} \xrightarrow{h\nu} \left[\operatorname{Fe}(C_{2}O_{4})_{2}\right]^{2^{-}} + C_{2}O_{4}^{2^{-}} + 2CO_{2}$$
(37)

Na presença de íon oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ), o Fe(III) em solução forma a espécie [Fe( $C_2O_4$ )]<sup>+</sup>, que absorve luz até 550 nm, na região visível do espectro (Figura 3.26) (KIM; VOGELPOHL, 1998; NOGUEIRA *et al.*, 1999).



Figura 3.26. Espectro de irradiância solar AM 1.5 (<u>www.censolar.es</u>) comparado ao espectro de absorção de uma solução de oxalato de Fe(III). Solução concentrada usada em medidas actinométricas ([ácido oxálico] = 0,75 mol L<sup>-1</sup>; [Fe(III)] = 0,15 mol L<sup>-1</sup>) e solução diluída ([Fe(III)] = 0,00015 mol L<sup>-1</sup>) (CESQ).

O tempo de irradiação deve ser tal que a conversão do actinômetro seja aproximadamente 10 - 15% e a concentração da solução do actinômetro deve ser tal que sua absorbância seja suficientemente alta. A quantidade de Fe(II) formada no intervalo de tempo de irradiação ( $\Delta n_{Ac}/\Delta t$ ) é determinada espectrofotometricamente medindo-se a absorbância do complexo formado pelo (on Fe(II) e 1,10-fenantrolina (complexo tri(1,10-fenantrolina)-Fe<sup>2+</sup>, [Fe(fen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) em 510 nm. Este método analítico é muito sensível, já que o coeficiente de absorção molar  $\varepsilon$  do complexo Fe(II)fenantrolina é igual a 11.100 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (BRAUN *et al.*, 1991).

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

$$N_{\rm f,\lambda} = \Delta n_{\rm Ac} / \Phi_{\rm Ac,\lambda} \tag{38}$$

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

$$P_{abs,\lambda} = \frac{\Delta n_{\rm Ac}/\Delta t}{\Phi_{\rm Ac,\lambda}} \tag{39}$$

Sendo  $\Delta n_{Ac}$  é a variação do numero de moléculas do actinômetro. Para a solução do actinômetro, a equação de Beer-Lambert garante que:

$$P_{abs,\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \qquad ...(40)$$

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,  $T_{\lambda}$  (Figura 3.19), tem-se:

$$\left(\frac{\Delta n_{\rm Ac}}{\Delta t}\right)_{teor} = \int_{\lambda \min}^{\lambda \max} P_{0,\lambda}' \Phi_{\rm Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{\rm Ac,\lambda}}) T_{\lambda} d\lambda$$
(41)

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

$$P_{0,\lambda}' = \frac{AL_{s,\lambda}}{E_{f,\lambda}\tilde{N}}$$
(42)

Na equação (42),  $L_{s,\lambda}$  é a distribuição espectral da irradiância solar (W m<sup>-2</sup> nm<sup>-1</sup>). A é a área da superfície irradiada (m<sup>2</sup>). Combinando as equações (41) e (42) tem-se:

$$\left(\frac{\Delta n_{\rm Ac}}{\Delta t}\right)_{teo} = \frac{A}{\widetilde{N}hc} \int_{\lambda\,\rm min}^{\lambda\,\rm max} \lambda L_{s,\lambda} \Phi_{\rm Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{\rm Ac,\lambda}}) T_{\lambda} d\lambda \qquad ... (43)$$

Em que *h* é a constante de Planck; *c* é a velocidade da luz; e  $\tilde{N}$  é o número de Avogadro. A equação 39 pode ser usada de forma similar para reatores fotoquímicos com fonte de luz artificial, onde  $L_{s,\lambda}$  é substituído por  $L_{e,\lambda}$  que é a distribuição espectral da irradiância da lâmpada (W m<sup>-2</sup> nm<sup>-1</sup>),  $T_{\lambda}$  é a transmitância da parede do poço de guartzo 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.

# 4 MATERIAIS E METODOLOGIA

Para a realização da parte experimental foi projetado e construído um reator solar que permite operação em regime batelada e contínuo. Para acompanhamento dos experimentos realizados nesse reator foram empregadas metodologias analíticas disponíveis no CESQ-EPUSP (Centro de Engenharia de Sistemas Químicos – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo)

# 4.1 Equipamento

A Figura 4.1 mostra o equipamento utilizado nos experimentos.



Figura 4.1. Vista frontal do reator solar CPC.

Utilizou-se um reator solar do tipo não concentrador (CPC). Os tubos são conectados entre si em série. O conjunto é montado numa plataforma fixa voltada para o norte e inclinada 23º (latitude da cidade de São Paulo) de modo a maximizar a captação de radiação solar no caso de coletores fixos (TEIXEIRA *et al.*, 2003). O

reator solar é conectado a um tanque de PVC de 20L ligado por tubulações e válvulas a uma bomba, a qual recircula o efluente no sistema, sendo a vazão monitorada por rotâmetro. As conexões e tubulações são em PVC de ½ polegada. Em todos os experimentos, uma bomba peristáltica (Provetec, AWM – 5900 – AX - D) foi utilizada para dosar continuamente solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao tanque de mistura. A temperatura e o pH foram monitorados durante todo o tempo de experimento (Tecnal 3 MP). O reator solar, com coletores parabólicos compostos (CPC), é do tipo não concentrador de radiação, composto por 10 tubos paralelos dispostos horizontalmente, confeccionados em vidro borossilicato Duran<sup>®</sup> (diâmetro externo, 32 mm; diâmetro interno, 29,2 mm) conectados em série. Os tubos são posicionados sobre coletores de alumínio polido de alta refletividade. As características do coletor são: semi-ângulo de recepção, 90°; separação óptica, 1,4 mm; fator de concentração, 1,0; área total de reflexão, 1,96 m<sup>2</sup>; volume total irradiado, 10L (Figura 4.2).



Figura 4.2. Detalhe do espelho parabólico não concentrador e reator tubular posicionado no encontro das duas semi parábolas.

O processo de foto-oxidação foi monitorado ao longo do tempo de irradiação por medidas do espectro de absorção de luz UV-visível, da concentração de carbono orgânico total dissolvido (COD) e da radiação solar.

# 4.1.1 Reator multi-lâmpada acoplado ao reator solar

O reator multi-lâmpada consiste de um tanque de PVC de 20L onde, por meio de uma tampa de policarbonato resistente à radiação UV, foram introduzidos de 1 a 5 poços de quartzo que protegem os bulbos das lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W cada. Este tanque opera ligado ao reator solar CPC por meio de uma bomba centrífuga. Os detalhes da montagem constam do capítulo 4.

A Figura 4.3 apresenta o esquema do sistema de alimentação e descarte do reator solar construído, para diferentes estratégias operacionais, onde:

- TQ1 = Tanques de recirculação e reator multi-lâmpada
- TQ2 e TQ3 = Tanques de descarte e alimentação
- BC = Bomba centrífuga de recirculação
- BP = Bomba peristáltica
- VA = Válvula de amostragem e controle
- YSI = Medidor de OD, pH e temperatura



Figura 4.3 – Esquema do equipamento.

Em regime batelada, o reator é alimentado a partir do tanque de PVC de 20L (TQ1). A circulação entre o tanque e o reator é feita por bomba centrífuga (BC1). As amostras são retiradas por uma válvula de amostragem (VA1) posicionada logo após o reator solar.

Em regime contínuo, o sistema (tanque TQ1 e reator solar) opera com volume constante de 26L, a circulação entre o tanque e o reator é feita por bomba centrífuga (BC1). As amostras são retiradas por uma válvula de amostragem (VA1) posicionada logo após o reator solar. A vazão de recirculação é ajustada por meio de uma válvula agulha (VA2) conectada a um rotâmetro e posicionada na saída da bomba BC1. O efluente (solução aquosa de fenol) é alimentado ao sistema utilizando-se bomba peristáltica (BP2) (Provetec, AWM – 5900 – AX - D) a partir de um tanque de 20L (TQ3). O efluente tratado é retirado do sistema na mesma vazão de alimentação da entrada, por meio de bomba peristáltica (BP1) (Provetec, AWM – 5900 – AX - D), sendo armazenado em um tanque de 20L (TQ2).

Uma bomba peristáltica (BP3) (Ismatec, modelo IPC e ou Provetec, AWM – 5900 – AX - D) é utilizada para alimentação da solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Inicialmente a temperatura do líquido no sistema e o pH foram monitorados no tanque TQ1, usando um termopar e um eletrodo conectados a indicadores digitais de temperatura e pH (Tecnal 3 MP), posteriormente um medidor portátil YSI modelo 556 MPS foi usado para medida de oxigênio dissolvido (OD), pH e Temperatura do líquido, usando uma célula de fluxo YSI modelo 5083. O pH é mantido constante ao longo dos experimentos por meio de adição de ácido sulfúrico concentrado ou hidróxido de sódio 10 M.

O sistema pode operar tanto com luz solar ou luz artificial. Para operação com luz artificial, são instaladas lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (Philips HPLN, 125 W) sem o bulbo externo, imersas no tanque TQ1, protegidas por poços de quartzo. O reator pode operar com 1 a 5 lâmpadas, como mostra a Figura 4.4.



Figura 4.4 – Foto e esquema do reator multi lâmpadas.

A distribuição espectral de uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão HPLN Philips e a transmitância do poço de quartzo utilizados nos experimentos são mostradas na Figura 4.5. Os dados foram obtidos com um Espectroradiômetro Luzchem SPR – 4001 e Espectrofotometria de Absorção UV/Visível: por meio de equipamento Varian Cary 50, para comprimentos de onda entre 190 e 820 nm e resolução de 5 nm.



**Figura 4.5** – Distribuição espectral da luz gerada por lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (linha azul) e transmitância do poço de quartzo (linha vermelha).

Pode-se observar que na faixa de interesse para o processo foto-Fenton de 300 a 400 nm os principais picos aparecem nos comprimentos de onda: 304, 366 nm, sendo a irradiância para esta faixa equivalente a 106 W m<sup>-2</sup> o que representa uma fração de 34% irradiância total.

#### 4.2 Materiais

#### 4.2.1 Reagentes

Utilizaram–se os seguintes reagentes: fenol ( $C_6H_5OH$ , 99,0%); sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, >98% em massa); peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solução aquosa 30% em massa); iodeto de potássio (KI, 99,0%); sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 98,0%); hidróxido de sódio (NaOH, 97,0%); ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95,0 – 98,0%). Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

#### 4.3 Análises

A concentração do carbono orgânico dissolvido (COD) foi analisada em analisador Shimadzu 5000A.

Para as análises de COD, as amostras foram tratadas com uma solução inibidora para impedir que a reação Fenton continuasse após estas serem retiradas do reator, pois essa reação pode continuar na ausência de luz, mesmo nos tubos de ensaio, desde que os reagentes Fenton,  $Fe(II) e H_2O_2$ , estejam presentes no meio. Outro motivo para se usar a solução inibidora é a própria análise de carbono orgânico, pois o equipamento é sensível à presença de sais acima de 3%, podendo haver interferência na leitura e danificando-o após algum tempo de uso.

A solução inibidora utilizada foi proposta por Lei *et al.* (1998), e consiste em uma solução contendo NaOH, KI e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, na concentração de 0,1 molar cada. O NaOH tem a finalidade de elevar o pH e com isso precipitar o sais de ferro, que são eliminados da solução. O KI e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> têm a finalidade de decompor o peróxido de hidrogênio residual na amostra, como mostram as equações 44 a 46.

O iodeto reduz o peróxido a  $H_2O$ .

$$2H^{+} + 2I^{-} + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$$
(44)

O sulfito de sódio também reduz o peróxido a água; o iodo proveniente da reação 36 pode reagir com sulfito de sódio e água, formando sulfato de sódio e ácido iodídrico (reação 43):

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$
(45)

 $Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HI$ (46)

A solução inibidora foi adicionada às amostras na proporção 5:2 v/v (amostra:solução). As amostras foram filtradas com filtro Millipore GV Millex 0,45  $\mu$ m de poro.

Nas amostras coletadas sem inibidor foi realizada espectrofotometria de absorção UV/Visível por meio de equipamento Varian Cary 50, para comprimentos de onda entre 190 e 820 nm e resolução de 5 nm.

Nos experimentos contínuos foram feitas análises de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) em cromatógrafo líquido LC-10ADvp, desgaseificador DGU-14A, detector UV-VIS SPD-10AV vp, sistema de controle SCL-10A vp e coluna Supelco C18 (Shimadzu), equipado com software LCMS Solutions, sob eluição com o seguinte gradiente:

Tempo (min)	Conc B (%)
0,03	18
3,00	18
15	58
17	58
19	18
20	stop

sendo o solvente B acetonitrila 0,2% de ácido acético e solvente A água 0,2% de ácido acético. O monitoramento foi feito no comprimento de onda 270 nm e fluxo de 0,7 ml min<sup>-1</sup>.

Para análise de HPLC, adicionaram-se 2 gotas de NaOH 10 molar em 5 mL de amostra retirada do reator e filtrou-se a solução com filtro Millipore, acidificando a solução filtrada com  $H_2SO_4$  concentrado até atingir pH de aproximadamente 3.

# 4.4 Procedimento experimental

# 4.4.1 Procedimento experimental para regime batelada

A metodologia empregada nos experimentos em batelada compreende:

- Alimentação da solução de fenol no tanque de recirculação; início da circulação da solução no sistema à vazão de 4 a 8 L min<sup>-1</sup>;
- Controle do pH adicionando-se à solução ácido sulfúrico concentrado. Neste trabalho, adotou-se pH inicial igual a 3,0, mantido constante, como sugerido ideal para a reação foto-Fenton, já descrito no item 3.3.1;
- 3. Coleta da amostra inicial;
- 4. Adição da solução de Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ao tanque de recirculação;
- Para o caso de experimentos com luz solar: exposição dos coletores à luz solar nos horários entre 10h e 12h e acionamento simultâneo da bomba peristáltica para dosagem da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Início da contagem de tempo do experimento;
- Para os experimentos com luz artificial: Acionamento das lâmpadas (2, 3 ou 4 lâmpadas conforme planejamento experimental) e acionamento simultâneo da bomba peristáltica para dosagem da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Início da contagem de tempo do experimento;
- Coleta das amostras em diferentes tempos de reação. A temperatura foi medida ao longo do experimento, apenas;
- 8. Caracterização das amostras segundo diversas técnicas analíticas;
- 9. Descarga e limpeza do equipamento, decorrido o tempo total do experimento (180 minutos).

A concentração da solução de  $H_2O_2$  adicionada ao tanque durante o experimento foi calculada conforme o plano experimental. Foram adicionados 0,5L ou 1,0L conforme o caso, a uma vazão pré-definida (3,2 ou 6,0 mL min<sup>-1</sup>). Em todos os experimentos o pH foi controlado manualmente em 3,0.

#### 4.4.2 Procedimento experimental para regime contínuo

A metodologia empregada nos experimentos em regime contínuo compreende:

- 1. Preparo da solução de fenol (18L) no tanque de alimentação (TQ 3);
- Correção do pH para o valor 3,0 adicionando-se à solução ácido sulfúrico concentrado;
- 3. Coleta da amostra inicial;
- 4. Adição da solução de Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ao tanque de alimentação;
- 5. Preparo da solução de fenol no tanque de recirculação (TQ1);
- Correção do pH para 3,0 adicionando-se à solução ácido sulfúrico concentrado;
- 7. Adição da solução de Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ao tanque de recirculação;
- 8. Exposição dos coletores à luz solar entre 10h e 12h e acionamento simultâneo da bomba peristáltica para dosagem da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (BP1) e das bombas peristálticas (BP2 e BP3) para alimentação da solução de fenol ao tanque TQ1 a partir do tanque TQ3; descarga de solução parcialmente tratada ao tanque TQ2 a partir da linha de retorno do efluente ao tanque TQ1 (cf. Figura 4.3). Início da contagem de tempo do experimento;
- Coleta das amostras em diferentes tempos de reação (VA1). A temperatura foi medida ao longo do experimento, apenas;
- 10. Caracterização das amostras segundo diversas técnicas analíticas;
- 11. Descarga e limpeza do equipamento, decorrido o tempo total do experimento (180 minutos).

A concentração da solução de  $H_2O_2$  adicionada ao tanque (TQ1) durante o experimento foi calculada conforme o plano experimental. A dosagem foi realizada em até 150 minutos. Em todos os experimentos o pH foi controlado manualmente em 3,0.

# 4.5 Medidas de radiação solar

Dados de intensidade de radiação solar (irradiância) global e difusa (W m<sup>-2</sup>) inicialmente foram fornecidos pelo Laboratório de Micrometeorologia do Instituto

Astronômico e Geofísico da USP (IAG-USP). A radiação global é medida por meio de um piranômetro Eppley (modelo PBW), entre 285 e 2800 nm. A componente difusa da radiação solar global é medida por meio de um piranômetro Eppley (modelo PSP) com um anel de sombreamento para eliminar a radiação direta. Os piranômetros são montados na horizontal em relação à superfície. Os valores registrados são atualizados em intervalos de cinco minutos. A partir de junho de 2007 os dados radiométricos foram medidos por equipamentos similares adquiridos em projeto de pesquisa FAPESP (06/52751- 6), coordenado pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, Departamento de Engenharia Química da USP:

• Radiômetros (Kipp & Zonen, modelo CMP3) e anel de sombreamento (Kipp & Zonen, modelo CM 121B): um dos radiômetros (piranômetros) CMP3 é usado para medida da radiação solar global no intervalo 310-2800 nm (Figura 4.6a). Acoplado a um anel de sombreamento regulável (CM 121B), um segundo o piranômetro é usado para medida da radiação solar difusa, mantendo-se uma sombra sobre o detector ao longo do dia (Figura 4.6b). A diferença entre esses valores fornece a componente direta da radiação solar. Os radiômetros CMP3 estão instalados no CESQ/DEQ-EPUSP junto aos reatores fotoquímicos solares (Figura 4.1), acoplados a um sistema de aquisição de dados. O detector do piranômetro é uma termopilha, que consiste em um grande número de termopares acoplados. A absorção de radiação por uma das junções dos termopares, chamada junção ativa (ou "quente"), faz aumentar sua temperatura. A diferença de temperatura entre a junção ativa e a junção de referência (ou "fria") produz um sinal proporcional à diferença de temperatura (efeito termoelétrico). A superfície do sensor é recoberta por pigmento preto cuja microestrutura permite captar mais de 97% da radiação incidente em toda a faixa espectral, com seletividade espectral inferior a 2% (resposta praticamente linear entre 310-2800 nm). Outras características do radiômetro CMP3 são: tempo de resposta, < 18 s; não linearidade entre 0 -1000 W m<sup>-2</sup>, <2,5%; dependência com a temperatura, <5% (-10 a 40°C) e <10% (40 a 80°C); erro direcional, <20 W m<sup>-2</sup> (0° -80°, para 1000 W m<sup>-2</sup>); erro de inclinação para 1000 W m<sup>-2</sup>, <2%; variação anual da sensibilidade, <1%. Os piranômetros foram conectados ao data logger (Campbell Scientific, modelo CR1000) descrito a seguir, para armazenagem de medidas de radiação global e difusa em intervalos de tempo pré-determinados.



**Figura 4.6** – (a) Piranômetro (Kipp & Zonen, modelo CMP3). (b) Piranômetro acoplado a anel de sombreamento (Kipp & Zonen, modelo CM 121B).

• <u>Espectrorradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02) (Figura 4.7):</u> instrumento para medida do espectro de emissão de lâmpadas em todos os reatores fotoquímicos utilizados no CESQ/DEQ-EPUSP, bem como para medida do espectro solar real ao longo do dia e em diferentes períodos do ano. Os espectros são gerados em mW m<sup>-2</sup> nm<sup>-1</sup>. O sensor (módulo integrador de radiação UV-visível) é incorporado ao próprio módulo de controle e permite monitoramento do "background". O módulo de controle contém um espectrômetro baseado em um sistema de malha de diodos de 3648 elementos, que permite medidas entre 235-850 nm, além de componentes ópticos que otimizam a detecção na região do UV; dados são medidos em intervalos de ca. 0,3 nm (apresentados pelo "software" em intervalos de 1 nm), para tempos de integração entre 10ms - 60 s. A radiação não detectada é pequena (por exemplo, <0,05% em 600 nm, <0,1% em 435 nm e <0,1% em 250 nm). O equipamento opera conjuntamente com PC por meio de um cabo USB. O software associado (Ocean Optics, versão 4.11.3), baseado no LabVIEW, permite aquisição de espectros em intervalos de 0,1 s a algumas horas.



Figura 4.7 – Espectrorradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02).

# 4.6 Caracterização actinométrica

A caracterização actinométrica do campo de radiação solar no reator fotoquímico foi realizada segundo os conceitos apresentados no item 3.7. Conforme o procedimento empregado neste trabalho, a solução do actinômetro é inicialmente transferida para o reator e recircula durante 10 minutos antes de ser irradiada. Durante esta etapa, e em todo o experimento, a solução é borbulhada continuamente com N<sub>2</sub> para se evitar a oxidação do Fe(II) pelo O<sub>2</sub> dissolvido. Nos experimentos emprega-se solução aquosa contendo ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) 0,75 mol L<sup>-1</sup> e íons Fe(III) 0,15 mol L<sup>-1</sup> (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)3.5H<sub>2</sub>O), preparada em sala escura.

O experimento tem início quando os coletores solares parabólicos são expostos ao sol. Coletam-se amostras de 0,25 mL a cada 2 minutos, que são transferidas para frascos âmbar encapados com papel alumínio, contendo 24,75 mL de solução complexante (ácido acético 0,5 mol L<sup>-1</sup>, acetato de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup> e 1,10-fenantrolina 0,01 mol L<sup>-1</sup>) preparada em sala escura. O tempo total de irradiação é de 30 minutos. Para garantir complexação completa, as soluções contidas nos frascos são agitadas vigorosamente e então deixadas em repouso por 90 minutos, após o que se mede a absorbância de cada amostra a 510 nm usando o espectrofotômetro UV-visível. Para cálculo dos valores de [Fe(II)] de cada amostra, emprega-se uma curva de calibração obtida previamente a partir de soluções de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O de concentrações conhecidas.

#### 4.7 Caracterização da DTR no reator

O conceito de distribuição de tempos de residência (DTR) em reatores químicos pode ser revisto em Fogler (2006) ou Froment e Bischoff (1990). Algumas das características que podem ser verificadas pelas curvas de DTR são o desvio do comportamento ideal dos reatores, o cálculo do volume morto e de correntes de bypass em um reator contínuo de tanque agitado e a presença de mistura axial ou caminhos preferenciais em um reator tubular. As medidas de DTR no reator solar tubular foram realizadas em operação contínua ajustando-se inicialmente a vazão de água por meio da válvula agulha e o rotâmetro. Em seguida, injetou-se à entrada do reator uma solução de azul de metileno (0,5 mL à concentração de 7,45% em massa), acionando-se simultaneamente o cronômetro (t = 0s). Observa-se o pulso do traçador espalhando-se à medida que escoa no reator, tomando-se amostras à saída deste em tempos pré-determinados. As leituras de absorbância dessas amostras foram realizadas após o término do experimento, utilizando-se o espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50). Para avaliação da concentração do corante a partir de medidas de absorbância pode-se aplicar a Lei de Beer-Lambert (OPPENLÄNDER, 2003), O corante apresenta um pico de absorção em 665 nm.

#### 4.8 Ajuste de modelos de redes neurais artificiais

Em função da grande complexidade das reações envolvidas no processo foto-Fenton, o tratamento dos dados para obtenção de modelo matemático para simulação de taxas de reação foi baseado no ajuste de modelos de redes neurais.

A origem das redes neurais artificiais (RNA) é baseada nos modelos utilizados para descrever o funcionamento de neurônios biológicos (KOVÁCS, 1996). Segundo Braga *et al.* (2000), as RNA 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 (NASCIMENTO *et al.*,1994).

Uma característica dos processos químicos é que a maioria deles apresenta fortes não-linearidades, as quais dificultam a obtenção de modelos fenomenológicos. Em alguns casos apenas se obtém um modelo simplificado e válido para

determinadas condições específicas. Assim, as redes neurais surgem como uma técnica interessante. Entretanto, o sucesso da modelagem via redes neurais depende do conhecimento das principais variáveis do processo, além de ser necessária uma base de dados que contenha todas as informações do processo e abranja o 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 limitada entre 0,1 e 0,9 para evitar que a função apresente pontos muito próximos de zero e 1.

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

$$S_{j} = \sum_{i=1}^{n} W_{i,j} \cdot X_{i} + W_{n+1,j}$$
(47)

A saída do neurônio  $O_i$ , é então calculada a partir da expressão:

$$O_{j} = f(S_{j})$$
(48)

Em que f é uma função ativadora, que pode ser uma função sigmoidal:

$$f(z) = \frac{1}{1 - e^{-z}}$$
(49)

A última entrada de valor 1, chamada *bias,* que pode ser observada nas Figuras 4.8 e 4.9 é acrescentada de tal modo que, se todas as entradas forem zero, a resposta pode ser diferente devido a este termo.

A RNA pode ser classificada como de múltiplas camadas com conexão acíclica (*multilayer feedforward network*), Figura 4.8. Outra forma de RNA é denominada recursiva (*recurrent network*), ilustrada na Figura 4.9.



Figura 4.8 Rede neural de múltiplas camadas acíclica.



Figura 4.9. Rede neural recursiva.

O desenvolvimento de uma rede neural é dividido em duas partes principais: o treinamento e a validação. Na primeira etapa, valores conhecidos das entradas e saídas são fornecidos à RNA, sendo determinado um conjunto de pesos otimizados que minimizam o erro entre 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 os resultados experimentais, para se verificar se o modelo está prevendo, de maneira

satisfatória, o comportamento obtido experimentalmente, segundo um critério de tolerância adotado.

No presente trabalho, foi adotada metodologia e programas desenvolvidos no CESQ-LSCP para ajuste de redes neurais aos dados experimentais e para simulação do processo estudado.

## 4.9 Avaliação da importância relativa das variáveis de entrada dos modelos

A avaliação da importância relativa das variáveis de processo consideradas no modelo em relação à taxa de remoção de COD foi baseada no método HIPR ("Holdback Input Randomization Method"), proposto por KEMP, ZARADIC, HANSEN (2007). O método baseia-se na comparação do erro causado em cada saída do modelo por perturbações aleatórias impostas a cada uma das variáveis de entrada. Para isso, utiliza-se a base de dados original e o modelo de rede neural ajustado a esses dados. Aplicam-se perturbações aleatórias em cada variável de entrada, mantendo-se as demais variáveis com seus valores reais medidos. O erro entre o valor de cada saída calculado pela rede neural e os valores medidos, causado pela aplicação de tais perturbações, é o critério de avaliação da importância relativa das variáveis de entrada. As perturbações aleatórias são aplicadas a cada variável de entrada isoladamente e para todas as observações do conjunto de dados. O procedimento pode ser resumido como segue:

- 1. Ajuste da rede neural pelo procedimento já descrito;
- Utilização do conjunto de validação para determinar a importância relativa das variáveis de entrada:
  - Simular as saídas da rede neural seqüencialmente para cada observação, mas substituindo os valores de uma das variáveis de entrada por valores aleatórios uniformemente distribuídos no domínio da variável;
  - Calcular o erro quadrático médio entre valores calculados e medidos de cada saída da rede neural;
  - Repetir o procedimento para cada variável de entrada, substituindo o valor original por valores aleatórios distribuídos uniformemente.

Os valores do erro quadrático médio referentes às perturbações nas variáveis de entrada são comparados e constituem o critério de avaliação da importância relativa das variáveis de entrada em relação a cada saída da rede.

# 4.10 Planejamento experimental

Para quantificar a importância das variáveis de processo, os resultados experimentais de COD foram usados em uma análise de sensibilidade baseada na técnica de resposta (Box *et al.*, 1978). Embora todas as curvas de COD em função do tempo sugiram uma dependência não linear das respostas sobre as variáveis dependentes, o projeto fatorial é baseado em um modelo linear e, desta forma, deve-se considerar que não serão avaliadas contribuições quadráticas ou cúbicas para as variáveis, exceto sua interação.

Para o reator solar CPC operando em regime batelada e irradiado somente pela luz solar, foram realizados experimentos baseados em um projeto experimental fatorial completo para 4 variáveis (2<sup>k</sup>). As variáveis selecionadas foram:

[Fe(II)], ou a concentração de íons ferroso; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (correspondente, neste trabalho, à quantidade total de peróxido de hidrogênio adicionada ao sistema por unidade de volume de solução); COD<sub>0</sub>; vazão de recirculação. O número total de experimentos foi de 18, com duas realizações do ponto central (Tabela 4.2).

Para o reator solar acoplado ao reator multi-lâmpadas operando em regime batelada e irradiado somente pela luz artificial, foram realizados experimentos baseados em um projeto experimental fatorial fracionário para 4 variáveis (2<sup>k-1</sup>).As variáveis selecionadas foram:

 [Fe(II)], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], COD<sub>0</sub> e potência da lâmpada, num total de 10 experimentos, com duas realizações do ponto central (Tabela 4.3).

A Tabela 4.1 representa os níveis escolhidos para as variáveis codificadas, assim como seus valores reais, para o planejamento fatorial completo realizado no reator solar e fatorial fracionário realizado no reator multi-lâmpadas. Os experimentos foram realizados em seqüência aleatória.

	solar						
Variáveis	Variáveis codificadas	-1	PC	+1			
[COD₀] (mgC L <sup>-1</sup> )	<b>X</b> <sub>1</sub>	300	650	1000			
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>	<b>X</b> <sub>2</sub>	100	200	300			
[Fe(II)] (mmol L <sup>-1</sup> )	<b>X</b> <sub>3</sub>	0,2	0,6	1			
Vazão (L min⁻¹)	<b>X</b> 4	4	6	8			
multi-lâmpadas							
r	nulti-lâmpadas						
r Variáveis	nulti-lâmpadas Variáveis codificadas	-1	PC	+1			
r Variáveis [COD₀] (mgC L <sup>-1</sup> )	nulti-lâmpadas Variáveis codificadas X <sub>1</sub>	<b>-1</b> 300	<b>PC</b> 650	<b>+1</b> 1000			
r Variáveis [COD <sub>0</sub> ] (mgC L <sup>-1</sup> ) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>	nulti-lâmpadas Variáveis codificadas X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	<b>-1</b> 300 100	<b>PC</b> 650 200	<b>+1</b> 1000 300			
r Variáveis [COD <sub>0</sub> ] (mgC L <sup>-1</sup> ) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup> [Fe(II)] (mmol L <sup>-1</sup> )	nulti-lâmpadas Variáveis codificadas X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	<b>-1</b> 300 100 0,2	PC 650 200 0,6	<b>+1</b> 1000 300 1			

# Tabela 4.1 – Níveis das variáveis estudadas.

(a) Concentração calculada no reator caso toda a solução de  $H_2O_2$  fosse adicionada no início do experimento., Vazão de alimentação da solução de  $H_2O_2$ : 3,3 mL min<sup>-1</sup> ( $X_2 = -1$ ), 3,9 mL min<sup>-1</sup> ( $X_2 = PC$ ) e 5,9 mL min<sup>-1</sup> ( $X_2 = 1$ ).

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam as condições experimentais obtidas para os experimentos utilizando-se luz solar e luz com fonte artificial respectivamente. Os experimentos denominados  $PC_i$  e  $PCL_i$  foram realizados segundo as condições do ponto central.

Exp.	COD <sub>0(nominal)</sub> (mg C L <sup>-1</sup> )	COD <sub>0(real)</sub> <sup>a</sup> (mg C L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	[Fe(II)] (mmol L <sup>-1</sup> )	Vazão (L min <sup>-1</sup> )
PC1	650	634	200	0,6	6
PC2	650	657	200	0,6	6
PC3	650	652	200	0,6	6
F1	300 (-1)	296	100 ( <b>-1</b> )	0,2 (-1)	4 (-1)
F2	1000 <b>(1)</b>	995	100 ( <b>-1</b> )	0,2 (-1)	8 (1)
F3	1000 <b>(1)</b>	972	300 (1)	0,2 (-1)	8 (1)
F4	300 (-1)	295	100 ( <b>-1</b> )	1,0 <b>(1)</b>	8 (1)
F5	1000 <b>(1)</b>	1024	100 ( <b>-1</b> )	1,0 <b>(1)</b>	4 (-1)
F6	300 (-1)	357	300 (1)	0,2 (-1)	8 (1)
F7	1000 <b>(1)</b>	1295	300 (1)	1,0 <b>(1)</b>	8 (1)
F8	300 (-1)	375	300 (1)	1,0 <b>(1)</b>	4 (-1)
F9	300 (-1)	290	100 ( <b>-1</b> )	0,2 (-1)	8 (1)
F10	300 (-1)	286	100 ( <b>-1</b> )	1,0 <b>(1)</b>	4 (-1)
F11	300 (-1)	290	300 (1)	0,2 (-1)	4 (-1)
F12	1000 <b>(1)</b>	961	100 ( <b>-1</b> )	0,2 (-1)	4 (-1)
F13	1000 <b>(1)</b>	898	100 ( <b>-1</b> )	1,0 <b>(1)</b>	8 (1)
F14	1000 <b>(1)</b>	948	300 (1)	1,0 <b>(1)</b>	4 (-1)
F15	300 (-1)	284	300 (1)	1,0 <b>(1)</b>	8 (1)
F16	1000 <b>(1)</b>	936	300 (1)	0,2 <b>(-1)</b>	4 (-1)

**Tabela 4.2**- Condições experimentais para os experimentos realizados com radiação solar.

<sup>a</sup> COD<sub>0</sub> = 309,1±35,7 mg C L<sup>-1</sup>, COD<sub>0</sub> = 1003,6±103,7 mg C L<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] é a quantidade total adicionada ao sistema por unidade de volume de solução.

\*variáveis independentes codificadas em parênteses.

Exp.	COD <sub>0(nominal)</sub> (mg C L <sup>-1</sup> )	COD <sub>0(real)</sub> <sup>a</sup> (mg C L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> (m mol L <sup>-1</sup> )	[Fe(II)] (m mol L <sup>-1)</sup>	Potência (w)
PCL1	650	651	200	0,6	375
PCL2	650	667,5	200	0,6	375
L1	1000 <b>(1)</b>	1009,5	100 <b>(-1)</b>	0,2 (-1)	500 <b>(1)</b>
L2	300 (-1)	352,4	100 ( <b>-1</b> )	0,2 <b>(-1)</b>	250 (-1)
L3	1000 <b>(1)</b>	873,2	100 ( <b>-1</b> )	1,0 <b>(1)</b>	250 (-1)
L4	300 (-1)	295,1	100 ( <b>-1</b> )	1,0 <b>(1)</b>	500 <b>(1)</b>
L5	1000 <b>(1)</b>	909,3	300 (1)	0,2 (-1)	250 (-1)
L6	300 (-1)	301,6	300 (1)	1,0 <b>(1)</b>	250 (-1)
L7	1000 <b>(1)</b>	1056,6	300 (1)	1,0 <b>(1)</b>	500 <b>(1)</b>
L8	300 (-1)	350,0	300 (1)	0,2 (-1)	500 <b>(1)</b>

**Tabela 4.3** - Condições experimentais para os experimentos realizados com radiação com fonte de luz artificial.

<sup>a</sup> COD<sub>0</sub> = 324,8±30,6 mg C L<sup>-1</sup>, COD<sub>0</sub> = 953,3±76,5 mg C L<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] é a quantidade total adicionada ao sistema por unidade de volume de solução.

\*variáveis independentes codificadas em parênteses.

Foram realizados 4 experimentos com diferentes volumes irradiados (3L, 5L, 7L e 10L). As condições escolhidas para os experimentos foram as mesmas do ponto central do plano experimental.

Os experimentos em regime contínuo foram realizados para diferentes vazões de alimentação (0,05L min<sup>-1</sup>, 0,10L min<sup>-1</sup>, 0,15 L min<sup>-1</sup> e 0,20 L min<sup>-1</sup>) para o reator fotoquímico solar CPC operando somente com os coletores irradiados e com coletores cobertos e tanque irradiado. As condições experimentais foram as mesmas para o ponto central.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Determinação da distribuição de tempos de residência (DTR)

A determinação da DTR para o reator fotoquímico solar com coletores parabólicos compostos (CPC), operando com dez tubos horizontais (Figura 4.1), foi realizada segundo o procedimento descrito no Capítulo 4.7, para vazões iguais a 4, 6 e 8 L min<sup>-1</sup>. Para o reator solar, essas vazões correspondem aos tempos de residência médios experimentais iguais a 170,8 s, 115,2 s e 85,4 s, respectivamente. Considerando o sistema de circulação (tubos de vidro em série e os trechos de conexão entre eles), os tempos de residência médios (calculados a partir da razão entre o volume do reator e a vazão volumétrica) são iguais a 169,8 s, 112,4 s e 84,9 s, muito próximos aos valores anteriores. A Figura 5.1 apresenta as curvas de DTR adimensionalizada  $E_{exp}(\theta)$  para as três vazões estudadas, comparadas ao tempo de residência médio.

Considerando o modelo de dispersão axial (Fogler, 2006) foi utilizado uma aproximação analítica dada por GOUVEA *et al.* (1990):

$$E_{\text{aprox}}(\theta) = \left(\frac{Pe+1}{4\pi\theta^3}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-(Pe+1)(1-\theta)^2}{4\theta}\right)$$
(50)

Onde *Pe* é o número de Peclet para dispersão axial como  $Pe = uL/D_e$ , em que u é a velocidade superficial do escoamento, *L* é o comprimento do reator tubular e  $D_e$ é a difusividade efetiva, relacionada à dispersão axial. A Equação 50 foi escrita em termos de dois parâmetros (*Pe* e  $\tau$ ) e ajustada às distribuições experimentais para cada vazão, aplicando o critério dos mínimos quadrados. Obtiveram-se os seguintes valores: *Pe* = 379,2 e  $\tau$  =162,8 s (4 L min<sup>-1</sup>), *Pe* = 678,8 e  $\tau$  =111,4 s (6 L min<sup>-1</sup>) e *Pe* = 915,8 e  $\tau$  = 83,2 s (8 L min<sup>-1</sup>). A Figura 5.2 compara os resultados experimentais de DTR para as três vazões com as curvas correspondentes aos modelos ajustados com esses valores de *Pe* e  $\tau$  e mostra que os ajustes foram satisfatórios, a menos de pequenos desvios na extremidade direita das curvas, os quais podem estar associados ao efeito das curvas de PVC entre os tubos de vidro e , principalmente, à amostragem na saída do reator tubular.



**Figura 5.1** – Curvas de DTR experimentais obtidas para o reator fotoquímico solar CPC com tubos horizontais. Gráficos de  $E_{exp}(\theta)$  em função de  $\theta$ . (a) 4 L min<sup>-1</sup>. (b) 6 L min<sup>-1</sup>. (c) 8 L min<sup>-1</sup>. As linhas em vermelho correspondem ao tempo de residência médio.



**Figura 5.2** – Comparação entre as curvas de DTR experimentais e obtidas a partir do modelo de dispersão axial. (a) 4 L min<sup>-1</sup> (Pe = 379,2 e  $\tau$  = 162,8 s). (b) 6 L min<sup>-1</sup> (Pe = 678,8 e  $\tau$  = 111,4 s). (c) 8 L min<sup>-1</sup> (Pe = 915,8 e  $\tau$  = 83,2 s).

Pelo modelo de tanques em série (Fogler, 2006)), obtiveram-se:  $N_t = 192$  e  $\tau = 162,6$  s (4 L min<sup>-1</sup>),  $N_t = 341$  e  $\tau = 111,3$  s (6 L min<sup>-1</sup>) e  $N_t = 458$  e  $\tau = 83,1$  s (8 L min<sup>-1</sup>). A Figura 5.3 compara os resultados experimentais de DTR para as três vazões com as curvas correspondentes aos modelos ajustados com diferentes valores de  $N_t$  e  $\tau$ . Foi empregado também o método de Bodeinstein (Fogler, 2006) para analisar os resultados e compará-los. Segundo essa abordagem, a relação entre os modelos de dispersão axial e de tanques em série é dada por:

$$N_t = Pe/2 + 1 \tag{51}$$

Utilizando a Equação 51 com os valores de *Pe* obtidos, tem-se  $N_t = 191$  (4 L min<sup>-1</sup>),  $N_t = 340$  (6 L min<sup>-1</sup>) e  $N_t = 459$  (8 L min<sup>-1</sup>). Como se observa, esses resultados são satisfatórios e consistentes com os anteriores.



**Figura 5.3** – Comparação entre as curvas de DTR experimentais e obtidas a partir do modelo de tanques em série. (a) 4 L min<sup>-1</sup> (N<sub>t</sub> = 192 e  $\tau$  = 162,6 s). (b) 6 L min<sup>-1</sup> (N<sub>t</sub> = 341 e  $\tau$  = 111,3 s). (c) 8 L min<sup>-1</sup> (N<sub>t</sub> = 458 e  $\tau$  = 83,1 s).

Pode-se avaliar o efeito da DTR sobre a conversão obtida no reator solar a partir dos resultados do modelo de dispersão axial. Por exemplo, considerando [HO<sup>\*</sup>] no estado estacionário igual a ca.  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> (Oppenländer, 2003) e sendo a constante cinética para oxidação de fenol por meio de radicais hidroxila k = 2×10<sup>10</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Friedrich *et al.*, 2007), o valor da constante cinética de pseudo-primeira ordem resulta em k' = 0,02 s<sup>-1</sup>. Para a vazão de 4 L min<sup>-1</sup>, tem-se Da = 3,415 e q = 1,018, de modo que, na presença de efeitos de dispersão, segundo Fogler 2006, prevê remoção de 96,6% de fenol, contra 96,7% obtidos admitindo-se o reator tubular como PFR ideal. Para as demais vazões, tem-se: X<sub>dispersão</sub> = 89,9% e X<sub>PFR</sub> = 90,0% (6 L min<sup>-1</sup>) e X<sub>dispersão</sub> = 81,9% e X<sub>PFR</sub> = 82,0% (8 L min<sup>-1</sup>). Avaliados em conjunto, esses resultados sugerem que o escoamento no reator fotoquímico solar com tubos horizontais apresenta comportamento muito próximo ao do reator PFR ideal.

#### 5.2. Actinometria do reator solar CPC

O reator CPC foi operado em dia ensolarado para obtenção dos dados de actinometria (iten 3.7). A Figura 5.4 apresenta os valores de irradiância solar global e difusa tomados a cada 5 minutos ao longo do experimento. No experimento foram usados 5,0 L de solução actinométrica, com o reator solar operando com dois tubos irradiados, a partir de 11h35min. A vazão de circulação foi fixada em 8 L min<sup>-1</sup>.



**Figura 5.4** – Perfis de irradiância direta (linha grossa, azul) e difusa (linha grossa, vermelho) (W m<sup>-2</sup>), e de energia radiante acumulada direta (linha fina, azul) e difusa (linha fina, vermelho) (kJ m<sup>-2</sup>), ao longo do experimento de actinometria.

A Figura 5.5 apresenta gráfico da concentração de Fe(II) em função do tempo de irradiação solar no experimento actinométrico. Escolhe-se um trecho linear inicial da curva, correspondente ao tempo no qual a formação de  $[Fe(II)(C_2O_4)_2]^{2^-}$  a partir de  $[Fe(III)(C_2O_4)_3]^{3^-}$  apresentou cinética de ordem zero com velocidade de reação  $(\Delta n_{Ac} / \Delta t)_{exp} = 1,9628x10^{-5} mol L^{-1} s^{-1}$ . Considerando o espectro de emissão solar (medido com o espectrorradiômetro no plano horizontal), o espectro de transmissão do tubo em vidro borossilicato Duran<sup>®</sup>, o rendimento quântico para formação de Fe(II) e o espectro de absorção do actinômetro, foi obtido o valor teórico de  $(\Delta n_{Ac} / \Delta t)_{teo} = 4,4857x10^{-5} mol L^{-1} s^{-1}$ . No intervalo de comprimentos de onda do experimento (250 – 520 nm), o valor experimental corresponde a 41,8% do valor teórico. As perdas podem ser relacionadas a qualidade da refletividade da superfície metálica do coletor solar e o ângulo de recepção da radiação solar no reator diferente do ângulo de posicionamento do radiômetro.





# 5.3 Actinometria do reator multi-lâmpadas

A seguir apresentam-se os resultados da actinometria de ferrioxalato realizado no reator multi-lâmpadas (tanque) com 3 lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão de 125 W cada (Figura 4.4); o volume de solução foi de 14L e a vazão de circulação foi fixada em 8 L min<sup>-1</sup>. No intervalo de tempo considerado (24 minutos), a formação de  $[Fe(II)(C_2O_4)_2]^{2^-}$  a partir de  $[Fe(III)(C_2O_4)_3]^{3^-}$  apresentou cinética de ordem zero com velocidade de reação  $(\Delta n_{Ac} / \Delta t)_{exp} = 0,92673.10^{-5} mol L^{-1} s^{-1}$ . Esse valor foi associado ao espectro de emissão da lâmpada (Figura 4.5), ao espectro de transmissão do poço em quartzo, ao rendimento quântico para formação de Fe(II) a partir de ferrioxalato e ao espectro de absorção do actinômetro, obtendose o valor teórico de  $(\Delta n_{Ac} / \Delta t)_{teo} = 2,42929x10^{-5} mol L^{-1} s^{-1}$ . No intervalo de comprimentos de onda do experimento (250 – 520 nm), esse valor experimental corresponde a 38,1% do valor teórico. As perdas neste caso podem ser ocasionadas pela geometria do sistema, para os cálculos foi considerada a área total do tanque. Podem ocorrer também perdas por reflexão dos fótons emitidos por uma lâmpada no corpo metálico da outra. A Figura 5.6 apresenta a evolução da concentração de Fe(II) em função do tempo de irradiação obtida no experimento actinométrico.



Figura 5.6 – Concentração de [Fe(II)] na solução actinométrica em função do tempo de irradiação por fonte de lua artificial, obtida a partir de medidas espectrofotométricas do complexo tri(1,10fenantrolina)-Fe(II) a 510 nm (14 litros de solução actinométrica, 3 lâmpadas (375W), vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>).

# 5.4 Resultados de COD (carbono orgânico dissolvido) e OD (oxigênio dissolvido)

Os experimentos em batelada tiveram por objetivo estudar os efeitos da concentração inicial de íons Fe(II), concentração de alimentação de  $H_2O_2$ , concentração inicial de carbono, vazão de recirculação e potência da lâmpada sobre os perfis de COD no tempo. Os resultados da concentração de COD foram normalizados com base em seu valor inicial (COD<sub>0</sub>). Os resultados em função do tempo de reação são mostrados nas Figuras 5.7 a 5.9 para os experimentos realizados com luz solar. As curvas para a maior concentração de carbono, correspondente ao nível superior do plano experimental, são apresentadas separadas das de menor concentração.

Nos experimentos com diferentes volumes irradiados e em regime contínuo, foram adotadas as condições do ponto central para melhor avaliar os efeitos da irradiação e da vazão de alimentação, respectivamente.

As leituras de OD foram realizadas para alguns experimentos e são mostrados e discutidos juntamente com os resultados de COD normalizado.

#### 5.4.1 Experimentos em batelada para reator operando com lâmpadas

Foram realizados experimentos mantendo os coletores solares cobertos e irradiando o tanque de recirculação por meio de lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (Philips, modelo HPLN) de 125 W cada. O reator foi operado em batelada (com alimentação de solução de  $H_2O_2$ ) com recirculação da solução de fenol (volume total, 26L; volume irradiado, 14,5L; vazão, 8 L min<sup>-1</sup>). O experimento foi iniciado com acionamento das lâmpadas (2, 3 ou 4 lâmpadas, conforme o projeto experimental) e da bomba peristáltica para dosagem da solução de  $H_2O_2$ . O pH foi controlado manualmente em 3,0 ± 0,11; a temperatura variou livremente entre 23 ± 4,4°C para t = 0 min e 40 ± 9°C para t = 180 min.

A Tabela 5.1 apresenta os valores das variáveis independentes e as respostas obtidas para os experimentos irradiados por luz artificial com concentração nominal inicial de 300 mg C L<sup>-1</sup> de fenol, segundo planejamento fatorial fracionário.

Exp.	COD <sub>0(real)</sub> (mg C L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>a</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	[Fe(II)] (mmol L <sup>-1</sup> )	Potência (W)	∆COD <sub>30</sub> (mg C L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	%COD removido em 90 minutos
L2	352	100	0,2	250	0,83	27,9
L4	295	100	1,0	500	3,21	96,5
L6	301	300	1,0	250	5,14	80,5
L8	350	300	0,2	500	4,42	62,5

**Tabela 5.1** - Condições experimentais e resultados para os experimentos realizados com luz artificial e concentração nominal inicial de 300 mg C L<sup>-1</sup> de fenol.

<sup>a</sup> [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] como se todo o peróxido fosse adicionado no inicio da reação.

A Figura 5.7 mostra as curvas de COD e OD em função do tempo de irradiância para os experimentos descritos na Tabela 5.1. No experimento L2, pouco mais de 50% de remoção foi alcançada em 180 minutos devido às concentrações relativamente baixas dos reagentes e baixa potência irradiada (250 W). Nos experimentos L4 e L6, que têm alta concentração de Fe, foi obtida alta taxa de degradação em 120 min de reação, apesar dos diferentes níveis das demais variáveis. Este resultado ilustra a influência da concentração de Fe, como já notado anteriormente no item 3.3.1. Nos experimentos L6 e L8, muitas bolhas se formaram devido ao excesso de peróxido de hidrogênio ao final da operação, prejudicando o funcionamento da bomba centrífuga depois dos 90 e 120 min de operação, respectivamente. No caso do experimento L8 foram alcançadas mais de 70% de remoção em 120 minutos, mesmo com baixo nível de Fe.



Figura 5.7 – (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação para os experimentos com solução contendo inicialmente 300 mg C L<sup>-1</sup> de fenol. (b) Concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo no experimento L8.

A concentração de OD no experimento L8 apresenta um decaimento inicial significativo e após 60 minutos um aumento gradativo devido à decomposição do peróxido. Este aumento ao final do experimento possivelmente provocou a formação de bolhas que causou problemas de operação na bomba de recirculação. O acompanhamento deste aumento pode ser usado como um bom indicativo para estratégias de alimentação de peróxido em futuros experimentos. Os valores elevados de OD, muito acima do ponto se saturação da água, podem ser considerados erros de medição devido à possível impregnação de bolhas na sonda.

A Tabela 5.2 apresenta os valores das variáveis independentes e as respostas obtidas para os experimentos irradiados por fonte de luz artificial contendo inicialmente 1000 mg C  $L^{-1}$  de fenol.

**Tabela 5.2** - Condições experimentais e resultados para os experimentos realizados com fonte de luz artificial contendo concentração nominal inicial de 1000 mg C L<sup>-1</sup> de fenol.

Exp.	COD <sub>0(real)</sub> (mg C L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>ª</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	[Fe(II)] (mmol L <sup>-1</sup> )	Potência (W)	∆COD <sub>30</sub> (mg C L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	%COD removido em 90 minutos
L1	1009,5	100	0,2	500	0,61	14,5
L3	873,2	100	1,0	250	0,05	17,1
L5	909,3	300	0,2	250	1,62	28,3
L7	1056,6	300	1,0	500	8,14	55,3

<sup>a</sup> [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] como se todo o peróxido fosse adicionado no inicio da reação.

A Figura 5.8 mostra as curvas de COD e OD em função do tempo de irradiação para os experimentos descritos na Tabela 5.2. A vazão de circulação foi mantida em 8 L min<sup>-1</sup>.



Figura 5.8 – (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação artificial para os experimentos com solução contendo inicialmente 1000 mg C L<sup>-1</sup> de fenol. (b) Variação da concentração de oxigênio dissolvido correspondente no experimento L7.

Nos experimentos L1, L3 e L5 foi observada baixa remoção de COD em 180 minutos. Já no experimento L7, em que todas as variáveis se encontram em seus níveis máximos, em 150 min ocorreu remoção de aproximadamente 75%. Neste experimento também ocorreu formação de bolhas ao final do experimento. Assim, observa-se que, quando o experimento é realizado com concentração inicial de COD de 1000 mg C L<sup>-1</sup>, a concentração dos reagentes e a potência da lâmpada têm efeito significativo na remoção de COD. O comportamento da concentração de OD no

experimento L7 apresenta basicamente o mesmo comportamento observado na Figura 5.7b.

Foram realizados dois experimentos para as condições do ponto central. A Figura 5.9 mostra as curvas de COD em função do tempo de irradiação para os experimentos contendo concentração inicial de fenol de 650 mg C L<sup>-1</sup> descritos na Tabela 4.3.



**Figura 5.9** – COD em função do tempo para os experimentos com solução contendo inicialmente 650 mg C L<sup>-1</sup> de fenol:  $[H_2O_2] = 200 \text{ mol } L^{-1}$ ,  $[Fe(II)] = 0,4 \text{ mol } L^{-1}$ , potência da lâmpada = 375 W, vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>.

Pode se observar a reprodutibilidade do experimento e uma remoção de aproximadamente 60% de COD em 150 minutos.

#### 5.4.2 Análise estatística dos resultados do reator operando com lâmpadas

Nesta parte discutem-se os resultados dos experimentos realizados com fonte de luz artificial. Os experimentos foram realizados conforme um projeto fatorial fracionário em dois níveis 2<sup>4-1</sup>, com duas repetição no ponto central, com o objetivo de analisar os efeitos das variáveis, tomadas em seus níveis mínimo (–) e máximo (+) conforme planejamento experimental apresentado no item 4.8.

As análises estatísticas foram feitas para as seguintes variáveis respostas: variação do COD para os primeiros 30 minutos ( $\triangle COD_{30}$ ) e a remoção porcentual de COD em 90 minutos (REM), definidas como:

$$\Delta COD_{30} = \frac{COD_0 - COD_{30}}{30}$$
(52)

$$REM = \frac{COD_0 - COD_{90}}{COD_0} \times 100$$
(53)

Apesar dos experimentos terem sido realizados durante 180 minutos, t<sub>final</sub> foi fixado em 90 minutos devido ao fato de que em alguns experimentos formaram-se bolhas relacionadas à alta concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que causou problemas no funcionamento da bomba de recirculação. A escolha destas duas respostas é uma tentativa de avaliar o comportamento das curvas de COD em função do tempo. A resposta referente à remoção (Equação 53) avalia a eficiência do processo em termos de queda de COD durante todo o experimento, mas não considera o comportamento das curvas ao longo do tempo. Considerando que nos minutos iniciais a taxa de degradação é maior que no final do experimento, foi incluída na análise a variação do COD nos primeiros 30 minutos de reação.

A Tabela 5.3 reúne os resultados experimentais já apresentados, mas apresenta as variáveis X<sub>i</sub> codificadas.

**Tabela 5.3 –** Condições dos experimentos (em termos de variáveis codificadas) e resultados para o estudo da degradação de fenol em solução aquosa por meio do processo  $H_2O_2$ -Fe(II)/UV (foto-Fenton) no reator fotoquímico solar CPC com coletores cobertos e tanque irradiado.

Experimento (a)	<b>X</b> 1	X <sub>2</sub>	<b>X</b> <sub>3</sub>	<b>X</b> 4	COD₀ (mg C L <sup>-1</sup> )	Remoção de COD 90 minutos (%)	∆ COD30/∆t (b) 30 minutos (mg C L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
L1	1	-1	-1	1	1009,5	14,5	0,61
L2	-1	-1	-1	-1	352,4	27,9	0,83
L3	1	-1	1	-1	873,2	17,1	0,05
L4	-1	-1	1	1	295,1	96,5	3,21
L5	1	1	-1	-1	909,3	28,3	1,62
L6	-1	1	1	-1	301,6	80,5	5,14
L7	1	1	1	1	1056,6	55,3	8,14
L8	-1	1	-1	1	350,0	62,5	4,42
PCL1	0	0	0	0	651,0	47,8	3,08
PCL2	0	0	0	0	667,5	43,5	3,59

(a) pH =  $3,03 \pm 0,11$ , controlado manualmente por meio da adição de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH; total de 26L de solução aquosa (volume irradiado, 14,5L), vazão, 8 L min<sup>-1</sup>. (b) Taxa média de remoção de COD nos primeiros 30 minutos.

Esses resultados foram analisados para as duas respostas consideradas, com o modelo dado pela Equação 54, em termos de variáveis codificadas, utilizando-se o software Statgraphics Plus v. 3.0. Cabe mencionar que nessa análise os valores codificados X<sub>i</sub> foram redefinidos considerando os valores reais de COD<sub>0</sub> indicados na Tabela 4.3.

$$Y_{j} = b_{0} + \sum_{i} b_{i} X_{i} + \sum_{i} \sum_{k} b_{ik} X_{i} X_{k}$$
(54)

Este modelo prevê efeitos de variáveis individuais e da interação de 2 variáveis.

# 5.4.3 Remoção porcentual de COD em 90 minutos

Para a remoção porcentual de COD em 90 minutos (Y1, %) o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9985$  indica que o modelo explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo
da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é igual a 0,52% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, igual a 0,89%. Os resíduos distribuíramse em torno da linha de erro zero com média zero. A Figura 5.10 mostra que a maior parte dos resíduos é muito próxima a zero e negativa, o que indica que o modelo estima valores sistematicamente maiores que os valores experimentais, exceto para o experimento PCL1e PCL2 (Tabela 5.3), para o qual o resíduo é igual a 2,59% e 1,9%, respectivamente. A Tabela 5.4 apresenta a ANOVA para essa resposta.

Contribuição	Soma	Graus	Quadrado	F	Р	Valor	Desvio-
	dos	de	médio			do efeito	padrão
	quadrados	liberdade					
X <sub>1</sub> (COD <sub>0</sub> )	2736,69	1	2736,69	548,94	0,0018	-44,7097	±1,90827
X <sub>2</sub> ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ])	941,589	1	941,589	188,87	0,0053	22,0962	±1,60782
X <sub>3</sub> ([Fe(II)])	1227,86	1	1227,86	246,29	0,0040	25,2618	±1,60968
X₄(Potência)	1005,79	1	1005,79	201,75	0,0049	22,8346	±1,60765
$X_1X_2 + X_3X_4$	242,706	1	242,706	48,68	0,0199	13,3372	±1,9115
$X_1X_3 + X_2X_4$	375,876	1	375,876	75,40	0,0130	-16,6075	±1,91264
$X_1X_4 + X_2X_3$	5,05245	1	5,05245	1,01	0,4201	-1,92092	±1,90813
Erro total	9,97079	2	4,98539				
Total corrigido	6555,34	9					
R <sup>2</sup>	0,9985	-					

**Tabela 5.4** – Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de COD em 90 minutos. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade ( $t_s = 4,303$ ).

## 109



**Figura 5.10** – Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de COD em 90 minutos. Resíduos em função dos valores calculados e experimentais da resposta.

Como mostra a Figura 5.11, o valor de  $COD_0$  tem efeito negativo importante sobre a remoção porcentual de COD. No entanto, esta resposta representa a quantidade relativa de COD removida e não a quantidade total, que é naturalmente maior nos experimentos em que  $COD_0$  é maior.



**Figura 5.11** – Diagrama de Pareto para COD removido após 90 minutos. A linha tracejada indica o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade ( $t_s = 4,303$ ).

# 5.4.4 Taxa média de remoção de COD em 30 minutos

Para a taxa média de remoção de COD em 30 minutos (Y2, mg C L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9905$  indica que o modelo explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é igual a 0,16 mg C L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, igual a 0,17 mg C L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Os resíduos distribuíram-se em torno da linha de erro zero com média zero. A Figura 5.12 mostra que a maior parte dos resíduos é muito próxima a zero e negativa, o que indica que na maior parte dos casos o modelo estima valores sistematicamente maiores que os valores experimentais, à exceção dos experimentos PCL1 e PCL2 (Tabela 5.3), para os quais os resíduos são positivos e iguais a 0,127 mg C L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e 0,642 mg C L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente. A Tabela 5.5 apresenta a ANOVA para essa resposta.

**Tabela 5.5** – Análise de variância (ANOVA) para a taxa média de remoção de COD em 30 minutos. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade ( $t_s$  = 4,303).

Contribuição	Soma	Graus	Quadrado	F	Р	Valor	Desvio-
	dos	de	médio			do efeito	padrão
	quadrados	liberdade					
X <sub>1</sub> (TOC <sub>0</sub> )	1,8566	1	1,8566	7,31	0,1138	-1,1645	±0,430573
X <sub>2</sub> ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ])	26,1544	1	26,1544	103,05	0,0096	3,6826	±0,362781
X <sub>3</sub> ([Fe(II)])	9,0402	1	9,0402	35,62	0,0269	2,1676	±0,363201
X₄(Potência)	11,295	1	11,295	44,50	0,0217	2,4198	±0,362743
$X_1X_2 + X_3X_4$	1,5071	1	1,5071	5,94	0,1351	1,0510	±0,431302
$X_1X_3 + X_2X_4$	0,70045	1	0,70045	2,76	0,2385	0,7169	±0,431559
$X_1X_4 + X_2X_3$	3,9690	1	3,9690	15,64	0,0584	1,7025	±0,430543
Erro total	0,5076	2	0,2538				
Total corrigido	54,3945	9					
R <sup>2</sup>	0 9905		-				



**Figura 5.12** – Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa média de remoção de COD em 30 minutos. Resíduos em função dos valores calculados e experimentais da resposta.

Três dos efeitos foram significativos:  $[H_2O_2]$ , potência das lâmpadas e [Fe(II)], conforme mostram os valores de P na Tabela 5.5. O efeito da concentração de peróxido é mais importante no início da reação, quando são gerados radicais hidroxila, mas o efeito dos íons Fe(II) é também significativo juntamente com a potência utilizada. Os efeitos das interações não são significativos (Figura 5.13).



**Figura 5.13** – Diagrama de Pareto para taxa de média de remoção de COD em 30 minutos. A linha tracejada indica o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade (t = 4,303).

## 5.5 Radiação

Nos experimentos, foram registrados valores médios de irradiância solar global e difusa em intervalos de 5 minutos, assim como os valores integrados da radiação solar ao longo do tempo. Esses dados são apresentados no Apêndice A. Oscilações observadas nos gráficos são causadas pela passagem de nuvens, resultando em períodos de maior e menor incidência de radiação global.

# 5.5.1 Efeitos da radiação

Uma vez que a radiação solar não é uma variável controlada, neste estudo, procurou-se realizar os experimentos em dias de insolação similar (céu aberto), de tal modo que a incidência de radiação solar não diferisse significativamente entre diferentes dias. A Figura 5.7 apresenta a evolução da irradiação solar global acumulada em função do tempo para os experimentos realizados conforme o projeto fatorial completo.



Figura 5.14 – Irradiação solar global acumulada em função do tempo para os experimentos realizados conforme projeto fatorial completo e regime de batelada.

Observa-se que, mesmo em dias de características similares (céu claro), há diferenças consideráveis na energia radiante acumulada, com uma variação de aproximadamente 3300 kJ m<sup>-2</sup> (5506 a 8847 kJ m<sup>-2</sup> em 180 minutos). Por essa razão, a irradiação solar não foi tratada como uma variável independente no planejamento experimental, como é o caso das concentrações de Fe(II),  $H_2O_2$  e vazão de recirculação. Desta forma, a irradiação global e o tempo de irradiação foram incluídas como variáveis do modelo.

# 5.5.1.1 Medidas espectrorradiométricas

O comportamento da radiação em dias com diferentes características pode ser visualizado nos gráficos da Figura 5.15, que apresenta espectros da radiação global para diferentes horários em um dia de céu claro, em dia parcialmente nublado e em dia nublado. O início das medições, 12h05min, 11h50min e 12h30min, respectivamente, coincidem com os horários de início dos experimentos de fotodegradação. Na Figura 5.15a (céu claro), até 60 minutos a irradiação praticamente não se altera, sofrendo um decaimento gradativo com o tempo devido à hora do dia. Na Figura 5.15b (parcialmente nublado), inicialmente a irradiância diminui muito em 5 minutos, volta aumentar em 15 minutos até 30 minutos, cerca de 12h e 20min, decaindo com variações até o final do experimento. Na Figura 5.15c (nublado), inicialmente a irradiância aumenta durante 30 minutos, até cerca de 13h, decaindo posteriormente até o final de 90 minutos, chegando a valores muito baixos de irradiação. Na Figura 5.15 é ampliada a faixa de comprimentos de onda de 300 a 400 nm. Observa-se que o efeito da presença de nuvens afeta menos a radiação global nessa faixa, o que é importante para o processo foto-Fenton. Duffie e Beckman (1991) apresentam comparações para as radiações solares difusa e direta, que mostram que ambas possuem distribuições espectrais similares, sendo a radiação difusa ligeiramente deslocada para comprimentos de onda menores, conforme a teoria do espalhamento. Segundo esses autores, para a maior parte das aplicações de engenharia, contudo, a distribuição espectral da radiação solar pode ser considerada aproximadamente a mesma para ambas as componentes da radiação global. Como ressalvado anteriormente, o reator CPC utilizado neste trabalho aproveita a radiação global.





comprimento de onda (nm)

irradiação (mW m<sup>-2</sup> nm<sup>-1</sup>)

(a)

Figura 5.15 – Espectros da radiação global obtidos com espectrorradiômetro para diferentes instantes de tempo: (a) dia de céu claro, início às 12h05min; (b) dia parcialmente nublado, início às 11h50min;(c) dia nublado, início às 12h30min, setembro de 2007.

Os espectros integrados na faixa de comprimento de onda entre 300 e 400 nm (faixa de interesse para a reação de foto-Fenton) são comparados com os valores de irradiância global em (médias de intervalos de 5 minutos) obtidos pelo radiômetro (item 4.5) em função do tempo de irradiação nos gráficos da Figura 5.16. Com base nas medidas realizadas para 19 experimentos (ver Apêndice B) a radiação na faixa de interesse (300 – 400 nm) é, em média, igual a 6% da irradiação total incidente

nos coletores do reator, para o período do ano em que foram realizadas as medidas (verão).



Figura 5.16 – Perfis de irradiância global correspondentes ao intervalo de tempo dos experimentos realizados em regime de batelada, (a) dia de céu claro, (b) dia parcialmente nublado; linha vermelha: dados do radiômetro integrados entre 310 e 2800 nm; linha rosa: dados do espectrorradiômetro integrados entre 300 e 400 nm.

### 5.6 Experimentos em regime de batelada com reator operando com luz solar

O reator foi operado em batelada (com alimentação de solução de  $H_2O_2$ ) com recirculação da solução de fenol (volume total de 26L; volume irradiado de 10L). O pH foi controlado manualmente em 3,16 ± 0,21. A temperatura variou entre 29,7 ± 3,8°C para tempo t = 0 min e 46,6 ± 5,8°C para o tempo t = 180min. Os experimentos foram realizados conforme um projeto fatorial completo em dois níveis  $2^4$  com 3 repetições no ponto central (Tabela 4.2).

A Tabela 5.6 apresenta os valores das variáveis e as respostas obtidas para os experimentos irradiados por luz solar com concentração nominal inicial de fenol de 300 mg C L<sup>-1</sup>.

**Tabela 5.6**- Condições experimentais e resultados para os experimentos em batelada com radiação solar e valor nominal da concentração nominal inicial de fenol de 300 mg C L<sup>-1</sup>.

Exp.	COD₀ (mg C L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	[Fe(II)] (mmol L <sup>-1</sup> )	Vazão (L min <sup>-1</sup> )	%COD removido em 180 minutos
F1	296	100	0,2	4	94,7
F4	295	100	1,0	8	95,6
F6	357	300	0,2	8	83,9
F8	375	300	1,0	4	96,3
F9	290	100	0,2	8	91,6
F10	286	100	1,0	4	ND*
F11	290	300	0,2	4	91,2
F15	284	300	1,0	8	ND*

\*abaixo do limite de detecção de COD conforme curva de calibração utilizada.

A Figura 5.17 mostra as curvas de COD e OD em função do tempo de irradiação solar para os experimentos contendo 300 mg C L<sup>-1</sup> de fenol descritos na Tabela 5.6.

Nos experimentos F4, F8, F10 e F15, mais de 80% de degradação de compostos orgânicos foi obtida em 60 minutos de reação, indicando possível efeito da alta concentração de Fe(II), que age como catalisador da reação na produção do radical hidroxila. Nos demais experimentos (F1, F6, F9 e F11) a taxa de degradação foi menor, mas remoções de COD de 80 a 90% foram alcançadas em 3 horas de tratamento.



**Figura 5.17** – (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos com solução contendo inicialmente 300 mg C L<sup>-1</sup> de fenol. (b) Concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo de irradiação nos experimentos F10 e F15.

Os gráficos da concentração de OD nos experimentos F10 e F15 mostram um decaimento inicial, seguido por um rápido incremento após 30 e 15 minutos de reação, respectivamente, possivelmente devido à decomposição do peróxido, resultando em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O depois da total remoção de COD (Figura 5.17a). Contudo, no experimento F15 a concentração de OD foi mais elevada, provavelmente devido à maior concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nesses experimentos, a queda inicial de OD pode ser explicada pela formação de radicais peroxila (OPPENLÄNDER, 2003). A Tabela 5.7 apresenta os valores das variáveis independentes e as respostas obtidas para

os experimentos irradiados por luz solar contendo concentração nominal de COD de 1000 mg C L<sup>-1</sup>.

**Tabela 5.7**- Condições experimentais e resultados para os experimentos em batelada com radiação solar e valor nominal da concentração nominal inicial de 1000 mg C L<sup>-1</sup> de fenol.

Exp.	COD₀ (mg C L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	[Fe(II)] (mmol L <sup>-1</sup> )	Vazão (L min⁻¹)	%COD removido em 180 minutos
F2	995	100	0,2	8	42,9
F3	972	300	0,2	8	54,1
F5	1024	100	1,0	4	54,7
F7	1295	300	1,0	8	87,4
F12	961	100	0,2	4	34,1
F13	898	100	1,0	8	49,2
F14	948	300	1,0	4	95,1
F16	936	300	0,2	4	45,8

A Figura 5.18 mostra as curvas de COD e OD em função do tempo de irradiação para os experimentos contendo 1000 mg C  $L^{-1}$  de fenol descritos na Tabela 5.7.

No caso da evolução de COD em função do tempo, para os experimentos contendo valor nominal de 1000 mg C L<sup>-1</sup> verificou-se que somente nos experimentos em que a concentração de  $H_2O_2$  e Fe(II) foram altas (F14 e F7) houve uma remoção final de COD de mais de 80%; nos demais experimentos a remoção não passou de 60%. As curvas COD em função do tempo têm formas diferentes, indicando os efeitos das variáveis que afetam o processo. Nos casos de baixa concentração inicial de fenol e alta concentração de ferro, há um decaimento exponencial no valor de COD, similar ao obtido em reações de primeira ordem. Nos casos de alta concentração inicial de fenol, as curvas têm forma linear, indicando a ocorrência de processo de ordem zero, aparentemente independente da concentração de COD. Nestes casos, aparentemente o processo é afetado principalmente pela quantidade de energia radiante absorvida, a qual tem evolução aproximadamente linear no intervalo de tempo de 180 minutos (Figura 5.18a).



Figura 5.18 – (a)COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos com solução contendo inicialmente 1000 mg C L<sup>-1</sup> de fenol. (b) Concentração de oxigênio dissolvido nos experimentos F3, F14 e F16.

As curvas de OD (Figura 5.18b) para os experimentos F3 e F16 apresentam um decaimento inicial, seguido de um incremento após 60 minutos. No experimento F14 a queda do OD foi menos intensa e o incremento se deu aos 30 minutos de forma rápida, como na Figura 5.17b, ou seja, após a etapa de alta taxa de oxidação do composto orgânico, a quantidade de  $H_2O_2$  adicionada converteu-se aparentemente em  $O_2$  e  $H_2O$ .

A Figura 5.19 mostra as curvas de COD em função do tempo de irradiação para os três experimentos do ponto central.



**Figura 5.19** – COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos do ponto central, com solução contendo inicialmente 650 mg C L<sup>-1</sup> de fenol: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mol L<sup>-1</sup>, [Fe(II)] = 0,4 mmol L<sup>-1</sup>, vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>.

A reprodutibilidade dos experimentos que utilizam radiação solar é dificultada devido à variação da radiação solar entre os dias do ano e também num mesmo dia. Apesar disso, pode se observar que os experimentos têm um decaimento de COD ao longo do tempo similar, com uma melhor remoção de COD no experimento PC2 entre 90 e 150 minutos. Esta melhor remoção pode ser explicada observando-se os dados de radiação global (Apêndice A), onde no intervalo de tempo citado a média da irradiância global foi de 683, 863 e 791 W m<sup>-2</sup> para os experimentos PC1, PC2 e PC3, respectivamente.

Os experimentos irradiados com luz solar foram realizados conforme um projeto fatorial completo de quatro variáveis em dois níveis (2<sup>4</sup>) com repetições no ponto central. Contudo, nesses experimentos foram verificadas diferenças importantes da irradiação solar ao longo do tempo, em função das condições dos dias em que foram realizados. Isso se reflete nas diferenças entre as curvas de energia global acumulada (Figura 5.14). Como a radiação solar não é uma variável controlada, houve certamente diferenças nos resultados dos experimentos devido às diferenças

dos fluxos radiantes, comprometendo a comparação direta em termos das variáveis manipuladas (COD<sub>0</sub>, concentrações de peróxido e Fe(II), vazão de recirculação) pela análise estatística de seus efeitos e interações, a menos que se suponha que a taxa de incidência de fótons no reator solar não seja limitante. Por essa razão e também devido à complexidade do sistema de reações químicas envolvidas no processo de fotodegradação e as relações não lineares entre as variáveis consideradas no estudo, a análise dos efeitos das variáveis baseou-se no ajuste de modelos multivariados não lineares, em que a energia radiante acumulada em cada instante é explicitamente considerada. Baseando-se em estudo anterior desenvolvido no laboratório (Teixeira *et al.*, 2003; 2004), a análise dos resultados foi realizada com modelos de redes neurais, como descrito no item 4.8 e será discutido no inten 5.9.

### 5.7 Experimentos em batelada para diferentes volumes irradiados por luz solar

Foram realizados quatro experimentos com diferentes volumes irradiados por luz solar (3L, 5L, 7L e 10L), cobrindo-se parcialmente os coletores e mantendo o volume total constante, além de um experimento com os coletores totalmente cobertos (sem luz) que equivale ao experimento realizado pelo processo Fenton (item 3.3). As condições dos experimentos foram:  $COD_0 = 650 \text{ mg C } L^{-1}$  (nominal);  $[H_2O_2] = 200 \text{ mmol } L^{-1}$ ;  $[Fe(II)] = 0,6 \text{ mmol } L^{-1}$ ; vazão, 6 L min<sup>-1</sup>; volume total, 26L. A Figura 5.20 mostra os resultados de COD e OD em função do tempo para os experimentos realizados com diferentes volumes irradiados, bem como a evolução da radiação solar global acumulada em função do tempo.



**Figura 5.20** – (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos com diferentes volumes irradiados: COD<sub>0</sub> = 650 mg C L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; (b) Concentração de oxigênio dissolvido correspondente aos experimentos VI2, VI3 e VI4; (c) Radiação solar global acumulada em função do tempo.

No caso dos experimentos com menor volume irradiado (3L e 5L), nota-se que a reação foi mais lenta devido à baixa irradiação em relação ao volume total de solução processado (26L). Podemos notar também que o experimento sem luz, no qual em princípio somente ocorreu a reação de Fenton, resultou em taxa de degradação similar à dos experimentos com menor volume irradiado ao final de 180 minutos. Nos experimentos com maior volume irradiado (7 a 10L), a degradação ocorreu de forma similar e os valores de remoção ao final de 180 minutos chegaram a 90%. Procurou-se realizar os experimentos em dias de insolação similar (céu aberto), de tal modo que a incidência de radiação solar não diferisse significativamente entre diferentes dias (Apêndice A). A Figura 5.20c indica que a radiação solar global acumulada em função do tempo apresentou comportamento diferenciado no experimento com volume irradiado de 10L a partir de 75 minutos, apesar disso, aparentemente não afetou o resultado a partir deste tempo. O comportamento da concentração de OD nos experimentos VI3 e VI4 foi similar, com decaimento rápido até 30 minutos, seguido de um incremento. Nota-se que o OD no experimento VI2 teve um decaimento mais lento inicialmente, até 60 minutos, e em seguida um incremento, devido possivelmente à menor taxa de reação observada com menor volume irradiado.

## 5.8 Experimentos em regime contínuo

Foram realizados quatro experimentos em regime contínuo (Item 4.4.2) com diferentes vazões de alimentação de solução de fenol (0,05 L min<sup>-1</sup>, 0,10 L min<sup>-1</sup>, 0,15 L min<sup>-1</sup> e 0,20 L min<sup>-1</sup>). O volume máximo alimentado foi de 18L. Realizou-se a comparação entre os experimentos durante os primeiros 90 minutos de irradiação. As condições dos experimentos foram:  $COD_0 = 650 \text{ mg C } L^{-1}$  (nominal);  $[H_2O_2] = 200 \text{ mmol } L^{-1}$ ;  $[Fe(II)] = 0,6 \text{ mmol } L^{-1}$ ; vazão de recirculação, 6 L min<sup>-1</sup>; volume total, 26L. Os experimentos foram realizados separadamente com luz solar e luz artificial (3 lâmpadas, 375 W). O pH foi controlado manualmente, por meio da adição de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH, no valor de 3,1 ± 0,2.

A Figura 5.21 mostra os resultados de COD e OD em função do tempo para os experimentos em regime contínuo realizados com luz solar, assim como a radiação acumulada em função do tempo. Observa-se que foi possível operar o sistema em condições similares de irradiação solar, com base nos dados de energia radiante

global acumulada. Os gráficos da Figura 5.21 indicam que a vazão de alimentação de solução de fenol ao reator não tem efeito significativo sobre a taxa de remoção de COD. No entanto, deve ser considerado que, embora a maior vazão de alimentação torne menor o tempo médio de residência do fluido no reator, ao mesmo tempo aumenta a concentração de fenol, causando aumento na taxa de degradação. As curvas da Figura 5.21a apresentam o resultado desses dois fatores que se contrapõem.



Figura 5.21 – (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação solar para os experimentos em regime contínuo com diferentes vazões de alimentação: COD<sub>0</sub> = 650 mg C L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; (b) Concentração de oxigênio dissolvido nos experimentos com vazões de 0,05, 0,10 e 0,15 L min<sup>-1</sup>; (c) Radiação solar global acumulada em função do tempo.

A concentração de OD ao longo dos experimentos tem um comportamento similar ao já observado nos demais experimentos reportados.

A Figura 5.22 mostra os resultados de COD e OD em função do tempo para os experimentos realizados em regime contínuo irradiados por luz artificial. Os

resultados obtidos são similares aos observados nos experimentos irradiados por luz solar.



**Figura 5.22** – (a) COD normalizado em função do tempo de irradiação artificial para os experimentos em regime contínuo com diferentes vazões de alimentação de solução de fenol: COD<sub>0</sub> = 650 mg C L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mM; vazão de recirculação = 6L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; volume irradiado = 14,5L; (b) Concentração de oxigênio dissolvido no experimento com vazão de 0,05 L min<sup>-1</sup>.

# 5.9 Resultados em termos do espectro de absorção UV/Visível

Os resultados apresentados até aqui levam em conta o perfil de COD no tempo, entretanto pode-se acompanhar o desaparecimento do fenol em relação ao decaimento de COD no tempo. O fenol apresenta uma banda de absorção no comprimento de onda de 270 nm, uma análise espectrofotométrica permite o acompanhamento da reação, pois a variação das curvas de absorbância em função do comprimento de onda ao longo do tempo evidencia o comportamento químico do meio reacional. A Figura 5.23 apresenta os espectros de absorção para comprimentos de onda de 220 a 370 nm para diferentes tempos de reação, para os experimentos F1 (COD<sub>0</sub> = 300 mg C  $L^{-1}$ ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol  $L^{-1}$ ; [Fe] = 0,2 mmol  $L^{-1}$ ) e F12 (  $COD_0 = 1000 \text{ mg C } L^{-1}$ ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol  $L^{-1}$ ; [Fe] = 0,2 mmol  $L^{-1}$ ). Os dois experimentos possuem vazão de recirculação de 4 L min<sup>-1</sup>. No experimento F1, após 15 minutos do início da reação o espectro não apresenta mais a curva de absorção característica do fenol. Apesar disso, a massa de carbono neste tempo ainda é elevada, cerca de 80% do COD<sub>0</sub> (Figura 5.17). Ao final de 180 minutos a remoção foi de aproximadamente 95%. No experimento F12 o espectro mostra uma remoção do fenol mais lenta, pois este é detectado durante 60 minutos de reação. A remoção final de carbono foi de aproximadamente 38%. Pode-se notar que em ambos os

casos a banda de absorção aumenta e a faixa de comprimento fica ampliada, pois produtos da degradação do fenol como catecol (287 nm) e hidroquinona (275 nm) ainda não foram totalmente removidas gerando uma discrepância da curva de absorção. Nota-se que esta análise pode ser usada para um acompanhamento qualitativo da remoção de fenol ao longo do tempo do experimento, sendo a análise por HPLC um método mais adequado para a quantificação.



Figura 5.23 – Espectros de absorção em função do comprimento de onda para os tempos de amostragem dos experimentos F1 e F12.

### 5.10 Análise por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)

A Figura 5.24 mostra os gráficos da concentração de fenol em mg L<sup>-1</sup> detectada por cromatografia líquida em função do tempo para os experimentos realizados em regime contínuo com diferentes vazões de alimentação, contendo concentração inicial de 650 mg C L<sup>-1</sup>, equivale a 848,6 mg L<sup>-1</sup> de fenol.



**Figura 5.24** — Concentração de fenol em função do tempo para os experimentos realizados em regime contínuo e diferentes vazões de operação: [fenol] = 848,6 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; (a) irradiação solar; (b) irradiação artificial.

Observa-se que, em todos os experimentos, até aproximadamente 30 minutos a concentração de fenol diminui significativamente, chegando a zero em alguns casos e volta a se elevar devido à alimentação da solução de fenol. Apesar dos resultados de COD não indicarem diferencas significativas entre os experimentos (item 5.5). observa-se que, em relação à concentração de fenol, há diferenças entre os experimentos. O fato da concentração não decair gradativamente e sim sofrer uma elevação após 30 minutos pode ser explicado observando a alteração de coloração da solução de fenol ao longo da degradação. A Figura 5.25 apresenta a evolução da coloração da solução ao longo do tempo de um experimento (0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos) representativo de todos os experimentos. Nota-se que a coloração escurece até cerca de 30 minutos (tubo 5) e volta a clarear gradativamente aos 60 minutos (tubo 6). A causa aparente para a oscilação observada na concentração de fenol é a diminuição na penetração da luz na solução, causando diminuição na taxa de reação e o acúmulo de fenol. Á medida que os compostos orgânicos se degradam a absorbância diminui novamente, causando novo aumento da taxa de degradação do fenol.



Figura 5.25 – Evolução da coloração ao longo do tempo de degradação de um experimento contínuo. COD<sub>0</sub> = 650 mg C L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mM; vazão de recirculação = 6L min<sup>-1</sup>, volume total 26L; volume irradiado por luz solar = 10L; vazão de alimentação da solução de fenol = 0,20 L min<sup>-1</sup>.

### 5.11 Modelagem por redes neurais artificiais (RNA)

## 5.11.1 Redes Neurais para reator operando com luz solar

O fato da radiação solar ser uma variável não controlada, assim como a natureza complexa do sistema de reações, tem levado à utilização de modelos empíricos, baseados em redes neurais (Nascimento *et al.*, 1994; Oliveros *et al.*, 1997a; Göb *et al.*, 1999), para estudos de aumento de escala, projeto e otimização de reatores fotoquímicos solares. Essa metodologia consiste no ajuste dos parâmetros de modelos de redes neurais, fazendo uso da grande capacidade das redes neurais em associar padrões dos valores das variáveis de entrada aos padrões das variáveis de saída dos modelos.

O ajuste de modelos de redes neurais aos dados experimentais foi feito, para cada valor de COD<sub>0</sub>, em duas etapas. Na primeira etapa, procedeu-se ao ajuste voltado à simulação do processo para operação em batelada, com base no ajuste aos dados dos experimentos realizados em batelada. A Figura 5.26 mostra a rede utilizada, com as variáveis de entrada e saída. Essa rede neural é do tipo acíclica, com três camadas: a de entrada de dados, a oculta e a de saída.



Figura 5.26 – Representação esquemática da rede neural usada na modelagem do processo foto-Fenton solar com as variáveis de entrada e saída.

Uma vez feito o ajuste, o modelo foi utilizado para gerar valores de COD em função do tempo para cada experimento, a partir de condições experimentais e dos dados registrados de radiação global acumulada em função do tempo. Esses dados foram então utilizados na segunda etapa, na gual foi feito o ajuste de um modelo para estimar a taxa de reação, necessária para o projeto de sistemas contínuos. A fim de se obterem mais dados de entrada para esta rede neural, foram gerados resultados de COD(t) com freqüência maior do que os dados experimentais. Este procedimento, no entanto, não representou problemas, pois os dados de radiação foram registrados com freqüência adequada. Os programas utilizados para preparação dos dados, bem como para ajuste e simulação de redes neurais, foram desenvolvidos no CESQ/DEQ-EPUSP (Nascimento, Guidici e Guardani, 2000). Os dados experimentais foram divididos em um conjunto para ajuste das redes neurais e um conjunto de teste, para validação. Foram usadas 10000 apresentações do conjunto de dados de ajuste aos modelos, mantendo-se o número de dados do conjunto de ajuste igual a cerca de 3 vezes o número de dados para validação. Os melhores ajustes corresponderam a redes neurais com 6 e 7 neurônios na camada oculta, para os experimentos com  $COD_0 = 300 \text{ mgC } \text{L}^{-1} \text{ e } COD_0 = 1000 \text{ mgC } \text{L}^{-1}$ respectivamente. A Figura 5.27a e c mostra os resultados dos ajustes, na forma de comparações entre resultados calculados e experimentais, para os grupos de experimentos contendo os níveis de COD<sub>0</sub> 300 mg C L<sup>-1</sup> e 1000 mg C L<sup>-1</sup>. Observase que foi obtida boa concordância entre valores calculados e experimentais. Esses resultados indicam que, apesar das diferenças observadas no comportamento do sistema quanto à evolução dos valores de COD com o tempo de irradiação (Figuras 5.17 e 5.18), é possível obter modelos para simulação do comportamento do sistema adotando-se a estratégia de ajuste de modelos específicos para níveis alto e baixo de COD<sub>0</sub>. O ajuste dos valores de COD para os experimentos do ponto central (COD<sub>0</sub> 650 mg C L<sup>-1</sup>) foram realizados ajustando-se curvas de tendência aos dados experimentais em vários segmentos de tempo, por mínimos guadrados. A Figura 5.27b e d exemplifica resultados para a simulação de dois experimentos contendo os níveis de COD<sub>0</sub> 300 mg C L<sup>-1</sup> e 1000 mg C L<sup>-1</sup>, indicando um bom ajuste das redes.



Figura 5.27 – Resultados do ajuste de redes neurais para os experimentos foto-Fenton solares (número total de dados, 88 e LS/TS = 3). (a) COD calculado versus COD experimental, COD <sub>0</sub> = 300 mgC L<sup>-1</sup> (nominal). (b) COD em função do tempo de irradiação para COD<sub>0</sub> = 375,1 mgC L<sup>-1</sup> (experimento F8). (c) COD calculado versus COD experimental, COD<sub>0</sub> = 1000 mgC L<sup>-1</sup> (nominal). (d) COD em função do tempo de irradiação para COD<sub>0</sub> = 948,2 mgC L<sup>-1</sup> (experimento F14).

Os modelos para simulação de COD(t) foram usados para gerar valores dessa variável para a segunda etapa, na qual foram ajustados modelos para a taxa de degradação, a qual é definida nos experimentos em batelada, com volume de reator constante, como:

$$(-r_{a}) = \frac{-\Delta COD}{\Delta t} = f(COD_{0}, C_{Fe}, F_{H_{2}O_{2}}, Q_{rec}, rad.global, COD_{t})$$
(55)

Para obter-se precisão adequada para essa variável, foram gerados dados de COD(t) com intervalos de 5 minutos, e foram utilizados os valores registrados de radiação solar global durante cada experimento. A nova rede tem como entradas as seguintes variáveis:

- 1. Concentração real inicial de COD;
- 2. Concentração de Fe<sup>2+</sup>;
- 3. Taxa de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- 4. Vazão de recirculação;
- 5. Taxa de radiação global no instante t;
- 6. COD(t).

Foi feito o treinamento da rede mantendo-se fixo o número de apresentações em 10000 e a relação entre o número de dados do conjunto de ajuste, Learning-Set (LS), e do conjunto de validação, Test-Set (TS), em cerca de 3. O resultado do ajuste é mostrado na Figura 5.28, na forma de comparação entre dados experimentais e calculados. Observa-se que foram obtidos alguns pontos espalhados, contudo a maioria teve boa concordância entre dados experimentais e calculados. O melhor ajuste corresponde à rede neural com *N* = 10 neurônios na camada oculta.



Figura 5.28 - Resultados do ajuste de redes neurais para os experimentos foto-Fenton solares (N = 10 neurônios na camada oculta, número total de dados, 608 e LS/TS = 3). Comparação entre a taxa de remoção de COD calculada e experimental, para dados do learning-set e test set.

Observou-se que houve alguns valores negativos para  $(-r_a)$  calculado, estes valores são referentes a valores experimentais < 0.1. Como não se admite taxa de reação negativa para ser utilizado no programa de simulação do reator adotou-se a seguinte condição:

Os valores de (- $r_a$ ) calculados menores que zero serão substituídos pelo valor de (- $r_a$ ) experimental médio dos pontos correspondentes a esses pontos com valores negativos. Este valor médio é de 5,22 x 10<sup>-2</sup> mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

A Tabela 5.8 apresenta a configuração de rede a ser usada na simulação e modelagem do reator.

**Tabela 5.8** Pesos da rede neural ajustada. ( $W_1$ ): pesos entre a camada de entrada e a camada oculta. ( $W_2$ ): pesos entre a camada oculta e a camada de saída (NH = 8; 10000 apresentações).

		W 2							
neurônios	<b>X</b> 1	<b>X</b> 2	<b>X</b> 3	X 4	<b>X</b> 5	<b>X</b> 6	bias	neurônios	
1	-0.099	-3.820	1.180	-0.563	-0.400	26.916	0.168	1	9.649
2	1.536	0.225	3.333	0.898	-0.111	4.609	0.741	2	-10.025
3	-4.207	1.454	-1.382	1.483	1.379	-2.124	0.437	3	-2.889
4	-1.494	-1.428	-3.573	-2.179	-0.409	-4.542	0.567	4	6.567
5	-5.548	-8.665	-0.393	-13.076	9.005	11.428	0.467	5	-2.037
6	-9.239	9.404	0.286	1.170	0.873	11.912	0.011	6	13.178
7	-0.194	-2.600	3.359	1.230	-1.330	8.786	0.982	7	-5.797
8	10.003	-11.358	-1.798	2.073	2.658	25.553	0.174	8	-4.134
9	-1.558	4.210	-1.491	-9.468	0.735	-6.508	0.581	9	-5.773
10	3.007	-0.975	-6.297	9.249	-3.470	-0.654	0.887	10	-2.201
								bias	0.083

 $x_1$ : concentração inicial (COD<sub>0</sub>);  $x_2$ : concentração de [Fe<sup>2+</sup>];  $x_3$ : taxa de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $x_4$ : vazão de recirculação;  $x_5$ : taxa de radiação global;  $x_6$ : COD no instante t. Rede neural ajustada com os resultados dos experimentos da Tabela 4.2.

### 5.11.2 Rede Neural para reator operando com lâmpadas

O ajuste de modelos para a taxa de remoção de COD para os experimentos realizados com irradiação artificial foi feito de modo similar ao descrito anteriormente (item 5.6.1), sendo o modelo de redes neurais utilizado para gerar valores de COD em função do tempo para cada experimento. A Figura 5.29 apresenta a rede utilizada, com as variáveis de entrada e saída. Foram usadas 10000 apresentações do conjunto de dados de ajuste aos modelos, mantendo-se o número de dados do conjunto de ajuste em cerca de 3 vezes o número de dados para validação. O melhor ajuste corresponde à rede neural com *N* = 9 neurônios na camada oculta. No caso dos experimentos com luz artificial, os resultados para os grupos de experimentos para os valores de COD<sub>0</sub> 300 mg C L<sup>-1</sup> e 1000 mg C L<sup>-1</sup> foram gerados em conjunto, devido ao número relativamente pequeno de dados experimentais, pois foram realizados somente 5 experimentos para cada grupo, num total de 91 dados que foram utilizados para o ajuste da rede. A Figura 5.30 mostra a boa concordância entre valores calculados e experimentais.



Figura 5.29 – Representação esquemática da rede neural usada na modelagem do processo foto-Fenton irradiado por lâmpadas com as variáveis de entrada e saída.



Figura 5.30 – Resultados do ajuste de redes neurais para os experimentos foto-Fenton
irradiados por lâmpadas. (N = 9 neurônios na camada oculta, número total de dados, 91 e LS/TS = 3)
(a) Comparação entre valores de COD experimentais e calculados pelo modelo de redes neurais,
para dados do test set. (b) COD em função do tempo de irradiação para o experimento L5. (c) COD em função do tempo de irradiação para o experimento L8.

Os modelos para simulação de COD(t) foram usados para gerar valores dessa variável para a segunda etapa, na qual foram ajustados modelos para a taxa de degradação. Para isso, foram gerados dados de COD(t) com intervalos de 5 minutos. A nova rede tem como entradas as seguintes variáveis:

- 1. Concentração inicial de COD;
- 2. Concentração de Fe<sup>2+</sup>;
- 3. Taxa de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- 4. Potência da lâmpada;
- 5. COD(t).

Foi feito o treinamento da rede mantendo-se fixo o número de apresentações em 10000 e a relação 3 entre o número de dados do conjunto de ajuste e do conjunto de

validação. O resultado do ajuste é mostrado na Figura 5.31, na forma de comparação entre dados experimentais e calculados. Observa-se que foi obtida boa concordância entre dados experimentais e calculados para a taxa de reação, para toda a faixa de valores. O melhor ajuste corresponde à rede neural com N = 8 neurônios na camada oculta.



Figura 5.31 – Resultados do ajuste de redes neurais para os experimentos foto-Fenton irradiados por lâmpadas (N = 8 neurônios na camada oculta, número total de dados, 228 e LS/TS = 3). Comparação entre a taxa de remoção de TOC calculada e experimental, para dados do learning set e test set.

No caso dos experimentos realizados com irradiação por lâmpada o ajuste da taxa de reação não obteve resultados negativos. A Tabela 5.9 apresenta a configuração de rede a ser usada na simulação e modelagem do reator.

**Tabela 5.9**. Pesos da rede neural ajustada. (W1): pesos entre a camada de entrada e a camada oculta. (W2): pesos entre a camada oculta e a camada de saída (N = 8; 10000 apresentações).

			<b>W</b> 1				W	2
neurônios	<b>X</b> 1	<b>X</b> 2	<b>X</b> 3	X 4	<b>X</b> 5	bias	neurônios	
1	0,149	-0,084	0,282	0,237	-0,047	0,734	1	0,134
2	18,798	-4,236	-7,130	-4,983	-17,288	0,899	2	-10,238
3	0,065	-0,576	6,456	-0,647	-10,023	0,759	3	-4,998
4	5,342	0,071	-3,773	-0,492	3,012	0,119	4	-8,882
5	8,612	-0,569	0,367	-0,824	-8,049	0,379	5	6,317
6	6,965	-0,721	-3,588	-1,726	15,764	0,057	6	7,040
7	3,984	-1,529	0,932	0,043	-1,578	0,414	7	-0,679
8	0,943	-1,086	-1,316	-0,961	0,113	0,855	8	-2,120
							bias	0,133

 $x_1$ : concentração inicial (COD<sub>0</sub>);  $x_2$ : concentração de [Fe<sup>2+</sup>];  $x_3$ : taxa de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $x_4$ : potência da lâmpada;  $x_5$ : COD no instante t. Rede neural ajustada com os resultados dos experimentos da Tabela 4.3.

Os modelos para taxa de reação podem ser utilizados em cálculos relacionados ao projeto do reator híbrido para o processo considerado, com operação contínua ou em batelada.

## 5.9.3 Resultados da avaliação dos efeitos relativo das variáveis

Como relatado no item 4.9 a avaliação da importância relativa das variáveis de processo consideradas no modelo em relação à taxa de remoção de COD foi baseada no método HIPR, onde os valores do erro quadrático médio referentes às perturbações nas variáveis de entrada são comparados.

No presente estudo, o procedimento foi repetido 1000 vezes para cada variável de entrada. A Figura 5.32 apresenta os resultados na forma dos erros quadráticos referentes às variáveis de entrada dos modelos de simulação da taxa de remoção de COD para os reatores solar e com lâmpadas.



Figura 5.32 – Resultados da avaliação da importância relativa das variáveis de entrada das redes neurais para a taxa de remoção de COD. (a) Processo foto-Fenton solar. (b) Processo foto-Fenton irradiado por lâmpadas.

A Figura mostra que a  $COD_{(t)}$  é a variável de maior importância no modelo de taxa de reação para as duas fontes de luz. No caso de irradiação por lâmpada, o  $COD_0$  também foi importante, seguido da potência irradiada, [Fe(II)] e taxa de adição de  $H_2O_2$  foram menos significantes para a reação. No caso de irradiação solar, [Fe(II)] teve uma importância significativa seguido da vazão de recirculação,  $COD_0$  e taxa de adição de  $H_2O_2$  tiveram importância similar e a taxa de radiação solar mostrou menor importância, comparada às demais, isso provavelmente ocorreu pois os experimentos, na maioria dos casos, foram realizados em dias de céu claro.

Pode-se notar que a [Fe(II)] teve maior importância no processo com irradiação solar do que irradiado por lâmpadas. Isso provavelmente se deve à diferença da geometria dos reatores. No caso do reator solar, a área irradiada por unidade de volume dos tubos é maior do que a área irradiada por lâmpadas (equivalente à área da superfície dos poços de quartzo) por unidade de volume do tanque. Por essa razão, a distância de penetração da luz na solução é menor no reator solar, melhorando o aproveitamento do Fe(II) que é regenerado pela irradiação UV/Visível (equação 9).

### 5.12 Modelo matemático para simulação do sistema de reação

Os modelos de redes neurais foram utilizados em conjunto com um modelo matemático para simulação do sistema híbrido, representado esquematicamente na Figura 5.33. O sistema é constituído de um reator solar de volume irradiado S e um tanque irradiado por lâmpadas de volume L.



Figura 5.33 – Representação esquemática do sistema híbrido, constituído pelo reator fotoquímico solar CPC e pelo tanque irradiado por lâmpadas.

A solução aquosa contendo fenol circula no sistema com vazão volumétrica  $Q_2$  constante. Além disso, é possível que o líquido entre e deixe o tanque com vazões volumétricas iguais a  $Q_0$  e  $Q_1$ , respectivamente. O COD (em mg C L<sup>-1</sup>) da solução aquosa é representado pela variável  $C_A$ , enquanto  $-r_A$  corresponde à taxa de remoção de COD (mgC L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). As seguintes variáveis podem variar com o tempo: L(*t*) (se operação contínua ou "semi-batch"),  $C_{A0}(t)$ ,  $Q_0(t)$ ,  $Q_1(t)$ ,  $Q_2(t)$ . O volume S é constante. O balanço de massa global para o líquido de densidade constante e baixa concentração inicial de fenol é dado por:

$$\frac{dL(t)}{dt} = Q_0(t) - Q_1(t)$$
(56)

O balanço de COD para o tanque irradiado, admitido como CSTR, resulta em:

$$\frac{dC_{A1}(t)}{dt} = \frac{1}{L(t)} * [Q_0(t) * [C_{A0}(t) - C_{A1}(t)] + Q_2(t) * [C_{A2}(t) - C_{A1}(t)]] - (-r_{AL})$$
(57)

O reator solar é admitido como tubular ideal (a partir dos resultados da determinação da DTR, Capítulo 5.1). Além disso, considera-se que para as vazões de operação típicas o tempo de retenção do líquido no reator solar é pequeno, mas não desprezível. Com essas considerações, sendo  $\tau$  o tempo de residência no reator solar PFR, o balanço de COD no reator solar é:

$$\left[Q_{2}(t-\tau)^{*}C_{A1}(t-\tau)\right]_{e} - \left[Q_{2}(t)^{*}C_{A2}(t)\right]_{s} - \left[\int_{0}^{s} (-r_{AS})dV\right]_{cons} = 0$$
(58)

Rearranjando a Equação 58 e resolvendo para  $C_{A2}(t)$  para vazão de circulação constante  $Q_2$  tem-se:

$$C_{A2}(t) = C_{A1}(t-\tau) - \int_{t-\tau}^{t} (-r_{AS}) d\tau$$
(59)

Substituindo a Equação 59 na Equação 57 tem-se o balanço molar para o COD para o sistema híbrido:

$$\frac{dC_{A1}(t)}{dt} = \frac{1}{L(t)} * \left[ Q_0(t) * \left[ C_{A0}(t) - C_{A1}(t) \right] + Q_2 * \left[ C_{A1}(t-\tau) - \int_{t-\tau}^t (-r_{AS}) d\tau - C_{A1}(t) \right] \right] - (-r_{AL})$$
(60)

Os modelos de redes neurais ajustados para os experimentos em batelada com recirculação são utilizados para estimar a taxa de remoção de COD em cada reator. Esses modelos calculam as taxas de remoção de COD segundo as Equações 61 e 62 para o reator solar ( $-r_{AS}$ ) e para o tanque irradiado ( $-r_{AL}$ ), respectivamente:

$$(-r_{AS}) = f(C_A(t=0), C_{Fe}, F_{H_2O_2}, Q_2, potencia radiante global(t), C_{A1}(t))$$
(61)

$$(-r_{AL}) = f(C_A(t=0), C_{Fe}, F_{H_2O_2}, potencia elétrica total das lâmpadas, C_{A1}(t))$$
 (62)

Nessas equações,  $F_{H_2O_2}$  e  $C_{Fe}$  correspondem à taxa de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e concentração de Fe(II), respectivamente. como definidas neste estudo anteriormente. O modelo para o sistema dado pela Equação 60 foi simulado em Matlab 7.0 (código no Apêndice C) juntamente com os modelos de redes neurais ajustados para cada reator, para operação em batelada com recirculação da solução. A Figura 5.34 exemplifica resultados para a simulação de 2 experimentos irradiados por luz solar e 2 experimentos irradiados por lâmpadas, contendo os níveis de COD<sub>0</sub> iguais a 300 mg C L<sup>-1</sup> e 1000 mg C L<sup>-1</sup>, mostrando concordância do modelo com os dados experimentais. O ajuste foi similar para todos os experimentos, para ambas as fontes de luz.



**Figura 5.34** – (a) COD em função do tempo de irradiação solar para COD<sub>0</sub> = 298.6 mgC L<sup>-1</sup> (experimento F11). (b) COD em função do tempo de irradiação solar para COD<sub>0</sub> = 948,2 mgC L<sup>-1</sup> (experimento F14). (c) COD em função do tempo de irradiação por lâmpadas para COD<sub>0</sub> = 352.4 mgC L<sup>-1</sup> (experimento L2). (d) COD em função do tempo de irradiação por lâmpadas para COD<sub>0</sub> = 1009.5 mgC L<sup>-1</sup> (experimento L1).

O modelo foi utilizado também para simular a operação em batelada com diferentes volumes irradiados para condições de céu limpo (Figura 5.35). Neste caso

142



foram realizadas simulações para diferentes valores de S (volume irradiado) de acordo com cada experimento como já visto no item 5.4.

Figura 5.35 – COD em função do tempo de irradiação solar para diferentes volumes irradiados.

Nota-se que para o experimento com volume irradiado de 3L não foi obtido um bom ajuste, possivelmente devido ao fato do modelo para a taxa de reação por rede neural não ter sido treinado com valores baixos de volume irradiado.

A Figura 5.36 mostra os resultados das simulações para os experimentos realizados em operação contínua e vazão de alimentação de 0,15 L min<sup>-1</sup>, utilizando irradiação solar ou artificial. Nota-se que o ajuste aos resultados experimentais foi bom. O mesmo comportamento foi observado para as demais vazões de alimentação e ambas as fontes de luz.



**Figura 5.36** – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime contínuo, vazão de alimentação 0,15 L min<sup>-1</sup>: (a) irradiação solar; (b) irradiação artificial.

O modelo foi utilizado também para simular a operação híbrida do reator em batelada com recirculação para condições de céu parcialmente nublado (Figura 5.37).



Figura 5.37 – Perfis de irradiância global (linha grossa, azul) e difusa (linha grossa, vermelho) (W m-2), e de energia radiante acumulada global (linha fina, azul) e difusa (linha fina, vermelho) (kJ m-2), correspondentes ao experimento de degradação de fenol por meio do processo foto-Fenton em operação híbrida. Medidas realizadas com os radiômetros Kipp & Zonen (modelo CMP3) adquiridos pelo Projeto.

O experimento foi realizado acionando-se as lâmpadas inseridas no tanque (potência elétrica total de 375 W) toda vez que o monitoramento da radiação por meio do radiômetro Kipp&Zonen CMP3 indicasse diminuição das medidas instantâneas de irradiância solar (em W m<sup>-2</sup>) devido à presença de nuvens. Adotouse como critério para acionamento das lâmpadas um valor de radiação global igual à
metade do valor da irradiância instântanea medida no mesmo mês para o ano anterior; as lâmpadas eram desligadas quando a irradiância ultrapassava novamente esse limite. Nota-se que a estratégia de compensação da redução da irradiância solar por meio de irradiação com lâmpadas foi adequada: obteve-se remoção de 91,2% (correspondente a 450 mg C L<sup>-1</sup>), a uma taxa média de 2,94 mg C L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

Na simulação, ambos os modelos de redes neurais para a taxa de remoção de COD (Equações 61 e 62) foram utilizados. A Figura 5.38 indica que o modelo permitiu previsão satisfatória da variação do COD até cerca de 60 minutos de reação. Após este tempo, apesar da condição do dia parcialmente nublado, foram acionadas as lâmpadas poucas vezes. Com isso o resultado da simulação não se ajustou bem aos dados experimentais, demonstrando que o modelo não simulou adequadamente o comportamento do sistema para operação híbrida. O desvio observado deve-se possivelmente ao fato de terem sido utilizados relativamente poucos dados correspondendo a dias nublados no ajuste dos modelos para taxa de remoção de COD.



Figura 5.38 – Resultados experimentais e simulados de COD em função do tempo para experimentos de degradação de fenol por meio do processo foto-Fenton em operação híbrida. Condições: COD<sub>0</sub> = 493 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe(II)] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; potência elétrica total, 375 W; vazão de recirculação, 8 L min<sup>-1</sup>; volume total, 26L.

#### 5.13 Análise do comportamento do sistema de reação

O modelo matemático ajustado aos dados experimentais foi utilizado em simulações para diferentes configurações, visando estimar a sensibilidade do sistema em relação às variáveis de processo e projeto incluídas no estudo.

Para o reator solar operando em batelada foram realizadas simulações para alta e baixa irradiação solar e para diferentes valores de COD inicial. Os valores de alta irradiação adotados corresponderam a um dia de alta insolação (céu claro), no mesmo período do dia (12h -15h) e época do ano dos experimentos realizados. Para valores de baixa irradiação, consideram-se 30% de todos os valores do dia de alta irradiação, obtendo-se assim condições de irradiação linearmente menores. A Figura 5.39 mostra os resultados para alta irradiação solar e diferentes condições experimentais.



**Figura 5.39** – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime batelada e alta irradiação solar. (+1): [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>; (PC): [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>; (-1): [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 4 L min<sup>-1</sup>.

A Figura 5.40 mostra os resultados para baixa irradiação solar e diferentes condições experimentais.



**Figura 5.40** – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime batelada e baixa irradiação solar. (+1):  $[H_2O_2] = 300 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[Fe] = 1,0 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>; (PC):  $[H_2O_2] = 200 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[Fe] = 0,6 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>; (-1):  $[H_2O_2] = 100 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[Fe] = 0,2 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 4 L min<sup>-1</sup>.

Os resultados são aparentemente coerentes na maioria dos casos, embora em algumas simulações tenha ocorrido uma inversão das curvas entre os resultados do (PC) e (+1) para COD = 600 mg C L<sup>-1</sup>. Este comportamento deve-se possivelmente ao fato da rede neural que estima as taxas de reação ter sido treinada com poucos pontos com este valor de COD inicial.

A Figura 5.41 mostra os resultados para diferentes volumes irradiados e para diferentes níveis de irradiação solar fixando-se o valor de COD inicial e demais variáveis no ponto central. A irradiação 1,0 equivale aos valores do dia de alta irradiação. Os demais níveis correspondem a 80%, 50% e 30% dos valores do dia de alta de alta irradiação solar ao longo do período.



**Figura 5.41** – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime batelada com COD<sub>0</sub> = 600 mg C L<sup>-1</sup>. (a) diferentes volumes irradiados; (b) diferentes níveis de irradiação.

Nota-se na Figura 5.41a que as curvas de COD em função do tempo têm forma diferente para diferentes valores do volume irradiado do reator solar. Além disso, o aumento da taxa de remoção de COD com aumento do volume irradiado não aparenta ser linear, indicando a complexidade do processo. Na Figura 5.41b, observa-se que a variação dos níveis de irradiação não afetou a taxa de reação o que é coerente com o resultado da análise de importância das variáveis no item 5.9.3 já discutido. Os valores dessa variável eram possivelmente altos demais para afetarem os resultados.

Para o reator multi-lâmpadas operando em batelada foram realizadas simulações com diferentes níveis de potência e três diferentes concentrações iniciais.

A Figura 5.42 mostra os resultados para diferentes potências nominais das lâmpadas, com diferentes condições. Nota-se que o decaimento do COD foi coerente para diferentes potências de lâmpadas nas condições escolhidas.



**Figura 5.42** – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime batelada e diferentes níveis de potência. (+1):  $COD_0 = 1000 \text{ mgC } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}] = 1,0 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>; (PC):  $COD_0 = 600 \text{ mgC } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}] = 0,6 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>; (-1):  $COD_0 = 300 \text{ mgC } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}] = 0,2 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; vazão de recirculação = 4 L min<sup>-1</sup>.

O sistema com o reator operando de forma hibrida também foi simulado para diferentes potências da lâmpada e alta irradiação solar. A Figura 5.43 apresenta os resultados que mostram bons resultados e uma similaridade com os resultados para operação somente com lâmpadas já que a variável radiação global não foi considerada de grande importância na análise dos pesos da rede neural.



**Figura 5.43** – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime batelada, diferentes níveis de potência e alta irradiação solar. (+1): COD<sub>0</sub> = 1000 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 300 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 8 L min<sup>-1</sup>; (PC): COD<sub>0</sub> = 600 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min<sup>-1</sup>; (-1): COD<sub>0</sub> = 300 mgC L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 4 L min<sup>-1</sup>.

Foram realizadas simulações para operação contínua com radiação solar e artificial, para diferentes vazões de alimentação fixando-se o valor de COD inicial e demais variáveis no ponto central. Nessas simulações foi considerada a partida do reator (com todo o sistema contendo uma solução com COD na concentração inicial), para possibilitar a comparação com os resultados dos experimentos realizados nas mesmas condições. A Figura 5.44 mostra os resultados das simulações para regime contínuo e o resultado para operação em batelada com irradiação solar e com lâmpadas. Observa-se que os resultados das simulações são coerentes com o resultado esperado.



Figura 5.44 – COD em função do tempo de irradiação para reator operando em regime contínuo para diferentes vazões de alimentação, COD<sub>0</sub> = 600 mgC L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>, [Fe] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de recirculação = 6 L min. (a) irradiação solar; (b) irradiação artificial.

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados experimentais apresentados para o processo foto-Fenton baseado na utilização de luz solar são comparáveis a resultados obtidos com lâmpadas, confirmando que a luz solar é uma alternativa de interesse para o processo. Os experimentos conduzidos em sistemas de reatores solares e lâmpadas alcançaram conversões de carbono orgânico dissolvido satisfatórias.

A análise actinométrica mostrou que aproximadamente 40% da taxa de fótons que chegam à solução por irradiação solar ou artificial são aproveitados na reação de fotodegradação. As medidas espectrorradiométricas realizadas para alguns experimentos mostraram que, na faixa de interesse para o processo foto-Fenton (300-400 nm), a radiação é, em média, igual a 6% da irradiação total incidente nos coletores do reator, para o local e período do ano em que foram realizadas as medidas (São Paulo, verão). Nos experimentos realizados com diferentes volumes irradiados e nas condições do ponto central verificou-se que, irradiando 20% do volume total, o decaimento de COD é similar ao decaimento que ocorre em um processo não irradiado (Fenton).

As análises estatísticas dos resultados de conversão de COD para os experimentos em batelada realizados com luz artificial para concentrações de 300 mg L<sup>-1</sup> C e 1000 mg L<sup>-1</sup> C mostraram grande influência da concentração dos reagentes bem como da potência radiante utilizada. Assim, para a aplicação industrial dos reatores solares, dois aspectos devem ser considerados: adequada seleção da composição do sistema de reação (Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e carga orgânica) e a radiação solar ou potência da lâmpada a ser utilizada no sistema.

Nos experimentos realizados em operação contínua a vazão de alimentação de solução de fenol ao reator não teve efeito significativo sobre a taxa de remoção de COD devido provavelmente ao fato de as taxas de alimentação serem relativamente pequenas em comparação com o volume do sistema, o que resultou em altos valores de tempo espacial e pequenas diferenças relativas do tempo espacial entre os experimentos.

Os resultados obtidos por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) mostrando que a concentração de fenol não decai gradativamente, mas sofre uma elevação após 30 minutos. Este comportamento deve ser melhor estudado com a medição dos produtos intermediários de degradação do fenol por processo foto-Fenton.

As curvas de COD em função do tempo obtidas para diferentes concentrações iniciais de fenol indicam que há provavelmente caminhos diferentes de reação. Por essa razão, o ajuste de modelos baseados em redes neurais para simulação do comportamento do sistema irradiado por luz solar foi feito separadamente, para valores altos, centrais e baixos de COD<sub>0</sub>, resultando em modelos capazes de simular o comportamento do sistema. Esses resultados foram utilizados no ajuste de modelo de rede neural para estimar a taxa de reação, o qual pode ser utilizado no projeto de sistemas de reação com diferentes configurações, desde que sejam especificadas as concentrações dos reagentes e seja conhecida, ou estimada, a taxa de radiação solar global incidente no sistema de reação. A análise da importância relativa das variáveis nesse modelo, realizada pelo método HIPR, mostrou grande influência da concentração inicial e ao longo do tempo do carbono presente na solução e que, apesar da radiação solar ser uma variável de grande importância para a reação foto-Fenton solar, sua influência sobre a taxa de reação foi pequena. Este fato deve-se possivelmente ao fato de se ter operado o reator em dias de céu claro, com excesso de radiação solar.

Os modelos de redes neurais ajustados para os experimentos em batelada com recirculação foram utilizados para estimar a taxa de remoção de COD em cada reator e foram utilizados em conjunto com um modelo matemático para simulação do sistema híbrido. O reator solar foi admitido como tubular ideal (a partir dos resultados da determinação da DTR). Na maioria dos casos houve boa concordância do modelo com os dados experimentais. Em alguns casos os desvios observados devem-se ao fato do ajuste dos modelos para taxa de remoção de COD ter sido realizado para condições específicas de operação e concentração das variáveis.

Embora os resultados das simulações para diferentes configurações possibilitem observar as tendências de comportamento do reator, os modelos para taxa de reação utilizados são de natureza empírica. Por essa razão, a aplicação do modelo matemático é restrita à faixa de variação das variáveis de processo nos experimentos, não possibilitando extrapolações em relação aos parâmetros e às condições estudadas. Assim, o projeto de reatores solares para diferentes aplicações depende do desenvolvimento de modelos baseados nos mecanismos de reação e de escoamento, assim como na distribuição do campo de radiação nos reatores.

Recomendações para trabalhos futuros:

Uma vez que o custo de energia elétrica pode chegar a 90% do custo horário do tratamento fotoquímico, recomenda-se um levantamento de custos de construção e operação de reatores solares que possibilite realizar uma análise de otimização econômica que relacione a área irradiada por luz solar com o volume de efluente tratado.

Para aplicações industriais, deve-se estudar a automatização do sistema de controle e *scale-up* do reator híbrido.

Realização de medidas actinométricas que melhor representem as condições em que foram realizados os experimentos com irradiação solar, como diferentes condições atmosféricas ao longo do dia e entre os diversos dias. Para isso, deve-se desenvolver a metodologia para actinometria de nitrato, que permite a determinação do fluxo radiante entre 290-410 nm, sendo mais sensível e estável sob refrigeração.

Como observado, o excesso de fótons interferiu na avaliação desta variável no modelo e na simulação de diferentes configurações do sistema de reação. Desta forma, os experimentos irradiados por luz solar devem ser realizados em diferentes condições de insolação (céu claro, parcialmente nublado e nublado).

Desenvolver um modelo matemático mais robusto, como, por exemplo, a formulação rigorosa para descrição da distribuição de campo de radiação no sistema, baseada em balanços locais de energia radiante e no conceito de taxa volumétrica local de absorção de fótons, combinada com técnicas de modelagem do escoamento baseadas em fluidodinâmica computacional (CFD).

## REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery**. Cat. Today, 1999. 53 v., 51 p.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; SANCHIRICO, R. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Oil-Contaminated Wastewaters. Wat. Res., 2000. 34 v., 620 p.

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

ALVAREZ J. D.; GERNJAK W.; MALATO S.; BERENGUEL M.; FUERHACKER M; YEBRA L. J. Dynamics Models for Hydrogen Peroxide Control in Solar Photo-Fenton Systems. J. Sol. En. Eng., 2007.v. 129, p. 37.

ARAÑA, J.; RENDON, E. T.; RODRIGUEZ, J. M. D.; MELIAN, J. A. H.; DIAZ, O. G.; PENA, J. P. **Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR**. Chemosph., 2001. 44 v., 1017 p.

ASTM: American Society for Testing and Materials, (1987a) "**Standards tables for terrestrial direct normal solar spectral irradiance for air mass 1.5**", Designation: E891-87.

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

**ATLAS BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR.** Enio Bueno Pereira; Fernando Ramos Martins; Samuel Luna de Abreu e Ricardo Rüther. – São José dos Campos: INPE, 2006.

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

BALCIOGLU I. A., ARSLAN, I. Partial Oxidation of Reactive Dyestuffs and Synthetic Textille Dye-Bath by the O3 and O3/H2O2 Processes. Wat. Sci. Thec. 2001. 43 (2), 221p.

BANDARA, J.; PULGARIN, C.; PERINGER, P.; KIWI, J. Chemical (photoactivated) coupled biological homogenous degradation of p-nitro-o-toluenesulfonic acid in a flow reactor. J. Photochem. Photobiol., 1997. 111 A, 253P.

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

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the  $TiO_2/UV$  process for waste water treatment-novel developments. Cat. Today, 1999. 53 v., 131 p.

BHATKHANDE, D. S., PANGARKAR, V. N., BEENACKERS, A. A. C. M. **Photocatalytic Degradation for Environmental Applications:** A Review. J. Chem. Technol. Biothecnol. ,2002. 77 (1) v., 102 p.

BLANCO, J. G. Desarrollo de Colectores Solares CPC para Aplicaciones Fotoquímicas de Degradación de Contaminantes Persistentes e Agua. Colección Documentos CIEMAT, Ministerio de Ciencia y Tecnología e Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 2002.

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

BOX, G. E .P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. Chichester: John Wiley & Sons, 1978.

BRAGA, A. P.; LUDERMIR T. B.; CARVALHO, A. C. L. F. Redes neurais artificiais: Teoria e aplicações. Rio de janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.

BRAUN, A.M.; MAURETTE, M.T.; OLIVEIROS, E. **Photochemical technology**. Jhon Wiley & Sons, New York, 1991.

BRITO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Industrial. Quim. Nova, 2008. 31 v., 114-122 p.

CASTILLO, D.I.; LEAL, M.T.; BANDALA, E.R. Fotocatalisis heterogenea de carbofuran utilizando dos geometrias de colección solar. In: II ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 25-27 de agosto, Campinas, 2003.1 v., 35 n., Anais (Resumos),

CHANG, P. B. L.; YOUNG, T. M. Kinetics of Methyl Tert-Butyl Ether Degradation and By-Product Formation During UV/Hydrogen Peroxide Water Treatment. Wat. Res., 2000. 34 v., 3 N,.2233-2240 p.

COLARIETI, M. L.; TOSCANO, G.; GRECO, G.; **Soil-catalyzed polymerization of phenolics in polluted waters**. Water Res. 2002, 36v., 3015p.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução Nº. 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Disponível em: <u>http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf</u>.

DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. K. **Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** Ind. Eng. Chem. Res., 1997. 36 v., 3607 – 3612 p.

DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved-oxygen. Ind. Eng. Che. Fu. [S.I.], 1984. 23 v., 4 n., 387-392 p.

DEZOTTI, M. Tecnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos. Processos Oxidativos Avançados - Parte 1. Rio de Janeiro, PEQ/COPPE/UFRJ, cap. 1, 2000. Apostila de curso.

DILLERT, R.; VOLLMER, S.; GROSS, E.; SCHOBER, M.; BAHNEMANN, D. Solarcatalytic treatment of na Industrial Wastewater. Z. Phys. Chem. 1999, 213v., 141p.

DING, Z. Y.; FRISH, M. A.; Li, L.; GLOYNA, E. F. Catalytic Oxidation in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res., 1996. 35 v., 3257-3279 p.

DOMÍNGUEZ, C.; GARCÍA, J.; PEDRAZ, M.A.; TORRES, A.; GALÁN, M.A. **Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water**. Catal. Today, 1998. 40v., 85p.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1991.

ESPLUGAS, S.; YUE, P.L.; PERVEZ, M.I. Degradation of 4-chlorophenol by photocatalytic oxidation. Wat. Res., 1994. 28 v., 1323 p.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R. **Detoxification of pesticed containing effluents by solar driven Fenton process**. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1999. 213 v., 67 – 74 p.

FAUST, B. C.; HOIGÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxi complexes as sources of OH radicals in clouds fog and rain. Atmos. Environ. A - Gen., 1990. 24 v., 79 – 89 p.

FENTON, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron**. J. Chem. Soc., 1894. v. 65, 899 – 910 p.

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

FREUNDENHAMMER H., BAHNEMANN, D., BOUSSELMI, L., GEISSEN S.-U., GHRABI, A., SALEH, F. SI-SALAH, A., SIEMON, U., VOGELPOHL, A.; **Detoxification and Recycling of Wastewater by Solar-Catalytic Treatment**. Wat. Sci. Tech., 1997. 35 v., 4 n., 149-156 p.

FRIEDRICH, L. C.; MENDES, M. A.; VAUTIER-GIONGO, C.; QUINA, F. H. **Modelagem cinética da oxidação do fenol pela reação de Fenton. Importância das reações envolvendo o ciclo redox do ferro**. In: 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design. 2nd ed. John Wiley, 1992.

GERNJAK, W.;FUERHACKER,M.; FERNÁNDEZ-IBAÑES, P.;BLANCO, J.; MALATO, S. Solar photo-Fenton – **Process parameters and process control**. Appl. Catal., 2006. 64 v., 121 – 130 p.

GÖB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. **Optimal experimental design and artificial neural networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction**. Wat. Science and Technology, 2001. 44v., 339-345p.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Adv. Env.I Res., 2004a. 8 v., 501-551 p.

GOGATE P. R.; PANDIT A. B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods. Adv. Env. Res., 2004b. 8 v., 553-597p.

GONZÁLEZ, A.J.; RODRÍGUEZ, A.R. Fotolisis y fotocatalysis heterogenea del detergente DBSNa ando radiacion solar concentrada. I ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 8 a 10 de outubro, Águas de São Pedro, SP, 2001. Anais.

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

GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Solar water treatment: principles and reactors. Wat. Sci. Tech., 1997. 35 v., 137 p.

GOTTSCHALK C.; LIBRA, J. A.; SAUPE A., **Ozonation of Water and Waste Water**, Wiley-VCH, Weinheim 2000

GOUVEA, M. T.; PARK, S. W.; GIUDICI, R. Estimação de coeficientes de dispersão axial em leitos fixos. 18 ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS. Nova Friburgo. 1990.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. Chemosph., 2001., 44v., 1737p.

HABER, F., WEISS, J.; The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. Proc. R. Soc., 1934. 147v., 332 p., Series A.

HOSSEINI, S.; BORGHEI, S. M. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. Proc. Bio., 2005. 40 v., 1027–1031 p.

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

INCE, N. H. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. Wat. Res., 1999. 33 v., 4 n., 1080 p.

**INFORME ANUAL 2001** – Plataforma Solar de Almería – Ministerio de Ciencia y Tecnología e Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Wat. Res., 2000. 34 v., 2786 p

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosph., 2004, 55 v., 1235–1243 p.

KEMP, S. J.; ZARADIC, P.; HANSEN, F. An approach for determining relative input parameter importance and significance in artificial neural networks. Ecol. Model., 2007. 204v.,326-334p.

KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOGELPOHL, **A. Landfill leachate treatment by a** photoassisted fenton reaction. Wat. Sci. Tech., 1997. 35 v., 4n., 239 p.

KIM, S.M.; VOGELPOHL, A. **Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process**. Chem. Eng. Tech., 1998. 21 v., 2 n., 187 p.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OHradical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (CI<sup>°</sup>). Env. Sci. Tech., 2000. 34 v., 2162 p.

KÓVACS, Z. L. **Redes neurais artificiais: Fundamentos e aplicações**. São Paulo: Edição Acadêmica, 1996.

KRUTZLER, T., BAUER, R., **Optimization of a Photo- Fenton Prototype Reactor**. Chemosph., 1999. 38 v., 11 n., 2517-2532 p.

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

LEGRINI, O.;OLIVEIROS, E.; BRAUN, M. Photochemical Process of Water Treatment. Chem. Rev., 1993. 93 v., 671 – 689 p.

LEI, L.; HU, X.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GÖB, S. BRAUN, A. M. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photo chemically enhanced Fenton reaction. J. Photochem. Photobio., 1998. 116 v., 159 - 166 p.

LEYVA E.; MOCTEZUMA, E.; RUÍZ M. G.; TORRES-MARTÍNEZ L. **Photodegradation of Phenol and 4-Chlorophenol by BaO-Li2O-TiO2 Catalysts**. Cat. Today, 1998. 40 v., 367 – 376 p.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. Chemosph., 2004, 54 v.,1005 p.

LU MING-CHUN; CHEN JONG-NAN; CHANG CHEU-PING. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent. Chemosph., 1997. 35 v., 10 n., 2285 p.

MACIEL, R.; SANT'ANNA Jr, G. L.; DEZOTTI, M. **Phenol removal from high** salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. Chemosphere, 2004. 57 v., 711–719 p.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J. Lowconcentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector. Wat. Sci. Tech.., 1997. 35v., 157-164p.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MILOW, B.; MALDONADO, M.I. Preindustrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewaters. Application to pesticide container recycling. Wat. Sci. Tech. 1999, 40v., 123p.

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

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

MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N.; PARMON, V. N. A comparative study of efficiency of photo oxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photo catalytic systems. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997. 107 v., 227 – 231 p.

MATTEWS, R. W. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. Pure Appl. Chem, 1992. 64 v., 1285 p.

MEHOS, M. AND TURCHI, C. "Measurement and analysis of near ultraviolet solar radiation", Solar Eng., 1992. 1v.: 51-55p.

MORAES, J. E. F.; WILL, I. B. S.; YU, J.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R. **Photo catalytic degradation of phenol in water by the photo-Fenton process.** 3rd EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, June 25 - 28, Nuremberg, Germany. Proceedings 2001. CD-ROM.

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

NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. Photo induced Mineralization of xylidine by the Fenton reagent. Env. Sci. Tech., 1998. 32 v., 3282 – 3285 p.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural **network based approach for optimization of industrial chemical processes**. Comp. and Che. Eng., 2000. 24 v., 2303 – 2314 p.

NASCIMENTO, C. A. O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Neural network modeling** for photochemical processes. Chem. Eng. Proc., 1994. 33 v., 319 – 324 p.

NASCIMENTO, C.A.O.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; QUINA, F.H.; CHIAVONE-FILHO, O.; BRAUN, A.M. Industrial wastewater treatment by photochemical processes based on solar energy. Solar Energy Eng., 2007. 129 v., 45p.

NOGUEIRA, K.R.B.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, R. Use of solar energy in the treatment of water contaminated with phenol by photochemical processes. Braz. J. Chem. Eng. 2008. 25 v., 671p.

NOGUEIRA, R.F.P.; ALBERICI, R.M.; MENDES, M.A.; JARDIM, W.F.; EBERLIN, M.N. Photocatalytic degradation of phenol and trichloroethylene: On-Line and real-time monitoring via membrane introduction mass spectrometry. Ind. Eng. Chem. Res. 1999. 38v., 1754p.

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

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A.M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. Chem. Eng. Proc., 1997. 36 v., 397 p.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air**. 1<sup>st</sup> ed. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley–VCH, Germany, 2003.

PARSONS, S. (Ed.), Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Iwa Publishing, 2004.

PERCHERANCIER, J. P.; CHAPELON, R.; POUYET, B. Semiconductorsensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetaminde. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1995. 87 v., 261

PARSONS, S. (Ed.), Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Iwa Publishing, 2004.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPUGLAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Appl. Cat., B, 2004. 47 v., 219 p.

PERRETTI, M. T. Projeto ótimo de sistemas de reatores para tratamento fotoquímico de efluentes industriais. 2008. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. Wat. Res., 2002. 36 v., 2703 – 2710 p. PIGNATELLO, J. J.; CHAPA, G. Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV-light. Environmental. Toxicology., 1994. 13 v., 423 – 427 p.

PIGNATELLO, J. J.; HUANG, L. Q. Degradation of polychlorinated dibenzo-pdioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassited iron catalyzed hydrogen peroxide -Reply. Wat. Res., 1994. 28 v., 2595 – 2596 p.

PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photo assisted Fenton reaction. Wat. Res., 1995. 29 v., 1837 – 1844 p.

RABL, A. Active Solar Collectors and their Applications. Oxford University Press, 1985.

RAJESHWAR, K. Photochemical strategies for abating environmental pollution. Chem. Ind., 1996. 12 v., 454 p.

RIDEH, L.; WEHRER, A.; RONZE, D.; ZOULALIAN, A. Photo catalytic degradation of 2-chlorophenol in TiO2 aqueous suspension: Modeling of reaction rate. Ind. Eng. Chemical Res., 1997. 36 v., 4712 – 4718 p.

ROMERO M.; BLANCO J.; SANCHEZ B.; VIDAL, A.; MALATO, S.; CARDONA, A.I.; GARCIA, E. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: Challenges and perspectives. Sol. Energ. 1999. 66v., 169p.

RUPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. The photo-Fenton reaction - An effective photochemical wastewater treatment process. J. Photochem. Photobiol. A.: Chem., 1993. 73 v., 75 p.

SERRANO, B.; LASA, H. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Kinetic Modeling and Energy Efficiency. Ind. Eng. Che. Res., 1997. 36 v., 4705 – 4711 p.

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

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperses dyes by electrochemical process, ozone, hypoclorite and Fenton reagent. Wat. Res., 2001. 35 v., 9 n., 2129 – 2136 p.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Solar Photochemical Degradation of Aminosilicones Contained in Liquid Effluents. Process Studies and Neural Network Modeling. Ind. Eng. Che. Res., 2003. 42 v., 5751p.

TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton remediation of wastewaters containing silicones: experimental study and neural network modeling. Chem. Eng. Technol., 2004, 27 v., 7 n., 800 p

TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; BRAUN, A.M., OLIVEROS, E., NASCIMENTO, C.A.O. Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the photochemically enhanced Fenton reactions. Chem. Eng. Process., 2005a. 44 v., 923 p.

TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; MENDES, L.M.Z.; STOLLAR, G.; NASCIMENTO, C.A.O. **Photo-Fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals**. Braz. Arch. Biol. Technol., 2005b. 48 v., 207 p.

TEIXEIRA, C. JARDIM, W. , **Processos oxidativos avançados** . Unicamp, vol. 3, 2004. Caderno temático.

THEKAEKARA, M. P. Solar energy outside the Earth's atmosphere. Sol. Energ., 1973. 14 v., 109n.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. Acc. Che. Res., 1975. 8 v., 125 – 131 p.

WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photodegradation of Wastewater Containing Organic Compounds in Solar Reactors. Sep. Pur. Tech., 2004. 34 v., 51 n.

WILL, I. B. S.; YU, J; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R. **Degradation of organic compounds in water by the photo-Fenton process**. VI SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERALS TECHNOLOGY, May 27 – June 1, Rio de Janeiro, Brazil., 2001. 2 v., 616 – 620 p.,.Proceedings

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

ZHAO, J.; LIU, Z.; SUN, D. **TPO–TPD study of an activated carbon-supported copper catalyst–sorbent used or catalytic dry oxidation of phenol**. Journal of Catalysis, 2004. 227 v., 297–303 p.

ZEPP, G.R.; FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. Env. Sci. Tech., 1992. 26 v., 313 – 319 p.

# APÊNDICE



Dados de radiação global e difusa para todos os experimentos (duração de 3 horas) Perfis de irradiância global (linha fina, azul) e difusa (linha fina, vermelho) (W m<sup>-2</sup>), e de energia radiante acumulada global (linha grossa, azul) e difusa (linha grossa, vermelho) (kJ m<sup>-2</sup>)















### **APÊNDICE B**

Perfis de irradiância global correspondentes ao intervalo de tempo dos experimentos, linha contínua dados do radiômetro integrados entre 310 e 2800 nm, escala primária, linha tracejada dados do espectrorradiômetro integrados entre 300 e 400 nm, escala secundária.







### **APÊNDICE C**

### Código do programa em Matlab 7 para simular o reator híbrido.

```
% Inicio do Arquivo Simulação 2.m
clear all
clc
% Variáveis Globais
global q0 q1 q2 redes q2 real CA0 CA1 CA2 RAs RAlamp t i S VRSolar VTotal
FE H2O2 hs h Tau S
% Dados Iniciais
CA0=600*ones(3000,1); % Concentração inicial de orgânicos, mg C/L
CAF=5;
                             % Concentração final de orgânicos, mg C/L
(parada)
FE=0.6;
                               % Concentração de íons Fe, mM
H2O2=34.7;
                             % Taxa de peróxido, mmol/min
% Vazões
q0=360*ones(3000,1)/60;
q1=360*ones(3000,1)/60;
                                 % Vazão de Alimentação, L/min
                                 % Vazão de Saída, L/min
q2red=4.0;
q2real=6.15;
q2_redes=q2red*ones(3000,1);% Vazão de Recirculação Rotâmetro, L/minq2_real=q2real*ones(3000,1);% Vazão de Recirculação Real, L/min
% Potencia da Lampada, W
potencia=0*ones(3000,1);
% % Experimento HB1
% % Carrega Arquivo de Dados (mudar passo de integração h para 1 min)
%potencia = load('qHB1.txt');
% Volume inicial do reator lâmpada, L
Lamp=16;
% Volume efetivo em que ocorre a reação no Reator Lâmpada, L
VRLamp=Lamp;
% Volume efetivo em que ocorre a Reação no Reator Solar, L
S=10;
% Volume do reator solar, L
VRSolar=10;
VTotal=VRSolar+Lamp;
% Passo de integração, min
h=1.0;
%Tempo de Residência no Reator Solar, min
Tau S=S/q2real;
% Elementos de volume do reator solar
hs=5;
```

```
% Calculo ao longo do tempo
% Inicialização de variáveis no Tempo O
CA1(1)=CA0(1); % Concentração de Orgânicos, mg C/L
CA2(1) = CA0(1);
                 % Concentração de Orgânicos na Saída do Reator Solar, mg
C/L
                 % Volume do Reator Lâmpada, L
L(1) = Lamp;
tempo(1)=0;
i=1;
              % Contador
t(i)=h;
              % Tempo Inicial
while CA1(i)>CAF && t(i)<180
    % Limpa Resultados Anteriores
    clear dtempo
    clear dy
8
      Pára alimentação para experimentos contínuos
    if t(i)>180
        q0(i) = 0;
    end
    if t(i)>180
        q1(i) = 0;
    end
    % Chama Função frad
    raglob(i)=frad(t(i)); % Radiação global em t(i), kW/m2
    % Chama Funções de Redes
    X1=[CA0(i) FE H2O2 q2 redes(i) raglob(i) CA1(i)]; % Vetor de variáveis
de entrada da Função rns
    RAs Ap(i)=frns(X1); % Calculo da taxa de reação aparente no reator
solar pela rede neural, mg/(L.min)
    if raglob(i) == 0
        RAs_Ap(i)=0;
    end
    X2=[CA0(i) FE H2O2 potencia(i) CA1(i)]; % Vetor de variáveis de entrada
da Função rnlamp
    RAlamp Ap(i)=frnlamp(X2); % Calculo da taxa de reação aparente no
reator lâmpada pela rede neural, mg/(L.min)
    if potencia(i) == 0
        RAlamp Ap(i) = 0;
    end
    % Correção da taxa de reação caso o valor calculado pela rede for
inferior ou iqual a 0
    % baseado no valor médio da taxa experimental nesses casos
    if RAs Ap(i) <=0
        RAs_Ap(i)=0.05222222;
    end
    if RAlamp Ap(i)<0
        RAlamp Ap(i)=0.05222222;
    end
    % Correção para taxas de reação medida/real (Volume Efetivo)
    RAs(i) = RAs_Ap(i) * VTotal/VRSolar;
    RAlamp(i)=RAlamp_Ap(i)*VTotal/L(i);
```

```
% Para tempo inferior ao tempo de residência CA2(t)=CA0(t-Tau S)
    if t(i)<=Tau S
        % Integração por Runge-Kutta de ordem elevada
        tspan=[t(i)-h, t(i)]; % Intervalo de Tempo
        y0=[CA1(i) L(i)];
                                 % Condições Iniciais
        [dtempo1,dy1]=ode45(@freact_1,tspan,y0);
        aux=length(dy1);
        CA1(i+1)=dy1(aux,1);
                                   % Concentração de Orgânicos na Saída,
mq/L
        L(i+1)=dy1(aux,2);
                                   % Volume no Reator Lâmpada, L
        tempo(i+1)=dtempol(aux,1);
        % Atribuição do CA2 a partir de interpolação do CA0
        x=t(i)-Tau S;
        if x<=t(1)
            CA2(i+1)=CA0(i);
        end
        if x>t(1)
            m=length(t);
            for z=1:m
                if ((x<t(z))&&(flag==0))</pre>
                    CA2(i+1) = (x-t(z-1)) / (t(z)-t(z-1)) * (CA0(z)-CA0(z-1)) 
1))+CA0(z-1);
                    flag=1;
                end
            end
        end
    end
    % Para tempo superior ao tempo de residência
    % CA2(t)=CA1(t-Tau S)+(integral da taxa de reação entre t-Tau S e t)
    if t(i)>Tau S
        % Integração por Runge-Kutta de ordem elevada
        tspan=[t(i)-h, t(i)]; % Intervalo de Tempo
        y0=[CA1(i) L(i)]; % Condições Iniciais
        [dtempo2,dy2]=ode45(@freact 2,tspan,y0);
        aux=length(dy2);
        CA1(i+1)=dy2(aux,1); % Concentração de Orgânicos na Saída, mg/L
        L(i+1) = dy2(aux, 2);
        tempo(i+1) = dtempo2(aux, 1);
    end
    % Nova Iteração
    i=i+1;
    t(i)=t(i-1)+h;
    tempo(i)
end
% Fim dos Cálculos
% Impressão dos resultados
nome = input('Qual o nome do arquivo de saida? \n','s'); % Arquivo .txt!
sai=[tempo(1:i) ' CA1(1:i) '];
```

```
dlmwrite(nome, sai, 'delimiter', '\t', 'newline', 'pc', 'precision',
'%.3f');
% Final do Arquivo Simulacao_2. m
Sub-rotina frad
% Inicio do Arquivo frad.m
function [r]=frad(x)
% Carrega Arquivo de Dados de Radiação
A = load('radF14.txt');
t=A(:,1); % Tempo, min
powglob=A(:,2); % Radiação global, kW/m2
s=size(A);
m=s(1);
flag=0;
%Interpolação dos Dados de Radiação
for k=1:m
    if ((x<t(k))&&(flag==0))</pre>
       raglob=(x-t(k-1))/(t(k)-t(k-1))*(powglob(k)-powglob(k-1))
1))+powglob(k-1);
        flag=1;
    end
end
r=raglob;
% Fim do Arquivo frad.m
Sub-rotina frns
% Inicio do Arquivo frns.m
function [mrA]=frns(X)
%Calcula a taxa de reação a partir de COD em t e demais condições
%para reator solar
NI=6;
NO=1;
NH=10;
%Intervalo de normalização
MIN=0.1;
MAX=0.9;
%Valores mínimos e máximos
xmin=[284.5 0.2 17.3 2 70.94 0.001];
xmax=[1295 1 52 6 1152 1233];
ymin=[0.0001];
ymax=[8.00310];
%Pesos para a camada oculta, Wij, i=1,...n, + bias; j=1,...NH;
```

WIJ=[-0.09903 1.53600 -4.20710 -1,49380 -5.54780 -9.23940 0.19364 10.00300 -1.55820 3.00660 -3.82040 0.22450 1.45440 -1.42780 -8.66460 9.40370 -2.59980 11.35800 4.20980 -0.97533 1.17990 3.33290 -1.38240 -3.57270 -0.39346 0.28648 3.35890 --1.49130 -6.29670 1.79820 -0.56332 0.89825 1.48310 -2.17870 -13.07600 1.17030 1.23020 2.07250 9.24880 -9.46830 1.37930 -0.40901 9.00500 0.87347 -1.32950 -0.39968 -0.11138 2.65840 0.73547 -3.47030 26.91600 4.60920 -2.12370 -4.54220 11.42800 11.91200 8.78620 25.55300 -6.50770 -0.65350 0.16772 0.74064 0.43674 0.56664 0.46679 0.01079 0.98240 0.17384 0.58132 0.886731;

```
%Pesos para a camada de saida, Wjk, j=1,...NH, + bias; k=1,...nsaidas;
WJK=[9.64890;-10.02500;-2.88880;6.56680;-2.03740;13.17800;-5.79740;-
4.13400;-5.77340;-2.20120;0.08303];
```

```
%Etapa 1: normalização das variáveis de entrada
for i=1:NI
    XN(i)=(X(i)-xmin(i))/(xmax(i)-xmin(i))*(MAX-MIN)+MIN;
end
```

```
%Etapa 2: calculo da soma ponderada para a camada oculta
XN(NI+1)=1;
SOMA1=XN*WIJ; %soma para cada um dos neurônios da camada oculta
```

```
%Etapa 3: calculo das saídas (sigmoidal)
for j=1:NH
    SAI1(j)=1/(1+exp(-SOMA1(j)));
```

```
end
```

```
%Etapa 4: calculo da soma ponderada para camada de saída
SAI1(NH+1)=1;
SOMA2=SAI1*WJK; %soma para cada um dos NO neurônios de saída
```

```
%Etapa 5: calculo das saídas da rede
for k=1:N0
YN(k)=1/(1+exp(-SOMA2(k)));
```

```
end
```

```
%Etapa 6: desnormalização da saída
for k=1:NO
    y(k)=(YN(k)-MIN)*(ymax(k)-ymin(k))/(MAX-MIN)+ymin(k);
end
```

```
mrA=y(1);
```

return

% Fim do Arquivo frns.m
## Sub-rotina frnlamp

```
% Inicio do Arquivo frnlamp.m
function [mrA]=frnlamp(X)
%Calcula a taxa de reação a partir de COD em t e demais condições
%para reator lâmpada
NI=5;
NO=1;
NH=8;
%Intervalo de normalização
MIN=0.1;
MAX=0.9;
%Valores mínimos e máximos
xmin=[295 0.2 17.3 250 0.01];
xmax=[1057 1.0 52 500 1014.22];
ymin=[0.019];
ymax=[6.819];
%Pesos para a camada oculta, Wij, i=1,...n, + bias; j=1,...NH;
WIJ=[0.14916 18.79816 0.06511 5.34188 8.61178 6.96490 3.98411 0.94303
-0.08408 -4.23598 -0.57581 0.07064 -0.56942 -0.72137 -1.52896 -1.08574
0.28164 -7.12983 6.45586 -3.77258 0.36661 -3.58760 0.93248 -1.31599
0.23695 -4.98267 -0.64736 -0.49183 -0.82363 -1.72629 0.04269 -0.96125
-0.04674 -17.28789 -10.02287 3.01230 -8.04905 15.76402 -1.57784 0.11287
0.73390 0.89870 0.75851 0.11923 0.37915 0.05749 0.41383 0.85468];
%Pesos para a camada de saida, Wjk, j=1,...NH, + bias; k=1,...nsaidas;
WJK=[0.13435;-10.23768;-4.99752;-8.88222;6.31729;7.04039;-0.67903;-
2.11969;0.13304];
%Etapa 1: normalização das variáveis de entrada
for i=1:NI
   XN(i) = (X(i) - xmin(i)) / (xmax(i) - xmin(i)) * (MAX-MIN) + MIN;
end
%Etapa 2: calculo da soma ponderada para a camada oculta
XN(NI+1) = 1;
SOMA1=XN*WIJ; %soma para cada um dos neurônios da camada oculta
%Etapa 3: calculo das saídas (sigmoidal)
for j=1:NH
    SAI1(j)=1/(1+exp(-SOMA1(j)));
end
%Etapa 4: calculo da soma ponderada para camada de saída
SAI1 (NH+1) =1;
SOMA2=SAI1*WJK; %soma para cada um dos NO neurônios de saída
%Etapa 5: calculo das saídas da rede
for k=1:NO
    YN(k) = 1/(1 + exp(-SOMA2(k)));
end
%Etapa 6: desnormalização da saída
```

```
for k=1:NO
    y(k)=(YN(k)-MIN)*(ymax(k)-ymin(k))/(MAX-MIN)+ymin(k);
end
mrA=y(1);
return
% Fim do Arquivo frnlamp.m
```

## Sub-rotina fintegal

```
% Inicio do Arquivo fintegral.m
function retorna = fintegral(hs)
% Variaveis Globais
global q2_redes CAO CA1 t i S VRSolar VTotal FE H2O2 h Tau_S
x=t(i)-Tau S; % Atraso
% Interpolação de Dados para calculo das taxas de reação nos elementos de
% volume
% Interpolação dos Dados de Concentração CA1
flag=0;
% Valor = Nova concentração após a taxa de reação em cada elemento de
% volume do reator
if x<=t(1)
              valor=CA1(i);
end
if x>t(1)
              m=length(t);
              for z=1:m
                             if ((x<t(z))&&(flag==0))
                                            valor=(x-t(z-1))/(t(z)-t(z-1))*(CA1(z)-CA1(z-1))+CA1(z-1);
                                            flag=1;
                             end
              end
end
% Interpolação dos Dados de Vazão q2
flag=0;
if x<=t(1)
               q2_aprox=q2_redes(i);
end
if x > t(1)
              m=length(t);
               for z=1:m
                             if ((x < t(z)) \&\& (flag == 0))
                                            q2_aprox = (x-t(z-1)) / (t(z)-t(z-1)) * (q2_redes(z)-q2_redes(z-1)) + (q2_redes(z-1)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z-1)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z-1)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z-1)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z-1)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z-1)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z)-q2_redes(z)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z)-q2_redes(z)-q2_redes(z)-q2_redes(z)) + (q2_redes(z)-q2_redes(z)-q2_redes(z)-q2_redes(z)-q2_redes(z)) + (q2_rede
1))+q2 redes(z-1);
```

```
flag=1;
        end
    end
end
% Interpolação dos Dados de Concentração CAO
flag=0;
if x<=t(1)
    CA0_aprox=CA0(i);
end
if x>t(1)
    m=length(t);
    for z=1:m
        if ((x<t(z))&&(flag==0))
            CA0_aprox = (x-t(z-1)) / (t(z) - t(z-1)) * (CA0(z) - CA0(z-1)) + CA0(z-1);
            flag=1;
        end
    end
end
% Calculo iterativo nos elementos de volume
retorna=0;
j=hs;
while j>0
    RAs_aux=0;
    X3=[CA0 aprox FE H2O2 q2 aprox frad(t(i)-Tau S/hs*j) valor]; % Vetor de
variáveis de entrada da Função rns
    RAs aux=frns(X3)*VTotal/VRSolar; % Calculo da taxa de reação aparente
no reator solar pela rede neural, mg/(L.min)
    if frad(t(i)-Tau S/hs*j)==0
        RAs aux=0;
    end
    % Correção da taxa de reação caso o valor calculado pela rede for
inferior ou igual a 0
    % baseado no valor médio da taxa experimental nesses casos
    if RAs aux<=0
        RAs aux=0.05222222;
    end
    % Prepara nova iteração
    j=j-1;
    x=t(i)-Tau S/hs*j; % Novo atraso
    if (j>0)
        % Interpolação dos Dados de Vazão
        flag=0;
```

```
if x<=t(1)
            q2_aprox=q2_redes(i);
        end
        if x>t(1)
            m=length(t);
            for z=1:m
                 if ((x<t(z))&&(flag==0))
                     q2_aprox=(x-t(z-1))/(t(z)-t(z-1))*(q2_redes(z)-t(z-1)))
q2\_redes(z-1))+q2\_redes(z-1);
                     flag=1;
                 end
            end
        end
        % Interpolação dos Dados de Concentração CAO
        flag=0;
        if x<=t(1)
            CA0 aprox=CA0(i);
        end
        if x>t(1)
            m=length(t);
            for z=1:m
                 if ((x<t(z))&&(flag==0))</pre>
                     CA0_aprox = (x-t(z-1)) / (t(z)-t(z-1)) * (CA0(z)-CA0(z-1)) 
1))+CA0(z-1);
                     flag=1;
                 end
            end
        end
    end
    valor=valor-RAs aux*Tau S/hs; % Concentração de Orgânicos no elemento
de volume, mg C/L
    retorna=retorna-RAs_aux*Tau_S/hs; % Soma de orgânicos que reagiram, mg
C/L
end
% Fim do Arquivo fintegral.m
Sub-rotina freact 1
% Inicio do Arquivo freact 1.m
function dy = freact_1(tempo, y)
% Variáveis Globais
global q0 q1 q2 real CA0 RAlamp i
% Balanços
dy(1,1) = 1./(y(2,1))*(q0(i)*(CA0(i)-y(1,1))+q2_real(i)*(CA0(i)-y(1,1)))-
RAlamp(i); %dCA1/dt
```

dy(2,1) = q0(i)-q1(i); %dL/dt

```
dy = dy(:);
% Fim do Arquivo freact 1.m
Sub-rotina freact 2
% Inicio do Arquivo freact_2.m
function dy = freact 2(tempo, y)
% Variaveis Globais
global q0 q1 q2 real q2 redes CA0 CA1 CA2 RAlamp t i hs Tau S
x=t(i)-Tau_S; % Atraso
% Interpolaçao CA1(t-Tau_S)
flag=0;
if x<=t(1)
   CA1_atraso=CA1(i);
end
if x > t(1)
   m=length(t);
    for z=1:m
        if ((x<t(z))&&(flag==0))
            CA1_atraso=(x-t(z-1))/(t(z)-t(z-1))*(CA1(z)-CA1(z-1))+CA1(z-1);
            flag=1;
        end
    end
end
% Calculo de CA2
CA2(i)=CA1_atraso+fintegral(hs);
% Balanços
dy(1,1) = 1./(y(2,1))*(q0(i)*(CA0(i)-y(1,1))+q2_real(i)*(CA2(i)-y(1,1)))-
RAlamp(i); %dCA1/dt
dy(2,1) = q0(i)-q1(i); %dL/dt
dy = dy(:);
% Fim do Arquivo freact 2.m
```