MARCELO TREVIZAN PERETTI

PROJETO ÓTIMO DE SISTEMAS DE REATORES PARA
TRATAMENTO FOTOQUÍMICO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

São Paulo

2008

MARCELO TREVIZAN PERETTI

PROJETO ÓTIMO DE SISTEMAS DE REATORES PARA
TRATAMENTO FOTOQUÍMICO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo

2008

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, 12 de junho de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Peretti, Marcelo Trevizan

Projeto ótimo de sistemas de reatores para tratamento fotoquímico de efluentes industriais / M.T. Peretti. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.

111 p.

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

1. Efluentes (Tratamento) 2. Reatores fotoquímicos 3. Modelagem matemática 4. Simulação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante.

Aos meus familiares, principalmente aos meus pais Orlando e Vera e ao meu irmão Rodrigo, que respeitaram e incentivaram todas as minhas decisões e me apoiaram nos momentos de dificuldades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Guardani, pelas valiosas diretrizes e discussões, inúmeras fontes de informações cedidas e ajuda nos momentos decisivos para a concretização desta dissertação.

À Dra. Rita Maria de Brito Alves, que efetivamente co-orientou meu trabalho, por sua ajuda e interesse na formulação do mesmo e também por seus conselhos e sugestões, sempre construtivas.

Ao Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes, por sua disponibilidade e interesse em discutir os aspectos relacionados com os procedimentos e dados experimentais.

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

A todos os colegas de pós-graduação, em especial, àqueles que ingressaram e estiveram junto comigo nesses anos de mestrado: Esio, Glauce, Isabel, Juliana, Marcelo, Moises e Nara.

Ao CNPq e à FUSP pelo suporte financeiro.

RESUMO

Este trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia para o projeto ótimo de sistemas de reatores para tratamento fotoquímico de efluentes industriais. São realizadas a modelagem, simulação e otimização do sistema de tratamento, visando aplicações industriais, com associação de reatores e reciclos, além de estabelecer a melhor alternativa de configuração dos reatores, com custo mínimo horário de tratamento ou custo por volume de efluente tratado. O efluente tratado é uma corrente aquosa contaminada com fenol. Nesse trabalho, foi avaliado o processo foto-Fenton para degradação fotoquímica do contaminante. O estudo consiste nas modelagens da cinética da reação e dos reatores fotoquímicos contínuos. Para o estudo cinético, foram utilizados dados experimentais obtidos previamente em um reator fotoquímico de laboratório. Estes dados foram, preliminarmente, tratados por análise estatística de modo a detectar e eliminar possíveis dados anômalos. A partir dos dados tratados, foi possível ajustar um modelo de redes neurais artificiais capaz de representar a taxa da reação, a qual foi posteriormente inserida no modelo do reator. O reator fotoquímico estudado apresenta a seguinte configuração: um reator de mistura convencional (CSTR), com a fonte de luz artificial formada por uma ou mais lâmpadas colocadas em poços imersos no líquido. São utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão e potências variadas. O modelo contempla diferentes configurações de reatores: um reator fotoquímico sem reciclo; reatores fotoquímicos em série sem reciclo; reatores fotoquímicos em série com reciclo saindo do último reator e podendo retornar a apenas um, exceto ao último. Nas simulações, a partir de uma dada concentração inicial de fenol, este é fotodegradado até atingir uma concentração final especificada na saída do último reator da série. Com isso, é possível obter a configuração do sistema e também construir e analisar os perfis de concentração e da taxa de reação ao longo da série de reatores. Foi realizada uma análise de sensibilidade das variáveis do processo e construído um diagrama de Pareto que possibilitou julgar as mais importantes, que afetam no número de reatores em série, e estão na seguinte ordem: potência específica (P_{esp}), volume de líquido presente em cada reator (V_{liq}), concentração de saída especificada na saída do último reator (COT_{esp}), vazão volumétrica do

contaminante na entrada do primeiro reator (v_0), razão de reciclo (R), potência da lâmpada (P_{lamp}), posição de entrada da corrente de reciclo (k). Com essa informação, foi possível desenvolver um modelo de otimização com o objetivo de selecionar a melhor configuração do sistema de reatores fotoquímicos. A função objetivo avaliada é o custo horário de tratamento. Os componentes do custo do tratamento, em ordem de importância são: energia elétrica, custos de investimento dos reatores, reagentes, lâmpadas, investimento das bombas e por último o poço das lâmpadas. A otimização foi realizada através do método de busca direta, o qual permite mapear toda a superfície de resposta no domínio das variáveis, atendendo às restrições e garantindo a obtenção do ótimo global. Os resultados do modelo estão de acordo com o esperado e mostram-se promissores para o projeto deste tipo de sistema.

ABSTRACT

This study deals with the development of a method for the optimized design of industrial reactor systems for the photochemical degradation of industrial wastewater by the photo Fenton process.

Water containing phenol was selected as a model effluent, so that available experimental data obtained in laboratory could be used in the fitting of a model for estimating the degradation rate. This was accomplished by fitting a neural network model to the experimental data.

A mathematical model was developed for a CSTR photochemical reactor in which the light was provided by one or more medium pressure mercury arch lamps placed inside glass wells immersed in the liquid. The reactors were arranged in series, in which a recycle stream from the system output stream to any of the reactors in the series could be activated. A sensitivity analysis was carried out with the model to estimate the relative importance of the model variables in relation to the cost of treatment, resulting in the following ones, in decreasing order of importance: specific power for light provision, reactor volume, specified exit concentration of the contaminant, inlet flow rate, recycle ratio, lamp power and recycle input reactor.

A model was developed for optimization of the design based on the minimum hourly cost for processing a given wastewater flow rate, containing a given amount of contaminant, to meet a specified output contaminant concentration. The objective function was built by allocating costs to the investment and operating items of the reactor series. The optimization procedure consisted of performing a grid search of the global optimum, based on the design variables selected. The results were coherent with the expected ones, and evidenced the large importance of electric light costs to the economic feasibility of photochemical processes of industrial scale.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Domínio das variáveis da RNA-1	36
Tabela 4.2 Configuração RNA-1	38
Tabela 4.3 Obtenção da taxa de reação - Ensaio 1	43
Tabela 4.4 Domínio das variáveis RNA-2	45
Tabela 4.5 Configuração RNA-2	46
Tabela 5.1 Níveis definidos para as variáveis do planejamento fatorial completo	58
Tabela 5.2 Cenário para as simulações	58
Tabela 5.3 Planejamento fatorial completo em dois níveis e quatro variáveis	59
Tabela 5.4 Resultados das simulações	60
Tabela 5.5 Planejamento fatorial completo em dois níveis.....	65
Tabela 6.1 Coeficientes de correlação para o reator	69
Tabela 6.2 Coeficientes e fatores de correção para o material de construção do reator	69
Tabela 6.3 Coeficientes de correlação e fator de correção para o material de construção da bomba centrífuga	73
Tabela 6.4 Parâmetros do caso base - Cenário.....	80
Tabela 6.5 Níveis mínimos e máximos das variáveis - Cenário 1	80
Tabela 6.6 Ótimo global para cada um dos cenários	82
Tabela 6.7 Componentes do custo para variações nas tarifas de demanda e consumo de energia elétrica a partir do caso base.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Um reator fotoquímico sem reciclo	27
Figura 3.2 Reatores fotoquímicos em série sem reciclo	27
Figura 3.3 Reatores fotoquímicos em série com reciclo saindo do último reator e podendo retornar em apenas um, exceto no último.....	27
Figura 4.1 Diagrama de blocos das metodologias envolvidas	29
Figura 4.2 Diagrama ilustrando o modelo de redes neurais utilizado para obtenção da taxa de reação	31
Figura 4.3 Reator fotoquímico anular com lâmpada de vapor de mercúrio.....	35
Figura 4.4 Esquema experimental de degradação de fenol pelo processo foto-Fenton	35
Figura 4.5 Erro quadrático conjunto de teste versus número de iterações para diversos NH (RNA-1)	37
Figura 4.6 Seleção do número de neurônios na camada oculta e do número de iterações (RNA-1)	37
Figura 4.7 Análise de dispersão entre os valores de COT experimentais e calculados pela RNA-1 – Conjunto de Teste	38
Figura 4.8 Histograma do Erro RNA-1 – Conjunto de Teste	39
Figura 4.9 Distribuição do Erro RNA-1 – Conjunto de Teste	39
Figura 4.10 Comparação dos resultados experimentais e simulados de degradação de fenol com concentração inicial de 100 mgC/L. Diagrama (1): ensaios 2 e 4. Diagrama (2): ensaios 7 e 9.....	41
Figura 4.11 Comparação dos resultados experimentais e simulados de degradação de fenol com concentração inicial de 550 mgC/L	41
Figura 4.12 Comparação dos resultados experimentais e simulados de degradação de fenol com concentração inicial de 1000 mgC/L. Diagrama (1): ensaios 3, 5, 12 e 14. Diagrama (2): ensaios 8, 10, 13 e 15.....	42
Figura 4.13 Perfil de concentração da degradação do fenol ao longo do tempo - Ensaio 1	44
Figura 4.14 Perfil da taxa de reação ao longo do tempo -Ensaio 1.....	44
Figura 4.15 Erro quadrático conjunto de teste versus número de iterações para diversos NH (RNA-2)	45
Figura 4.16 Seleção do número de neurônios na camada oculta e do número de iterações.....	46
Figura 4.17 Análise de dispersão entre os valores de r_{COT} experimentais e calculados pela RNA-2 – Conjunto de Teste	47
Figura 4.18 Histograma do Erro RNA-2 - Conjunto de Teste	47
Figura 4.19 Distribuição do Erro RNA-2 – Conjunto de Teste	48
Figura 4.20 Taxa de remoção de COT versus Potência específica da lâmpada (Lira, 2006)	49
Figura 4.21 Fator de correção da taxa de reação versus Potência específica.....	50
Figura 4.22 Ajuste para o fator de correção da taxa de reação	50
Figura 4.23 Representação de um reator fotoquímico contínuo com reciclo	52
Figura 4.24 Representação de um reator fotoquímico contínuo sem reciclo.....	53
Figura 5.1 Diagrama 1 - Perfis de concentração para comparação do efeito na degradação do fenol, em relação à mudança de volume e da potência da	

lâmpada. Diagrama 2 - Perfis da taxa de reação ao longo do número de reatores em série sem reciclo. ♦ Simul 13; o Simul 2; ■ Simul 14; □ Simul 5.....	61
Figura 5.2 Perfis de concentração para comparação do efeito na degradação do fenol, em reatores de diferentes capacidades com ou sem reciclo, utilizando-se lâmpadas de 400 W. Diagrama 1: 300 L ♦ Simul 2; ■ Simul 11; ▲ Simul 8. Diagrama 2: 500 L ♦ Simul 5; ■ Simul 12; ▲ Simul 10.	62
Figura 5.3 Perfis da taxa de reação, em reatores de diferentes capacidades com ou sem reciclo, utilizando-se lâmpadas de 400 W. Diagrama 1: 300 L ♦ Simul 2; ■ Simul 11; ▲ Simul 8. Diagrama 2: 500 L ♦ Simul 5; ■ Simul 12; ▲ Simul 10.....	63
Figura 5.4 Perfis de concentração para comparação do efeito na degradação do fenol, em reatores de diferentes capacidades sem reciclo, variando-se a potência específica e utilizando-se lâmpadas de 400 W. Diagrama 1: 300 L ♦ Simul 1; ■ Simul 2; ▲ Simul 3. Diagrama 2: 500 L ♦ Simul 4; ■ Simul 5; ▲ Simul 6...	64
Figura 5.5 Diagrama de Pareto com nível de significância de 5 %	66
Figura 6.1 Componentes do custo para o caso base - Cenário 1	83
Figura 6.2 Custo mínimo horário em função da vazão volumétrica inicial do contaminante	85
Figura 6.3 Custo mínimo horário em função da concentração inicial do contaminante	86
Figura 6.4 Custo horário de tratamento em função do custo horário de energia elétrica	89

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
B_{1b}, B_{2b}	Coeficientes para a bomba centrífuga
B_{1r}, B_{2r}	Coeficientes para o reator nos quais dependem da posição do reator (vertical ou horizontal)
c	Concentração da substância absorvente no meio (mol/L)
C_{1b}, C_{2b}, C_{3b}	Coeficientes de correlação para a bomba centrífuga
C_{bA}	Custo de aquisição da bomba de alimentação "custo base" (\$)
C_{bR}	Custo de aquisição da bomba de reciclo "custo base" (\$)
$CBMb_A$	Custo total da bomba de alimentação a partir do "custo base" (\$)
$CBMb_{Aatual}$	Custo total da bomba de alimentação atualizado a partir do "custo base" (\$)
$CBMb_R$	Custo total da bomba de reciclo a partir do "custo base" (\$)
$CBMb_{Ratual}$	Custo total da bomba de reciclo atualizado a partir do "custo base" (\$)
$CBMr$	Custo total do reator a partir do "custo base" (\$)
$CBMr_{atual}$	Custo total do reator atualizado a partir do "custo base" (\$)
C_{bomb}	Custo horário total das bombas (R\$/h)
C_{bombA}	Custo horário da bomba de alimentação (R\$/h)
C_{bombR}	Custo horário da bomba de reciclo (R\$/h)
C_{consB}	Custo de consumo de energia elétrica do bombeamento (R\$/h)
C_{consL}	Custo de consumo de energia elétrica das lâmpadas (R\$/h)
C_{demB}	Custo de demanda de energia elétrica do bombeamento (R\$/h)
C_{demL}	Custo de demanda de energia elétrica das lâmpadas (R\$/h)
C_{eletr}	Custo total de energia elétrica (R\$/h)
C_{elB}	Custo de energia elétrica do bombeamento (R\$/h)
C_{elL}	Custo de energia elétrica das lâmpadas (R\$/h)
CESQ/	Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de
DEQ-EPUSP	Engenharia Química da Escola Politécnica da USP
C_{Fe}^{2+}	Custo do sulfato de ferro heptahidratado (R\$/h)
$C_{H_2O_2}$	Custo do peróxido de hidrogênio (R\$/h)
C_{inv}	Custo total de investimento (R\$/h)

C_{lamp}	Custo da lâmpada de vapor de mercúrio (R\$/h)
$C_{\text{lamp}80}$	Custo da lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W (R\$/h)
$C_{\text{lamp}125}$	Custo da lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (R\$/h)
$C_{\text{lamp}250}$	Custo da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (R\$/h)
$C_{\text{lamp}400}$	Custo da lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W (R\$/h)
ComRec1	Sub-rotina para reatores com reciclo saindo do último reator e chegando no primeiro reator
ComRec2aN	Sub-rotina para reatores com reciclo saindo do último reator e podendo chegar entre o segundo e o penúltimo reator
C_{oper}	Custo total operacional (R\$/h)
C_{poco}	Custo total do poço da lâmpada (R\$/h)
C_{pocob}	Custo total do poço de borossilicato (R\$/h)
C_{pocoq}	Custo total do poço de quartzo (R\$/h)
C_r	Custo de aquisição do reator "custo base" (\$)
C_{reag}	Custo total dos reagentes (R\$/h)
C_{reat}	Custo total dos reatores (R\$/h)
C_{trat}	Custo total horário do sistema de tratamento fotoquímico de efluentes (R\$/h)
COT	Carbono orgânico total (mgC/L)
COT_0	Concentração inicial de fenol (mgC/L)
COT_{calc}	Valores de COT calculados pela rede neural (mgC/L)
COT_{esp}	Concentração especificada do contaminante na saída no último reator (mgC/L)
COT_{exp}	Valores de COT experimentais (mgC/L)
$COT_{(t)}$	Carbono orgânico total da solução num dado instante t após o início da reação a partir dos dados experimentais (mgC/L)
COT_{lim}	Concentração do contaminante baseada no limite inferior do domínio da rede neural (mgC/L)
$COT_{\text{sim}(i)}$	Carbono orgânico total da solução presente na corrente i na saída de cada reator, a partir dos dados simulados (mgC/L)
CSTR	Reator de mistura
CustoTrat	Sub-rotina custo do tratamento de efluentes

Dolar	Indicador econômico (\$ em R\$)
Ens	Ensaio
Erro TS	Erro quadrático do conjunto de teste
Euro	Indicador econômico (€ em R\$)
Fe ²⁺	Concentração de sulfato ferroso heptahidratado (mmol/L)
f _k	Fator que corrige a posição de entrada do reciclo para satisfazer as restrições do modelo
F _{Mb}	Fator de correção do material de construção (bomba)
F _{Mr}	Fator de correção do material de construção (reator)
F _{Pb}	fator de correção da pressão de operação (bomba)
F _{Pr}	Fator de correção da pressão de operação (reator)
f _{tx}	Fator de correção da taxa de reação
f _{vol}	Fator de correção do volume do reator (quando apresentar concentração de saída negativa)
H ₂ O ₂	Quantidade total adicionada de peróxido de hidrogênio (mmol)
H _b	"Head" (ΔP) da bomba (Pa)
k	Posição de entrada da corrente de reciclo que indica pelo número do reator
K _{1b} , K _{2b} , K _{3b}	Coefficientes de correlação para bomba centrífuga
K _{1r} , K _{2r} , K _{3r}	Coefficientes de correlação para o reator
l	Comprimento óptico (cm)
LS	Conjunto de aprendizagem (Learning Set)
Marshall ₁₉₉₈	Índice Marshall referente ao ano de 1998
Marshall ₂₀₀₇	Índice Marshall referente ao ano de 2007
M _{Fe} ²⁺	Massa molecular de sulfato ferroso heptahidratado (mg/mmol)
M _{H2O2}	Massa molecular de peróxido de hidrogênio (mg/mmol)
NH	Número de neurônios na camada oculta
N _{lamp}	Número de lâmpadas total em cada reator
N _{reat}	Número de reatores
•OH	Radical hidroxila
P	Potência transmitida (W)
P _b	Pressão relativa (bar gauge)
P _{esp}	Potência específica da lâmpada (W/L)

P_{lamp}	Potência de cada lâmpada (W)
P_o	Potência incidente (W)
POAs	Processos Oxidativos Avançados
Pot_B	Potência da bomba (kW)
Pot_{BA}	Potência da bomba de alimentação (kW)
Pot_{BR}	Potência da bomba de reciclo (kW)
Pot_M	Potência do motor (kW)
Pot_{MA}	Potência do motor da bomba de alimentação (kW)
Pot_{MR}	Potência do motor da bomba de reciclo (kW)
Pot_{MS}	Potência fornecida pelo motor ao eixo (kW)
Pr_{Fe}^{2+}	Preço do sulfato de ferro heptahidratado (\$/kg)
$Pr_{H_2O_2}$	Preço do peróxido de hidrogênio (\$/kg)
Pr_{lamp80}	Preços das lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 W (R\$)
$Pr_{lamp125}$	Preço da lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (R\$)
$Pr_{lamp250}$	Preço da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (R\$)
$Pr_{lamp400}$	Preço da lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W (R\$)
Pr_{pocob}	Preço do poço da lâmpada de borossilicato (€)
Pr_{pocoq}	Preço do poço da lâmpada de quartzo (€)
Q_A	Vazão volumétrica da bomba de alimentação (m^3/s)
Q_R	Vazão volumétrica da bomba de reciclo (m^3/s)
RH	Radical que representa as substâncias orgânicas
R	Razão de reciclo
$R^\bullet$	Radical orgânico
R^2	Coeficiente de correlação
RN	Função rede neural
RNA	Redes Neurais Artificiais
RNA-1	Rede Neural Artificial - 1
RNA-2	Rede Neural Artificial - 2
r_{COT}	Taxa de reação (mgC/L.min)
$r_{COTcalc}$	Valores da taxa de reação calculados pela rede neural
$r_{COTcorr}$	Taxa de reação corrigida (mgC/L.min)
r_{COTexp}	Valores da taxa de reação obtidos através dos dados experimentais

SemRec	Sub-rotina para reatores sem reciclo
Simul	Simulação
Sub RN	Sub-rotina para cálculo da taxa de reação via redes neurais
t	Tempo de reação (min)
T _{cons}	Tarifa de consumo de energia elétrica (R\$/MWh)
T _{dem}	Tarifa de demanda de energia elétrica (R\$/kW)
TS	Conjunto de teste (Test Set)
v ₀	Vazão volumétrica do contaminante na entrada do primeiro reator (L/min)
v _f	Vazão volumétrica que sai do sistema (L/min)
V _{líq}	Volume de líquido em cada reator (L)
V _{idab}	Vida útil das bombas (h)
V _{idal}	Vida útil das lâmpadas de vapor de mercúrio de 80, 125, 250 e 400 W (h)
V _{idap}	Vida útil poço de quartzo e de borossilicato (h)
V _{idar}	Vida útil dos reatores (h)
V _{poco}	Volume total ocupado pelo poço das lâmpadas em cada reator (L)
v _R	Vazão de reciclo (L/min)
V _{reat}	Volume do reator (m ³)
x ₁ , x ₂ , x ₃ , x ₄	Variáveis de entrada da rede neural (normalizadas)
y ₁	Variável de saída da rede neural
W ₁	Pesos entre a camada de entrada e a camada oculta
W ₂	Pesos entre a camada oculta e a camada de saída
Wegstein	Sub-rotina de convergência (método Wegstein)
W _{Fe²⁺}	Vazão mássica de sulfato ferroso heptahidratado (kg/h)
W _{H2O2}	Vazão mássica de peróxido de hidrogênio (kg/h)

Letras gregas

α	Nível de significância
ΔP	Perda de carga (atm)
ϵ	Coeficiente de absorção molar (L/mol.cm)
η_B	Rendimento da bomba
η_M	Rendimento do motor
τ	Tempo de residência (min)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.2	JUSTIFICATIVA.....	2
1.3	MOTIVAÇÃO	3
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	7
2.1.1	Processo foto-Fenton.....	8
2.2	REATORES FOTOQUÍMICOS COM FONTE DE LUZ ARTIFICIAL ...	9
2.2.1	Introdução	9
2.2.2	Geometrias e fontes de luz	11
2.2.3	Projeto	15
2.2.4	Modelagem e simulação.....	16
2.2.5	Processos contínuos de fotodegradação e associação em série.....	18
2.2.6	Aumento de escala e aplicações industriais	21
3	APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA	24
3.1	CONFIGURAÇÕES DO MODELO	26
3.2	SIMULAÇÕES	28
3.3	OTIMIZAÇÃO	28
4	METODOLOGIAS.....	29
4.1	MODELAGEM CINÉTICA VIA REDES NEURAIS ARTIFICIAIS.....	30
4.1.1	Redes Neurais Artificiais e aplicações em processos fotoquímicos ..	30
4.1.2	Rede Neural - 1	34
4.1.2.1	Treinamento RNA-1.....	36
4.1.2.2	Testes de Validação RNA-1	38
4.1.3	Rede Neural – 2.....	40
4.1.3.1	Base de Dados para RNA-2	40
4.1.3.2	Treinamento RNA-2.....	44
4.1.3.3	Testes de Validação RNA-2.....	46
4.1.4	Determinação do fator de correção da taxa de reação.....	48
4.2	MODELAGEM DOS REATORES FOTOQUÍMICOS.....	51
4.2.1	Hipóteses e aproximações	51
4.2.2	Equacionamento	52
4.2.2.1	Reator fotoquímico com reciclo.....	52
4.2.2.2	Reator fotoquímico sem reciclo	53
4.2.3	Programa de simulação	54
4.2.4	Limite da concentração de saída do efluente	54
4.2.5	Métodos de convergência.....	55
4.2.6	Ajustes no modelo.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1	SIMULAÇÕES	57
5.1.1	Análise dos parâmetros do modelo	57
5.1.2	Planejamento experimental	58
5.1.3	Resultados do modelo	59

5.1.3.1	Diagrama de Pareto	65
6	OTIMIZAÇÃO	67
6.1	FORMULAÇÃO DA FUNÇÃO OBJETIVO	67
6.1.1	Custo de investimento	67
6.1.1.1	Reatores	67
6.1.1.2	Bombas	69
6.1.1.3	Lâmpadas	73
6.1.1.4	Poço das lâmpadas	74
6.1.1.5	Custo total de investimento	74
6.1.2	Custo operacional	74
6.1.2.1	Energia elétrica	75
6.1.2.2	Reagentes	77
6.1.2.3	Custo total operacional	78
6.2	MÉTODO DE BUSCA DIRETA	78
6.2.1	Descrição do programa de otimização	78
6.2.2	Algoritmo de otimização	79
6.2.3	Restrições do modelo	79
6.3	RESULTADOS	79
6.3.1	Análise de sensibilidade – diferentes estudos de caso	79
6.3.1.1	Cenário 1 – Caso Base	83
6.3.1.2	Cenário 2	83
6.3.1.3	Cenário 3	84
6.3.1.4	Cenário 4	85
6.3.1.5	Cenário 5	86
6.3.1.6	Cenário 6	86
6.3.1.7	Cenário 7	86
6.3.1.8	Cenário 8	87
6.3.1.9	Cenário 9	87
6.3.1.10	Cenário 10	89
6.3.1.11	Cenário 11	89
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	91
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	APÊNDICE A	104
	APÊNDICE B	105
	APÊNDICE C	107
	APÊNDICE D	109
	APÊNDICE E	110

1 INTRODUÇÃO

Constituinte fundamental para a existência e manutenção da vida, a água é vital para a produção de alimentos e pode ser considerada como a matéria-prima mais extensamente utilizada em processos industriais.

Tomando-se como exemplo refinarias e plantas químicas, a água está presente em diversos processos como: vapor de retificação, extração líquido-líquido e ainda operações de purificação e lavagem. Ela é também utilizada na indústria siderúrgica para o resfriamento de altos fornos e lavagem de gases. As indústrias de alimentos e produtos agrícolas (usinas de açúcar, fábrica de laticínios e cervejarias) fazem uso de água para uma variedade de operações de lavagem e vapor em evaporadores. Outros segmentos de indústrias com intenso uso de água são: têxtil, farmacêutica, de componentes eletrônicos, hidrometalurgia, polpa e papel (Bagajewicz, 2000).

A disponibilidade de água é um fator crucial, devido não só ao grande crescimento populacional mundial, como também ao aumento significativo das atividades industriais, o que demanda água em quantidade e qualidade cada vez maior e melhor.

O uso não racional deste recurso natural contribui para a sua escassez e por isso há uma tendência de se racionalizar sua utilização.

Nas últimas décadas, devido a um aumento da preocupação social e política em relação ao meio ambiente, houve um avanço nas pesquisas ligadas ao tratamento de água. O controle de qualidade da água e as legislações dos poluentes perigosos estão mais rigorosos em diversos países.

Atualmente, em vários locais do Brasil, as indústrias não só pagam pela água consumida e descartada como também recebem severas multas, caso excedam os padrões de emissão estabelecidos por lei.

Os parâmetros de despejo de efluentes estão cada vez mais severos, com o intuito de evitar um impacto danoso aos corpos receptores. Portanto, as indústrias precisam aprimorar seus processos de tratamento de efluentes, já que muitas delas geram substâncias orgânicas altamente tóxicas, não biodegradáveis e os processos de tratamento convencionais, tais como o biológico e o físico-químico, mostram-se

ineficazes para degradá-las. Daí a necessidade de se buscar tecnologias limpas, mais eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível.

Diante disso, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) representam uma alternativa atraente. Os POAs caracterizam-se pelo uso de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente reativas, capazes de oxidar completamente a maioria destes poluentes, até sua completa mineralização, levando-os a dióxido de carbono e água. Dentre os POAs, merece destaque, pela sua alta eficiência no tratamento de tais efluentes, o processo foto-Fenton.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos principais do trabalho são:

- Desenvolver metodologia para o projeto ótimo de sistemas de tratamento de efluentes líquidos industriais por processos fotoquímicos;
- Aplicar a metodologia desenvolvida a um caso de interesse industrial potencial, com associação de reatores e ciclos, além de estabelecer a melhor alternativa de configuração dos reatores.

1.2 JUSTIFICATIVA

Diversas publicações têm proporcionado um maior conhecimento e desenvolvimento dos processos fotoquímicos, através de modelos matemáticos, possibilitando descrever sistemas de tratamento de efluentes. No entanto, estes estudos, em sua grande maioria, restringem-se à escala de laboratório e operações em batelada.

Embora os modelos do campo de radiação para os reatores da mais simples geometria tenham finalmente encontrado algumas soluções matemáticas satisfatórias, a descrição quantitativa da distribuição de luz, em reatores com geometrias próximas daquelas para fins industriais, ainda permanecem como um desafio na pesquisa da fotoquímica (Nascimento et al., 1994).

Os processos fotoquímicos apresentam alta não-linearidade e os modelos propostos, que descrevem o mecanismo das reações, assim como as metodologias para projeto de reatores fotoquímicos estão fora do consenso entre os pesquisadores (Whitaker e Cassano, 1986).

Algumas razões que limitam seu uso em operações de larga escala são: modelos do reator e procedimentos de projeto inadequados; informações insuficientes com respeito aos parâmetros físico-químicos (Cassano et al., 1995); dimensões dos equipamentos; dificuldades de construção dos equipamentos; operação e manutenção das lâmpadas e também depósitos na parede do reator, o que afeta a absorção da radiação (Cassano et al., 1967).

Outros obstáculos encontrados no aumento de escala de reações fotoquímicas são principalmente devidos às conseqüências de não homogeneidade entre os volumes de reação irradiados e não irradiados, os quais são criados pelas características particulares de absorção do sistema de reação e também pela distribuição de luz da fonte escolhida. Em um reator de mistura, uma reação térmica ocorreria em todas as partes do seu volume. Em uma reação fotoquímica, pode ocorrer principalmente no volume onde a luz é absorvida. Assim, a seleção de uma fonte de luz adequada e o desenvolvimento de uma reação específica para reator fotoquímico, são duas das maiores tarefas da engenharia no campo da fotoquímica (Braun et al., 1993).

1.3 MOTIVAÇÃO

Algumas razões que favorecem as reações fotoquímicas em comparação com as térmicas ou catalíticas são: alta seletividade; baixas temperaturas de operação; melhores condições de equilíbrio para reações exotérmicas; condições mais favoráveis para operar na fase líquida (em vez da fase gasosa, ou utilizar pressões elevadas); minimização de produtos secundários indesejados e também melhor compatibilidade com as legislações no que diz respeito à proteção ambiental (Nascimento et al., 1994; Cassano et al., 1995)

Recentemente, alguns processos fotoquímicos têm sido desenvolvidos para operações em larga escala e o interesse pela fotoquímica foi trazido de volta (Braun et al., 1991). Com o crescente número de reações fotoquímicas de interesse potencial para produção industrial, os processos oxidativos de degradação fotoquímica irão, muito provavelmente, encontrar aplicações no tratamento de águas residuais provenientes de indústrias contendo compostos não biodegradáveis.

Um importante progresso tem sido feito, não somente investindo e aperfeiçoando novos projetos de reatores fotoquímicos, mas também no que diz respeito ao equacionamento dos balanços de energia radiante com a distribuição espacial da radiação absorvida, além dos balanços de quantidade de movimento, massa e energia. Unindo a experiência dos especialistas nestas duas áreas de conhecimento, o projeto de reatores fotoquímicos e o desenvolvimento técnico dos processos fotoquímicos no setor químico e de meio ambiente irão entrar numa nova era e receber aceitação (Braun et al., 1993).

Espera-se que o desenvolvimento nesta área estimule não só pesquisadores acadêmicos, mas também engenheiros de processos, a considerar a aplicabilidade industrial dos processos fotoquímicos como um método viável na fotodegradação de compostos orgânicos em grande escala.

Como contribuição para o conhecimento referente a essa tecnologia, o presente trabalho é voltado a suprir a demanda atual por metodologias para o projeto de processos de tratamento fotoquímico de efluentes, de modo a possibilitar a avaliação dos custos associados a cada configuração de processo, visando estimar configurações de sistemas de reatores com custo mínimo.

Tal metodologia se aplica à modelagem de reatores fotoquímicos contínuos para a degradação de fenol, através do processo foto-Fenton. Os reatores são de mistura perfeita com a fonte de luz artificial, composta por uma ou mais lâmpadas colocadas em poços imersos no interior do tanque. As lâmpadas são de vapor de mercúrio de média pressão (80, 125, 250 e 400 W, HPLN Philips). A importância da presença do reciclo no modelo será investigada de modo a obter a melhor configuração. A configuração do sistema esperada é aquela que apresentar o mínimo custo horário de tratamento e indicará o número de reatores em série; o número de lâmpadas presentes em cada reator; o volume de cada reator; a potência de cada lâmpada; a potência específica, que expressa a potência luminosa total (taxa de fótons incidentes) por unidade de volume do reator; a razão de reciclo, que é a relação entre a vazão de reciclo e a vazão de saída do reator; e por fim a posição de entrada da corrente de reciclo.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre dois temas. O primeiro tema apresenta uma breve descrição dos Processos Oxidativos Avançados e do processo foto-Fenton. O segundo aborda uma descrição mais detalhada sobre os reatores fotoquímicos com fonte de luz artificial contemplando os seguintes itens: uma breve introdução; geometrias e fontes de luz; projeto; modelagem e simulação; processos contínuos de fotodegradação e associação em série; aumento de escala e aplicações industriais.

O capítulo 3 apresenta o problema a ser estudado, retomando os principais objetivos e justificativas do trabalho, juntamente com a descrição do tipo de reatores e lâmpadas utilizadas, as diversas possibilidades de configuração de reatores, descrição do programa desenvolvido em Fortran com os métodos de convergência e ajustes no modelo, além do cenário a ser analisado nas simulações e as saídas do modelo, e por fim a otimização.

O capítulo 4 aborda dois estudos de modelagem: da cinética da reação e dos reatores fotoquímicos contínuos. O primeiro visa a determinação da taxa de reação via redes neurais artificiais, sendo aplicado na sequência um fator de correção, visto que os experimentos foram realizados com excesso de fótons (potência luminosa). Isto possibilita aplicar a taxa de reação corrigida aos balanços de massa no modelo do reator. O segundo é a elaboração da modelagem dos reatores fotoquímicos propriamente ditos, onde o equacionamento do sistema deve contemplar diferentes configurações de reatores, tais como: volume, número, arranjo e outros itens. Nesta etapa, foi desenvolvido um programa em Fortran para o cálculo de diversas configurações de reatores fotoquímicos contínuos.

No capítulo 5, são feitas as simulações, apresentando os parâmetros e as variáveis do modelo. Além disso, são feitos planejamentos experimentais completos para diferentes situações. O intuito é verificar a influência destas variáveis na resposta (número de reatores), obter a configuração do sistema e também construir e analisar os perfis de concentração e da taxa de reação ao longo da série de reatores.

O capítulo 6 trata da otimização do sistema reacional. A função objetivo (custo horário, ou custo específico) a ser minimizada é descrita. Neste caso, a função

objetivo é o custo horário do tratamento, ou o custo por unidade de volume de efluente tratado. Esta função será obtida através da associação de custos de investimento e custos operacionais. Primeiramente será utilizada no modelo desenvolvido para determinar o custo horário de tratamento, sendo realizada em diferentes cenários. Numa etapa seguinte, esta função e as restrições pertinentes ao processo serão aplicadas ao problema de otimização.

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

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Métodos convencionais de tratamento de efluentes mostram-se ineficientes frente a substâncias não biodegradáveis ou tóxicas. O tratamento biológico, apesar de ser uma tecnologia testada e viável economicamente, apresenta inúmeras desvantagens. Este, não suporta variações nas condições de operação. Por exemplo, a variação na concentração de fenol, especialmente quando ultrapassa 100 mg/L desestabiliza o reator biológico, resultando em descarga de poluentes fenólicos parcialmente tratados ou praticamente não tratados (De et al., 1997). O uso de tratamentos físico-químicos, tais como floculação, filtração, adsorção e outros, apenas transfere os compostos orgânicos para uma outra fase, sem degradá-los, deixando-a altamente concentrada, não eliminando o problema da disposição final (Nadtochenko e Kiwi, 1998; Krutzler e Bauer, 1999).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido, portanto, uma alternativa atraente frente aos tratamentos convencionais (Pérez et al., 2002), visto que geram radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente reativas capazes de degradar a maior parte dos compostos orgânicos altamente tóxicos e não biodegradáveis, podendo até mineralizá-los completamente, levando a CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Maletzky et al., 1999).

Os principais problemas dos POAs quando comparados aos tratamentos convencionais são o alto custo de reagentes (peróxido de hidrogênio) e o alto consumo de fontes de energia elétrica (luz ultravioleta) (Esplugas et al., 1992; Pérez et al., 2002).

Revisões extensas sobre os diversos tipos de POAs podem ser encontradas na literatura (Legrini et al., 1993; Pera-Titus et al., 2004; Gogate e Pandit, 2004a; Gogate e Pandit, 2004b; Wojnárovits e Takács, 2008).

2.1.1 Processo foto-Fenton

Dentre os POAs, o processo foto-Fenton tem sido um dos mais promissores no tratamento de águas residuais (Pulgarin et al., 1999), levando-se em conta que a remoção de poluentes orgânicos de alta toxicidade de efluentes aquosos à temperatura ambiente é eficiente (Fallmann et al., 1999). Tal processo consiste na utilização dos reagentes de Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}), na presença de luz.

A primeira etapa do processo acontece com a reação de Fenton (Equação 2.1), que se caracteriza pela reação de óxido-redução entre os íons Fe^{2+} e o H_2O_2 , em meio ácido e à temperatura ambiente, na qual se originam radicais hidroxila (Walling, 1975).

Quando a reação de Fenton é exposta à radiação UV (290 nm - 400 nm), ocorre uma redução fotoquímica dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , na qual os íons Fe^{3+} retornam ao seu estado de oxidação inicial, além de produzir radicais hidroxila adicionais (Krutzler e Bauer, 1999).

Os íons Fe^{2+} foto-gerados pela Equação 2.2 participam da reação de Fenton, reagindo novamente com H_2O_2 , e, conseqüentemente, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (ciclo de reações de óxido-redução). Este processo promove o reciclo do catalisador Fe^{2+} (Bauer e Fallmann, 1997).

Os radicais hidroxila formados reagem com as substâncias orgânicas (RH) presentes no meio, promovendo a oxidação das mesmas, podendo levar a total mineralização (Kim e Vogelpohl, 1998).

2.2 REATORES FOTOQUÍMICOS COM FONTE DE LUZ ARTIFICIAL

2.2.1 Introdução

Entre os poucos grupos acadêmicos e industriais trabalhando no campo da fotoquímica, podem-se distinguir duas linhas de pesquisa e desenvolvimento (Braun et al., 1993):

1. Uma abordagem qualitativa, mais prática, que utiliza alguns conceitos, tais como:
 - a. Convergência da fonte de luz;
 - b. Geometria do reator e estudos dos parâmetros de absorção e a cinética das reações fotoquímicas.

Esta é baseada principalmente na experiência profissional e apesar de ter sido surpreendentemente bem sucedida na maioria dos desenvolvimentos de projetos industriais, modelos mais exatos de distribuição de luz devem ser necessários a fim de superar algumas desvantagens encontradas nos procedimentos de projeto dos reatores.

2. Uma abordagem mais quantitativa, onde apresenta:
 - a. Uma descrição precisa da distribuição de luz no volume do reator e conseqüentemente o cálculo do volume irradiado e sua configuração;
 - b. A combinação dos modelos de distribuição de luz com os balanços de massa e energia aplicados aos reatores fotoquímicos.

Nos primeiros estudos, iniciados na década de 30, os principais objetivos eram observar a formação de produtos, taxa de reação e mecanismos de reação.

Bhagwat e Dhar (1932) apresentaram a primeira contribuição neste campo, abordando efeitos de mistura na taxa de reação em um reator tipo prato com superfície plana.

Após este estudo, publicações no projeto de reatores fotoquímicos deram continuidade somente em 1955. As revisões de Doede e Walker (1955) e também de Marcus et al. (1962) iniciaram a segunda geração nos estudos de projeto. Estes

trabalhos foram descrições úteis na utilização de reatores fotoquímicos visando aplicações em larga escala.

Gaertner e Kent (1958) propuseram a fotodecomposição de ácido oxálico e nitrato de urânio em um reator fotoquímico contínuo de geometria anular, operando em baixas conversões. Este estudo mostrou que os reagentes empregados podem ser utilizados em um reator contínuo para medir a intensidade de luz na parede interna do mesmo. Além disso, o reator anular, com o fluido refrigerante passando no tubo interno e combinado com um refletor elíptico, fornece um método de ajuste da temperatura do reator independentemente dos efeitos de aquecimento da lâmpada e calor de reação.

Schechter e Wissler (1960) abordaram uma solução analítica de um reator tubular em regime laminar, apresentando um modelo de radiação extremamente simples, com as seguintes hipóteses:

- Dispersão axial desprezível;
- Reação de primeira ordem na intensidade de luz e concentração, isto é, primeira ordem com relação à absorção de luz por unidade de volume;
- Coeficiente de extinção sendo constante (razão entre a absorbância com o caminho óptico e a concentração das espécies absorventes).

Uma contribuição adicional de Schechter e Wissler (1960) foi a formulação correta das condições de contorno para conservação da massa no eixo do reator quando a intensidade de luz torna-se infinita e o raio zero. Porém, foto-reações de interesse industrial como, por exemplo, cloração, não podem ser caracterizadas por esta taxa de reação simplificada que foi proposta. No entanto, esta publicação tornou-se aplicável em sistemas reacionais simples com baixa densidade óptica e sem efeitos na parede do reator.

Benson (1962) estudou o sistema de reação entre gás sulfídrico e n-octano. Apesar das impurezas presentes nos reagentes, as quais impediram de certa forma analisar os dados, tal estudo de projeto teve uma boa contribuição, pois foi um trabalho pioneiro utilizando-se reator fotoquímico com refletor elipsoidal.

Huff e Walker (1962) estudaram experimentalmente a foto-cloração do clorofórmio em fase gasosa em um reator tubular, particularmente os efeitos de vazão, concentrações, diâmetro e comprimento do reator e fonte de radiação. Esse

trabalho, além de ter sido a primeira tentativa de um estudo quantitativo de reações em cadeia em um reator contínuo, contribuiu para o uso de um procedimento como uma aproximação para luz policromática e também a aplicação da reação de decomposição do ácido oxálico para medir a intensidade de luz na parede interna do reator tubular.

Uma análise cautelosa envolvendo efeitos de mistura em reatores fotoquímicos isotérmicos foi proposta por Hill e Felder (1965) fornecendo informações úteis para o projeto dos reatores.

2.2.2 Geometrias e fontes de luz

Os conceitos básicos na modelagem de reatores fotoquímicos de geometria anular foram abordados pela primeira vez no trabalho de Irazoqui et al. (1973). Eles estudaram o perfil de densidade de fluxo de radiação no interior de um reator fotoquímico anular e compararam os resultados com dados experimentais publicados. Além disso, desconsideraram os efeitos de dispersão ou absorção no reator, isto é, reflexão e refração foram omitidas e a energia foi supostamente propagada em um meio transparente.

Bandini et al. (1977) desenvolveram um modelo mais rigoroso abordando conceitos de energia radiante no reator fotoquímico anular, levando em consideração os efeitos de reflexão através do uso de refletores.

Romero et al. (1983) investigaram e avaliaram a influência de todos os parâmetros significativos do sistema com relação aos perfis dos reagentes, espécies intermediárias e concentrações de produto, assim como seu efeito na conversão final, sugerindo as variáveis chaves para o projeto ótimo do reator fotoquímico anular. Os parâmetros de projetos de tais reatores empregando cinética complexa são altamente sensíveis e por isso afetam consideravelmente a conversão final do produto. Em geral, estas variações estão associadas com os pares de parâmetros devido a inevitável união entre os números adimensionais que governam estes tipos de reatores. Esta dificuldade na inter-relação foi precisamente antecipada através do trabalho de Foraboschi (1959).

Whitaker e Cassano (1986) apontam que os reatores fotoquímicos anulares são considerados os mais práticos para finalidades comerciais. A utilização da energia pode ser a máxima esperada e, além disso, estes reatores representam a configuração mais simples, que se trata de um tanque (reator de mistura convencional), com uma fonte de luz artificial (lâmpada) colocada em seu eixo por meio de um poço imerso. Neste tipo de reator é suposta a hipótese de que a fonte de radiação é distribuída uniformemente no volume do reator.

O reator fotoquímico anular consiste de dois tubos cilíndricos concêntricos, sendo que o tubo interior é transparente à radiação empregada. A lâmpada, de geometria tubular, é colocada no eixo central do reator e é refrigerada por meio de uma camisa de resfriamento. Os reagentes e produtos fluem no espaço anular (Cassano et al., 1995).

No início da década de 80, na Universidade de Barcelona, foram desenvolvidos estudos referentes à influência da posição da lâmpada em um reator fotoquímico de geometria anular. A publicação de Esplugas et al. (1983) envolve o estudo do efeito do deslocamento axial da lâmpada. Os mesmos utilizaram o modelo de distribuição de luz esférico de modo a avaliar, para um reator fotoquímico anular, os perfis de radiação da parede interna e a taxa de radiação que entra no reator. Também, estudaram as influências da posição da lâmpada e outros parâmetros nos perfis de intensidade na parede e na taxa de fótons, e, com isso mostraram que para um bom desempenho é necessário posicionar a lâmpada centrada axialmente no reator.

Já Esplugas et al. (1987) estudaram os efeitos dos deslocamentos axial e radial da lâmpada. Avaliaram analiticamente a taxa de radiação na entrada do reator fotoquímico anular. Seu valor foi comparado com a taxa de absorção da radiação (calculada utilizando a hipótese de mistura perfeita) e um estudo foi feito da influência dos deslocamentos radial e axial da lâmpada no centro do reator fotoquímico na proporção: taxa de absorção da radiação e taxa de radiação. Neste trabalho, o modelo de emissão de luz esférico não levou em conta outros fenômenos de luz, tais como: reflexão, refração ou espalhamento. Os resultados mostraram um pequeno aumento na taxa de absorção da radiação quando a lâmpada é deslocada radialmente. Contudo, eles chegaram a conclusão de que a melhor posição para

alocar a lâmpada é centrá-la axialmente, mas não necessariamente centrada radialmente.

A potência radiante emitida é absorvida pelo sistema reacional contido no volume anular do reator. Esta geometria de irradiação faz o uso mais eficiente da luz emitida por uma fonte de luz. De fato, esta geometria é utilizada em todos os tipos de reatores fotoquímicos onde a fonte de luz é imersa. Além disso, a maioria dos processos fotoquímicos de escala industrial são baseados neste projeto (Braun et al., 1993).

Braun et al. (1991) apresentam alguns exemplos de reatores fotoquímicos cuja geometria varia em função da fonte de luz usada, da absorbância e do fluxo da mistura reacional e da maneira com que os gases reativos ou inertes são introduzidos, podendo ser:

- a) Irradiados por um raio de luz: foto-reator do tipo prato paralelo, foto-reator de injeção a jato, reator irradiado por raio a laser, reator fotoquímico tubular do tipo filme descendente;
- b) Com irradiação em zona: reator fotoquímico retangular, reator fotoquímico cilíndrico com campo de radiação coaxial, reator fotoquímico anular, dentre outros.

Outros tipos e geometrias de reatores podem ser encontrados na literatura, por exemplo:

- 1. Cilíndrico com seção transversal elíptica (Clariá et al., 1986);
- 2. Prato com superfície plana e seção transversal circular (Martín et al., 2000);
- 3. Reator de leito de lama fotocatalítico (Puma e Yue, 2001; Puma e Yue, 2003);
- 4. Reator tubular multi-lâmpadas (Lee et al., 2004);
- 5. Reator fotoquímico de leito fixo (Arabatzis et al., 2005);
- 6. Reator fotoquímico de leito fluidizado (Pozzo et al., 2005);

Segundo Braun et al. (1991) 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 de luz artificial são: lâmpadas a arco, lâmpadas incandescentes, lâmpadas e tubos fluorescentes e lasers.

A escolha da fonte de luz para uma dada aplicação fotoquímica deve considerar os seguintes fatores: espectro de absorção do reagente, seu estado físico, sua concentração e a massa total de reagente a ser convertida.

Para que uma reação fotoquímica ocorra, a luz deve ser absorvida pelo reagente, conseqüentemente, a escolha da fonte de luz é ditada pelo espectro de absorção do mesmo. A frequência de emissão da fonte deve corresponder ao valor mais próximo possível da frequência de absorção do reagente. Geralmente, também é necessário considerar a frequência de absorção dos produtos para minimizar fotólises eventuais.

Krutzler e Bauer (1999) não só estudaram a influência das diferentes fontes de luz, como ainda do espectro de emissão de algumas lâmpadas na taxa de degradação de compostos orgânicos.

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

A geometria é um outro fator importante na escolha da fonte de luz. As fontes de luz podem ser pontuais, produzindo raio de seção cruzada ou fontes de luz alongada (linha ou tubo) que permitem o alcance de uma superfície de emissão apreciável.

Segundo Braun et al. (1993), as características de emissão e a geometria da fonte de luz são decisivas no projeto de um reator fotoquímico.

2.2.3 Projeto

O artigo pioneiro na área de análise e projeto de reatores fotoquímicos foi escrito por Doede e Walker (1955) que discutem a presença de concentração não uniforme, temperatura e distribuição da fonte de luz dentro do reator.

Cassano et al. (1994) ressaltam que o procedimento completo do projeto de um reator tem as seguintes características:

Dada uma especificação de produção, por exemplo, produção diária, concentrações de entrada e saída, e também especificações sobre a seletividade (se aplicada), o projeto do reator deve fornecer: requisito sobre a matéria prima; condições de operação (sistema homogêneo ou heterogêneo); tipo de operação (contínua, batelada, semi-batelada, etc) e reciclo (se aplicado); número de reatores com a respectiva geometria (configuração e dimensão); vazão volumétrica de entrada do reator; temperatura e pressão no reator assim como carga de catalisador (se aplicado); requisitos para evitar inibições e explosões; requisitos de mistura (se aplicado); requisitos de resfriamento e/ou aquecimento; materiais de construção do reator; controle do reator, requisitos de segurança e rotinas de manutenção; especificações de descarte e outros controles ambientais.

Ao lidar com reações fotoquímicas, devem ser incluídas no projeto os seguintes itens: especificação da fonte de radiação (potência gerada e distribuição espectral da lâmpada, configuração e dimensões, requisitos de operação e manutenção); a disposição geométrica da fonte de radiação relativa ao espaço de reação; o sistema de entrada de radiação no reator (modo, materiais de construção e procedimentos de limpeza); as características do refletor, caso seja aplicado (número, disposição, configuração e dimensões).

Como o tamanho das lâmpadas e algumas das especificações associadas ao reator não podem ser modificadas, o projeto sempre implica num procedimento iterativo (Cassano et al., 1995).

Segundo Braun et al. (1991) e Alfano et al. (2000), no projeto e na construção de um reator fotoquímico devem ser avaliados os seguintes aspectos:

- Os materiais transparentes ao comprimento de onda utilizado e os materiais que refletem a luz necessitam minimizar ou eliminar a perda de luz;

- Determinação da geometria do reator em função da reação fotoquímica a ser utilizada;
- Instalação, se necessário, de um sistema de controle de temperatura para a fonte de luz e/ou meio de reação;
- A análise da reação (rota, mecanismos, produtos, eficiências, etc.) juntamente com a escolha do Processo Oxidativo Avançado mais eficiente;
- A análise da cinética da reação e dos métodos para o projeto do reator para diferentes geometrias;
- O fornecimento da radiação adequada para todo o volume do reator.

2.2.4 Modelagem e simulação

Os modelos de radiação, também chamados modelos do campo de fótons incidentes, têm sido desenvolvidos permanentemente há mais de 40 anos, merecendo destaque dois pesquisadores, Alberto Cassano e Orlando Alfano, pertencentes ao INTEC (Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química) e CONTEC (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), localizados em Santa Fé, Argentina.

Um dos primeiros estudos considerando tais modelos é encontrado no trabalho de Cassano et al. (1967). Eles fazem uma revisão do assunto iniciando por um breve histórico do projeto de reatores fotoquímicos seguido do desenvolvimento das equações de projeto, fontes de luz, taxa de reação, resolução dos balanços no reator, efeito de temperatura, efeito da geometria e espessura ótica no projeto do reator, efeitos de mistura e análise dimensional.

Uma revisão básica é apresentada por Alfano et al. (1986). Eles apresentam também a evolução cronológica dos modelos de radiação e dos grupos de pesquisa que os desenvolveram. Tais grupos têm desenvolvido várias propostas para prever perfis de radiação para diferentes tipos de reatores fotoquímicos.

Outra revisão é encontrada no trabalho de Cassano et al. (1995). Eles tratam com todo rigor matemático necessário, o desenvolvimento de modelos para o cálculo de fótons, considerando as equações dos balanços de energia radiante com a

distribuição espacial da radiação absorvida, além dos balanços de quantidade de movimento, massa e energia. Modelos bastante complexos são desenvolvidos e aplicados a estudos de casos, por exemplo:

- Aplicações em sistemas homogêneos (reator fotoquímico anular; reator cilíndrico no interior de um refletor elíptico; reator fotoquímico multi-lâmpadas de um tubo com refletor cilíndrico; reator multi-tubos de uma lâmpada com refletor circular);
- Aplicações em sistemas pseudo-homogêneos (reator fotoquímico de mistura empregando reação gás-líquido);
- Aplicações em sistemas heterogêneos (reator fotoquímico de geometria plana; reator fotoquímico de geometria anular).

Estes modelos possuem vários níveis de sofisticação, podendo considerar o caráter tridimensional da lâmpada, ou considerando-a como uma fonte de diâmetro nulo (fonte linear). A emissão de fótons, na grande parte dos casos, se dá em todas as direções, de modo que, em geometrias cilíndricas, diz-se que esse processo é do tipo “não-radial”. No entanto, existe um modelo largamente empregado na fotoquímica, denominado modelo radial, para o cálculo do campo de fótons incidentes, o qual simplifica o problema, considerando que a emissão de fótons se dá apenas na direção radial.

De um modo geral, os modelos são classificados em dois grandes grupos: a) modelos de incidência, que pressupõem a existência de uma dada distribuição de energia radiante na vizinhança do reator; b) modelos de emissão, os quais propõem um modelo para a emissão da fonte a partir do qual a distribuição da radiação incidente no reator é obtida (Whitaker e Cassano, 1986).

Os modelos de incidência podem ser: bidimensional (radial, parcialmente difuso, difuso) e também tridimensional (difuso) (Alfano et al., 1986).

Os modelos de emissão são divididos em função do modelo adotado para a representação da lâmpada: fonte linear e fonte extensa. Para o modelo de fonte linear destacam-se: emissão por planos paralelos, emissão esférica e emissão difusa. Já para o modelo de fonte extensa: emissão volumétrica, emissão esférica superficial e emissão difusa superficial (Alfano et al., 1986).

A modelagem matemática de reatores químicos (convencionais) é baseada na união dos balanços de massa e energia juntamente com a taxa de reação. A diferença na modelagem de reatores fotoquímicos está na presença da fonte luminosa, que depende das concentrações dos reagentes e produtos, distribuição de luz incidente e concentração dos fótons, o que é feito através do balanço de fótons (energia de radiação). É uma complicação adicional, visto que seus modelos ainda não se encontram bem resolvidos (Braun et al., 1993).

A modelagem fenomenológica de reatores fotoquímicos é bem discutida na literatura (Tournier et al., 1983; De Bernardes et al., 1987), através da resolução de equações de balanço de energia radiante com a distribuição espacial da radiação absorvida, além dos balanços de quantidade de movimento, massa e energia, com aplicação em diversas configurações de reatores.

No fim da década de 90, através dos trabalhos de Bass (1996), Do-Quang et al. (1997) e Lyn et al. (1999), a simulação de reatores fotoquímicos envolveu também a metodologia da fluidodinâmica computacional por meio das equações fenomenológicas que governam o sistema.

Em um estudo recente, desenvolvido na Universidade de British Columbia, no Canadá, Elyasi e Taghipour (2006) criaram um modelo mais robusto em CFD a fim de simular reatores fotoquímicos para diferentes geometrias e condições de operação. Nesta abordagem, as equações que governam o sistema da distribuição de radiação, conservação de massa e momento são resolvidas juntamente em ordem de determinar o campo de energia radiante, campo de velocidade e perfil de concentração dos microorganismos presentes na água, em condições de estado estacionário. O modelo em CFD do reator fotoquímico foi avaliado e obtiveram-se bons resultados quando comparados aos dados experimentais.

2.2.5 Processos contínuos de fotodegradação e associação em série

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura relata estudos de fotodegradação em escala de bancada e operação em batelada. Somente um limitado número de estudos em reatores em escala piloto ou em grande escala e também operação contínua tem sido reportado (Pareek et al., 2001).

Para processos contínuos, todas as moléculas que entram no volume de reação irradiado devem ser transformadas durante o tempo de residência. Este tempo de residência é definido como o tempo após o qual o volume de reação, correspondente ao volume de reação irradiado, tem sido completamente substituído por uma carga nova de poluente (Braun et al., 1993).

De Bernardez e Cassano (1985) modelaram reatores fotoquímicos contínuos de geometria anular e fizeram uma validação experimental do sistema para reações relativamente simples, como por exemplo sulfato de urânio e ácido oxálico na presença de luz ultravioleta.

Gregoire et al. (1985) construíram um reator fotoquímico agitado contínuo e analisaram a cinética do processo em regime estacionário. Este reator aparece como uma ferramenta útil não apenas para estudar fenômenos clássicos da fotoquímica, tais como foto-redução, foto-isomerização, fotocromismo, fotodimerização, etc, mas também para simular o comportamento de sistemas mais complexos, os quais são principalmente encontrados em processos industriais.

O estudo de Balanosky e Kiwi (1998) envolve a fotodegradação de um composto orgânico através do processo foto-Fenton, utilizando um reator batelada de 1 litro e também um reator contínuo de 18 litros. Eles identificaram as quatro variáveis mais importantes que afetam a reação: concentração de p-nitrotolueno sulfonato; concentração de íons Fe^{3+} usados; a taxa de adição de H_2O_2 (ou a quantidade total de H_2O_2 adicionado durante o tempo de reação por litro de solução); intensidade de luz utilizada durante a degradação. Além disso, desenvolveram um modelo matemático para otimizar as condições necessárias do sistema, tais como: energia, tempo, quantidade de reagentes, visando alcançar a completa degradação de tal poluente.

Shen e Wang (2002) estudaram a aplicabilidade e eficiência de remoção de pigmentos em solução aquosa por meio do processo UV/ H_2O_2 em reatores fotoquímicos anulares contínuos de diferentes geometrias, com volumes no intervalo de 0,3 a 1,3 litros e desenvolveram um sistema de equações a fim de prever o comportamento da destruição de pigmentos em variadas condições operacionais.

A mineralização de um corante foi investigada por Daneshvar et al. (2005) através do processo UV/ H_2O_2 em reatores tubulares contínuos em função da

concentração de oxidante, comprimento do reator, vazão e intensidade de luz. Segundo os autores, a eficiência de remoção do corante depende de parâmetros operacionais e aumenta quando a concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de luz são aumentados, mas esta decresce quando a vazão é aumentada. Os resultados mostraram que a corrente de saída do reator fotoquímico foi completamente mineralizada.

Behnajady e Modirshahla (2006) estudaram a degradação de um corante pelo processo UV/ H_2O_2 em um reator fotoquímico tubular, e também analisaram o efeito dos parâmetros operacionais tais como: concentração do oxidante e do corante, comprimento do reator e vazão na descoloração deste pigmento. Numa outra etapa, um modelo cinético foi também desenvolvido para prever a concentração do pigmento em diferentes extensões do reator. A taxa de degradação segue um modelo cinético pseudo de primeira ordem com respeito à concentração do corante. A equação da taxa de degradação foi obtida através do modelo cinético. Este modelo permite prever a concentração do corante em diferentes comprimentos do reator para diferentes vazões volumétricas e concentrações iniciais de H_2O_2 e corante. Os resultados calculados obtidos do modelo cinético apresentaram boa concordância em relação aos dados experimentais.

Jürgens et al. (2007) construíram um reator fotoquímico contínuo com agitação e desenvolveram um método baseado na fotólise para o tratamento do ar, através de vapores orgânicos exauridos de cervejarias. Os compostos orgânicos foram mineralizados completamente utilizando-se o processo UV/ H_2O_2 . Este processo fotooxidativo de purificação de gases mostrou-se, em termos de eficiência, superior ao comumente aplicado na lavagem de gases (absorção química).

De acordo com Braun et al. (1993), se uma unidade de produção requer mais energia radiante do que é fornecida, torna-se necessário a instalação de um agrupamento de lâmpadas, que, conseqüentemente irá alterar o diâmetro ou a altura do reator, por exemplo, em um reator fotoquímico anular. De qualquer maneira, em condições ótimas de reação, irá, na maioria dos casos, limitar o tamanho do reator fotoquímico e a taxa projetada de produção pode requerer diversos reatores instalados em um modo paralelo (processo em batelada) ou em série (processo contínuo).

Com exceção de algumas reações em cadeia e em aplicações de irradiação ultravioleta em esterilização, a potência radiante, normalmente, não é suficiente para completar a reação fotoquímica em apenas um passo. Condições de potência radiante muito alta podem implicar perda de energia considerável. Assim, unidades de processos contínuos podem trazer vantagens, através da instalação de reatores fotoquímicos em série, levando a uma degradação gradativa do poluente (Braun et al., 1993).

2.2.6 Aumento de escala e aplicações industriais

Harris e Dranoff (1965) estudaram o aumento de escala de um reator fotoquímico anular de mistura perfeita aplicando o modelo fonte linear emissão por planos paralelos e compararam com resultados experimentais.

Braun et al. (1993) discutem os problemas ligados ao desenvolvimento dos processos fotoquímicos com interesse potencial na síntese ou fotólise em larga escala. Descrevem, portanto, as diferentes abordagens da engenharia no campo da fotoquímica, compreendendo os fundamentos e os desenvolvimentos de métodos e procedimentos utilizados para implementar e otimizar reações fotoquímicas em larga escala.

Cassano et al. (1995) afirmam que, através de dados de laboratório, reatores fotoquímicos contínuos de geometria anular podem ser representados sem limitações de tamanho ou configuração em aplicações de larga escala.

Oliveros et al. (1997) reportaram o uso da reação foto-Fenton em larga escala na degradação de aminas aromáticas (xilidinas) com concentração de 3000 mgC/L em reator com capacidade de 500 litros. Estes avaliaram os efeitos de dois fatores críticos: concentrações de H_2O_2 e íons Fe^{2+} . Os resultados indicaram que o processo foto-Fenton é o processo de tratamento mais eficiente para degradar tal poluente e é uma alternativa realista em relação à adsorção de xilidinas em carvão ativado.

Ray (1999) desenvolveu o projeto, modelagem e avaliação experimental de um reator fotoquímico catalítico para escala comercial aplicado ao tratamento de água residual. Tal projeto aborda os dois mais importantes parâmetros: distribuição de luz dentro do reator e alta superfície específica da área do catalisador. O reator é

composto de diversos tubos ocos usados como um meio de enviar luz ao catalisador presente na superfície externa dos tubos. Um modelo simplificado foi proposto para avaliar o perfil da intensidade de luz radial como uma função da intensidade de luz na entrada e o ângulo de incidência, diâmetro, comprimento, espessura da parede e rugosidade da superfície dos tubos. Um reator foi projetado e construído baseado nos resultados do modelo e quando os experimentos foram conduzidos, os resultados mostraram-se bastante promissores.

Labas et al. (2002) desenvolveram um modelo para aumento de escala em um reator fotoquímico contínuo de geometria anular. Primeiramente, o modelo cinético foi obtido em laboratório, através de um reator fotoquímico em batelada de pequena capacidade. A seguir, as equações cinéticas e as correspondentes constantes foram utilizadas no modelo matemático. Através dos resultados, Labas et al. (2002) concluíram que o modelo proposto e o método para analisar os resultados do reator de batelada em escala laboratorial produziram expressões de taxa de reação, as quais independem da configuração do reator. O modelo cinético obtido representou as informações de laboratório com boa exatidão. Quando o modelo do reator de maior capacidade foi utilizado para prever o desempenho do reator e os resultados foram comparados com os dados experimentais, observou-se uma boa concordância. Isto confirma a validade da modelagem matemática para o aumento de escala proveniente de um reator fotoquímico em batelada, em escala de laboratório.

Hook et al. (2005) desenvolveram um projeto de reatores fotoquímicos contínuos, do tipo tanque com a fonte de luz UV imersa, para síntese de fármacos, visando o aumento de escala. Diferentemente de reatores em batelada, este dispositivo independe da escala, podendo-se preparar quantidades de produto próximas a um quilograma por dia.

O trabalho de Jike et al. (2007) está focado no uso de reatores fotoquímicos para produção da vitamina D₂, incluindo um reator em batelada com capacidade de 200 litros e composto de 16 lâmpadas e também um sistema de quatro reatores contínuos conectados em série, sendo que cada um deles possui volume de 1 litro e 2 lâmpadas. Os dois tipos de reatores têm sido utilizados em manufatura, mostrando um ótimo potencial para aplicações na indústria farmacêutica. O reator em batelada de 200 litros foi fabricado com base no aumento de escala de um reator de 2 litros

estudado previamente, com o número de lâmpadas sendo aumentados, para garantir foto conversão do ergosterol, que é o precursor da vitamina D₂. A conversão do ergosterol foi acima de 50 % e a seletividade da vitamina D₂ de 84 %, quando eram empregadas 16 lâmpadas. O reator contínuo foi também considerado por causa da vantagem da industrialização. Quando os 4 reatores são conectados em série, a conversão do ergosterol é de 73 % e a seletividade da vitamina D₂ de 62 % com 2 lâmpadas presentes em cada reator. Os autores concluíram que os dois reatores mostraram potencial para a produção da vitamina D₂.

A análise e projeto de processos fotoquímicos têm mantido o interesse dentro do campo de estudo da engenharia química desde as últimas cinco décadas. Reações de cloração e nitração, eliminação de poluentes e síntese de fármacos são algumas das principais aplicações industriais que têm estimulado tal interesse. A produção de γ -hexaclorociclohexano, empregando reações de cloração, foi possivelmente uma das mais importantes para a economia. Entre as reações de nitração, destaca-se a preparação da caprolactana, obtida pela fotooxidação do ciclohexano (Whitaker e Cassano, 1986).

Braun et al. (1991) apresentam diversos tipos de sínteses fotoquímicas, mostrando seus mecanismos de reação. Os aspectos tecnológicos são desenvolvidos para um grau maior ou menor, de acordo com a importância da aplicação industrial. Poucas soluções são mencionadas na esperança de novas idéias dirigidas aos problemas pertinentes a utilização fotoquímica em larga escala.

Embora existam diversas ferramentas, conforme descritas anteriormente para o projeto de reatores fotoquímicos, modelagem fenomenológica, modelos de distribuição de luz etc, até o momento não são encontradas na literatura publicações com a abordagem proposta no presente trabalho que trata justamente do projeto ótimo de sistemas de tratamento fotoquímico para diferentes configurações de reatores.

3 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

Ultimamente, é grande a quantidade de trabalhos que se dedicam ao estudo da fotodegradação de muitos compostos contaminantes de águas industriais, em reatores de diferentes características. Tais estudos, realizados em escala de laboratório, determinam apenas a cinética das reações, visto que ainda não existem estudos nem critérios estabelecidos para o projeto ótimo de sistemas de reatores para tratamento de efluentes baseados em processos fotoquímicos.

Isso ocorre porque o projeto de tais sistemas deve incluir aspectos peculiares dos reatores fotoquímicos, relacionados às fontes de luz e à sua distribuição ao longo do volume dos reatores. Portanto, estes projetos devem considerar restrições de geometria e materiais de construção dos reatores, além das características das fontes de luz, sejam elas lâmpadas de vapor de mercúrio, germicidas, ou luz solar.

Existem diversas razões que levaram à escolha do fenol como composto modelo para o processo foto-Fenton:

- O fenol e os compostos fenólicos estão presentes em vários efluentes industriais, tais como: agroindústria, indústria do papel, indústria do vinho, indústria farmacêutica, indústria química e petroquímica, indústria de pesticidas, etc. (Hosseini e Borhei, 2005);
- 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, onde o presente estudo foi desenvolvido;
- O fenol e seus derivados têm baixa biodegradabilidade, são tóxicos para a vida aquática e conferem gosto e odor a água tratada com cloro, devido a formação de clorofenóis, mesmo quando presentes em partes por bilhão

(Sýkora et al., 1997). Desta forma, estes efluentes precisam ser especialmente tratados antes de serem dispostos no meio. Contudo, métodos convencionais de tratamentos não podem ser aplicados, pois estes poluentes em determinadas concentrações não são apropriados para um tratamento biológico (Zhao et al., 2004), justificando-se o estudo da aplicação de um processo oxidativo avançado, assim como o foto-Fenton;

- E, por último, porque a base de dados do presente trabalho foi obtida a partir de ensaios em batelada de degradação de fenol pelo processo foto-Fenton em um reator fotoquímico de geometria anular de 1 litro utilizando-se lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W (Moraes, 2003; Will, 2003).

Os objetivos do presente trabalho são: desenvolver metodologia para o projeto do processo de tratamento fotoquímico de efluentes líquidos, tendo como contaminante o fenol; realizar a modelagem, simulação e otimização do sistema de tratamento, visando possíveis aplicações industriais, com associação de reatores e reciclos, além de estabelecer a melhor alternativa de configuração dos reatores.

O tipo de reator considerado representa a configuração mais simples de um reator fotoquímico contínuo. Trata-se de um tanque, reator de mistura perfeita (CSTR), com a fonte de luz artificial composta por uma ou mais lâmpadas colocadas em poços imersos no interior do tanque.

As hipóteses do modelo incluem: estado estacionário, vazão volumétrica constante, sistema isotérmico, taxas de variação de calor desprezíveis, distribuição de luz uniforme no volume do reator, e reatores com volumes iguais.

As lâmpadas são de vapor de mercúrio de média pressão (80, 125, 250 e 400 W, HPLN Philips).

Em altas concentrações, dependendo das propriedades da solução a ser tratada, esta absorve muita luz, o que diminui a eficiência do processo (pois a potência transmitida através do líquido é baixa). Assim, pode ser vantajoso diluir o efluente com água, por meio do reciclo do produto tratado.

Este fato pode ser verificado pela Lei de Beer-Lambert, conforme mostrado a seguir:

Quando um meio reacional é irradiado, uma porção P_a do fluxo incidente P_o é absorvida, uma porção P_r é refletida e uma porção P é transmitida (Braun et al., 1991). Dessa forma, tem-se a seguinte Equação 3.1.

$$P_o = P_a + P_r + P \quad (3.1)$$

A Lei de Beer-Lambert é dada pela seguinte expressão:

$$\log \frac{P_o}{P} = A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3.2)$$

onde:

P_o : potência incidente;

P : potência transmitida;

A : absorvância exprime a fração da energia luminosa que é absorvida por uma determinada espessura de um material; é medida em porcentagem, relativamente à quantidade de energia e comprimento de onda da radiação luminosa incidente;

ε : coeficiente de absorção molar (L/mol.cm), característico de uma dada substância sob uma série de condições exatamente definidas, tais como comprimento de onda, solvente, e temperatura.

l : comprimento óptico (cm), ou seja, espessura da solução através da qual a luz é transmitida;

c : concentração da substância absorvente no meio (mol/L);

Os reatores contínuos foram escolhidos porque a grande maioria dos trabalhos até o momento trata de sistemas utilizando reatores em batelada. Dentre os reatores contínuos, foi proposto utilizar no modelo reatores tipo CSTR, podendo ter um ou mais reatores em série, para prever a possibilidade de utilizar correntes de reciclo em diferentes posições, conforme mostra o item 3.1.

3.1 CONFIGURAÇÕES DO MODELO

O modelo contempla reatores com as seguintes configurações:

- a. Um reator fotoquímico sem reciclo;
- b. Reatores fotoquímicos em série sem reciclo;

- c. Reatores fotoquímicos em série com reciclo saindo do último reator e podendo retornar a apenas um, exceto no último.

Figura 3.1 Um reator fotoquímico sem reciclo

Figura 3.2 Reatores fotoquímicos em série sem reciclo

Figura 3.3 Reatores fotoquímicos em série com reciclo saindo do último reator e podendo retornar em apenas um, exceto no último

Não foram considerados os casos de um único reator com reciclo e também a série de reatores em que o reciclo sai e retorna ao mesmo, visto que, na prática, estas duas configurações não fazem sentido, pois estão sendo considerados reatores de mistura perfeita (CSTR).

3.2 SIMULAÇÕES

Nas simulações, pretende-se partir de uma dada concentração inicial de fenol e fotodegradar tal poluente até atingir uma concentração final especificada na saída do último reator da série.

Cada simulação é constituída, portanto, de um dado cenário, representado pelas concentrações de fenol inicial (COT_0) e final especificada (COT_{esp}), vazão volumétrica do efluente (v_0), concentração de ferro (Fe^{2+}) e da quantidade de peróxido adicionada (H_2O_2), potência de cada lâmpada (P_{lamp}), volume de líquido em cada reator (V_{liq}), potência específica da lâmpada em cada reator (P_{esp}), razão de reciclo (R) e também posição de entrada da corrente de reciclo (k), indicada pelo número do reator. A potência específica expressa a potência luminosa total (taxa de fótons incidentes) por unidade de volume do reator. A razão de reciclo é a relação entre a vazão de reciclo e a vazão de saída do reator.

As saídas geradas pelo modelo são: o número de reatores (N_{reat}), o número de lâmpadas total em cada reator (N_{lamp}), vazões volumétricas em cada corrente, concentrações de saída de cada reator juntamente com as taxas de reação, representadas por (COT_i) e (r_{COTi}).

Com isso, é possível obter a configuração do sistema e também construir e analisar os perfis de concentração e da taxa de reação ao longo da série de reatores.

3.3 OTIMIZAÇÃO

A otimização do processo foi realizada através de um programa desenvolvido em Fortran, empregando o método de busca direta, o qual faz o mapeamento da função objetivo no espaço das variáveis.

4 METODOLOGIAS

O estudo da simulação do processo de degradação fotoquímica de fenol consiste nas modelagens da cinética da reação e dos reatores fotoquímicos contínuos.

A estrutura global do modelo, envolvendo as metodologias do trabalho, é mostrada na Figura 4.1.

Figura 4.1 Diagrama de blocos das metodologias envolvidas

4.1 MODELAGEM CINÉTICA VIA REDES NEURAI ARTIFICIAIS

4.1.1 Redes Neurais Artificiais e aplicações em processos fotoquímicos

Os processos fotoquímicos possuem alta não-linearidade e apresentam um mecanismo de reação complexo, em que, muitas vezes, dificulta realizar simulações baseadas em um modelo fenomenológico, porque nem sempre estão disponíveis as informações relativas ao sistema, como propriedades físico-químicas, mecanismos de reação etc.

A modelagem dos processos fotoquímicos, através da resolução das equações de balanço de energia radiante com a distribuição espacial da radiação absorvida, além dos balanços de quantidade de movimento, massa e energia, não é uma tarefa simples, visto que as pesquisas relacionadas com os modelos de radiação encontram-se muito aquém do desenvolvimento empírico de novos projetos de reatores fotoquímicos (Braun et al., 1993). Os processos nos quais ocorrem reações fotoquímicas apresentam um mecanismo de reação complexo e, além disso, as constantes cinéticas são difíceis de ser determinadas, caso fossem utilizadas equações cinéticas explícitas ajustadas a partir dos dados experimentais (Göb et al., 1999). Por essas razões, têm sido aplicados modelos empíricos para descrever o comportamento dos sistemas. Entre eles, as Redes Neurais Artificiais (Rumelhart e McClelland, 1986) têm-se mostrado apropriadas para simular tais sistemas, possibilitando o aumento de escala de processos químicos e fotoquímicos.

As Redes Neurais Artificiais (RNA) têm a habilidade de “aprender” e gravar comportamentos lineares e não lineares do sistema, através de um conjunto de dados experimentais, por exemplo, condições de processamento e suas correspondentes respostas. Elas não necessitam do conhecimento nem da resolução de equações matemáticas características do sistema. Porém, uma boa simulação depende certamente de uma criteriosa escolha das condições experimentais e um bom conhecimento dos fatores que influenciam no processo em questão (Braun et al., 1993).

As RNA aparecem como uma das mais promissoras técnicas para modelagem e simulação de processos. Por isso, diversos trabalhos já foram publicados sobre o

tema pelo CESQ/DEQ-EPUSP, por exemplo: modelagem de reações fotoquímicas complexas, para o projeto de reatores fotoquímicos (Braun et al., 1993; Nascimento et al., 1994; Göb et al., 1999); em processos industriais de polimerização (Chan e Nascimento, 1994; Nascimento et al., 1998; Nascimento e Giudici, 1998) na previsão de teores de ozônio na atmosfera em áreas urbanas (Guardani et al., 1999); processo industrial de produção de isopreno (Alves, 2003).

Esta metodologia também pode ser aplicada para modelagem de dados, classificação, previsão, controle, compreensão de dados e de imagens e reconhecimento de padrão (Basheer e Hajmeer, 2000).

Desta forma, as redes neurais são muito usadas na simulação de processos complexos com alto grau de não linearidade. Este tipo de análise dispensa o uso de equações fenomenológicas, ou seja, não necessita do prévio conhecimento das leis físicas e químicas que governam o sistema.

A taxa de reação considerada neste trabalho não é uma expressão na qual são explicitadas as constantes de reação e as concentrações dos reagentes baseadas numa lei de potência, pois as constantes cinéticas são difíceis de ser determinadas. É, portanto uma função denominada RN conforme indicada pela Equação 4.1 (Teixeira et al., 2004), que depende do COT inicial, concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 inicial e também do COT na saída de cada reator.

$$(-r_{COT_i}) = RN(COT_0, Fe^{2+}, H_2O_2, COT_i) \quad (4.1)$$

O modelo para calcular a taxa de reação é mostrado na Figura 4.2:

Figura 4.2 Diagrama ilustrando o modelo de redes neurais utilizado para obtenção da taxa de reação

Os programas utilizados nesse estudo, para preparação dos dados, ajuste da rede e simulação foram desenvolvidos, respectivamente por Guardani (1997), Nascimento e Guardani (1998) e Guardani (2000).

A etapa de modelagem através da Rede Neural Artificial (RNA) consiste no ajuste das redes aos dados experimentais, ou seja, a determinação dos pesos associados a cada entrada de dados para minimizar o erro quadrático entre o valor calculado pela rede e o valor experimental fornecido como saída.

É importante ressaltar os procedimentos para o desenvolvimento de um modelo de RNA: análise do problema a ser modelado; coleta da base de dados; verificação do domínio das variáveis; tratamento dos dados; treinamento da rede; estabelecer uma estrutura de rede; validação da rede treinada e por fim a utilização da rede.

a. *Análise do problema a ser modelado*: para a modelagem através de redes neurais é necessário avaliar as variáveis do processo e, também ter uma base de dados que contenha informações importantes do processo no domínio desejado (Göb et al., 1999). Desta forma, todas as variáveis relevantes ao processo devem ser consideradas de modo a bem representá-lo;

b. *Coleta da base de dados*: Inicialmente, foram organizadas as informações obtidas experimentalmente pela equipe de pesquisa do DEQ-EPUSP que atua no tema. A base de dados experimentais engloba os trabalhos de Moraes (2003) e Will (2003) e foi obtida a partir de ensaios em batelada de degradação de fenol pelo processo foto-Fenton em um reator fotoquímico de geometria anular de 1 litro utilizando-se lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W. Os 15 ensaios realizados em diversas condições experimentais são visualizados na Tabela. A.1 (Apêndice A);

c. *Verificação do domínio das variáveis*: por se tratar de um modelo empírico, os valores das variáveis para os quais o modelo é utilizado devem estar na faixa de domínio das variáveis utilizado na etapa de aprendizado, de modo a evitar extrapolação;

d. *Tratamento dos dados*: a base de dados é utilizada no treinamento e validação das redes; logo, a qualidade e a quantidade de dados relativos ao processo são de importância fundamental. A confiabilidade discutível dos valores pode prejudicar o treinamento da rede, como também poderá levar à previsões futuras erradas ou de baixa qualidade. Esta fase é de extrema importância, já que a qualidade dos dados influi diretamente na qualidade do ajuste realizado pelas redes. Erros grosseiros são detectados e podem ser eliminados, como por exemplo: valores negativos e ordem de grandeza diferente para um mesmo ensaio (em casos de não reprodutibilidade). Quando não se tem certeza se uma observação é um dado anômalo, deve ser estabelecido um critério para eliminação. Este critério foi baseado no intervalo de confiança, admitindo-se um nível de significância α igual a 5 %. Caso o dado esteja fora deste intervalo, poderá ser eliminado.

Além disso, *outliers* não previamente eliminados foram analisados utilizando o programa NEURO 14.for, desenvolvido por Nascimento e Guardani (1998), considerando todas as observações do conjunto de dados no conjunto de aprendizagem, arbitra-se o número de neurônios na camada oculta (NH) e o número de iterações. Primeiramente faz-se um ajuste da rede observando os possíveis pontos com problemas (pontos não ajustados por similaridade ou por teste de hipótese de média).

A partir dos 15 ensaios realizados, obtidos de Moraes (2003) e Will (2003), e após a eliminação dos erros, obteve-se uma base de dados de 175 observações experimentais. A Tabela 4.1 mostra o domínio compreendido pelas variáveis em questão.

e. *Treinamento da rede*: Após a limpeza dos dados, a base de dados é dividida aleatoriamente em dois grupos, utilizando o programa PREP.for elaborado por Guardani (1997):

- Conjunto de aprendizagem (LS): é utilizado para ajustar os dados e representa o conjunto que permite calcular os pesos (W) da rede; o treinamento foi feito com aproximadamente 70 % dos dados;
- Conjunto de teste (TS): utilizado para verificar a capacidade de predição da rede. Continha 30 % dos dados.

Faz-se, então, o treinamento da rede, variando-se NH. Com as entradas e saídas já definidas, sabe-se com antecedência o número de neurônios nas camadas de entrada e saída da rede. Deve-se observar que o domínio do conjunto de teste deve estar compreendido no domínio do conjunto de treinamento. É aconselhável sempre escolher a rede neural com o menor NH e com o menor número possível de iterações que apresentem resultados satisfatórios (mínimo erro quadrático no conjunto de teste). Isto diminui a possibilidade de haver sobre-ajuste, que é um problema comum no uso de redes neurais (Pollard et al., 1992).

f. *Validação da rede treinada*: após a escolha da rede, passa-se aos testes de consistência para validar o ajuste da mesma. A primeira avaliação a ser feita é a análise da dispersão dos valores das variáveis de saída calculados pela rede em comparação aos valores experimentais, verificando o coeficiente de correlação. Na sequência é observada a função de distribuição do erro (definida como a diferença entre o valor experimental e o valor calculado pela rede). Esta informação fornece a diferença de erro absoluto. Uma distribuição equitativa em torno de zero mostra a boa qualidade do ajuste realizado. Uma outra forma de apresentar a distribuição dos erros é a verificação de distribuição normal dos erros (histograma do erro) entre o valor das variáveis experimentais e das calculadas pela rede. Esta informação reafirma a boa qualidade do ajuste realizado, enquanto a distribuição normal mostra o equilíbrio de frequência dos valores encontrados em torno do zero. Desta forma, quanto mais normal a distribuição, melhor ajustado está o modelo. Utilizam-se os dados obtidos no conjunto de teste.

g. *Utilização da rede*: uma vez treinada, a RNA pode ser simulada com grande rapidez e utilizada, por exemplo, no modelo cinético, para obter a taxa de reação.

4.1.2 Rede Neural - 1

O primeiro modelo de rede neural artificial (RNA-1) foi desenvolvido a partir de ensaios em batelada de degradação de fenol pelo processo foto-Fenton realizados

em um reator fotoquímico de geometria anular com volume útil de 1 litro e utilizando-se lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 450 W, conforme mostrado nas Figuras 4.3 e 4.4. Nos ensaios, em cada intervalo de tempo, foi retirada uma amostra do sistema e analisada a concentração de carbono orgânico total, sendo esta denominada por $COT_{(t)}$.

Para a RNA-1 foram definidas as variáveis do processo, sendo quatro de entrada: COT_0 , Fe^{2+} , H_2O_2 e t , e uma de saída: $COT_{(t)}$, conforme mostrado na Figura 4.2. A saída desta rede foi usada como uma das entradas para a RNA-2 visto que nesta última rede não foi considerado o tempo, pois o modelo proposto trata da utilização de reatores fotoquímicos contínuos.

Figura 4.3 Reator fotoquímico anular com lâmpada de vapor de mercúrio

Figura 4.4 Esquema experimental de degradação de fenol pelo processo foto-Fenton

As seguintes considerações foram feitas:

- a. Nos experimentos, o H_2O_2 foi utilizado em excesso; além disso, não havia instrumento para medir o seu consumo ao longo da reação. A informação disponível refere-se à quantidade total de H_2O_2 adicionada e não sua concentração. Logo, considerou-se este valor como sendo uma variável, que se refere à quantidade alimentada na entrada do primeiro reator.
- b. A concentração de Fe^{2+} pode ser considerada constante, visto que este elemento atua como catalisador.

No início do experimento o Fe^{2+} foi adicionado totalmente. Já o H_2O_2 foi adicionado lentamente por uma bomba peristáltica durante as 2 horas iniciais do experimento, sendo que o experimento completo tem 3 horas de duração. O reator fotoquímico, de geometria anular, com volume líquido de 1 litro, é conectado a um tanque de recirculação agitado, também encamisado, com volume líquido de 5 litros, sendo a temperatura controlada por meio de um banho termostático e o pH monitorado por um termopar. A fonte de radiação usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 450 W, posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa constituída de borossilicato em que circula água para esfriar a lâmpada (Moraes, 2003; Will, 2003).

4.1.2.1 Treinamento RNA-1

Tabela 4.1 Domínio das variáveis da RNA-1

	Variáveis	Unidades	Valores mínimos	Valores máximos
Entrada	COT₀	mgC/L	100	1000
	Fe²⁺	mmol/L	0,01	1,00
	H₂O₂	mmol	10	100
	t	min	0	180
Saída	COT_(t)	mgC/L	4	1160

A escolha do melhor modelo para a RNA-1 foi feita da seguinte forma: primeiramente, no ajuste da RNA-1, fixaram-se 100.000 iterações e variou-se NH de

3 a 15, de modo a seleccionar a rede mais adequada, conforme mostrado no gráfico da Figura 4.5 - Erro dos dados do conjunto de teste (Erro TS) versus Número de Iterações.

Em seguida, a partir da Figura 4.6 escolheu-se NH igual a 8 com 86.000 iterações, visto que para maiores valores de NH com o mesmo número de iterações, a diminuição do erro dos dados do conjunto de teste não foi significativa. Isto permite diminuir sobre-ajuste na rede.

Figura 4.5 Erro quadrático conjunto de teste versus número de iterações para diversos NH (RNA-1)

Figura 4.6 Seleção do número de neurônios na camada oculta e do número de iterações (RNA-1)

Desta forma, a configuração da rede neural é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Configuração RNA-1

Número de observações no conjunto de aprendizagem	121
Número de observações no conjunto de teste	54
Número de variáveis de entrada	4
Número de variáveis de saída	1
Número de neurônios na camada oculta	8
Número de neurônios na camada de saída	1
Número de iterações	86000

4.1.2.2 Testes de Validação RNA-1

Na sequência, foram realizados os testes de consistência da RNA-1, sendo estes representados nas Figuras 4.7 a 4.9. Verifica-se que, na Figura 4.7, os valores calculados pela rede neural e os valores experimentais apresentaram um bom ajuste. A Figura 4.8 mostra que o histograma do erro apresentou uma distribuição próxima da distribuição normal e média zero. A Figura 4.9 indica que a área dos erros positivos é aproximadamente igual à área dos erros negativos. Dessa forma, evidencia-se um bom ajuste da rede neural.

Figura 4.7 Análise de dispersão entre os valores de COT experimentais e calculados pela RNA-1
– Conjunto de Teste

Figura 4.8 Histograma do Erro RNA-1 – Conjunto de Teste

Figura 4.9 Distribuição do Erro RNA-1 – Conjunto de Teste

A matriz dos pesos obtida no treinamento é apresentada na Tabela D.1 (Apêndice D).

4.1.3 Rede Neural – 2

O objetivo do segundo modelo de rede neural artificial (RNA-2) desenvolvido foi obter a taxa de reação, visto que a RNA-1 fornece $COT_{(t)}$ para valores dados de tempo de reação.

Os dados experimentais utilizados pela RNA-1 foram obtidos através de ensaios em batelada, nos quais o tempo de reação foi uma variável de entrada. Como a proposta do presente trabalho é utilizar reatores contínuos, o tempo não pode ser empregado. Neste ajuste, supõe-se que a taxa de diminuição de COT seja função das condições iniciais e do valor de COT no instante em que essa taxa é calculada. Assim, uma das variáveis de entrada da RNA-2 será representada por $COT_{sim(i)}$, ou seja, o carbono orgânico total da solução no instante i , obtida por simulação usando a RNA-1. Utilizaram-se valores de COT simulados em vez dos experimentais, de modo a se obter um conjunto de dados maior e com valores suavizados.

A RNA-2 é, portanto composta de quatro variáveis de entrada: COT_0 , Fe^{2+} , H_2O_2 , $COT_{sim(i)}$ e uma variável de saída: $-r_{COT}$, conforme apresentado na Figura 4.2.

4.1.3.1 Base de Dados para RNA-2

a. *Obtenção de $COT_{sim(i)}$:*

Foi utilizado o programa SIMY.for, desenvolvido por Guardani (2000), nas simulações usando o modelo RNA-1, cujas variáveis de entrada são: COT_0 , Fe^{2+} , H_2O_2 e t . O tempo compreendeu o mesmo domínio da RNA-1, mas com incrementos de 10 em 10 minutos. A saída do programa forneceu os valores de COT, sendo estes representados por $COT_{sim(i)}$. A Tabela B.1 (Apêndice B) mostra os resultados da simulação.

Estes são comparados com os dados obtidos nos ensaios de Moraes (2003) e Will (2003) e visualizados nas Figuras 4.10 a 4.12.

Figura 4.10 Comparação dos resultados experimentais e simulados de degradação de fenol com concentração inicial de 100 mgC/L. Diagrama (1): ensaios 2 e 4. Diagrama (2): ensaios 7 e 9

A Figura 4.11 refere-se aos ensaios realizados no ponto central. Para os dados experimentais foi verificada uma pequena oscilação. Já para os casos simulados, os pontos estão sobrepostos, visto que se tratam das mesmas condições experimentais.

Figura 4.11 Comparação dos resultados experimentais e simulados de degradação de fenol com concentração inicial de 550 mgC/L

Figura 4.12 Comparação dos resultados experimentais e simulados de degradação de fenol com concentração inicial de 1000 mgC/L. Diagrama (1): ensaios 3, 5, 12 e 14. Diagrama (2): ensaios 8, 10, 13 e 15

b. *Obtenção da taxa de reação:*

Para o cálculo da taxa de reação nos 15 ensaios, foi utilizado o método das diferenças finitas (diferenciação em três pontos), visto que os pontos são igualmente espaçados (Fogler, 1999). Tais cálculos são obtidos a partir das Equações 4.2 até 4.4. Um exemplo, referindo-se ao ensaio 1, é mostrado na Tabela 4.3.

Ponto inicial (t_0):

$$\left(\frac{dCOT}{dt} \right)_{t_0} = \frac{-3COT_0 + 4COT_1 - COT_2}{2\Delta t} \quad (4.2)$$

Pontos intermediários (t_i):

$$\left(\frac{dCOT}{dt}\right)_{t_i} = \frac{1}{2\Delta t} \cdot [COT_{(i+1)} - COT_{(i-1)}] \quad (4.3)$$

Último ponto (t_n):

$$\left(\frac{dCOT}{dt}\right)_{t_n} = \frac{1}{2\Delta t} \cdot [COT_{(n-2)} - 4COT_{(n-1)} + 3COT_n] \quad (4.4)$$

Tabela 4.3 Obtenção da taxa de reação - Ensaio 1

COT₀ (mgC/L)	Fe²⁺ (mmol/L)	H₂O₂ (mmol)	t (min)	COT sim (mgC/L)	dCOT/dt
550	0,65	55	0	621,54	-5,9580
550	0,65	55	10	569,36	-4,4788
550	0,65	55	20	531,96	-3,1461
550	0,65	55	30	506,43	-2,2978
550	0,65	55	40	486,01	-2,1241
550	0,65	55	50	463,95	-2,4565
550	0,65	55	60	436,88	-2,9381
550	0,65	55	70	405,19	-3,2791
550	0,65	55	80	371,30	-3,3705
550	0,65	55	90	337,78	-3,2423
550	0,65	55	100	306,45	-2,9775
550	0,65	55	110	278,23	-2,6549
550	0,65	55	120	253,35	-2,3287
550	0,65	55	130	231,66	-2,0287
550	0,65	55	140	212,78	-1,7678
550	0,65	55	150	196,30	-1,5488
550	0,65	55	160	181,80	-1,3689
550	0,65	55	170	168,92	-1,2235
550	0,65	55	180	157,33	-1,0939

A Figura 4.13 é obtida com base nos dados da Tabela 4.3, onde mostra o perfil de concentração da degradação do fenol ao longo do tempo, considerando os valores de COT simulados.

Figura 4.13 Perfil de concentração da degradação do fenol ao longo do tempo - Ensaio 1

O perfil da taxa de reação ao longo do tempo, tomando como exemplo o ensaio 1, é representado na Figura 4.14.

Figura 4.14 Perfil da taxa de reação ao longo do tempo -Ensaio 1

Após o tratamento dos dados, a base continha 272 observações experimentais.

O analisador do teor de COT apresenta precisão baixa no fundo de escala (valores de COT muito baixos). Por isso, em alguns ensaios, a taxa de reação apresentou valores positivos. Nestes casos, foi admitido valor de taxa igual a zero (não há reação) conforme mostra a Tabela C.1 (Apêndice C).

A Tabela 4.4 mostra o domínio compreendido pelas variáveis em questão.

4.1.3.2 Treinamento RNA-2

Tabela 4.4 Domínio das variáveis RNA-2

	Variáveis	Unidades	Valores mínimos	Valores máximos
Entrada	COT_0	mgC/L	100	1000
	Fe^{2+}	mmol/L	0,01	1,00
	H_2O_2	mmol	10	100
	$COT_{sim(i)}$	mgC/L	1,75	1129,50
Saída	$-r_{COT}$	mgC/L.min	0	4,755

A escolha do melhor modelo para a RNA-2 foi feita da seguinte forma: primeiramente, no ajuste da RNA-2, fixaram-se 100.000 iterações e variou-se NH de 3 a 15, de modo a selecionar a rede mais adequada, conforme mostrado no gráfico da Figura 4.15 - Erro dos dados do conjunto de teste (Erro TS) versus Número de Iterações.

O mínimo erro quadrático é alcançado com NH igual a 14. Conforme descrito anteriormente, para evitar problemas de sobre-ajuste, foram escolhidos os menores valores possíveis de NH e iterações. Nota-se que, a partir de 67.000 iterações, para NH igual a 12, a diminuição do erro não é significativa, conforme mostra a Figura 4.16.

Figura 4.15 Erro quadrático conjunto de teste versus número de iterações para diversos NH (RNA-2)

Figura 4.16 Seleção do número de neurônios na camada oculta e do número de iterações (RNA-2)

A configuração da rede neural RNA-2 é dada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Configuração RNA-2

Número de observações no conjunto de aprendizagem	188
Número de observações no conjunto de teste	84
Número de variáveis de entrada	4
Número de variáveis de saída	1
Número de neurônios na camada oculta	12
Número de neurônios na camada de saída	1
Número de iterações	67000

4.1.3.3 Testes de Validação RNA-2

Analogamente à RNA-1, foram feitos os três testes de consistência. Verifica-se, então, que na Figura 4.17 os valores da taxa de reação calculados pela rede neural e os valores obtidos através dos dados experimentais apresentaram um bom ajuste. A Figura 4.18 mostra que o histograma do erro apresentou uma distribuição aproximadamente simétrica e a Figura 4.19 indica que a área dos erros positivos é

aproximadamente igual à área dos erros negativos. Os valores de $-r_{\text{COT}_{\text{exp}}}$ foram obtidos a partir dos dados de $\text{COT}_{\text{sim}(i)}$ e estão representados na Tabela C.1 (Apêndice C).

Figura 4.17 Análise de dispersão entre os valores de r_{COT} experimentais e calculados pela RNA-2 – Conjunto de Teste

Figura 4.18 Histograma do Erro RNA-2 - Conjunto de Teste

Figura 4.19 Distribuição do Erro RNA-2 – Conjunto de Teste

O comportamento geral das variáveis experimentais foi bem representado pelas variáveis calculadas pelas redes (RNA-1 e RNA-2), evidenciando-se um bom ajuste.

Esses resultados confirmam observações por outros autores de que a técnica de redes neurais reproduz com sucesso o comportamento de sistemas complexos de degradação fotoquímica e podem ser úteis na otimização de processos, assim como no projeto e aumento de escala de reatores fotoquímicos para usos industriais (Teixeira et al., 2004).

A matriz dos pesos obtida é apresentada na Tabela D.2 (Apêndice D). Isto possibilita, então, determinar a taxa de reação.

4.1.4 Determinação do fator de correção da taxa de reação

Uma vez que a taxa de absorção de energia luminosa é uma das variáveis essenciais em reações fotoquímicas, essa variável deve ser levada em consideração na modelagem da taxa de reação aqui considerada. No caso específico dos dados experimentais utilizados no ajuste das RNA, os experimentos foram realizados sob condições de excesso de fótons (potência luminosa), como estratégia de simplificação do sistema. No entanto, para o projeto de sistemas industriais de

tratamento fotoquímico, tal condição não deve ser a mais favorável, principalmente em função do alto custo da energia elétrica para fornecer luz ao sistema. Assim, buscou-se inserir, no modelo da taxa de reação calculada pela RNA-2, um fator de correção da potência luminosa com base em dados experimentais.

O único trabalho até o momento envolvendo variação de potência da lâmpada de vapor de mercúrio, foi realizado por Lira (2006). Foi estudada a degradação do polipropileno operando um sistema em batelada e utilizando lâmpadas Philips HPLN de 80, 125, 250 e 400 W em um reator fotoquímico de geometria anular com volume útil de 1 litro.

Embora o presente trabalho trate da utilização de reatores contínuos e o efluente em questão seja fenol, esses dados foram utilizados para estimar o fator de correção (f_{ix}).

A Figura 4.20, obtida com os dados de Lira (2006), mostra que, a partir de 125 W/L, não é possível observar diferenças significativas na taxa percentual de remoção de COT. Desta forma, foi aplicado o fator de correção para potências específicas abaixo deste valor.

Figura 4.20 Taxa de remoção de COT versus Potência específica da lâmpada (Lira, 2006)

Pela Figura 4.20, para obter o fator de correção, inicialmente foi calculado um valor médio da taxa percentual de remoção de COT ($\overline{\Delta COT}$) entre 250 e 400

W/L (com excesso de fótons). O fator de correção é a relação entre ΔCOT e $\overline{\Delta COT}$ em cada ponto analisado e é apresentado na Figura 4.21.

Pela Figura 4.21 nota-se que a potência específica no intervalo entre 0 e 125 W/L aproxima-se a um modelo de primeira ordem, por isso, é válido fazer um ajuste linear conforme mostra a Figura 4.22.

Figura 4.21 Fator de correção da taxa de reação versus Potência específica

Figura 4.22 Ajuste para o fator de correção da taxa de reação

A partir da Figura 4.22, extrai-se as Equações 4.5 e 4.6, que são os fatores de correção da taxa de reação para as duas situações distintas:

$$f_{tx} = 0,0078 \cdot P_{esp} \quad \text{se } P_{esp} \leq 125 \text{ W/L} \quad (4.5)$$

$$f_{tx} = 1,00 \quad \text{se } P_{esp} > 125 \text{ W/L} \quad (4.6)$$

Com estes fatores de correção e também com a taxa de reação calculada pelo modelo, conforme exposto na Equação 4.1, pode-se estimar a taxa de reação corrigida, como mostra a Equação 4.7.

$$(-r_{COT_i})_{corr} = (-r_{COT_i}) \cdot f_{tx} \quad (4.7)$$

4.2 MODELAGEM DOS REATORES FOTOQUÍMICOS

O tipo de reator considerado representa a configuração mais simples de um reator fotoquímico contínuo. Trata-se de um tanque, reator de mistura convencional (CSTR), com a fonte de luz artificial formada por uma ou mais lâmpadas, colocadas em poços imersos no interior do tanque.

As lâmpadas são de vapor de mercúrio de média pressão (80, 125, 250 e 400 W, HPLN Philips).

O modelo matemático foi elaborado contemplando CSTR's com as seguintes configurações, ilustrados nas Figuras 3.1 a 3.3: um reator fotoquímico sem reciclo; reatores fotoquímicos em série sem reciclo; reatores fotoquímicos em série com reciclo saindo do último reator e podendo retornar a qualquer um, exceto no último.

4.2.1 Hipóteses e aproximações

São apresentadas a seguir as seguintes hipóteses simplificadoras na elaboração do modelo matemático:

- Estado estacionário;
- Vazão volumétrica constante (densidade constante, pois se trata de líquido incompressível);
- Sistema isotérmico;
- Taxas de variação de calor desprezíveis;
- Reatores de volumes iguais;
- Distribuição de luz uniforme no volume do reator.
- O volume do reator, tanto na modelagem quanto no cálculo dos custos dos reatores, foi considerado como sendo somente o volume ocupado pelo líquido. O volume total por reator é, portanto, a soma do volume de

líquido mais o volume ocupado pelos n poços de lâmpadas contidos em cada reator;

- O volume compreendido pelos agitadores é desprezível frente ao número de poços de lâmpadas totais presentes em cada reator.

4.2.2 Equacionamento

4.2.2.1 Reator fotoquímico com reciclo

Tomando-se como volume de controle o reator i conforme mostrado na Figura 4.23 e com base nas hipóteses do item anterior, é aplicado um balanço de massa total e do contaminante, cuja concentração é representada pelo COT em um CSTR com reciclo indicado pelas Equações 4.8 e 4.9.

Figura 4.23 Representação de um reator fotoquímico contínuo com reciclo

Balanço de massa:

- Total:

$$v_i = v_{i-1} + v_R \quad (4.8)$$

- Contaminante:

$$v_i \cdot COT_i = v_{i-1} \cdot COT_{i-1} + v_R \cdot COT_R - V_i \cdot (-r_{COT_i})_{corr} \quad (4.9)$$

Dividindo-se a Equação 4.9 por v_i resulta no cálculo do COT na saída de cada reator:

$$COT_i = \frac{v_{i-1} \cdot COT_{i-1}}{v_i} + \frac{v_R \cdot COT_R}{v_i} - \frac{V_i \cdot (-r_{COT_i})_{corr}}{v_i} \quad (4.10)$$

A razão de reciclo (R) é a relação dada pelo volume de fluido que retorna à entrada do reator (v_R) sobre o volume que sai do sistema (v_f) conforme mostra a Equação 4.11.

$$R = \frac{v_R}{v_f} \quad (4.11)$$

Pela hipótese anterior, a vazão volumétrica é constante. Isto implica que:

$$v_f = v_0 \quad (4.12)$$

Assim, substituindo a Equação 4.12 na Equação 4.11, a vazão de reciclo é:

$$v_R = R \cdot v_0 \quad (4.13)$$

4.2.2.2 Reator fotoquímico sem reciclo

Na sequência, a Figura 4.24 mostra o esquema de um reator fotoquímico contínuo sem reciclo. Isto implica que:

$$v_R = 0 \quad (4.14)$$

Figura 4.24 Representação de um reator fotoquímico contínuo sem reciclo

Substituindo a Equação 4.14 nas Equações 4.8 e 4.9 obtém-se:

$$v_i = v_{i-1} \quad (4.15)$$

A Equação 4.16 resulta no cálculo do COT na saída de cada reator:

$$COT_i = COT_{i-1} - \frac{V_i \cdot (-r_{COT_i})_{corr}}{v_i} \quad (4.16)$$

Dada uma potência específica (P_{esp}), o volume de cada reator (V_i) e a potência de cada lâmpada (P_{lamp}), é possível calcular o número de lâmpadas total em cada reator (N_{lamp}), conforme apresenta a Equação 4.17.

$$N_{lamp} = \frac{P_{esp} \cdot V_i}{P_{lamp}} \quad (4.17)$$

4.2.3 Programa de simulação

O equacionamento foi implementado em um programa desenvolvido em Fortran, que estabelece como objetivo final o cálculo de diversas configurações de reatores fotoquímicos contínuos. O fluxograma simplificado do modelo encontra-se na Figura E.1 (Apêndice E).

4.2.4 Limite da concentração de saída do efluente

Em relação aos padrões de emissão de efluentes, de acordo com a CETESB (2006), a concentração máxima de fenol permitida é igual a 0,5 mg/L.

Os valores das variáveis da rede neural devem estar dentro do domínio de validade do modelo, com valor mínimo da concentração do contaminante de 1,75 mg/L. Logo este valor será considerado o limite inferior de concentração no programa de simulação, denominado COT_{lim} e posteriormente na otimização, de modo a garantir a validade do modelo da taxa de reação (RNA-2).

A concentração de saída especificada para o efluente, não necessariamente, precisa atingir o valor de concentração conforme regulamento para emissão num

corpo receptor, podendo ser também um valor com níveis de contaminantes aceitáveis para utilização como corrente de água de reuso, por exemplo, que atenda uma dada especificação de um processo.

4.2.5 Métodos de convergência

O programa calcula na corrente de saída de cada reator a vazão volumétrica, a concentração e a taxa de reação. Como se tratam de reatores de mistura, a temperatura e a concentração na corrente de saída são idênticas às do interior do reator e, assim, a taxa de reação é avaliada nas condições de saída. Desta forma, para situações com e sem reciclo, deve ser feita uma estimativa dessa concentração em cada corrente até atingir um critério de convergência estabelecido; também para condições com reciclo é necessária a convergência de tal corrente.

Inicialmente, foi utilizado o método das substituições sucessivas. Neste método, são necessárias muitas iterações para alcançar a convergência. Além disso, em diversas situações não houve convergência.

Desta forma, foi proposto o método de Wegstein (Ramirez, 1989), que acelera a convergência, o que possibilitou a obtenção de bons resultados.

4.2.6 Ajustes no modelo

Mesmo com a implementação do método de Wegstein, em alguns casos não ocorreu a convergência. Assim, foram feitos alguns ajustes no modelo para solucionar tais problemas, como:

- Em algumas situações, tais como aquelas em que a concentração de saída do reator encontra-se num valor bem próximo, mas superior da concentração de saída especificada, há a necessidade de adicionar mais um reator na série, o que leva a uma concentração de saída abaixo do limite inferior da rede neural ou também a uma concentração negativa. Como a rede neural não permite extrapolação do seu domínio, para solucionar este caso, existe a possibilidade de

corrigir o volume dos reatores através de um fator de correção (f_{vol}). Desta forma, todos os cálculos são refeitos, o que permite encontrar a solução, diminuindo igualmente o volume de todos os reatores;

- Caso seja informada no início do programa a presença de reciclo, e tenha sido obtido como resultado um único reator, este automaticamente desconsidera a presença de reciclo e recalcula novamente o sistema sem reciclo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SIMULAÇÕES

5.1.1 Análise dos parâmetros do modelo

Segundo Chamarro et al. (2001) há dois fatores que afetam a reação de Fenton (primeira etapa do processo de fotodegradação foto-Fenton): a quantidade de H_2O_2 adicionada e a concentração de Fe^{2+} . O primeiro é reagente na degradação dos compostos orgânicos enquanto que o segundo atua como catalisador, pois é regenerado no processo fotoquímico.

Diante disso, foram realizadas diversas simulações variando as concentrações destes reagentes, varrendo todo o domínio em que a rede neural foi treinada observando-se forte influência das concentrações na taxa de reação. Houve grandes oscilações nos seus perfis da taxa de reação versus número de reatores que podem ter sido ocasionadas por problemas de ajuste da rede neural. Uma pequena oscilação no perfil da taxa de reação foi verificada considerando-se para a quantidade adicionada de H_2O_2 e para a concentração de Fe^{2+} valores iguais a 15 mmol e 0,95 mmol/L respectivamente.

O critério de escolha das concentrações inicial de fenol e de saída especificada para o efluente foi arbitrário. Para a primeira, foi respeitado apenas o domínio desta variável, para o qual a rede neural foi treinada. Já para a segunda, tal concentração não necessariamente precisa atingir o valor de concentração conforme regulamento para emissão num corpo receptor, podendo ser também um valor com níveis de contaminantes aceitáveis para utilização como corrente de água de reuso, por exemplo, que atenda uma dada especificação de um processo. Deve ser lembrado também que tal concentração de saída não pode ser inferior 1,75 mgC/L, valor referente ao limite inferior do domínio no qual a rede neural foi treinada.

Portanto, os parâmetros do modelo são:

$$\text{COT}_0 = 500 \text{ mgC/L}$$

$$\text{COT}_{\text{esp}} \leq 50 \text{ mgC/L}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 15 \text{ mmol}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 0,95 \text{ mmol/L}$$

Onde COT_0 representa a concentração de fenol inicial, COT_{esp} a concentração final do contaminante especificada, H_2O_2 e Fe^{2+} as concentrações do peróxido de hidrogênio e de ferro, respectivamente.

Com estas concentrações inicial de fenol e final do contaminante, garantem-se conversões superiores a 90 %.

As variáveis do processo são: V_{liq} , P_{lamp} , R e k .

Onde V_{liq} representa o volume de líquido em cada reator, P_{lamp} a potência de cada lâmpada, R a razão de reciclo e k a posição de entrada da corrente de reciclo, indicada pelo número do reator.

5.1.2 Planejamento experimental

Para realizar as simulações, inicialmente montou-se um planejamento experimental fatorial em dois níveis, constituído de um mínimo (-) e um máximo (+), para as quatro variáveis do modelo, com o intuito de obter a configuração do sistema e ainda construir e analisar os perfis de concentração e da taxa de reação ao longo da série de reatores.

Os níveis definidos para cada uma das variáveis são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Níveis definidos para as variáveis do planejamento fatorial completo

Variável	Nível (-)	Nível (+)
V_{liq} (L)	300	500
P_{lamp} (W)	125	400
R	0,5	3
k	0	2

A Tabela 5.2 mostra os cenários para as simulações realizadas.

Tabela 5.2 Cenário para as simulações

Cenários	1	2	3	4	5	6
P_{esp} (W/L)	20	20	30	30	50	50
v_0 (L/min)	8,3	6,7	8,3	6,7	8,3	6,7

O planejamento fatorial completo para os dois níveis e as quatro variáveis prevê, para cada cenário, a execução de dezesseis simulações ($2^4 = 16$), conforme mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Planejamento fatorial completo em dois níveis e quatro variáveis

	Variáveis			
	V_{liq} (L)	P_{lamp} (W)	R	k
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

O intuito de fixar a potência específica está no fato do desconhecimento do número de lâmpadas necessárias em cada reator para um dado volume e uma dada potência.

Conforme visto na Tabela 5.1, em tais simulações foi considerado os sistemas sem reciclo, k igual a 0, e com o reciclo saindo do último reator e retornando no segundo, ou seja, k igual a 2.

Deve ser observado que se, por exemplo, o valor de R for igual a zero e k for diferente de zero, ou vice-versa, o programa assume a situação sem reciclo, ou seja, os dois valores iguais a zero.

5.1.3 Resultados do modelo

Os resultados mostrados na Tabela 5.4 tratam apenas das simulações analisadas nos perfis de concentração e da taxa de reação ao longo da série de reatores, conforme mostrados nas Figuras 5.1 até 5.4.

Tabela 5.4 Resultados das simulações

Simulações	N _{reat}	V _{líq} (L)	v _o (L/min)	τ (min)	P _{lamp} (W)	P _{esp} (W/L)	N _{lamp}	R	k	COT último reator (mgC/L)
Simul 1	13	300	6,7	45	400	20	15	0	0	43,63
Simul 2	9	300	6,7	45	400	30	23	0	0	34,60
Simul 3	5	300	6,7	45	400	50	38	0	0	39,56
Simul 4	8	500	6,7	75	400	20	25	0	0	38,01
Simul 5	5	500	6,7	75	400	30	38	0	0	39,56
Simul 6	3	500	6,7	75	400	50	63	0	0	31,84
Simul 7	15	300	6,7	45	400	20	15	3	2	46,47
Simul 8	10	300	6,7	45	400	30	23	3	2	44,42
Simul 9	9	500	6,7	75	400	20	25	3	2	45,99
Simul 10	6	500	6,7	75	400	30	38	3	2	44,13
Simul 11	9	300	6,7	45	400	30	23	0,5	2	39,89
Simul 12	5	500	6,7	75	400	30	38	0,5	2	48,37
Simul 13	9	300	6,7	45	125	30	72	0	0	37,03
Simul 14	5	500	6,7	75	125	30	120	0	0	42,85
Simul 15	10	500	8,3	60	400	20	25	0	0	37,8
Simul 16	7	500	8,3	60	400	30	38	0	0	31,72
Simul 17	4	500	8,3	60	400	50	63	0	0	24,85

Onde N_{reat} representa o número de reatores, N_{lamp} o número de lâmpadas total em cada reator e τ o tempo de residência.

Na Figura 5.1, o diagrama número 1 apresenta uma situação sem reciclo. Observa-se que mesmo para reatores com diferentes capacidades, o aumento da potência da lâmpada não influi de forma significativa na degradação do efluente e apresenta perfis de concentração semelhantes. Isto deve-se ao fato da potência específica permanecer constante, ou seja, é mantida a mesma quantidade de potência luminosa total (produto do número de lâmpadas e da potência de cada lâmpada) por volume de reator. Além disso, para tratar tal efluente, nas mesmas condições, são necessários menos reatores de maior capacidade em relação aos de menor volume, para atingir a concentração de saída especificada. Já o diagrama número 2 mostra

que os perfis da taxa de reação praticamente se sobrepõem, pois correspondem à mesma potência específica.

Figura 5.1 Diagrama 1 - Perfis de concentração para comparação do efeito na degradação do fenol, em relação à mudança de volume e da potência da lâmpada. Diagrama 2 - Perfis da taxa de reação ao longo do número de reatores em série sem reciclo. ◆ Simul 13; ○ Simul 2; ■ Simul 14; □ Simul 5.

Pelo fato da potência específica ser mantida constante, na Figura 5.2 são consideradas lâmpadas com potência de 400 W, visando observar somente o efeito da degradação de fenol em reatores de diferentes capacidades, com e sem reciclo, mantendo fixa a posição de retorno da corrente e variando a razão de reciclo.

Observa-se, na situação sem reciclo, que a concentração decresce lentamente. Já na presença de reciclo, a concentração cai consideravelmente no reator em que entra tal corrente e, à medida que aumenta a razão de reciclo, esta queda torna-se brusca, visto que retornou ao sistema uma grande quantidade de carga diluída, o que, conseqüentemente, diminui a concentração do poluente. Nos reatores seguintes, a concentração decresce gradualmente até atingir o nível de concentração especificada.

Figura 5.2 Perfis de concentração para comparação do efeito na degradação do fenol, em reatores de diferentes capacidades com ou sem reciclo, utilizando-se lâmpadas de 400 W. Diagrama 1: 300 L ◆ Simul 2; ■ Simul 11; ▲ Simul 8. Diagrama 2: 500 L ◆ Simul 5; ■ Simul 12; ▲ Simul 10.

No início desta reação de fotodegradação existe somente fenol. Este é degradado formando outros compostos orgânicos (Devlin e Harris, 1984). Até esta etapa o COT e a taxa de reação são praticamente constantes, mas com o progresso da reação, estes compostos vão sendo mineralizados fazendo com que o COT diminua, ou seja, quando há a presença de carbono inorgânico na molécula, e desta forma a taxa de reação varia. Tais perfis da taxa de reação são mostrados na Figura 5.3 e indicam que quando a razão de reciclo é muito alta, a taxa de reação cai consideravelmente no reator no qual entra o reciclo, pois dilui bastante o sistema.

Figura 5.3 Perfis da taxa de reação, em reatores de diferentes capacidades com ou sem reciclo, utilizando-se lâmpadas de 400 W. Diagrama 1: 300 L ♦ Simul 2; ■ Simul 11; ▲ Simul 8. Diagrama 2: 500 L ♦ Simul 5; ■ Simul 12; ▲ Simul 10.

Na Figura 5.4 são comparados os perfis de concentração em reatores de diferentes capacidades sem reciclo, com lâmpadas de 400 W, onde variou-se a potência específica. Percebe-se que à medida que diminui a potência específica de cada lâmpada no interior de cada reator, ou seja, a potência luminosa total expressa em Watts por litro, a degradação do efluente torna-se mais lenta, resultando em um número maior de reatores até atingir a concentração de saída especificada. Analogamente aos casos anteriores, aumentando o volume, a série de reatores torna-se menor.

Figura 5.4 Perfis de concentração para comparação do efeito na degradação do fenol, em reatores de diferentes capacidades sem reciclo, variando-se a potência específica e utilizando-se lâmpadas de 400 W. Diagrama 1: 300 L ♦ Simul 1; ■ Simul 2; ▲ Simul 3. Diagrama 2: 500 L ♦ Simul 4; ■ Simul 5; ▲ Simul 6.

Os casos com 8,3 L/min, quando comparados com 6,7 L/min (diminuição de quase 20 % na vazão volumétrica), levaram a um maior número de reatores em série. Isto porque, para um mesmo volume, o aumento na vazão volumétrica faz com que o tempo de residência diminua, degradando o efluente lentamente e assim são necessários mais reatores até atingir a concentração de saída especificada.

5.1.3.1 Diagrama de Pareto

Primeiramente foi realizado um planejamento fatorial completo em dois níveis, de sete variáveis, visando como resposta o número de reatores, conforme mostra a Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Planejamento fatorial completo em dois níveis

Variável	P_{esp} (W/L)	P_{lamp} (W)	k	R	V_{liq} (L)	v_0 (L/min)	COT_{esp} (mgC/L)
Nível (-)	15	80	1	0,5	200	6,7	50
Nível (+)	30	400	4	5,5	400	8,3	150

A Figura 5.5 mostra o diagrama de Pareto, que possibilitou julgar as variáveis mais importantes, as quais afetam no número de reatores em série. Os efeitos individuais estão indicados pela cor laranja enquanto que as interações estão com a cor cinza.

Admitindo-se α igual a 5 %, são considerados principais os efeitos que ultrapassam a linha de referência (linha vertical vermelha). Assim, os efeitos mais importantes estão na seguinte ordem: potência específica (P_{esp}), volume de líquido presente em cada reator (V_{liq}), concentração de saída especificada na saída do último reator (COT_{esp}), vazão volumétrica do contaminante na entrada do primeiro reator (v_0), razão de reciclo (R), potência da lâmpada (P_{lamp}), posição de entrada da corrente de reciclo (k).

Figura 5.5 Diagrama de Pareto com nível de significância de 5 %

Pela Figura 5.5, nota-se que a razão de reciclo ultrapassou a linha de referência, no entanto está muito aquém dos outros efeitos conforme mencionados anteriormente. Já a posição de entrada da corrente de reciclo, nem sequer ultrapassou tal linha de referência.

Sabe-se que na modelagem dos reatores fotoquímicos foi considerada a presença do reciclo para diferentes configurações, pois não era previsto que o reciclo não fosse significativo.

Com estas informações, foi possível desenvolver um modelo de otimização com o objetivo de selecionar a melhor configuração do sistema de reatores fotoquímicos.

6 OTIMIZAÇÃO

6.1 FORMULAÇÃO DA FUNÇÃO OBJETIVO

A função objetivo (econômica) é a minimização do custo horário de tratamento de efluentes, ou também o custo por metro cúbico de efluente tratado (C_{trat}). É composta pelos custos de investimento (C_{inv}) e operacional (C_{oper}) conforme mostra a Equação 6.1.

$$\min C_{trat} = C_{inv} + C_{oper} \quad (6.1)$$

6.1.1 Custo de investimento

Os componentes do custo de investimento são: reatores, bombas, lâmpadas e poço das lâmpadas. Na seqüência, cada um deles é mostrado separadamente.

6.1.1.1 Reatores

Considerações:

- Vida útil dos reatores (V_{idar}) igual a 87.600 horas (depreciação em 10 anos);
- O material de construção dos reatores escolhido foi aço inoxidável, devido ao fato de o fenol ser corrosivo;
- Pressão e temperatura ambientes (1 atm, 25 °C). Dessa forma, o fator de correção da pressão de operação do reator (F_{Pr}) é igual a 1,00, pois a pressão encontra-se no intervalo $-0,5 < P_b < 3,7$ (bar gauge);
- Todos os coeficientes de custo obtidos são referentes à posição vertical do reator (Turton, 1998);
- Indicadores econômicos: *Marshall & Swift Equipment Cost Index* (Chemical Engineering, 2007)

- Marshall₁₉₉₈: 1.061,9

- Marshall₂₀₀₇: 1.362,7

Cada poço de lâmpada tem um volume imerso no reator de aproximadamente 0,5 litro. O volume total ocupado pelos poços das lâmpadas V_{poco} , expresso em litros é dado pela Equação 6.2.

$$V_{poco} = 0,5 \cdot N_{lamp} \quad (6.2)$$

Para o cálculo dos custos, o volume do reator deve ser convertido em m³ através da Equação 6.3.

$$V_{reat} = \frac{V_{liq} + V_{poco}}{10^3} \quad (6.3)$$

O custo dos reatores pode ser estimado por relações empíricas como mostram as Equações 6.4 e 6.5 (Turton, 1998).

$$\log C_r = K_{1r} + K_{2r} \cdot \log V_{reat} + K_{3r} \cdot (\log V_{reat})^2 \quad (6.4)$$

$$CBMr = C_r \cdot (B_{1r} + B_{2r} \cdot F_{Mr} \cdot F_{Pr}) \quad (6.5)$$

Há a necessidade da atualização de valores para o ano de 2007. Assim, o custo atual dos reatores ($CBMr_{atual}$) é calculado pela Equação 6.6.

$$CBMr_{atual} = CBMr \cdot \left(\frac{Marshall_{2007}}{Marshall_{1998}} \right) \quad (6.6)$$

O custo total dos reatores (C_{reat}) é calculado pela Equação 6.7.

$$C_{reat} = \frac{CBMr_{atual} \cdot N_{reat} \cdot Dolar}{V_{idar}} \quad (6.7)$$

Onde $CBMr$ representa o custo total do reator a partir do "custo base", C_r o custo de aquisição do reator "custo base", N_{reat} o número de reatores e $Dolar$ o indicador econômico.

A Tabela 6.1 mostra os coeficientes de correlação para o reator (K_{1r} , K_{2r} , K_{3r}), os quais são obtidos a partir do volume (V_{reat}), expresso em m^3 .

Tabela 6.1 Coeficientes de correlação para o reator

$V_{reat} \text{ mín (m}^3\text{)}$	$V_{reat} \text{ máx (m}^3\text{)}$	K_{1r}	K_{2r}	K_{3r}
0,08	1,13	3,3392	0,5538	0,2851
1,14	3,93	3,4746	0,5893	0,2053
3,94	23,56	3,6237	0,5262	0,2146
23,57	72,45	3,7559	0,6361	0,1069
72,46	141,37	3,9484	0,4623	0,1717
141,38	245,44	4,0547	0,4620	0,1558
245,45	353,43	4,1110	0,6094	0,0490
353,44	628,32	4,3919	0,2859	0,1842

A Tabela 6.2 refere-se aos coeficientes (B_{1r} , B_{2r}) que dependem da posição do reator e os fatores de correção para o material de construção do reator (F_{Mr}).

Tabela 6.2 Coeficientes e fatores de correção para o material de construção do reator

B_{1r}	2,50
B_{2r}	1,72
F_{Mr} (aço carbono)	1,00
F_{Mr} (aço inoxidável)	4,00

6.1.1.2 Bombas

Neste sistema existem duas bombas: uma de alimentação e a outra de reciclo.

Considerações:

- Vida útil das bombas (V_{idab}) igual a 87.600 horas (depreciação em 10 anos);
- Para bomba centrífuga, se a potência das bombas de alimentação (Pot_{BA}) e de reciclo (Pot_{BR}), além da pressão relativa (P_b) estiverem dentro dos intervalos mostrados abaixo, podem-se utilizar os coeficientes da Tabela 6.3:
 $0,01 \leq Pot_{BA} \leq 250 \text{ (kW)}$;
 $0,01 \leq Pot_{BR} \leq 250 \text{ (kW)}$;
 $P_b \leq 350 \text{ (bar gauge)}$;
- A pressão é atmosférica, pois os tanques estão abertos (1 atm). Considerando-se a existência de uma válvula de controle (perda de carga de 0,5 atm), pode-se estimar um mesmo ΔP igual a 1,5 atm (1,52 bar absoluto) para as duas bombas;
- O material de construção das bombas escolhido foi aço inoxidável, devido ao fato de o fenol ser corrosivo;
- Todos os coeficientes de custo obtidos são referentes à bomba centrífuga (Turton, 1998);
- Indicadores econômicos: Marshall & Swift Equipment Cost Index (Chemical Engineering, 2007)
 - Marshall₁₉₉₈: 1.061,9
 - Marshall₂₀₀₇: 1.362,7

A pressão relativa expressa em bar gauge é calculada pela Equação 6.8:

$$P_b = (\Delta P \cdot 1,01325) - 1 \quad (6.8)$$

O "head" das bombas (H_b), expresso em Pascal é calculado pela Equação 6.9:

$$H_b = \Delta P \cdot 1,01325 \cdot 10^5 \quad (6.9)$$

a. Bomba de alimentação

A Equação 6.10 faz a conversão da vazão volumétrica Q_A :

$$Q_A = \frac{v_0}{60 \cdot 10^3} \quad (6.10)$$

Com isso, pode-se calcular a potência da bomba através da Equação 6.11:

$$Pot_{BA} = \frac{H_b \cdot Q_A}{10^3} \quad (6.11)$$

O custo de aquisição da bomba de alimentação “custo base” (C_{bA}) pode ser estimado por relações empíricas como mostram as Equações 6.12 e 6.13 (Turton, 1998):

$$F_{Pb} = C_{1b} + C_{2b} \cdot \log P_b + C_{3b} \cdot (\log P_b)^2 \quad (6.12)$$

$$\log C_{bA} = K_{1b} + K_{2b} \cdot \log Pot_{BA} + K_{3b} \cdot (\log Pot_{BA})^2 \quad (6.13)$$

O custo total da bomba a partir do "custo base" ($CBMb_A$) é obtido pela Equação 6.14:

$$CBMb_A = C_{bA} \cdot (B_{1b} + B_{2b} \cdot F_{Mb} \cdot F_{Pb}) \quad (6.14)$$

Há a necessidade da atualização de valores para o ano de 2007. Assim, o custo atual da bomba de alimentação ($CBMb_{Aatual}$) é calculado pela Equação 6.15

$$CBMb_{Aatual} = C_{bA} \cdot \left(\frac{Marshall_{2007}}{Marshall_{1998}} \right) \quad (6.15)$$

O custo horário da bomba (C_{bombA}) é dado pela Equação 6.16:

$$C_{bombA} = \frac{CBMb_{Aatual} \cdot Dolar}{V_{idab}} \quad (6.16)$$

b. Bomba de reciclo

A Equação 6.17 faz a conversão da vazão volumétrica Q_R :

$$Q_R = \frac{V_R}{60 \cdot 10^3} \quad (6.17)$$

Com isso, pode-se calcular a potência da bomba através da Equação 6.18:

$$Pot_{BR} = \frac{H_b \cdot Q_R}{10^3} \quad (6.18)$$

O custo de aquisição da bomba de reciclo “custo base” (C_{bR}) é então calculado pela Equação 6.19 (Turton, 1998):

$$\log C_{bR} = K_{1b} + K_{2b} \cdot \log Pot_{BR} + K_{3b} \cdot (\log Pot_{BR})^2 \quad (6.19)$$

A Equação 6.12 também é válida para esta bomba. O custo total da bomba a partir do "custo base" (CBM_{bR}) é obtido pela Equação 6.20:

$$CBM_{bR} = C_{bR} \cdot (B_{1b} + B_{2b} \cdot F_{Mb} \cdot F_{Pb}) \quad (6.20)$$

O custo atual da bomba de reciclo ($CBM_{bRatual}$) é calculado pela Equação 6.21:

$$CBM_{bRatual} = CBM_{bR} \cdot \left(\frac{Marshall_{2007}}{Marshall_{1998}} \right) \quad (6.21)$$

O custo horário da bomba (C_{bombR}) é dado pela Equação 6.22:

$$C_{bombR} = \frac{CBM_{bRatual} \cdot Dolar}{V_{idab}} \quad (6.22)$$

O custo horário total das bombas é então calculado conforme a Equação 6.23:

$$C_{bomb} = C_{bombA} + C_{bombR} \quad (6.23)$$

Tabela 6.3 Coeficientes de correlação e fator de correção para o material de construção da bomba centrífuga

K_{1b}	3,5793
K_{2b}	0,3208
K_{3b}	0,02850
C_{1b}	0,1682
C_{2b}	0,3477
C_{3b}	0,4841
B_{1b}	1,80
B_{2b}	1,51
F_{Mb}	2,4

Onde F_{Mb} representa o fator de correção do material de construção da bomba, F_{Pb} o fator de correção da pressão de operação da bomba e K_{1b} , K_{2b} , K_{3b} , C_{1b} , C_{2b} , C_{3b} , B_{1b} , B_{2b} representam os coeficientes de correlação para bomba centrífuga.

6.1.1.3 Lâmpadas

Consideração:

- Vida útil média das lâmpadas (V_{idal}) igual a 12.000 horas (Eletrobrás, 2007).

As lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (80, 125, 250 e 400 W, HPLN Philips) são encontradas no mercado. Seus preços são respectivamente 6,40; 6,70; 18,00 e 24,50 (valores em R\$).

Os custos das lâmpadas são obtidos para cada potência através das Equações 6.24 até 6.27.

$$C_{lamp80} = \frac{Pr_{lamp80} \cdot N_{reat} \cdot N_{lamp}}{V_{idal}} \quad (6.24)$$

$$C_{lamp125} = \frac{Pr_{lamp125} \cdot N_{reat} \cdot N_{lamp}}{V_{idal}} \quad (6.25)$$

$$C_{lamp250} = \frac{Pr_{lamp250} \cdot N_{reat} \cdot N_{lamp}}{V_{idal}} \quad (6.26)$$

$$C_{lamp400} = \frac{Pr_{lamp400} \cdot N_{reat} \cdot N_{lamp}}{V_{idal}} \quad (6.27)$$

Onde Pr_{lamp80} , $Pr_{lamp125}$, $Pr_{lamp250}$ e $Pr_{lamp400}$, C_{lamp80} , $C_{lamp125}$, $C_{lamp250}$ e $C_{lamp400}$ representam o preço e o custo das lâmpadas com suas respectivas potências de 80, 125, 250 e 400 W, e N_{lamp} é o número de lâmpadas em cada reator.

6.1.1.4 Poço das lâmpadas

Consideração:

- Vida útil do poço das lâmpadas (V_{idap}) igual a 87.600 horas (depreciação em 10 anos);

Os preços médios para os poços de borossilicato (Pr_{pocob}) e quartzo (Pr_{pocoq}) são respectivamente 400,00 e 850,00 € (Ace Glass Inc., 2005).

O custo dos poços de borossilicato (C_{pocob}) e quartzo (C_{pocoq}) são calculados a partir das Equações 6.28 e 6.29.

$$C_{pocob} = \frac{Pr_{pocob} \cdot Euro}{V_{idap}} \quad (6.28)$$

$$C_{pocoq} = \frac{Pr_{pocoq} \cdot Euro}{V_{idap}} \quad (6.29)$$

Onde Euro representa o indicador econômico.

6.1.1.5 Custo total de investimento

O custo total de investimento é obtido pela Equação 6.30:

$$C_{inv} = C_{reat} + C_{bomb} + C_{lamp} + C_{poco} \quad (6.30)$$

Onde C_{lamp} dependerá do tipo de potência empregada e C_{poco} dependerá do tipo de material empregado.

6.1.2 Custo operacional

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

6.1.2.1 Energia elétrica

Constituído pelas parcelas das lâmpadas e do bombeamento.

Considerações:

- Adotou-se o Grupo A (industrial), Subgrupo A3a, com nível médio de tensão de fornecimento (2,3 kV a 44 kV). Neste subgrupo, pode-se utilizar a tarifação convencional, não havendo a necessidade de considerar o Horo-Sazonal (Eletropaulo, 2007);
- Nos grupos industriais, a tarifação é binômia, sendo esta dividida em demanda e consumo. Os valores de tarifas, válidos a partir de julho/2006 para a demanda (T_{dem}) e para o consumo (T_{cons}) são respectivamente R\$ 25,82/kW e R\$ 159,55/MWh (Eletropaulo, 2007);
- Na tarifa demanda, foi considerado 10% a mais do valor obtido a fim de evitar que ultrapasse a potência instalada e conseqüentemente não se paguem multas;
- Para bombas centrífugas, o rendimento da bomba η_B é de aproximadamente 60 % (Gomide, 1997);
- Para um motor de indução trifásico, seu rendimento médio η_M é de 90 % (Aneel, 2007);
- Tanto o rendimento da bomba quanto o do motor são válidos para as bombas de alimentação e de reciclo.

a. Lâmpadas

O custo de demanda (C_{demL}) é obtido através da Equação 6.31.

$$C_{demL} = \frac{1,1 \cdot N_{reat} \cdot N_{lamp} \cdot P_{lamp} \cdot T_{dem}}{720 \cdot 10^3} \quad (6.31)$$

A Equação 6.32 mostra o custo de consumo (C_{consL}):

$$C_{consL} = \frac{N_{reat} \cdot N_{lamp} \cdot P_{lamp} \cdot T_{cons}}{10^6} \quad (6.32)$$

Desta forma, o custo de energia elétrica das lâmpadas (C_{elL}) é dado pela Equação 6.33.

$$C_{elL} = C_{demL} + C_{consL} \quad (6.33)$$

Onde P_{lamp} representa a potência de cada lâmpada (W).

b. Bombeamento

O rendimento da bomba (η_B) é dado pela Equação 6.34.

$$\eta_B = \frac{Pot_B}{Pot_{MS}} \quad (6.34)$$

O rendimento do motor (η_M) é dado pela Equação 6.35.

$$\eta_M = \frac{Pot_{MS}}{Pot_M} \quad (6.35)$$

Rearranjando as Equações 6.34 e 6.35, a potência do motor é então calculada:

$$Pot_M = \frac{Pot_B}{\eta_B \cdot \eta_M} \quad (6.36)$$

Conforme a Equação 6.36 é então calculada a potência do motor para cada uma das bombas, como mostram as Equações 6.37 e 6.38:

$$Pot_{MA} = \frac{Pot_{BA}}{\eta_B \cdot \eta_M} \quad (6.37)$$

$$Pot_{MR} = \frac{Pot_{BR}}{\eta_B \cdot \eta_M} \quad (6.38)$$

O custo de demanda (C_{demB}) é obtido através da Equação 6.39:

$$C_{demB} = \frac{1,1.(Pot_{MA} + Pot_{MR}).T_{dem}}{720} \quad (6.39)$$

O custo de consumo (C_{consB}) é calculado pela Equação 6.40:

$$C_{consB} = \frac{(Pot_{MA} + Pot_{MR}).T_{cons}}{10^3} \quad (6.40)$$

Desta forma, o custo de energia elétrica do bombeamento (C_{elB}) é dado pela Equação 6.41.

$$C_{elB} = C_{demB} + C_{consB} \quad (6.41)$$

O custo total de energia elétrica (C_{eletr}) é então obtido pela Equação 6.42:

$$C_{eletr} = C_{elL} + C_{elB} \quad (6.42)$$

6.1.2.2 Reagentes

Considerações:

- O preço do peróxido de hidrogênio ($Pr_{H_2O_2}$) a 100 % sem impostos é de \$ 1,20/kg (Peróxidos do Brasil, 2007);
- O preço sulfato de ferro heptahidratado ($Pr_{Fe^{2+}}$) é de \$ 0,382/kg (SQI – Soluções Químicas Industriais Ltda, 2007);
- As massas moleculares do peróxido de hidrogênio ($M_{H_2O_2}$) e do sulfato de ferro heptahidratado ($M_{Fe^{2+}}$) são respectivamente 34 e 278 mg/mmol.

As vazões mássicas do peróxido ($W_{H_2O_2}$) e de ferro ($W_{Fe^{2+}}$) são calculadas pelas Equações 6.43 e 6.44 e seus respectivos custos são obtidos pelas Equações 6.45 e 6.46:

$$W_{H_2O_2} = \frac{H_2O_2 \cdot v_0 \cdot M_{H_2O_2} \cdot 60}{10^6} \quad (6.43)$$

$$W_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+} \cdot v_0 \cdot M_{Fe^{2+}} \cdot 60}{10^6} \quad (6.44)$$

$$C_{H_2O_2} = Pr_{H_2O_2} \cdot W_{H_2O_2} \cdot Dolar \quad (6.45)$$

$$C_{Fe^{2+}} = Pr_{Fe^{2+}} \cdot W_{Fe^{2+}} \cdot Dolar \quad (6.46)$$

O custo total dos reagentes (C_{reag}) é obtido pela Equação 6.47:

$$C_{reag} = C_{H_2O_2} + C_{Fe^{2+}} \quad (6.47)$$

Onde v_0 representa a vazão volumétrica do contaminante na entrada do primeiro reator, H_2O_2 é a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, Fe^{2+} a concentração de ferro, $C_{H_2O_2}$ e $C_{Fe^{2+}}$ representam respectivamente os custos do peróxido de hidrogênio e do sulfato de ferro heptahidratado.

6.1.2.3 Custo total operacional

O custo total operacional é calculado pela Equação 6.48:

$$C_{oper} = C_{eletr} + C_{reag} \quad (6.48)$$

6.2 MÉTODO DE BUSCA DIRETA

6.2.1 Descrição do programa de otimização

Adaptado a partir de Alves (2003) e De Jardin Jr (2006), foi utilizado no presente trabalho um programa em Fortran utilizando o método de busca direta (Nascimento et al., 2000), o qual faz o mapeamento da função objetivo no espaço das variáveis (todas as possíveis soluções dentro da faixa de valores das mesmas). Com isso, atendendo às restrições do processo, encontra-se o ótimo global. Este modelo é composto de 5 variáveis de otimização: R , k , P_{esp} , $V_{líq}$ e P_{lamp} .

6.2.2 Algoritmo de otimização

Definição dos parâmetros do modelo: concentrações inicial e final do contaminante, concentração de reagentes, preços das lâmpadas e reagentes, tarifas de energia elétrica, custo de investimento dos reatores etc.

Estipulam-se níveis de operação para as variáveis.

É definido o número de passos desejados para variação de cada uma das variáveis, entre seus valores mínimos e máximos.

O procedimento de busca consiste em calcular as equações do modelo do processo e a função objetivo, sendo armazenado o caso de menor custo horário de tratamento, ou seja, o ótimo global.

6.2.3 Restrições do modelo

De todos os casos calculados pelo modelo, são válidos somente aqueles que satisfazem todas as restrições do modelo, descritas a seguir:

- A concentração de saída do último reator deve ser menor que a concentração do contaminante especificada;
- A posição de entrada do reciclo deve ser menor que o número de reatores calculado pelo modelo, sendo que não é permitido sair e retornar no próprio reator, com base na hipótese de mistura perfeita;
- O número de lâmpadas por volume de líquido em cada reator deve ser menor que a relação obtida nos reatores de bancada, ou seja, em um reator de 1 L, 0,5 L é ocupado pelo líquido e 0,5 L ocupado pela lâmpada. Desta forma, a razão $N_{\text{lamp}} \text{ por } V_{\text{liq}}$ deve ser inferior a 1.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 Análise de sensibilidade – diferentes estudos de caso

A análise de sensibilidade foi realizada da seguinte forma. Primeiramente, foi feita a otimização para um caso base, denominado *Cenário 1*, com a configuração apresentada na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 Parâmetros do caso base - Cenário

Parâmetros	Unidade	Valor
COT ₀	mgC/L	550
COT _{esp} (máximo)	mgC/L	20
Fe	mmol/L	0,95
H ₂ O ₂	mmol	15
v ₀	L/min	6,7
T _{dem}	R\$/kW	25,82
T _{cons}	R\$/MWh	159,55
P _{lamp} (80 W)	R\$	6,40
P _{lamp} (125 W)	R\$	6,70
P _{lamp} (250 W)	R\$	18,00
P _{lamp} (400 W)	R\$	24,00
Fe	\$/kg	0,382
H ₂ O ₂	\$/kg	1,20

Em seguida, foi estabelecido para cada uma das variáveis de otimização, um nível mínimo e máximo, juntamente com o passo percorrido na grade de busca, conforme mostra a Tabela 6.5. Para a variável P_{lamp}, as variações mostradas na Tabela 6.5 são efetuadas para as potências de 80, 125, 250 e 400 W.

Tabela 6.5 Níveis mínimos e máximos das variáveis - Cenário 1

Variável	Nível mínimo	Nível máximo	Passo
R	0	5	0,25
k	0	5	1
P _{esp} (W/L)	10	200	1
V _{líq} (L)	300	800	25

A partir do caso base, foram realizadas otimizações para diferentes cenários, fazendo-se análises de sensibilidade em relação às seguintes variáveis:

- Variação do volume de líquido dos reatores;
- Variação da vazão volumétrica de entrada;

- Variação da concentração inicial do contaminante;
- Variação da posição de entrada do reciclo;
- Variação da razão de reciclo;
- Variação da concentração de saída especificada do contaminante;
- Variação do preço das lâmpadas;
- Variação das tarifas de energia elétrica;
- Variação do custo de investimento dos reatores;
- Variação do preço dos reagentes.

O ótimo global para cada um dos cenários encontra-se na Tabela 6.6, que mostra as configurações de custo mínimo e os componentes do custo. Pode ser observado que em todos os cenários o custo mínimo se deu com lâmpadas de 400 W e a série de reatores sem reciclo, ou seja, R e k iguais a zero. Isto ocorre porque, para uma dada potência total por reator, são necessárias menos lâmpadas se estas tiverem potência maior, o que reduz o custo do investimento em lâmpadas. Já para o caso do reciclo, neste tipo de reação fotoquímica, em particular, o reciclo faz com que se dilua a carga e, com isso, o custo do tratamento aumenta, visto que são necessários mais reatores para degradar o efluente e chegar na concentração de saída especificada.

Tabela 6.6 Ótimo global para cada um dos cenários

Cenários	N _{reat}	P _{esp} (W/L)	V _{líq} (L)	P _{lamp} (W)	N _{lamp}	V _{reator} (L)	R	k	COT _{saída} (mgC/L)	C _{reat} (R\$/h)	C _{bomb} (R\$/h)	C _{lamp} (R\$/h)	C _{pocob} (R\$/h)	C _{inv} (R\$/h)	C _{eletr} (R\$/h)	C _{reag} (R\$/h)	C _{oper} (R\$/h)	C _{trat} (R\$/h)	C _{trat} (R\$/m ³)
1	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,69	0,08	0,43	0,01	1,21	17,04	0,49	17,53	18,74	46,62
2a	3	125	230	400	72	266	0	0	18,07	0,93	0,08	0,43	0,01	1,45	16,96	0,49	17,45	18,90	47,01
2b	2	126	337	400	106	390	0	0	17,80	0,69	0,08	0,42	0,01	1,20	16,72	0,49	17,21	18,41	46,03
3a	2	121	708	400	214	815	0	0	18,38	0,91	0,08	0,86	0,01	1,86	34,08	0,98	35,06	36,93	45,93
3b	2	121	178	400	54	205	0	0	18,47	0,59	0,07	0,21	0,01	0,88	8,44	0,24	8,68	9,56	47,61
4a	3	126	307	400	97	356	0	0	16,35	1,00	0,08	0,58	0,01	1,67	22,93	0,49	23,42	25,09	62,41
4b	2	90	300	400	68	334	0	0	19,91	0,66	0,08	0,27	0,01	1,02	10,67	0,49	11,16	12,18	30,30
5	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,69	0,08	0,43	0,01	1,21	17,04	0,49	17,53	18,74	46,62
6	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,69	0,08	0,43	0,01	1,21	17,04	0,49	17,53	18,74	46,62
7a	2	126	250	400	79	400	0	0	148,11	0,63	0,08	0,32	0,01	1,04	12,58	0,49	13,07	14,11	35,10
7b	2	11	425	400	12	431	0	0	494,32	0,71	0,08	0,04	0,01	0,84	1,76	0,49	2,25	3,09	7,69
8a	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,70	0,08	0,64	0,01	1,43	17,04	0,49	17,53	18,96	47,16
8b	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,70	0,08	0,21	0,01	1,00	17,04	0,49	17,53	18,53	46,09
9a	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,70	0,08	0,43	0,01	1,22	25,56	0,49	26,05	27,27	67,84
9b	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,70	0,08	0,43	0,01	1,22	8,52	0,49	9,01	10,23	25,42
10a	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	1,05	0,08	0,43	0,01	1,57	17,04	0,49	17,53	19,10	47,49
10b	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,35	0,08	0,43	0,01	0,87	17,04	0,49	17,53	18,40	45,77
11a	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,70	0,08	0,43	0,01	1,22	17,04	0,73	17,77	18,99	47,24
11b	2	122	347	400	106	400	0	0	18,20	0,70	0,08	0,43	0,01	1,22	17,04	0,24	17,28	18,50	46,02

Na sequência, será analisado cada cenário em particular.

6.3.1.1 Cenário 1 – Caso Base

Os componentes do custo, expressos em porcentagem, para este caso são mostrados na Figura 6.1. Ela indica que o fator determinante do custo horário do tratamento fotoquímico é o custo de energia elétrica, seguido pelos custos de investimento dos reatores, reagentes, lâmpadas, investimento das bombas e por último o poço das lâmpadas.

Figura 6.1 Componentes do custo para o caso base - Cenário 1

6.3.1.2 Cenário 2

Considerando-se todos os parâmetros do caso base, foi alterada somente a faixa do volume de líquido em cada reator, ou seja:

- a. $70 \leq V_{\text{líqu}} \leq 250$
- b. $850 \leq V_{\text{líqu}} \leq 1100$

A partir da Tabela 6.6, verifica-se no *Cenário 2a*, que diminuindo o volume de líquido nos reatores, o número de lâmpadas por reator torna-se menor e também são necessários mais reatores em série para degradar o efluente. Além disso, mostra que mesmo que se utilizem reatores de menor capacidade, o custo dos reatores foi maior, o que acarretou num custo de tratamento maior, devido a um reator adicional na série.

Embora o *Cenário 2b* compreenda volumes maiores que no caso base, a partir dos parâmetros em questão, o modelo fez uma correção do volume dos reatores que acarretou numa diminuição do mesmo, para satisfazer a condição da concentração de saída especificada. Pela Tabela 6.6, o custo de tratamento total foi menor devido a uma pequena diminuição na parcela referente ao custo de energia elétrica.

6.3.1.3 Cenário 3

- a. $v_0 = 2.v_0$ (caso base)
- b. $v_0 = 0,5.v_0$ (caso base)

A partir da Tabela 6.6, nota-se que nos casos de menor vazão volumétrica, *Cenário 3b*, o custo horário de tratamento é menor, mas por outro lado o custo por metro cúbico de efluente tratado é um pouco maior, devido aos custos fixos, por exemplo: reatores, bombas, que estão já inseridos nesse custo. Já para casos de maior vazão volumétrica, *Cenário 3a*, acontece o inverso.

A Figura 6.2 mostra que o custo mínimo horário de tratamento varia quase linearmente com o aumento da vazão volumétrica de efluente alimentado, visto que aumentando a carga do sistema, aumenta-se o consumo, e conseqüentemente o custo de energia elétrica e reagente, conforme apresentado na Tabela 6.6.

Figura 6.2 Custo mínimo horário em função da vazão volumétrica inicial do contaminante

6.3.1.4 Cenário 4

- $COT_0 = 750 \text{ mgC/L}$ (valor entre o ponto central dos experimentos e o limite superior do intervalo no qual a rede neural foi treinada);
- $COT_0 = 350 \text{ mgC/L}$ (valor entre o limite inferior do intervalo no qual a rede neural foi treinada e o ponto central dos experimentos).

Pela Tabela 6.6, aumentando-se COT_0 , *Cenário 4a*, é adicionado um reator na série para se chegar na concentração de saída especificada do contaminante, e com isso, os custos dos reatores, lâmpadas e energia elétrica são acrescidos, o que leva a um aumento considerável no custo horário de tratamento. Já para o outro caso, *Cenário 4b*, a diminuição da concentração do contaminante faz com que o custo horário de tratamento diminua, pois são necessários reatores de menor capacidade e também menos lâmpadas para degradar tal poluente. Este resultado é mostrado na Figura 6.3.

Figura 6.3 Custo mínimo horário em função da concentração inicial do contaminante

6.3.1.5 Cenário 5

Neste estudo, variou-se o valor de k , no seguinte intervalo: $0 \leq k \leq 10$.

Conforme explicado anteriormente, os custos mínimos continham somente casos de reatores sem a presença de reciclo.

6.3.1.6 Cenário 6

Neste estudo, variou-se o valor de R , no seguinte intervalo: $0 \leq R \leq 10$.

Conforme mostrado na Tabela 6.6, os resultados de custo mínimo correspondem apenas a $R = 0$, o que corresponde a situações de máxima concentração do efluente tratado em cada reator da série (pois os reatores em série sem reciclo aproximam-se do comportamento de um reator tubular).

Constatou-se novamente, através dos Cenários 5 e 6 que a presença do reciclo não é significativa para este tipo de reação estudada.

6.3.1.7 Cenário 7

- a. COTesp = 150 mgC/L (conversão 73% em relação ao caso base);
- b. COTesp = 495 mgC/L (conversão 10% em relação ao caso base).

Como o limitante é a energia elétrica, conforme visto na Figura 6.1, não adianta operar numa baixa conversão, pois o custo mínimo não será em relação ao menor número de reatores em série ou pela capacidade dos mesmos, e sim pelo número de lâmpadas presentes em cada reator. Isto pode ser verificado na Tabela 6.6, onde a variação do custo de energia elétrica é muito mais significativa frente ao custo dos reatores.

6.3.1.8 Cenário 8

- a. Aumento de 50 % no preço das lâmpadas com relação ao caso base;
- b. Diminuição de 50 % no preço das lâmpadas com relação ao caso base.

Neste caso, conforme mostra a Tabela 6.6, a variação de ± 50 % do preço das lâmpadas não impacta na configuração do sistema de reatores. Além disso, mostra que tal variação afeta da seguinte forma: o aumento de 50 % no preço das lâmpadas, *Cenário 8a*, resulta em aumento de 1,2 % no custo horário do tratamento. Já uma diminuição de 50 % no preço das lâmpadas, *Cenário 8b*, resulta na diminuição de 1,1 % no custo horário do tratamento.

6.3.1.9 Cenário 9

- a. Aumento de 50 % nas tarifas de energia elétrica (demanda e consumo);
- b. Diminuição de 50 % nas tarifas de energia elétrica (demanda e consumo).

Neste caso, conforme mostra a Tabela 6.6, a variação de $\pm 50\%$ nas tarifas de energia elétrica não impacta na configuração do sistema de reatores. Além disso, mostra que tal variação afeta da seguinte forma: o aumento de 50% nas tarifas de energia elétrica, *Cenário 9a*, reflete num aumento de $45,5\%$ no custo horário do tratamento. Já uma diminuição de 50% nas tarifas de energia elétrica, *Cenário 9b*, reflete numa diminuição de $45,4\%$ no custo horário do tratamento.

Foram realizadas também variações de -90% até $+50\%$ nas tarifas de demanda e consumo de energia elétrica, sendo estas comparadas com o caso base. A Tabela 6.7 mostra os componentes do custo para cada um dos casos, e percebe-se que, mesmo se a energia elétrica custasse $1/10$ (diminuição de 90%) do valor adotado (caso base), ela ainda seria responsável por 50% do custo horário de tratamento.

Tabela 6.7 Componentes do custo para variações nas tarifas de demanda e consumo de energia elétrica a partir do caso base

Variação tarifas	Componentes do custo (%)					
	Reatores	Bombas	Lâmpadas	Poço lâmpadas	Energia elétrica	Reagentes
-90 %	20,3	2,4	12,6	0,3	50,0	14,4
-70 %	10,2	1,2	6,3	0,1	75,0	7,2
-50 %	6,7	0,8	4,2	0,1	83,4	4,8
-30 %	5,1	0,6	3,1	0,1	87,5	3,6
-10 %	4,0	0,5	2,5	0,1	90,0	2,9
Caso Base	3,7	0,4	2,3	0,1	90,9	2,6
+10 %	3,4	0,4	2,1	0,0	91,7	2,4
+20 %	3,2	0,4	1,9	0,0	92,3	2,2
+30 %	2,9	0,3	1,8	0,0	92,9	2,1
+40 %	2,7	0,3	1,7	0,0	93,3	2,0
+50 %	2,5	0,3	1,6	0,0	93,8	1,8

A Figura 6.4 mostra que o custo horário da energia elétrica varia linearmente com o custo horário de tratamento.

Figura 6.4 Custo horário de tratamento em função do custo horário de energia elétrica

6.3.1.10 Cenário 10

- a. Aumento de 50 % no custo de investimento dos reatores;
- b. Diminuição de 50 % no custo de investimento dos reatores.

Conforme mostra a Tabela 6.6, a variação de $\pm 50\%$ no custo de investimento dos reatores não impacta na configuração do sistema dos mesmos. Além disso, mostra que tal variação afeta da seguinte forma: o aumento de 50 % no custo de investimento dos reatores, *Cenário 10a*, reflete num aumento de 1,9 % no custo horário do tratamento. Já uma diminuição de 50 % no custo de investimento dos reatores, *Cenário 10b*, reflete numa diminuição de 1,8 % no custo horário do tratamento.

6.3.1.11 Cenário 11

- a. Aumento de 50 % no preço dos reagentes;
- b. Diminuição de 50 % no preço dos reagentes;

Neste caso, conforme mostra a Tabela 6.6, a variação de $\pm 50\%$ no preço dos reagentes não impacta na configuração do sistema dos reatores. Além disso, mostra que tal variação afeta da seguinte forma: o aumento de 50% no preço dos reagentes, *Cenário 11a*, reflete num aumento de $1,3\%$ no custo horário do tratamento. Já uma diminuição de 50% no preço dos reagentes, *Cenário 11b*, reflete numa diminuição de $1,3\%$ no custo horário do tratamento.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foram realizadas diversas simulações a partir do modelo desenvolvido para o sistema de reatores fotoquímicos, as quais apresentaram, de uma maneira geral, resultados coerentes e de acordo com o esperado. Através de um diagrama de Pareto, foi possível identificar as variáveis mais importantes, as quais afetam o número de reatores na série, no caso modelo adotado, com as hipóteses adotadas. Essas variáveis estão na seguinte ordem de importância: P_{esp} , V_{liq} , COT_{esp} , v_0 , R , P_{lamp} e k . Com essa informação, foi possível desenvolver um modelo de otimização com o objetivo de selecionar a melhor configuração do sistema de reatores fotoquímicos.

Na etapa da otimização, onde se buscou obter o ótimo global, o custo mínimo horário do tratamento foi estimado com base em estudos de análise de sensibilidade em relação às variáveis de otimização, em diferentes estudos de casos. Foi comprovado que o fator determinante do custo horário do tratamento fotoquímico é o custo de energia elétrica, seguido pelos custos de investimento dos reatores, reagentes e lâmpadas. Uma variação de $\pm 50\%$ nessas variáveis, em relação ao caso base, implicam variações no custo horário de tratamento de $\pm 45,5$, $\pm 1,9$, $\pm 1,3$ e $\pm 1,2\%$, respectivamente.

Este estudo, mesmo com as simplificações feitas, possibilitou obter informações importantes em relação ao projeto de processos de tratamento de efluentes. Tais informações não se encontram disponíveis atualmente, pois processos de degradação fotoquímica são ainda pouco divulgados.

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

Algumas recomendações para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

Comparação do modelo de redes neurais proposto com modelos que utilizem uma taxa de reação explícita, ajustada a partir de dados experimentais de degradação do poluente (taxa de reação na forma de uma expressão na qual são explicitadas as constantes de reação e as concentrações dos reagentes baseados numa lei de potência, por exemplo).

Sugerem-se também mudanças neste sistema: utilização de outros tipos de efluentes industriais; desenvolver um modelo matemático mais robusto, como, por exemplo, com relação a corrente de reciclo, podendo sair de qualquer reator e retornar em qualquer um, exceto no mesmo.

O fator de correção da taxa de reação foi uma limitação no modelo proposto. Deve ser considerado um modelo que leve em conta o efeito da luz, constituído de um conjunto de dados para diferentes potências e não somente 450 W, levando-se em conta que se a energia elétrica é o componente mais importante, há a necessidade da otimização do uso da luz no processo fotoquímico.

Os reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 foram considerados apenas como parâmetros do modelo. Deve-se, primeiramente investigar a importância destes reagentes através dos pesos da RNA-1 e na sequência realizar uma análise de sensibilidade para verificar quais deles são mais significativos para o processo.

Propor uma análise econômica do processo, para os casos de custo mínimo de tratamento, obtidos na etapa da otimização. O objetivo final é calcular a receita que representa o custo por volume de efluente tratado. Ela indica o quanto irá ser cobrado pelo efluente tratado para cobrir os custos de investimento e operacional do processo.

Possibilidade de acoplar o sistema foto-Fenton ao sistema biológico, visto que um efluente contendo uma concentração muito alta de fenol provoca um efeito inibitório no processo de degradação biológica. Desta forma, desenvolver a modelagem deste sistema acoplado, simulação e otimização, de modo a compará-lo com o proposto no presente trabalho.

Considerar dados de fotodegradação através de outros tipos de Processos Oxidativos Avançados, além do foto-Fenton e fazer modelos de simulação e otimização do processo de modo a compará-los também com o trabalho aqui apresentado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACE GLASS INCORPORATED. **Ace Glass Catalog: Photochemical Equipment**. Vineland, [2005]. 600 p.

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

ALFANO, O. M.; ROMERO, R. L.; CASSANO, A. E. Radiation field modelling in photoreactors – I. Homogeneous media. **Chem. Eng. Sci.**, v. 41, n. 3, p. 421-444, 1986.

ALVES, R. M. B. **Otimização de um processo industrial de produção de isopreno via redes neurais**. 2003. 283 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

ANEEL. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/>>. Acesso em: 1 dez. 2007.

ARABATZIS, I. M.; SPYRELLIS, N.; LOIZOS, Z.; FALARAS, P. Design and theoretical study of a packed bed photoreactor. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 161, p. 224-228, 2005.

BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 9-10, 2093-2113, 2000.

BALANOSKY, E.; KIWI, J. Mathematical modeling of the photochemical reactor degradation of p-Nitrotoluenesulfonate. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 347-356, 1998.

BANDINI, E.; STRAMIGIOLI, C.; SANTARELLI, F. A rigorous approach to photochemical reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 32, p. 89-96, 1977.

BASHEER, I. A.; HAJMEER, M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design and applications. **J. Microbiol. Methods**, v. 43, p. 3-31, 2000.

BASS, M. M. Latest advances in UV disinfection hydrodynamic simulation and relation to practical experiences. **Proceeding AQUATECH**, Amsterdam, 1996.

BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. **Res. Chem. Intermediate**, v. 23, p. 341-354, 1997.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N. Kinetic modeling on photooxidative degradation of C. I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor. **Chemosphere**, v. 62, p. 1543-1548, 2006.

BENSON, S. W. **J. Chem. Phys.**, v. 20, n. 10, p.1605, 1952.

BHAGWAT, W. F.; DHAR, N. R. Influence of stirring on the velocity and temperature coefficient of photochemical reactions. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 335, 1932.

BRAUN, A. M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, C. A. O. Up-scaling photochemical reactions. **Advances in Photochemistry**, v. 18, Edited by Volman, D., Hammond, G. S. & Neckers, D. C., John Wiley & Sons Inc., p. 235-313, 1993.

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

CASSANO, A. E.; MARTIN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 2155-2201, 1995.

CASSANO, A. E.; BRANDI, R. J.; ALFANO, A. M. Photoreactor modeling fundamentals: a rigorous approach to engineering design. **Trends Chem. Eng.**, 1994.

CASSANO, A. E.; SILVESTON, P. L.; SMITH, J. M. Photochemical reaction engineering. **Ind. Eng. Chem.**, v. 59, p. 18-38, 1967.

CETESB. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), 2006. (Relatório Anexo II – Legislações).

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, p. 1047-1051, 2001.

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

CHEMICAL ENGINEERING. Economic Indicators. <<http://www.che.com/>>. Acesso em: 1 dez. 2007.

CLARIÁ, M. A.; IRAZOQUI, H. A.; CASSANO, A. C. Modelling and experimental validation of the radiation field inside an elliptical photoreactor. **The Chemical Engineering Journal**, v. 33, p. 119-131, 1986.

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Photooxidative degradation of acid red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products. **Journal of Hazardous Materials**. v. B118, p. 155-160, 2005.

DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. K., Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, n. 9, p. 3607-3612, 1997.

DE BERNARDEZ, E. R.; CLARIA, M. A.; CASSANO, A. E.; CARBERRY, J. J.; VARMA, A. **Chemical reaction and reactor engineering**, Marcel Dekker, New York, 1987.

DE BERNARDEZ, E. R.; CASSANO, A. E. A priori design of a continuous annular photochemical reactor. Experimental validation for simple reactions. **J. Photochem.**, v. 30, p. 285-301, 1985.

DE JARDIN Jr, R. N. **Modelagem matemática de um processo industrial de produção de cloro e soda por eletrólise de salmoura visando sua otimização**. 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DEVLIN, H.; HARRIS, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 23, p. 387-392, 1984.

DOEDE, C. M.; WALKER, C. A. Photochemical Engineering. **Chemical Engineering**, p. 159-178, Feb., 1955.

DO-QUANG, Z.; DJEBBAR, R.; BLATCHLEY, E. R.; LAIN, J. M. Computational fluid dynamics modeling of ultra-violet disinfection reactor performance: optimization of flow in vertical lamp open channel. **ASCE-CSCE Environmental Engineering Conference**, Edmonton, 1997.

ELETRÓBRÁS. Disponível em: <<http://www.eletrabras.gov.br/>>. Acesso em: 22 jun. 2007.

ELETROPAULO. Disponível em: <<http://www.eletrapaulo.com.br/>>. Acesso em: 22 jun. 2007.

ELYASI, S.; TAGHIPOUR, F. Simulation of UV photoreactor for water disinfection in Eulerian framework. **Chemical Engineering Science**. v. 61, p. 4741-4749, 2006.

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Diretrizes para apresentação de dissertações e teses**. 3^a ed. São Paulo, 2006. 103 p.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

ESPLUGAS, S.; VICENTE, M.; IBARZ, A.; PRAT, C.; COSTA, J. Influence of lamp position on available radiation flux in an annular photoreactor. **The Chemical Engineering Journal**, v. 34, p. 111-115, 1987.

ESPLUGAS, S.; IBARZ, A.; VICENTE, M. Influence of lamp position on the performance of the annular photoreactor. **The Chemical Engineering Journal**, v. 27, p. 107-111, 1983.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**, v. 54, p. 309-319, 1999.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. Third Edition. Prentice Hall, Inc., 1999.

FORABOSCHI, F. P. La conversione in un reattore fotochimico continuo. **Chem. Ind. (Milan)**, v. 41, p. 731, 1959.

GAERTNER, R. F.; KENT, J. A. **Ind. Chem. Eng.**, v. 50, p. 1223, 1958.

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

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004b.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Operações com fluídos**. Volume 2. Editora: Reynaldo Gomide, 1997.

GREGOIRE, F.; LAVABRE, D.; MICHEAU, J. C.; GIMENEZ, M.; LAPLANTE, J. P. Kinetics in a continuously stirred photochemical tank reactor. **Journal of Photochemistry**, v. 28, p. 261-271, 1985.

GUARDANI, R. **Programa de simulação - redes neurais – SIMY 1.2**. Departamento de Engenharia Química da EPUSP, 2000.

GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O.; MARTINS, M. H. R.; ROMANO, J. Study of atmospheric ozone formation by means of a neural network-based model. **J. Air and Waste Management Assoc.**, v. 49, n. 3, p. 316-323, 1999.

GUARDANI, R. **Programa de preparação de dados – PREP**. Departamento de Engenharia Química da EPUSP, 1997.

HARRIS, P.; DRANOFF, J. S. A study of perfectly mixed photochemical reactors. **AIChE Journal**, v. 11, p. 497-502, 1965.

HILL, F. B.; FELDER, R. M. Effects of mixing on chain reactions in isothermal photoreactors. **AIChE J.**, v. 11, p. 873, 1965.

HOOK, B. D. A.; DOHLE, W.; HIRST, P. R.; PICKWORTH, M.; BERRY, M. B.; BOOKER-MILBURN, K. I. A practical flow reactor for continuous organic photochemistry. **J. Org. Chem.**, v. 70, p. 7558-7564, 2005.

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

HUFF, J. E.; WALKER, C. A. **Am. Inst. Chem. Eng. J.** v. 8, n. 2, p. 193, 1962.

IRAZOQUI, H. A.; CERDÁ, J.; CASSANO, A. E. Radiation profiles in an empty annular photoreactor with a source of finite spatial dimensions. **AIChE J.**, v. 19, p. 460-467, 1973.

JIKE, L.; YINGBEI, S.; JINGYUN, M.; LI, D.; FANG, W.; TIANWEI, T. Photochemical production of vitamin D₂, scale-up and optimization. **Chem. Eng. Technol.**, v. 30, n. 2, p. 261-264, 2007.

JÜRGENS, M.; JACOB, F.; EKICI, P.; FRIESS, A.; PARLAR, H. Determination of direct photolysis rate constants and OH radical reactivity of representative odour compounds in brewery broth using a continuous flow-stirred photoreactor. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 4571-4584, 2007.

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

KIM, S. M.; VOGELPOHL, A. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. **Chem. Eng. Tech.**, v. 21, p. 187-191, 1998.

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

LABAS, M. D.; ZALAZAR, C. S.; BRANDI, R. J.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E. Scaling up of a photoreactor for formic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation. **Helvetica Chimica Acta**, v. 85, p. 82-95, 2002.

LEE, K. Y.; LEE, J-Y.; KHINAST, J.; STENCEL, J. R.; LAVID, M. Photochemical remediation of Tetrachloroethylene: reactor design, construction, and preliminary results. **Journal of Environmental Engineering**, p. 100-103, Jan., 2004.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LIRA, D. C. B. **Estudo de degradação fotoquímica para reuso de águas de processo em complexo industrial petroquímico**. 2006. 164 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

LYN, D. A.; CHIU, K.; BALTCHELY, E. R. Numerical modeling of flow and disinfection in UV disinfection channels. **Journal of Environmental Engineering ASCE**, v. 125, p. 17-23, 1999.

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

MALETZKY, P.; BAUER, R.; LAHNSTEINER, J.; POURESMAEL, B. Imobilisation of iron ions on Nafion® and its applicability to the photo-Fenton method. **Chemosphere**, v. 38, n. 10, p. 2315-2325, 1999.

MARCUS, R. J.; KENT, J. A.; SCHENK, G. O. Industrial Photochemistry. **Ind. Eng. Chem.**, v. 54, n. 20, 1962.

MARTÍN, C. A.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decolorization of water for domestic supply employing UV radiation and hydrogen peroxide. **Catalysis Today**, v. 60, p. 119-127, 2000.

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

NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. Photoinduced mineralization of xyldine by the Fenton Reagent. Implications of the precursors formed in the dark. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 3282-3285, 1998.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 9-10, p. 2303-2314, 2000.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R. Neural network based approach applied to an industrial nylon 6-6 polymerization process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 22, n. 7, p. 905-912, 1998.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; SCHERBAKOFF, N. Modeling of industrial nylon-6,6 polycondensation in a twin-screw extruder reactor. I. Neural network model and hybrid models. **J. Applied Polymer Sci.**, v. 67, 1573-1587, 1998.

NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. **Programa de redes neurais NEURO versão 14 – NEURO 14**, Departamento de Engenharia Química da EPUSP, 1998.

NASCIMENTO, C. A. O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Neural network modeling for photochemical processes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 33, p. 319-324, 1994.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. **Chemical Engineering and Processing**, v. 36, p. 397-405, 1997.

PAREEK, V. K.; BRUNGS, M. P.; ADESINA, A. A. Continuous process for photodegradation of industrial Bayer liquor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 5120-5125, 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation

processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PERETTI, M. T. **Informação sobre preço do peróxido de hidrogênio**. [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por: <roberto.nascimento@solvay.com> em 29 de mar. 2007.

PERETTI, M. T. **Informação sobre preço do sulfato ferroso heptahidratado**. [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por: <barbara.sqi@gmail.com> em 25 de abr. 2007.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p. 2703-2710, 2002.

POLLARD, J. F.; BROUSSARD, M. R.; GARRISON, D. B.; SAN, K. Y. Process identification using neural networks. **Computers & Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 253-270, 1992.

POZZO, R. L.; BRANDI, R. J.; GIOMBI, J. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Design of fluidized bed photoreactors: optical properties of photocatalytic composites of titania CVD-coated onto quartz sand. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 2785-2794, 2005.

PULGARIN, C.; INVERNIZZI, M.; PARRA, S.; SARRIA, V.; POLANIA, R.; PERINGER, P. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2-3, p. 341-352, 1999.

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

PUMA, G. L.; YUE, P. L. A novel fountain photocatalytic reactor for water treatment and purification: modeling and design. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 5162-5169, 2001.

RAMIREZ, W. F. **Computacional Methods for Process Simulation**, Butterworth Publishers, Inc., 1989.

RAY, A. K. Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3113-3125, 1999.

ROMERO, R. L.; ALFANO, O. M.; MARCHETTI, J. L.; CASSANO, A. E. Modelling and parametric sensitivity of an annular photoreactor with complex kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 9, p. 1593-1605, 1983.

RUMELHART, D.; McCLELLAND, J. **Parallel distributed processing explorations in the microstructure of cognition**, v. 1, ch. 8, MIT, Cambridge, Mass., 1986.

SCHECHTER, R. S.; WISSLER, E. H. Photochemical reactions in an isothermal laminar-flow chemical reactor. **Appl. Sci. Res.**, v. 9, p. 334, 1960.

SHEN, Y. S.; WANG, D. K. Development of photoreactor design equations for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. B89, p. 267-277, 2002.

SÝKORA, J.; PADO, M.; TATARKO, M.; IZAKOVIC, M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem**, v. 110, p. 167-175, 1997.

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.**, v. 27, n. 7, p. 800-810, 2004.

TOURNIER, A.; DÉGLISE, X.; ANDRE, J. C. Industrial photochemistry V: modelling and trial runs of a reactor with separate photochemical and thermal steps. **J. Photochem.**, v. 22, p. 313-332, 1983.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. Prentice-Hall, 1998.

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

WHITAKER, S.; CASSANO, A. **Concepts and design of chemical reactors**, Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

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

WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 3, p. 225-244, 2008.

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

APÊNDICE A

Tabela A 1 Resultados dos ensaios de degradação do fenol pelo processo foto-Fenton (dados experimentais originais) (Moraes, 2003; Will, 2003)

Ensaio	COT ₀ (mgC/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	H ₂ O ₂ (mmol)	COT ₀ (mgC/L)											
				t (min)											
				0	2	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180
1	550	0,65	55	606	589	583	563	539	507	471	465	388	224	203	197
2	100	0,30	10	106	107	106	104	98	89	81	61	24	7	8	5
3	1000	0,30	10	1160	1127	1113	1101	1097	1085	1073	1043	1030	1008	995	990
4	100	0,30	100	107	106	101	95	95	86	74	56	24	24	21	10
5	1000	0,30	100	1090	1072	1065	1042	1028	997	1007	986	966	948	921	924
6	550	0,65	55	593	567	560	529	520	479	452	402	240	177	162	145
7	100	1,00	10	110	97	86	78	28	17	8	12	9	6	5	5
8	1000	1,00	10	1126	1111	1078	1043	1007	973	957	940	883	789	785	758
9	100	1,00	100	139	92	73	21	5	7	5	5	6	10	4	9
10	1000	1,00	100	1130	1084	1086	1058	946	909	899	922	844	695	608	589
11	550	0,65	55	600	578	572	546	530	493	462	434	314	201	183	171
12	1000	0,10	10	1100	1052	1063	1041	1030	1029	957	971	938	928	935	922
13	1000	0,10	100	1066	1069	1056	1025	996	956	914	850	834	804	792	826
14	1000	0,01	10	1089	1065	1067	1056	1047	1038	1028	1014	1000	984	971	970
15	1000	0,01	100	1103	1085	1060	1064	1059	1040	903	818	808	669	654	721

APÊNDICE B

Tabela B 1 Resultados de degradação do fenol pelo processo foto-Fenton com os dados simulados

Ensaio	COT ₀ (mgC/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	H ₂ O ₂ (mmol)	COT ₀ (mgC/L)									
				t (min)									
				0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	550	0,65	55	621,54	569,36	531,96	506,43	486,01	463,95	436,88	405,19	371,30	337,78
2	100	0,30	10	104,05	96,22	89,96	82,13	71,83	59,93	47,85	36,70	27,11	19,26
3	1000	0,30	10	1129,50	1123,37	1113,61	1099,33	1081,08	1060,38	1039,07	1018,91	1001,27	987,03
4	100	0,30	100	103,15	94,72	86,88	77,07	65,03	51,99	39,43	28,40	19,39	12,48
5	1000	0,30	100	1061,58	1043,99	1038,29	1025,60	1007,22	985,43	962,69	941,21	922,61	907,91
6	550	0,65	55	621,54	569,36	531,96	506,43	486,01	463,95	436,88	405,19	371,30	337,78
7	100	1,00	10	130,60	82,39	46,86	22,81	15,82	9,61	7,12	6,46	5,71	5,20
8	1000	1,00	10	1113,06	1071,58	1029,27	991,53	963,27	945,94	936,40	928,99	919,01	904,63
9	100	1,00	100	117,62	76,83	45,79	24,41	12,09	9,95	7,78	7,32	6,26	6,16
10	1000	1,00	100	1094,16	1052,94	1010,34	971,31	940,26	918,30	902,12	886,24	866,45	841,44
11	550	0,65	55	621,54	569,36	531,96	506,43	486,01	463,95	436,88	405,19	371,30	337,78
12	1000	0,10	10	1052,35	1044,25	1029,81	1010,96	990,11	969,62	951,38	936,68	926,21	920,13
13	1000	0,10	100	1059,09	1043,24	1019,31	988,99	954,85	919,68	886,12	856,24	841,41	832,30
14	1000	0,01	10	1098,44	1087,99	1072,36	1053,46	1033,32	1023,78	1016,33	1011,96	1001,15	994,04
15	1000	0,01	100	1079,27	1052,02	1016,13	973,38	926,41	878,28	831,88	789,54	752,83	722,47

continua

continuação

Ensaio	COT ₀ (mgC/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	H ₂ O ₂ (mmol)	COT ₀ (mgC/L)								
				t (min)								
				100	110	120	130	140	150	160	170	180
1	550	0,65	55	306,45	278,23	253,35	231,66	212,78	196,30	181,80	168,92	157,33
2	100	0,30	10	13,12	8,51	5,26	3,16	2,04	1,75	1,75	1,75	1,75
3	1000	0,30	10	976,62	970,05	967,10	967,10	967,10	967,10	967,10	967,10	967,10
4	100	0,30	100	7,51	4,28	2,51	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
5	1000	0,30	100	897,54	891,46	889,34	889,34	889,34	889,34	889,34	889,34	889,34
6	550	0,65	55	306,45	278,23	253,35	231,66	212,78	196,30	181,80	168,92	157,33
7	100	1,00	10	4,81	4,19	3,77	3,45	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
8	1000	1,00	10	886,36	865,83	844,72	824,35	805,56	788,75	774,06	761,41	750,64
9	100	1,00	100	5,15	4,65	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59
10	1000	1,00	100	812,29	781,10	749,92	720,27	693,06	668,69	647,18	628,36	611,93
11	550	0,65	55	306,45	278,23	253,35	231,66	212,78	196,30	181,80	168,92	157,33
12	1000	0,10	10	918,22	917,12	914,91	912,27	911,48	911,48	911,48	911,48	911,48
13	1000	0,10	100	820,99	811,17	808,21	799,41	783,99	783,99	783,99	783,99	783,99
14	1000	0,01	10	990,40	979,85	971,89	959,99	959,99	959,99	959,99	959,99	959,99
15	1000	0,01	100	698,59	680,85	668,62	661,19	657,77	657,62	657,62	657,62	657,62

APÊNDICE C

Tabela C 1 Resultados das taxas de reação a partir dos dados simulados

Ensaio	COT ₀ (mgC/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	H ₂ O ₂ (mmol)	r _{COT} (mgC/L.min)									
				t (min)									
				0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	550	0,65	55	-5,9570	-4,4790	-3,1465	-2,2975	-2,1240	-2,4565	-2,9380	-3,2790	-3,3705	-3,2425
2	100	0,30	10	-0,8615	-0,7045	-0,7045	-0,9065	-1,1100	-1,1990	-1,1615	-1,0370	-0,8720	-0,6995
3	1000	0,30	10	-0,4315	-0,7945	-1,2020	-1,6265	-1,9475	-2,1005	-2,0735	-1,8900	-1,5939	-1,2325
4	100	0,30	100	-0,8725	-0,8135	-0,8825	-1,0925	-1,2540	-1,2800	-1,1795	-1,0020	-0,7960	-0,5940
5	1000	0,30	100	-2,3535	-1,1645	-0,9195	-1,5535	-2,0085	-2,2265	-2,2110	-2,0040	-1,6650	-1,2535
6	550	0,65	55	-5,9570	-4,4790	-3,1465	-2,2975	-2,1240	-2,4565	-2,9380	-3,2790	-3,3705	-3,2425
7	100	1,00	10	-5,4550	-4,1870	-2,9790	-1,5520	-0,6600	-0,4350	-0,1575	-0,0705	-0,0630	-0,0450
8	1000	1,00	10	-4,1065	-4,1895	-4,0025	-3,3000	-2,2795	-1,3435	-0,8475	-0,8695	-1,2180	-1,6325
9	100	1,00	100	-4,5665	-3,5915	-2,6210	-1,6850	-0,7230	-0,2155	-0,1315	-0,0760	-0,0580	-0,0555
10	1000	1,00	100	-4,0530	-4,1910	-4,0815	-3,5040	-2,6505	-1,9070	-1,6030	-1,7835	-2,2400	-2,7080
11	550	0,65	55	-5,9570	-4,4790	-3,1465	-2,2975	-2,1240	-2,4565	-2,9380	-3,2790	-3,3705	-3,2425
12	1000	0,10	10	-0,4930	-1,1270	-1,6645	-1,9850	-2,0670	-1,9365	-1,6470	-1,2585	-0,8275	-0,3995
13	1000	0,10	100	-1,1810	-1,9890	-2,7125	-3,2230	-3,4655	-3,4365	-3,1720	-2,2355	-1,1970	-1,0210
14	1000	0,01	10	-0,7860	-1,3040	-1,7265	-1,9520	-1,4840	-0,8495	-0,5910	-0,7590	-0,8960	-0,5375
15	1000	0,01	100	-2,2930	-3,1570	-3,9320	-4,4860	-4,7550	-4,7265	-4,4370	-3,9525	-3,3535	-2,7120

continua

continuação

Ensaio	COT ₀ (mgC/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	H ₂ O ₂ (mmol)	r _{COT} (mgC/L.min)								
				t (min)								
				100	110	120	130	140	150	160	170	180
1	550	0,65	55	-2,9775	-2,6550	-2,3285	-2,0285	-1,7680	-1,5790	-1,3690	-1,2235	-1,0945
2	100	0,30	10	-0,5375	-0,3930	-0,2675	-0,1610	-0,0705	-0,0145	0,0000	0,0000	0,0000
3	1000	0,30	10	-0,8491	-0,4760	-0,1475	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4	100	0,30	100	-0,4100	-0,2500	-0,1150	-0,0265	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
5	1000	0,30	100	-0,8225	-0,4100	-0,1060	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
6	550	0,65	55	-2,9775	-2,6550	-2,3285	-2,0285	-1,7680	-1,5490	-1,3690	-1,2235	-1,0945
7	100	1,00	10	-0,0505	-0,0520	-0,0370	-0,0445	-0,0285	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	1000	1,00	10	-1,9400	-2,0820	-2,0740	-1,9580	-1,7800	-1,5750	-1,3670	-1,1710	-0,9830
9	100	1,00	100	-0,0755	-0,0780	-0,0530	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	1000	1,00	100	-3,0170	-3,1185	-3,0415	-2,8430	-2,5790	-2,2940	-2,0165	-1,7625	-1,5235
11	550	0,65	55	-2,9775	-2,6550	-2,3285	-2,0285	-1,7680	-1,5490	-1,3690	-1,2235	-1,0945
12	1000	0,10	10	-0,1505	-0,1655	-0,2425	-0,1715	-0,0395	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
13	1000	0,10	100	-1,0565	-0,6390	-0,5880	-1,2110	-0,7710	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
14	1000	0,01	10	-0,7095	-0,9255	-0,6930	-0,2950	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	1000	0,01	100	-2,0810	-1,4985	-0,9830	-0,5425	-0,1785	-0,0075	0,0000	0,0000	0,0000

APÊNDICE D

Tabela D 1 Matriz dos pesos RNA-1

W ₁						W ₂	
Neurônio	X ₁ (COT ₀)	X ₂ (Fe ²⁺)	X ₃ (H ₂ O ₂)	X ₄ (t)	Bias	Neurônio	y ₁ (COT _t)
1	0,2195	-6,4232	-6,4533	1,9914	0,7563	1	3,8026
2	0,5963	-5,3230	0,0796	11,6930	0,2656	2	1,4663
3	-0,6648	-0,4231	-0,3041	4,8484	0,3250	3	-5,1669
4	-1,5201	-4,3920	-1,1862	1,3381	0,5629	4	-4,7094
5	-1,8792	-5,3006	4,1660	-2,4581	0,2029	5	-2,0159
6	-9,0263	5,1016	1,3071	0,4189	0,8590	6	-2,7542
7	0,0070	-10,4993	2,7191	0,6760	0,0265	7	5,3279
8	-3,0986	11,1092	-0,9794	0,6719	0,4739	8	4,1476
						Bias	0,2107

Tabela D 2 Matriz dos pesos RNA-2

W ₁						W ₂	
Neurônio	X ₁ (COT ₀)	X ₂ (Fe ²⁺)	X ₃ (H ₂ O ₂)	X ₄ (COT _{sim(i)})	Bias	Neurônio	y ₁ (r _{COT})
1	14,4373	-23,5189	-3,5192	-9,9577	0,2107	1	-5,2846
2	9,3240	15,6901	-13,5140	-37,2642	0,2280	2	-8,0905
3	2,3399	2,7913	1,0596	-44,5353	0,4333	3	19,7402
4	-9,6480	0,5577	-4,3899	3,0808	0,2414	4	16,9584
5	-26,1194	-20,3356	3,2766	33,3608	0,5031	5	4,7211
6	-12,2472	2,5585	1,9572	14,9983	0,6920	6	-5,2722
7	11,2766	-22,6611	-2,6988	-1,7470	0,5563	7	10,1027
8	-27,7930	2,0732	-2,9943	30,4182	0,3218	8	4,4621
9	-9,0839	8,1090	-2,8439	-0,9296	0,1330	9	-5,2908
10	18,6676	-5,7816	-7,2713	-22,6999	0,8545	10	29,5244
11	40,4410	8,6224	2,3820	-56,4107	0,2390	11	4,8497
12	-6,1322	-46,8718	-3,6523	27,3625	0,1636	12	-9,3322
						Bias	0,1466

APÊNDICE E

Figura E 1 Fluxograma simplificado do programa