

LITZY LINA CHOQUECHAMBI CATORCENO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÃO
AQUOSA POR MEIO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO
POR O_3 , O_3/UV E $O_3-H_2O_2$**

São Paulo
2009

CONSULTA
FD-5114
Ed.rev.

OK

LITZY LINA CHOQUECHAMBI CATORCENO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÃO
AQUOSA POR MEIO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO POR
O₃, O₃/UV E O₃-H₂O₂**

*(Tese de Mestrado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo)*

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

**Área de concentração:
Engenharia Química**

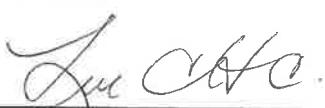
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva
Costa Teixeira

São Paulo
2009

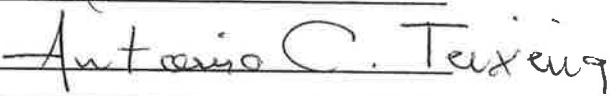
Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 19 de janeiro de 2009.

Assinatura do autor



Assinatura do orientador



FICHA CATALOGRÁFICA

Catorceno, Litzy Lina Choquechambi

Estudo da degradação de fenol em solução aquosa por meio dos processos de oxidação por O₃, O₃/UV E O₃-H₂O₂ / L.L.C.
Catorceno. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.

156 p.

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

1.Poluição 2.Ozônio 3.Oxidação 4.Redes neurais
I.Universidade de São Paulo.Escola Politécnica/Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir o milagre da vida, a minha família, pelo carinho e compreensão.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, meu orientador, pela imensa paciência, contribuição e orientação efetiva no desenvolvimento da pesquisa.

Às alunas de doutorado Katia Ribeiro Byczyk Nogueira e Jeanne Giroto pela ajuda na parte técnica do laboratório e na parte de análise estatística por redes neurais.

Ao pessoal do Laboratório do CESQ-USP (Centro de Engenharia de Sistemas Químicos) que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

Aos meus inováveis amigos: Carola, Manuel, Anita, Otavio, Rosana e Edwin, pelo incentivo e amizade ao longo do mestrado. E a todos meus companheiros do mestrado que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos

À CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Particularidades do Fenol	3
2.2. Mecanismos Propostos para Degradação do Fenol	4
2.3. Processos Oxidativos Avançados	5
2.4. Ozonização Convencional	7
2.5. Ozonização Combinada com Peróxido de Hidrogênio ($O_3-H_2O_2$)	12
2.6. Ozonização Combinada com Radiação (O_3/UV)	13
2.7. Comparação entre os Processos	14
2.8. Aspectos de Transferência de Massa e Cinética	15
2.8.1. Transferência de massa	15
2.8.1. Cinética	21
2.9. Redes Neurais Artificiais	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1. Reagentes	29
3.2. Equipamento Experimental	29
3.3. Procedimento Experimental	33
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	36
4.1. Experimentos Preliminares	37
4.2. Estudo dos Processos O_3 e O_3/UV	40

4.2.1. Análise estatística dos efeitos das variáveis estudadas nos processos O ₃ e O ₃ /UV	49
4.2.1.1. remoção porcentual de TOC	49
4.2.1.2. remoção absoluta de TOC	61
4.2.1.3. taxa de remoção de TOC	69
4.3. Estudo do Processo O ₃ -H ₂ O ₂	78
4.3.1. Análise estatística dos efeitos das variáveis estudadas no processo O ₃ -H ₂ O ₂	83
4.3.1.1. remoção porcentual de TOC	83
4.3.1.2. remoção absoluta de TOC	91
4.3.1.3. taxa máxima de remoção de TOC	98
4.4. Comparação entre os Processos O ₃ , O ₃ /UV e O ₃ -H ₂ O ₂	106
5. MODELAGEM DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL COM OZÔNIO USANDO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	116
5.1. Modelagem da Evolução do TOC e da Taxa de Remoção de TOC com o Tempo para os Processos O ₃ e O ₃ /UV	117
5.2. Modelagem da Evolução do TOC e da Taxa de Remoção de TOC com o Tempo para o Processo O ₃ -H ₂ O ₂	124
5.3. Comentários Finais	129
6. CONCLUSÕES	130
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a degradação de fenol em solução aquosa por meio dos processos O_3 , O_3/UV e $O_3-H_2O_2$. Os experimentos foram realizados em batelada com alimentação de ozônio em um reator fotoquímico de bancada com fonte de radiação UVC (254 nm) anular de imersão. Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis, no intervalo de valores mínimos e máximos: concentração inicial de fenol (TOC_0) (100 e 500 mgC L⁻¹); pH (entre 3 e 11); concentração de ozônio (10 e 50 mg L⁻¹) e/ou de peróxido de hidrogênio (0,1 e 10 mM); presença ou não de radiação UVC. Utilizaram-se planejamentos experimentais fatoriais fracionários em dois níveis e apresentam-se análises estatísticas para as respostas (remoções porcentual e absoluta de TOC e taxa de remoção de TOC).

Os experimentos resultaram em valores máximos de remoção de TOC iguais a 86% (processo $O_3-H_2O_2$) e 99% (processo O_3/UV), para TOC inicial mínimo (valor nominal igual a 100 mgC L⁻¹); nesse caso, a maior taxa de remoção de TOC foi obtida com o processo $O_3-H_2O_2$ com máxima concentração de peróxido de hidrogênio e pH 8. Na ausência de H_2O_2 , o aumento da concentração de ozônio e a irradiação UVC apresentaram efeito positivo sobre a remoção de TOC, bem como sobre a taxa de remoção, para menor concentração inicial de fenol. Por sua vez, o aumento da concentração de H_2O_2 no processo $O_3-H_2O_2$ favoreceu todas as respostas avaliadas, em particular para a maior concentração de ozônio. Para TOC_0 baixo, a comparação entre os processos permite concluir que na grande maioria dos casos o processo $O_3-H_2O_2$ resultou melhor que os sistemas O_3 e O_3/UV quanto à taxa de remoção de TOC, para os dois níveis de concentração de H_2O_2 avaliadas; para a remoção de TOC, porém, há forte dependência de $[O_3]$ e $[H_2O_2]$. Para TOC_0 alto, o processo $O_3-H_2O_2$ mostrou-se sempre mais vantajoso que os processos O_3 e O_3/UV para todas as respostas.

Utilizou-se a técnica de redes neurais artificiais para a obtenção de modelos empíricos para previsão da taxa de remoção de TOC em função do tempo para os sistemas O_3 , O_3/UV e $O_3-H_2O_2$. Os modelos ajustaram adequadamente os resultados experimentais e podem ser convenientemente acoplados a balanços de massa com a finalidade de simular o desempenho dos processos para diferentes condições das variáveis estudadas.

ABSTRACT

In this work, the degradation of phenol in aqueous solutions was studied by means of the O₃, O₃/UV, and O₃-H₂O₂ oxidation processes. Experiments were carried out in batch with ozone feed in a bench-scale photochemical reactor with an annular UVC (254 nm) radiation source. The effects of the following variables were studied, according to their minimum and maximum levels: phenol initial concentration (TOC₀) (100 and 500 mgC L⁻¹); pH (between 3 and 11); ozone concentration (10 and 50 mg L⁻¹) and/or hydrogen peroxide concentration (0.1 and 10 mM); presence or absence of UVC radiation. Fractional factorial designs at two levels were employed, and statistical analyses for the responses (percent and total TOC removals, TOC removal rate) are presented.

The experiments resulted in maximum TOC removals of 86% (O₃-H₂O₂) and 99% (O₃/UV) for the minimum initial TOC (reference value, 100 mgC L⁻¹). In this case, the highest TOC removal rate was obtained with the O₃-H₂O₂ process with maximum hydrogen peroxide concentration and pH 8. In the absence of H₂O₂, the increase in ozone concentration and UVC irradiation showed a positive effect upon TOC removal and TOC removal rate, for the lowest initial phenol concentration. On the other hand, the increase in H₂O₂ concentration in the O₃-H₂O₂ process favored all measured responses, particularly for the highest ozone concentration. For low TOC₀, the comparison of the processes studied enabled to conclude that in most cases the O₃-H₂O₂ process revealed to perform better than the O₃ and O₃-UV systems in terms of the TOC removal rate for the two H₂O₂ concentration levels; for the TOC removal, however, a strong dependence on [O₃] and [H₂O₂] was verified. For higher TOC₀ values the O₃-H₂O₂ process showed a better performance than the others for all responses.

The artificial neural networks methodology was used to obtain empirical kinetic models for the prediction of TOC removal rate as a function of reaction time for O₃, O₃/UV, and O₃-H₂O₂ systems. The models adequately fitted experimental results and can be conveniently coupled with mass balances to simulate the process performance for different sets of values for the input variables.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Sistemas de POAs mais explorados	1
Tabela 2.1	Quantidades teóricas de oxidantes e fôtons (UV) necessárias para a formação de radicais hidroxila	14
Tabela 2.2	Exemplos de constantes cinéticas de reações com ozônio via direta (k_D) e indireta (k_R) para poluentes em solução aquosa	22
Tabela 4.1	Condições dos experimentos preliminares e resultados	36
Tabela 4.2	Condições dos experimentos dos processos O ₃ e O ₃ /UV em termos de variáveis codificadas	41
Tabela 4.3	Condições dos experimentos (em termos de variáveis codificadas) e resultados para o estudo da remoção de fenol em solução aquosa por meio dos processos O ₃ e O ₃ /UV em reator fotoquímico de bancada	42
Tabela 4.4	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade (t=2,365)	51
Tabela 4.5	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos exceto LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade (t=2,5706)	54
Tabela 4.6	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L ⁻¹). Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade (t=2,5706)	57
Tabela 4.7	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=104,8\pm11,6 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L ⁻¹), retirando-se LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade (t=3,1825)	59
Tabela 4.8	Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade (t=2,3646)	61
Tabela 4.9	Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto o experimento P9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade (t=2,4469)	64
Tabela 4.10	Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade (t=2,5705)	67
Tabela 4.11	Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade (t=2,365)	70
Tabela 4.12	Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos, exceto 9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade (t=2,447)	72

Tabela 4.13	Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção de TOC, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgCL}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$)	75
Tabela 4.14	Condições dos experimentos do processo $O_3-H_2O_2$ em termos de variáveis codificadas	79
Tabela 4.15	Condições dos experimentos (em termos de variáveis codificadas) e resultados para o estudo da remoção de fenol em solução aquosa por meio do processo $O_3-H_2O_2$ em reator fotoquímico de bancada	80
Tabela 4.16	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$)	84
Tabela 4.17	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto HPC1, HPC2 e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade ($t=4,3027$)	87
Tabela 4.18	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=109,0\pm12,3 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), exceto HPC1 e HPC2. Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7062$)	90
Tabela 4.19	Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	92
Tabela 4.20	Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	96
Tabela 4.21	Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	101
Tabela 4.22	Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	104
Tabela 5.1	Pesos da rede neural RN2 ajustada. w1: pesos entre a camada de entrada e a camada oculta; w2: pesos entre a camada oculta e a camada de saída (7 neurônios; 10000 apresentações)	124
Tabela 5.2	Pesos da rede neural RN2' ajustada. w1: pesos entre a camada de entrada e a camada oculta; w2: pesos entre a camada oculta e a camada de saída (9 neurônios; 10000 apresentações)	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Reação entre fenol e radical hidroxila formando o radical intermediário OH-HOCHD	5
Figura 2.2	Reação entre o radical intermediário di-hidroxil-ciclohexadienil (OH-HOCHD) e oxigênio molecular, formando o segundo radical intermediário, que desproporciona formando hidroquinona e/ou catecol	5
Figura 2.3	Esquema geral das reações de oxidação em cadeia de um poluente orgânico M envolvendo radicais hidroxila e outros	6
Figura 2.4	Variação da constante de Henry com o pH e a temperatura	7
Figura 2.5	Mecanismos de reação do ozônio e de radicais hidroxila com solutos (M) em solução aquosa	8
Figura 2.6	Espectros de absorção UV do peróxido de hidrogênio e do ozônio em solução aquosa e em fase gasosa	13
Figura 2.7	Gradiente de concentração na interface gás-líquido	15
Figura 2.8	Perfis de concentração para diferentes regimes cinéticos com reações simultâneas (ozônio)	20
Figura 2.9	Estruturas de rede neurais. (a) rede de múltiplas camadas com sentido único (<i>multilayer feedforward network</i>). (b) rede recursiva (<i>recurrent network</i>)	25
Figura 2.10	Representação de um neurônio <i>j</i> da estrutura da rede	25
Figura 3.1	Reator do fotoquímico utilizado no trabalho e detalhe do reator com a lâmpada UV acionada	29
Figura 3.2 -	Reator fotoquímico de bancada acoplado a gerador de ozônio	30
Figura 3.3	Esquema do equipamento experimental	31
Figura 3.4	Detalhe do (a) difusor e (b) gerador de ozônio	31
Figura 3.5	Curva de calibração da concentração de ozônio em oxigênio em função da porcentagem da tensão aplicada e da vazão de O ₂	32
Figura 3.6	Fluxograma da seleção do percurso de gás	34
Figura 3.7	Absorção do ozônio em 254nm em função do tempo	34
Figura 4.1	Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar A. TOC ₀ =90,8 mgC L ⁻¹ ; [O ₃]=10 mgL ⁻¹ ; 20°C; pH ₀ =7; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: 1,0 L min ⁻¹	37
Figura 4.2	Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar B. TOC ₀ =99 mgC L ⁻¹ ; 20°C; pH ₀ =6; com irradiação	37
Figura 4.3	Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar C1. TOC ₀ =129,1 mgC L ⁻¹ ; [O ₃]=60 mgL ⁻¹ ; 20°C; pH ₀ =11; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: 1,0 L min ⁻¹	38

Figura 4.4	Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar C2. $TOC_0=119 \text{ mgCL}^{-1}$; 20°C ; $pH_0=11$; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: $0,5 \text{ L min}^{-1}$	39
Figura 4.5	Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar D. $TOC_0=117,8 \text{ mgC L}^{-1}$; $[O_3]=50 \text{ mg L}^{-1}$; 15°C ; $pH_0=3$; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: $1,0 \text{ L min}^{-1}$	39
Figura 4.6	Curvas de TOC/TOC_0 e pH em função do tempo para o processo de oxidação por O_3 (TOC_0 médio: $110,5 \text{ mgCL}^{-1}$; desvio-padrão: $11,7 \text{ mgC L}^{-1}$)	43
Figura 4.7	Curvas de TOC/TOC_0 e pH em função do tempo para o processo O_3/UV (TOC_0 médio: $92,7 \text{ mgC L}^{-1}$; desvio-padrão: $5,9 \text{ mgC L}^{-1}$)	45
Figura 4.8	Curvas de TOC/TOC_0 e pH em função do tempo para os processos de oxidação por O_3 e O_3/UV (TOC_0 médio: $493,9 \text{ mgCL}^{-1}$; desvio-padrão: $17,4 \text{ mgC L}^{-1}$)	47
Figura 4.9	Curvas de TOC/TOC_0 e pH em função do tempo para os processos de oxidação por O_3 e O_3/UV	48
Figura 4.10	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	51
Figura 4.11	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade ($t=2,365$)	53
Figura 4.12	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos exceto LPC1 e LPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	55
Figura 4.13	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos exceto LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$)	56
Figura 4.14	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=101,6 \pm 12,8 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$)	58
Figura 4.15	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC para para os experimentos com $TOC_0=104,8 \pm 11,6 \text{ mgCL}^{-1}$, retirando-se LPC1 e LPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	59
Figura 4.16	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=104,8 \pm 11,6 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), retirando-se LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,1825$)	60
Figura 4.17	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	62

Figura 4.18	Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade ($t=2,364$)	63
Figura 4.19	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, exceto o experimento P9a. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	65
Figura 4.20	Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos,exceto o experimento P9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade ($t=2,4469$)	66
Figura 4.21	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	68
Figura 4.22	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5705$)	69
Figura 4.23	Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	70
Figura 4.24	Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos exceto 9a. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	73
Figura 4.25	Diagrama de Pareto para a taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos exceto 9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade ($t=2,447$)	75
Figura 4.26	Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	76
Figura 4.27	Diagrama de Pareto para a taxa de remoção de TOC, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$)	78
Figura 4.28	Curvas de TOC/TOC_0 em função do tempo para o processo $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ (TOC_0 médio: $104,5 \text{ mgC L}^{-1}$; desvio-padrão: $14,4 \text{ mgC L}^{-1}$). (a) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ mínima. (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ máxima	80
Figura 4.29	Curvas de TOC/TOC_0 em função do tempo para o processo $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$. (a) experimentos H9. (b) experimentos com TOC_0 médio $503,9 \text{ mgC L}^{-1}$; desvio-padrão: $36,5 \text{ mgC L}^{-1}$	82
Figura 4.30	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	84
Figura 4.31	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$)	86

Figura 4.32	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos, exceto HPC1, HPC2 e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	87
Figura 4.33	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos, exceto HPC1, HPC2 e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade ($t=4,3027$)	89
Figura 4.34	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para os experimentos com $TOC_0=109,0\pm12,3 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), exceto HPC1 e HPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	90
Figura 4.35	Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=109,0\pm12,3 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), exceto HPC1 e HPC2. Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7062$)	91
Figura 4.36	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	93
Figura 4.37	Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	94
Figura 4.38	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	96
Figura 4.39	Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	98
Figura 4.40	Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa máxima de remoção de TOC para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta	99
Figura 4.41	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	101
Figura 4.42	Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	103
Figura 4.43	Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas	104

Figura 4.44	Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$)	106
Figura 4.45	Comparação da resposta remoção porcentual de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P1, P3A, P5A, P7), O_3/UV (P1A, P3, P5, P7A), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=0,1 \text{ mM}$ (H1, H3A, H5A, H7) e $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=10 \text{ mM}$ (H1A, H3, H5, H7A).	108
Figura 4.46	Comparação da resposta remoção absoluta de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P1, P3A, P5A, P7), O_3/UV (P1A, P3, P5, P7A), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=0,1 \text{ mM}$ (H1, H3A, H5A, H7) e $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=10 \text{ mM}$ (H1A, H3, H5, H7A).	109
Figura 4.47	Comparação da resposta taxa de remoção de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P1, P3A, P5A, P7), O_3/UV (P1A, P3, P5, P7A), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=0,1 \text{ mM}$ (H1, H3A, H5A, H7) e $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=10 \text{ mM}$ (H1A, H3, H5, H7A).	110
Figura 4.48	Comparação da resposta remoção porcentual de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 500 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P4, P6), O_3/UV (P2, P8), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=0,1 \text{ mM}$ (H4, H6) e $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=10 \text{ mM}$ (H2, H8).	111
Figura 4.49	Comparação da resposta remoção absoluta de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 500 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P4, P6), O_3/UV (P2, P8), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=0,1 \text{ mM}$ (H4, H6) e $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=10 \text{ mM}$ (H2, H8).	112
Figura 4.50	Comparação da resposta taxa de remoção de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 500 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P4, P6), O_3/UV (P2, P8), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=0,1 \text{ mM}$ (H4, H6) e $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=10 \text{ mM}$ (H2, H8).	113
Figura 4.51	Comparação da resposta remoção porcentual de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 300 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P9b), O_3/UV (P9a), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=1 \text{ mM}$ e $[H_2O_2]=5,05 \text{ mM}$ (H9).	114
Figura 4.52	Comparação da resposta remoção absoluta de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 300 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P9b), O_3/UV (P9a), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=1 \text{ mM}$ e $[H_2O_2]=5,05 \text{ mM}$ (H9).	114
Figura 4.53	Comparação da resposta taxa de remoção de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 300 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P9b), O_3/UV (P9a), $O_3-H_2O_2$ com $[H_2O_2]=1 \text{ mM}$ e $[H_2O_2]=5,05 \text{ mM}$ (H9).	115
Figura 5.1	Representação esquemática da primeira rede neural usada na modelagem dos processos O_3 e O_3/UV com as variáveis de entrada e saída	117
Figura 5.2	Raiz quadrada do erro quadratico médio para o LS e o TS, em função do número de apresentações (número de neurônios, 8; número de apresentações, 10000; LS/TS=2)	118
Figura 5.3	Resíduos quadráticos médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=2)	118

Figura 5.4	(a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) TOC calculado com os pesos do LS versus o TOC experimental do LS (8 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2)	119
Figura 5.5	(a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) TOC calculado com os pesos do TS versus o TOC experimental do TS (8 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2)	119
Figura 5.6	Comparação entre valores de TOC experimentais e calculados usando a rede neural RN1 para os processos O_3 e O_3/UV . Os números entre colchetes correspondem, na ordem, aos valores codificados das variáveis estudadas: [TOC ₀ , [O ₃], pH ₀ , irradiação], conforme a Tabela 4.3	120
Figura 5.7	Representação esquemática da segunda rede neural usada na modelagem dos processos O_3 e O_3/UV com as variáveis de entrada e saída	122
Figura 5.8	Resíduos quadráticos médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=3)	122
Figura 5.9	(a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do LS versus a taxa de remoção de TOC experimental do LS (8 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3)	123
Figura 5.10	(a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do TS versus a taxa de remoção de TOC experimental do TS (8 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3)	123
Figura 5.11	Representação esquemática da primeira rede neural usada na modelagem do processo $O_3-H_2O_2$ com as variáveis de entrada e saída	124
Figura 5.12	(a) Raiz quadrada do erro quadrático médio, para o LS e o TS, em função do número de apresentações (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2). (b) Erros médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=2)	125
Figura 5.13	(a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios (b) TOC calculado com os pesos do LS versus o TOC experimental do LS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2)	125
Figura 5.14	(a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios (b) TOC calculado com os pesos do TS versus o TOC experimental do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2)	126
Figura 5.15	Comparação entre valores de TOC experimentais e calculados usando a rede neural RN1' para o processo $O_3-H_2O_2$. Os números entre colchetes correspondem, na ordem, aos valores codificados das variáveis estudadas: [TOC ₀ , [O ₃], pH ₀ , [H ₂ O ₂] ₀], conforme a Tabela 4.14	126
Figura 5.16	Representação esquemática da segunda rede neural usada na modelagem do processo $O_3-H_2O_2$ com as variáveis de entrada e saída	128
Figura 5.17	Erro quadrático médio em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=3)	128
Figura 5.18	(a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do LS versus a taxa de remoção de TOC experimental do LS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3)	128

Figura 5.19 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do TS versus a taxa de remoção de TOC experimental do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3) 129

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição	Unidade
a	Área interfacial específica	m^{-1}
A	Área de transferência massa	m^2
b	Parâmetros do modelo, eq. (4.2)	adimensional
$C_{\text{G}_i}, C_{\text{L}_i}$	Concentrações do soluto na interface das fases gasosa e líquida, respectivamente	mol L^{-1}
$C_{\text{G}}, C_{\text{L}}$	Concentração do soluto nas fases gasosa e líquida, respectivamente	mol L^{-1}
$C_{\text{G}}^*, C_{\text{L}}^*$	Concentrações de equilíbrio do soluto nas fases gasosa e líquida, respectivamente	mol L^{-1}
d_b	Tamanho médio das bolhas	μm
D_L	Difusividade do gás na fase líquida	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Desvio quadrático, eq. (2.49)	-
F	Estatística F (ANOVA)	adimensional
g	Aceleração da gravidade	m s^{-2}
H	Constante de Henry	atm L mol^{-1}
k	Constante cinética	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_L, k_G	Coeficientes de transferência de massa no filme do líquido e do gás, respectivamente	cm s^{-1}
K_L, K_G	Coeficientes globais de transferência de massa com base nas fases líquido e gasosa	cm s^{-1}
m	Taxa específica de transferência de massa para o líquido, eq. (2.44)	$\text{mg L}^{-1} \text{s}^{-1}$
n	Potência na eq. (2.33)	adimensional
N_i	Fluxo mássico	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
N_d	Número de diâmetro	adimensional
O	Saídas dos neurônios da camada oculta, eq. (2.47), ou da rede neural	adimensional
P	Probabilidade (ANOVA)	adimensional
Pot	Potência do agitador, eq. (2.42)	W

Símbolo	Definição	Unidade
r	Taxa de oxidação do poluente M, eq. (2.45)	mol L ⁻¹ s ⁻¹
R	Raiz quadrada do coeficiente de determinação	adimensional
RMST	Erro quadrático médio	adimensional
R _T , R _G , R _L	Resistências à transferência de massa total, da fase gasosa e da fase líquida	s
s	Solubilidade do ozônio	adimensional
S _i	Parâmetro de coalescência, eq. (2.42)	adimensional
S _j	Função somatória para a variável de saída j da rede neural, eq. (2.46)	adimensional
t	Estatística t de Student	adimensional
T	Temperatura absoluta	K
v _s	Velocidade superficial do gás	m s ⁻¹
V _L	Volume do líquido	m ³
w	Pesos da rede neural	adimensional
X _i ou x _i	Valor normalizado de uma variável i, cf. texto	adimensional
Y	Variável resposta, eq. (4.2)	cf. texto
α	Grau de dissociação	adimensional
β	Termo de momento, eq. (2.51)	adimensional
ε	Coeficiente de absorção molar	L mol ⁻¹ cm ⁻¹
η	Fator de amortecimento	adimensional
μ _L	Viscosidade do líquido	Pa s
ρ _L , ρ _G	Densidades das fases líquida e gasosa	g cm ⁻³
σ _L	Tensão superficial do líquido	N m ⁻¹
ξ	Fator de promoção, eq. (2.43)	adimensional

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as normas que regulam a emissão de poluentes têm se tornado mais rigorosas, forçando as indústrias a buscar uma produção limpa, tentando assim diminuir a toxicidade dos efluentes gerados que comumente são responsáveis pelos impactos ambientais. A eficiência e rapidez dos tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais podem ser melhorados quando são combinados com métodos alternativos, como por exemplo, com Processos Oxidativos Avançados (POA) nos quais o efluente é oxidado total ou parcialmente por agentes oxidantes, principalmente pelos radicais hidroxila (HO^{\cdot}) e hidroperoxila (HO_2^{\cdot}) (GERNJAK et al., 2003).

A propriedade do radical (HO^{\cdot}), de ter alto potencial padrão de redução ($E^{\circ}=2,80 \text{ V}, 25^\circ\text{C}$) e baixa seletividade (CHAMARRO, 1996), possibilita a degradação oxidativa de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (MALATO et al., 2002; KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002). A boa eficiência dos POA é atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado poder de oxidação do radical hidroxila, e a fatores cinéticos, como resultado das rápidas velocidades das reações radicalares.

Os objetivos de grande parte dos POA são: a eliminação total ou parcial de poluentes orgânicos, redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade dos afluentes das estações de tratamento biológico. A literatura apresenta uma diversidade de POA que geram *in situ* radicais hidroxila (LEGRINI et al., 1993). A Tabela 1.1 apresenta os mais conhecidos.

Tabela 1.1 Sistemas de processos oxidativos avançados (POA) mais explorados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		O_3/UV	$\text{O}_3/\text{OH}^{\cdot}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV-VIS}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Sc}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
		$\text{Sc}/\text{O}_3/\text{UV}$	Eletro-fenton

Sc: semi-condutor (ZnO , TiO_2 , por exemplo) (GOTTSCHALK, 2000).

Os processos oxidativos avançados fotoquímicos operam na região do ultravioleta (UV) ao visível (VIS), próximo à faixa de comprimento de onda 220 a 400

nm. Se o semicondutor ou catalisador é insolúvel na solução, a presença de partículas sólidas provoca espalhamento da radiação, e após a reação, tem-se a necessidade de remoção da fase sólida (catalisador ou sedimentos formados) por meio de membranas filtrantes ou outros processos. Em soluções homogêneas e transparentes a profundidade de penetração da luz é maior, assim como o contato entre o poluente e o agente oxidante.

Oliveros et al. (1998) e Göb et al. (2001) observaram que a presença de seqüestradores de radicais e reações indesejáveis pode ocasionar o consumo dos radicais hidroxila, inviabilizando a degradação completa da matéria orgânica, ocasionando consequentemente acúmulo de compostos intermediários no meio reacional, os quais são difíceis de quantificar com precisão. Isso e outros fatores dificultam a modelagem fenomenológica do sistema, mas como alternativa viável tem sido utilizada a técnica de redes neurais artificiais para a obtenção de modelos empíricos simplificados do processo.

A ênfase do presente trabalho é dada aos processos oxidativos que envolvem o uso de ozônio combinado com radiação UV ou peróxido de hidrogênio. Atualmente os estudos de POA vêm sendo focados no desenvolvimento de processos sob condições que permitam a destruição de poluentes de elevada toxicidade como, por exemplo, compostos fenólicos e seus derivados, cuja presença em efluentes aquosos pode inibir tratamentos biológicos. Como contribuição a essa área de pesquisa, este trabalho tem por objetivos: (i) estudar o desempenho dos processos oxidativos O₃, O₃/UV e O₃-H₂O₂ quanto à degradação de fenol em solução aquosa em reator de bancada; (ii) avaliar as condições (variáveis operacionais) que influenciam a eficiência desses processos; e finalmente, (iii) propor modelos matemáticos para a taxa de remoção de matéria orgânica para cada processo estudado aplicando a técnica de redes neurais artificiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Particularidades do Fenol

O poluente adotado neste trabalho é o fenol (C_6H_5OH) (CAS 108-95-2), sólido incolor e cristalino à temperatura ambiente, com pontos de fusão e de ebulação iguais a 41°C e 182°C, respectivamente, e solubilidade em água igual a 92,8 g L⁻¹ (Base de dados IPCS - Programa Internacional de Segurança de Sustâncias Químicas). Seu grau de ionização lhe confere características de maior acidez que a dos álcoois alifáticos e menor que a dos ácidos carboxílicos. Reage com bases fortes formando o ânion fenolato ou fenóxido, bem mais solúvel em água que sua forma molecular (acima do $pK_A=10$ ocorre a dissociação do fenol). Em solução aquosa, o fenol é dissociado de acordo com a seguinte reação de equilíbrio:



O grau de dissociação (α) varia com o pH e pK pode ser calculado por:

$$(1-\alpha) = \frac{1}{1+10^{pH-pK}} \quad (2.2)$$

Em soluções com valores baixos de pH o fenol está presente na forma não dissociada ($\alpha=0$) e em solução com pH superior ao valor do pK está na forma dissociada ($\alpha=1$) (BELTRÁN, 2004).

Fenol e seus derivados estão presentes em efluentes de diversos setores industriais, tais como na indústria petroquímica, farmacêutica, na produção de pesticidas, plásticos e na manufatura de papel (ANNADURAI et al., 2002). Os compostos fenólicos interferem nas funções bioquímicas e são considerados tóxicos para a vida aquática acima de 50 µg L⁻¹ (KUMARAN; PARUCHURI, 1997). Mesmo em concentrações da ordem de parte por bilhão conferem sabor e odor à água. Segundo a ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, EUA), o fenol e seus derivados representam uma importante classe de poluentes aquosos, sendo considerados como poluentes prioritários pela EPA (Environmental Protection Agency, EUA) desde 1976. Os efeitos tóxicos do fenol estão relacionados ao sistema nervoso central, distúrbios gastro-intestinais, renais, circulatórios etc. Sua ingestão contínua por um período prolongado, em concentrações entre 10 e 240 mg L⁻¹ pode causar dores no trato gastro-intestinal, diarréia, excreção de urina escura e

problemas na visão (KUMARAN; PARUCHURI, 1997). A resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005, estabelece para os compostos fenólicos concentrações inferiores a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ como limite para emissão de efluentes em corpos d'água receptores, e para a água de consumo o valor máximo admissível (VMA) de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. No que se refere às águas superficiais destinadas à produção de água de consumo estabelece-se um VMA de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (classe A1), $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas da classe A2 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas da classe A3. A legislação não especifica um valor limite para cada um dos compostos fenólicos, mas sim um valor limite total para todos os compostos que apresentem na sua estrutura o grupo fenol.

Segundo Rajkumar (2004), os compostos fenólicos afetam os tratamentos biológicos convencionais, devido à sua alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, inibindo a função normal da população microbiana, mesmo em concentrações da ordem de 100 mg L^{-1} . Os estudos de Uygur e Kargi (2004) indicam que a inibição dos tratamentos biológicos é forte quando se trabalha com concentrações de fenol superiores a 400 mg L^{-1} , o que significa que previamente precisam ser tratados antes de serem dispostos nos tratamentos convencionais (Esplugas et al., 2002).

2.2. Mecanismos Propostos para Degradação do Fenol

Diversos trabalhos têm proposto mecanismos para oxidação total do fenol em solução aquosa, sendo o mecanismo reacional mais detalhado publicado por Devlin e Harris (1984). Sob condições de elevada pressão ($206,9 \text{ MPa}$) e temperatura ($150\text{-}225^\circ\text{C}$) os autores observaram em experimentos de oxidação úmida do fenol a existência de alguns intermediários de difícil identificação dependendo da relação estequiométrica oxigênio/carga orgânica. Compostos intermediários aromáticos, fenóis glicólicos e quinonas não foram observados sob condições de excesso de oxigênio. No entanto, sob condições próximas à razão estequiométrica fenol/oxigênio= 1 e em excesso de fenol, estes intermediários alifáticos, tais como os ácidos malélico e acrílico, e produtos finais, como os ácidos fórmico e acético, foram observados.

A reação entre o fenol e o radical hidroxila ocorre pela adição do radical ao anel aromático nas posições *ortho* ou *para* gerando o radical intermediário di-hidroxil-ciclohexadienil (OH-HOCHD) (Figura 2.1) (CHUNDE et al., 2001). Esse radical é

estável e pode ser detectado experimentalmente. As Figuras 2.1 e 2.2 mostram a seqüência da formação e de conversão do intermediário OH-HOCHD, na presença de oxigênio molecular (O_2) dissolvido em solução aquosa. É possível ocorrer a reação reversível com a formação do radical intermediário 2 (peroxil) (seqüência a). Esse último pode liberar HO_2^\bullet formando depois a hidroquinona (seqüência b) ou catecol (seqüência c), dependendo da estrutura dos intermediários.

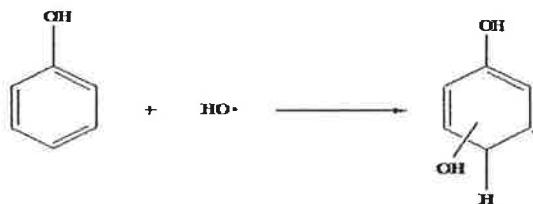


Figura 2.1 Reação entre fenol e radical hidroxila formando o radical intermediário OH-HOCHD (CHUNDE et al., 2001).

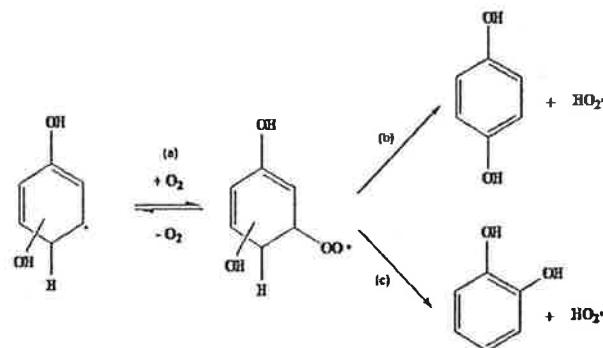


Figura 2.2 Reação entre o radical intermediário di-hidroxil-ciclohexadienil (OH-HOCHD) e oxigênio molecular dissolvido, formando o segundo radical intermediário, que desproporciona formando hidroquinona e/ou catecol.

2.3. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot OH$), espécie com potencial padrão de redução ($E^\circ=2,80\text{ V}$) superior ao de outras espécies oxidantes, tais como O_3 (2,10 V), H_2O_2 (1,80 V) e Cl_2 (1,60 V). Promovem a rápida mineralização da maioria dos compostos orgânicos, gerando compostos orgânicos intermediários através de seqüência de reações com constantes cinéticas de degradação da ordem de 10^6 a $10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (OPPENLÄNDER, 2003). Uma possível seqüência das reações em cadeia é ilustrada esquematicamente na Figura 2.3.

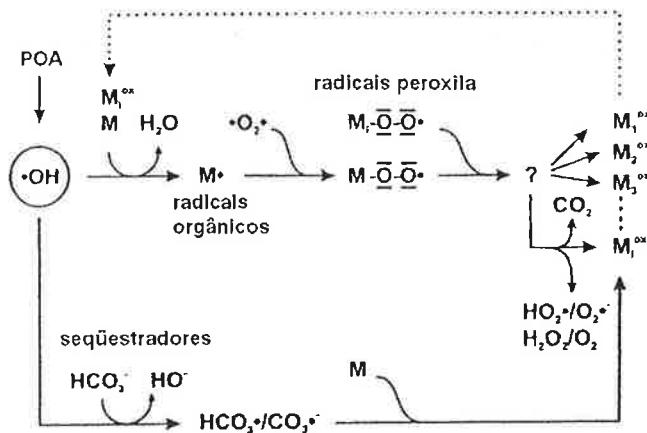


Figura 2.3 Esquema geral das reações de oxidação em cadeia de um poluente orgânico M envolvendo radicais hidroxila e outros (adaptado de Oppenländer, 2003).

Em condições favoráveis, pode resultar a mineralização completa dos poluentes, formando CO_2 e H_2O , ou a oxidação parcial até formar compostos biodegradáveis considerados não tóxicos em concentrações baixas.

Os POA que operam em sistemas homogêneos podem ser combinados com radiação UV-VIS e catalisados na presença de semicondutores ou íons metálicos de transição, tais como: Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II), os quais são escolhidos em função da seletividade da reação de oxidação e pela concentração do oxidante consumido (ASSALIN, 2006). É comum o uso de óxidos metálicos semi-condutores (TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO , V_2O_5 , CuO , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 etc.), óxidos imobilizados em suportes de sílica gel e alumina ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$), zeólitas e carvão ativado. No caso de processos oxidativos combinados com catalisadores em suspensão ou imobilizados em alguma superfície, o mecanismo de degradação também envolve etapas de quimissorção das moléculas orgânicas na superfície do catalisador. Assim, as propriedades superficiais deste e o pH da solução (que tem influência direta nos sítios ativos da superfície) são fatores que influenciam a eficiência dos processos (ASSALIN, 2006).

Atualmente, os oxidantes mais utilizados são O_3 , H_2O_2 e o reagente de Fenton, os quais podem estar ou não combinados com photocatalisadores e/ou radiação UV. Dentre eles o ozônio é considerado como um agente de tratamento promissor, por ter capacidade de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, não

poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos (MAHMOUD; FREIRE, 2006).

2.4. Ozonização Convencional

Os processos baseados em ozônio são de fácil operação, podem ser desenvolvidos à pressão e temperatura ambiente em reatores contínuos ou batelada de diversas escalas operacionais e são aplicáveis ao tratamento de águas de abastecimento, assim como ao tratamento de efluentes industriais associados a processos biológicos.

O ozônio é comumente produzido por descarga elétrica de alta voltagem (plasma frio) no ar ou no oxigênio puro, segundo as reações dadas pelas Equações 2.3 e 2.4 (BALAKRISHNAN et al., 2002).



O ozônio é de 10 a 20 vezes mais solúvel em água que o oxigênio; obedece à Lei de Henry, sendo que sua solubilidade varia com a temperatura e o pH como mostrado na Figura 2.4. Em fase aquosa, decompõe-se rapidamente a espécies radicalares e oxigênio. É um poderoso agente oxidante, capaz de participar de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos (KUNZ; PERALTA-ZAMORA et al., 2004).

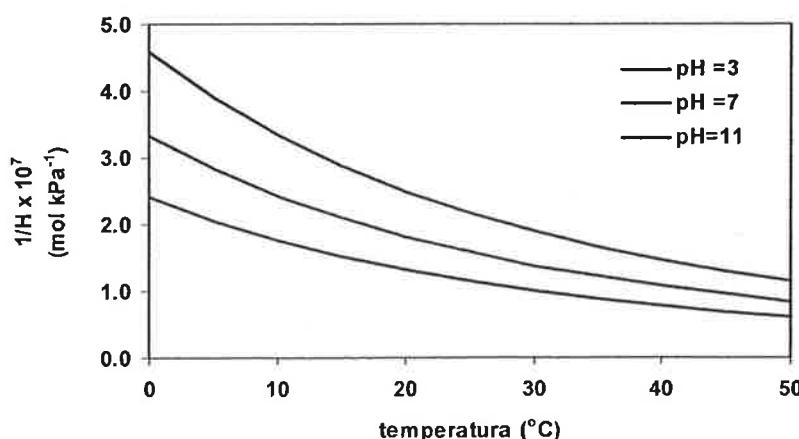


Figura 2.4 Variação da constante de Henry com o pH e a temperatura, segundo a equação:

$$H = 3,842 \times 10^7 [\text{OH}^{-}]^{0,035} \exp(-2428/T) \text{ (Battino, 1992).}$$

A efetividade do processo de oxidação com ozônio depende da eficiência da transferência do gás da fase gasosa à fase aquosa, o que por sua vez depende da concentração de ozônio à entrada do difusor e das propriedades que influenciam a difusividade do ozônio (pressão, temperatura, pH, demanda de ozônio na solução e o diâmetro das bolhas). O mecanismo de transferência de massa será descrito posteriormente. Por ora basta dizer que é possível aumentar a solubilidade do ozônio aumentando sua concentração em fase gasosa, usando difusores capazes de gerar microbolhas que aumentem a área interfacial para transferência de massa (PANDA et al., 2004).

A ozonização dos compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer via ozônio molecular (O_3) ou via formação de radicais hidroxila ($\cdot OH$) ou pelo mecanismo conjunto, envolvendo ambas as vias (KUNZ, 1999). O caminho e produtos da oxidação vão depender do pH, da temperatura, da concentração dos reagentes e da presença de outras espécies no meio reacional. Bila (2005) apresenta esquematicamente os possíveis mecanismos reacionais, reproduzidos na Figura 2.5.

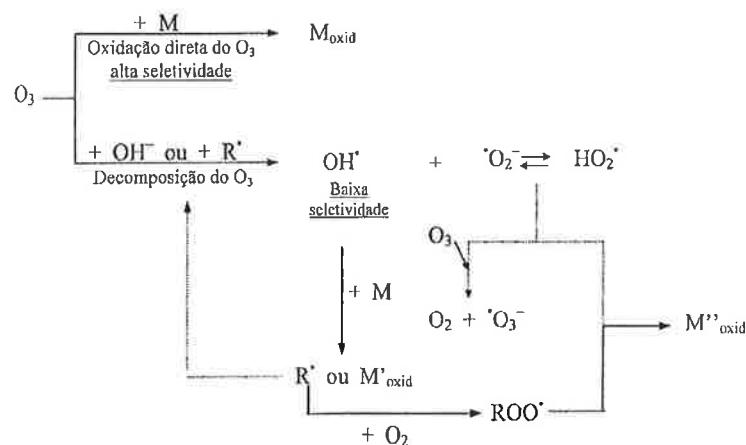


Figura 2.5 Mecanismos de reação do ozônio e de radicais hidroxila com solutos (M) em solução aquosa (BILA, 2005).

Em solução aquosa, com $pH < 4$, as reações ocorrem predominantemente por via direta. Nesse caso, o ozônio molecular reage seletivamente com compostos insaturados ($C=C$, $C=C-O-R$ ou $C=C-X$), com átomos de N, P, O e S e com aromáticos que apresentem substituintes *ortho* e *para* dirigidos ($-OH$, $-CH_3$, $-OCH_3$),

por meio de ataques ou adições eletrofílicas diretas. As reações são lentas e as constantes cinéticas estão na faixa de $1 \text{ a } 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (GOTTSCHALK, 2000).

Gurol e Vatistas (1986) mostraram que a seletividade do ozônio molecular decresce com o aumento de pH como consequência da decomposição do ozônio a oxigênio e espécies radicalares. Por outro lado, Canton et al., 2003 demonstraram que o ataque por ozônio direto não costuma promover a oxidação completa de poluentes orgânicos, sendo aldeídos, alcoóis e ácidos carboxílicos os produtos majoritários da reação.

O mecanismo de reação indireta ou via radical hidroxila ocorre em pH básico por meio de reações quase instantâneas, mas pouco seletivas, com constantes cinéticas na faixa de 10^6 e $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (GOTTSCHALK, 2000).

Beltran, 2002 apresenta o mecanismo indireto simplificadamente em três etapas: iniciação, propagação e terminação. O mecanismo pode ser representado pelas seguintes reações:

Iniciação:



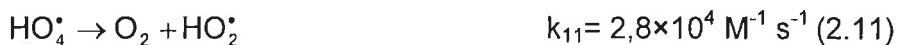
O radical hidroperoxila encontra-se em equilíbrio na forma de:



Propagação: O ânion radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ reage com o ozônio formando o radical ozoneto ($\text{O}_3^{\cdot-}$) que gera o radical hidroxila a partir de sua decomposição:



O radical $\cdot\text{OH}$ formado pode reagir com o ozônio da seguinte forma:



Moléculas orgânicas (R) reagem com radicais hidroxila:



Em presença de oxigênio dissolvido, os radicais orgânicos HR^\bullet podem formar radicais peroxila (HROO^\bullet) (BELTRÁN, 2002):



Terminação:

Carbonatos e bicarbonatos em concentrações superiores a 1,5 mM atuam como inibidores ou seqüestradores dos radicais $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^\bullet$ (HOIGNÉ; BADER, 1977).



Os radicais hidroxila podem reagir com o radical HO_2^\bullet terminando a seqüência das reações:



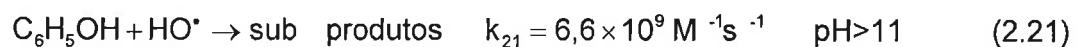
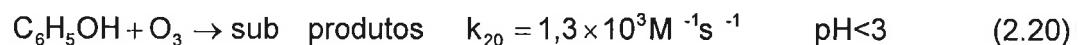
Combinando as reações das três etapas, pode-se indicar simplificadamente:



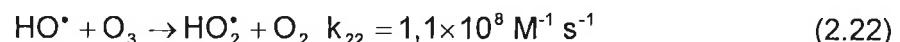
Hrvoje (2006) observou que a degradação de matéria orgânica com ozônio por meio de ambos os mecanismos direto e indireto resulta na formação de compostos oxigenados de menor peso molecular, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, cuja formação interfere na mineralização completa da matéria orgânica.

No tratamento de efluentes papeleiros e farmacêuticos, Esplugas (2001) comparou a eficiência dos mecanismos de reação direta e indireta, avaliando a remoção de carbono orgânico total (TOC), fenóis totais e cor do efluente e verificou que o mecanismo via reação direta é mais efetivo para remoção de cor e de fenóis totais. No entanto, as remoções de TOC e demanda química de oxigênio (DQO) alcançaram valores pouco significativos, tanto para experimentos realizados via reação direta como indireta. Então, o autor indica que o ozônio é capaz de degradar os grupos funcionais responsáveis pela cor, embora não permita atingir um elevado grau de mineralização, mesmo utilizando elevadas concentrações de ozônio.

Para um aumento gradativo na eficiência de remoção de carga orgânica e redução no consumo de ozônio, Assalin et al. (2006) recomendam controlar o pH da solução assim como considerar a eventual presença de agentes inibidores, nos seus estudos de degradação de fenol com ozônio em meios ácido ($\text{pH}=3$) e básico ($\text{pH}=11$), observando que a remoção de TOC é mais efetiva em meio básico. A degradação de substratos aromáticos, por exemplo, o fenol em meio ácido ($\text{pH}<3$) forma como produtos preferenciais ácidos orgânicos, entre os quais, principalmente: maléico, oxálico, acético, glicoxálico e mucônico, podendo-se encontrar em concentrações baixas a presença de subprodutos aromáticos (catecol, hidroquinona, benzoquinona e resorcinol), as proporções invertem-se em soluções básicas com $\text{pH}>11$. Dependendo das condições de cada caso, a concentração dos subprodutos será favorecida segundo (BELTRÁN, 2002):



No intervalo de pH entre 6 e 9, o radical hidroxila e o ozônio reagem entre si, formando o radical hidroperoxila HO_2^\cdot que é menos reativo e acarreta a diminuição da remoção de matéria orgânica e um maior consumo de O_3 :



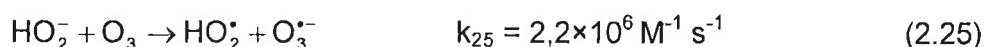
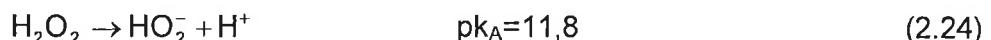
As constantes cinéticas citadas anteriormente foram obtidas em Beltrán (2002).

2.5. Ozonização Combinada com Peróxido de Hidrogênio (O_3 - H_2O_2)

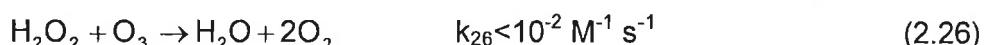
O peróxido de hidrogênio é um oxidante químico relativamente barato e fácil de ser encontrado. Sua adição ao processo de ozonização apresenta vantagens de custo e poder de iniciação da decomposição do ozônio, formando radicais $\cdot OH$ por meio do processo chamado peroxônio, segundo o qual duas moléculas de ozônio produzem duas moléculas de $\cdot OH$ (MUNTER, 2001).



O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em sua forma dissociada (HO_2^-) reage com o ozônio e a velocidade da reação depende das concentrações iniciais de O_3 e de H_2O_2 em solução (BÜHLER et al. 1994):

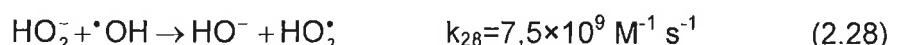


As reações do peróxido não dissociado são desconsideradas por serem demasiado lentas:



O precursor O_3^\bullet é produzido pela reação do peróxido com O_3 e sua reação com o ozônio é cerca de 40.000 vezes mais rápida que a reação do O_3 com HO^- (MASTEN; DAVIES, 1994).

No processo O_3 - H_2O_2 o pH da solução deve ser mantido na faixa 4 a 6 e a concentração do H_2O_2 baixa, tal que não supere 10^{-4} M para minimizar sua atuação como consumidor de radicais hidroxila. Em pH fortemente ácido, o H_2O_2 reage lentamente com O_3 , de modo que essa reação pode ser desconsiderada, mas em pH acima de 5 existe uma forte aceleração da decomposição do O_3 causada pelo H_2O_2 .



As constantes cinéticas apresentadas acima foram publicadas por Gottschalk et al. (2000) em seu texto referido ao processo de degradação por ozônio.

O controle do pH no transcurso do processo e a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio são condições que se devem cuidar para aumentar a eficiência do processo O₃-H₂O₂ (JIANGNING, 2000).

2.6. Ozonização Combinada com Radiação (O₃/UV)

A fotólise do ozônio ocorre na faixa de comprimento de onda próximo a 254 nm produzindo peróxido de hidrogênio em solução (PEYTON, 1988). Nesse comprimento de onda o ozônio apresenta máxima absorção. A Figura 2.6 apresenta a variação dos coeficientes de absorção molar do ozônio ($\epsilon=3300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) e do peróxido de hidrogênio ($\epsilon=18,6\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 254 nm).

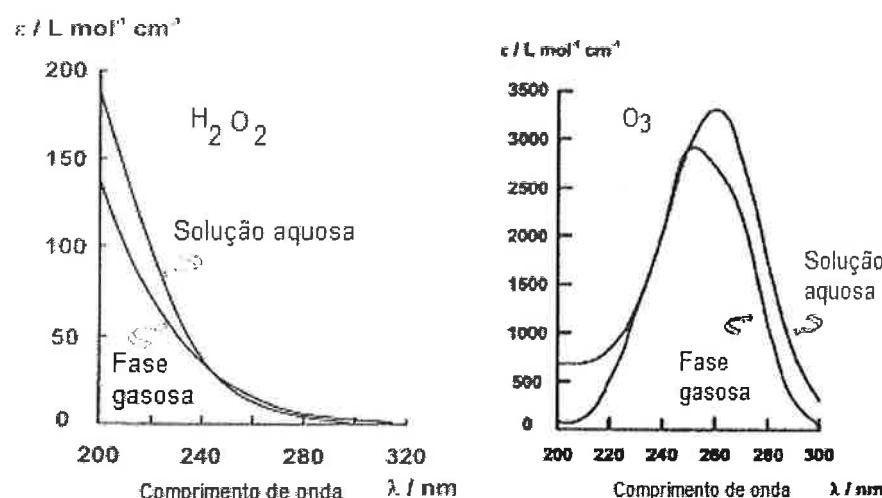


Figura 2.6 Espectros de absorção UV do peróxido de hidrogênio e do ozônio em solução aquosa e em fase gasosa (Adaptado do Oppenländer, 2003).

A produção do radical hidroxila ocorre a partir da fotólise do ozônio e do peróxido de hidrogênio dissociado:





A presença de radiação UV pode aumentar a velocidade da degradação dos compostos orgânicos em solução, uma vez que nesse caso coexistem os processos de oxidação resultantes da fotólise direta, da oxidação direta por ozônio e da oxidação pelos radicais hidroxila. Por outro lado, em pH alcalino a eficiência da remoção aumenta assim como no processo de degradação por ozônio (GOTTCHALK, 2000).

Esplugas et al. (2001) verificaram que no caso do ozônio combinado com radiação UV conseguiu-se remover 91,6% da concentração de fenol, o tratamento com ozônio em meio básico removeu 63,7% e em meio ácido alcançou 40%, comprovando desta maneira que em meio básico a eficiência aumenta.

2.7. Comparação entre os Processos

A Tabela 2.1 indica a quantidade teórica necessária de oxidante e radiação para formar um mol de radicais hidroxila para diferentes POA.

Tabela 2.1 Quantidades teóricas de oxidantes e fôtons (UV) necessárias para a formação de um mol de radical hidroxila.

Moles de oxidante (ou fôtons) consumidos por mol de radical $\cdot \text{OH}$ gerado			
Sistema	O ₃	UV ⁽¹⁾	H ₂ O ₂
O ₃ -OH ⁻ ⁽²⁾	1,5	-	-
O ₃ -UV	1,5	0,5	(0,5) ⁽³⁾
O ₃ -H ₂ O ₂ ⁽²⁾	1	-	0,5
H ₂ O ₂ -UV	-	0,5	0,5

(1) Mols de fôtons necessários para formação de 1 mol de radicais hidroxila

(2) Admitindo formação do ânion radical superóxido O₂^{•-}

(3) H₂O₂ é formado in situ

Em função da quantidade de oxidante requerido, o sistema H₂O₂-UV é mais efetivo, mas como se indicou anteriormente o coeficiente de absorção do peróxido é baixo em 254 nm, o que torna lenta a formação de radicais hidroxila. Pode-se considerar que em termos da velocidade, eficiência de formação de radicais e custo do processo o mais adequado é o sistema O₃-H₂O₂ cuja eficiência de remoção de

matéria orgânica é comparável com o sistema O₃-UV. Na prática tais resultados podem variar porque os radicais hidroxila podem ser recombinados com o ozônio, com a matéria orgânica ou com algum agente inibidor.

Hrvoje (2006) indica que a eficiência do processo de O₃-H₂O₂ combinado com radiação UV é alta, tendo conseguido remover 100% do fenol e 58% do TOC em um período de 30 minutos, tratando-se porém de um processo de elevado custo.

2.8. Aspectos de Transferência de Massa e Cinética

2.8.1. Transferência de massa

Quando um material é transferido de uma fase a outra, a resistência à transferência de massa existente na interface que as separa produz gradientes de concentração em cada fase (Figura 2.7).

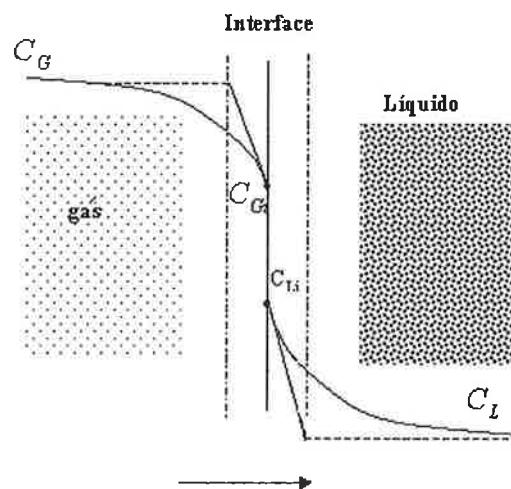


Figura 2.7 Gradiente de concentração na interface gás-líquido.

Lewis e Whitman (1924) propuseram que a resistência à transferência de massa através da interface é resultado da somatória de resistências existentes em cada fase, dando o nome a este conceito de teoria de duplo filme ou teoria de resistências combinadas. Segundo essa abordagem, o raio das bolhas de gás é considerado menor que a espessura da camada interfacial formada pela interface líquido-gás e para análise considera-se a interface da bolha plana. A resistência em cada fase é composta de duas componentes: a resistência difusional no filme

laminar e a resistência no seio do fluido; esta última é desprezada frente à primeira pelas teorias de duplo filme, de penetração ou da renovação superficial. A lei da difusão de Fick é base destas teorias para descrever a transferência de massa através do filme laminar para a interface.

As teorias variam em suas considerações e condições de contorno usadas para integração da lei de Fick, mas todas coincidem em indicar que o coeficiente de transferência de massa é proporcional ao coeficiente de difusão elevado à potência n , com $0,5 < n < 1$ dependente da turbulência do sistema:

$$k \propto D_L^n \quad (2.33)$$

em que k é o coeficiente de transferência de massa no filme e D_L , a difusividade.

Na teoria da dupla camada (filme) o gradiente de concentração é admitido linear e em estado estacionário; na teoria da penetração (HIGBIE, 1935) considera-se a situação de tempo constante e finito de exposição do elemento de fluido; na teoria da renovação superficial o tempo de exposição é variável (DANCKWERTS, 1951) e a superfície das bolhas (interface gás-líquido) exposta ao fluido que opera em regime turbulento é renovada com o tempo. Dobbins (1964) e Moo-Young (1981) determinaram que n depende das condições físicas e hidrodinâmicas; n é próximo a 0,5 para condições de turbulência, enquanto sob condições de escoamento laminar $n \sim 1,0$ (teoria do filme).

Para o sistema ar-água, Clift et al. (1978) verificou que as bolhas de diâmetro menor que 0,8 mm comportam-se como esferas rígidas e para sua formação precisa-se de pressões altas e difusores com orifícios menores que 0,7 mm. Nesse caso, para se decidir se as bolhas se comportam como esferas rígidas pode-se aplicar o conceito de número de diâmetro, N_d (WESSLING, 1987):

$$N_d = d_b \left[\frac{\mu_L^2}{\rho_L g(\rho_L - \rho_G)} \right] \quad (2.34)$$

Na eq. (2.34), ρ_L e ρ_G correspondem às densidades das fases continua e dispersa, respectivamente, μ_L é a viscosidade do líquido e d_b é o tamanho médio das bolhas. Em líquidos quase puros com $N_d \leq 10$ as bolhas comportam-se como

esferas rígidas e com $N_d \geq 50$ a interface das bolhas possui completa mobilidade e flexibilidade. À medida que aumenta a viscosidade do líquido, aumenta a mobilidade da superfície interfacial das bolhas.

O fluxo de massa N_i de uma fase a outra é igual ao produto do coeficiente de transferência e do gradiente de concentração no filme, admitindo-se que as concentrações C_{Li} e C_{Gi} imediatamente adjacentes na interface estejam relacionadas entre si pelo equilíbrio termodinâmico:

$$N_i = k_G(C_G - C_{Gi}) = k_L(C_{Li} - C_L) \quad (2.35)$$

Para soluções diluídas sem reações químicas, a Lei de Henry pode ser usada para descrever a distribuição de equilíbrio do composto na interface:

$$H = \frac{C_G - C_{Gi}}{C_L^* - C_{Li}} = \frac{C_{Gi} - C_G^*}{C_{Li} - C_L} \quad (2.36)$$

Em que c_G^* e c_L^* são as concentrações de equilíbrio no gás e no líquido, respectivamente, e H é a constante de Henry adimensional. Baseado em dados da literatura para a concentração de equilíbrio do ozônio em água, Morris (1988) propôs a seguinte correlação entre a solubilidade do ozônio, s (correspondente ao inverso da constante de Henry adimensional) e a temperatura:

$$\log_{10} s = \log_{10} \left(\frac{1}{H} \right) = -0,25 - 0,013T[^{\circ}\text{C}] \quad (2.37)$$

Segundo o autor, a correlação pode subestimar a solubilidade, devido à decomposição do ozônio (que depende da força iônica, do tipo de íons presentes na solução e da temperatura). Em fase gasosa, a concentração do ozônio gerado por descarga elétrica geralmente chega a 20% em massa, o que corresponde a $C_G=320,1 \text{ g m}^{-3}$ nas CNTP. Nessas condições, a concentração de equilíbrio do ozônio em fase aquosa c_L^* é menor que 108 g m^{-3} (GOTTSCHALK et al., 2000).

A velocidade específica de transferência de massa para o líquido é dada por:

$$m = k_L a(C_{Li} - C_L) \quad (2.38)$$

Na eq. (2.38), a área interfacial específica $a = \frac{A}{V_L}$ corresponde à área de transferência por unidade de volume do líquido e sua determinação como um único parâmetro é difícil, assim como dos coeficientes individuais k_L e k_G , o que pode ser contornado pela determinação da relação $k_L a$ considerando linear a relação de equilíbrio entre as duas fases. Nesse caso, os coeficientes globais com base na fase líquida ou gasosa são determinados experimentalmente a partir da força motriz global, definida como a diferença da concentração global (bulk) de uma fase (C_L ou C_G) e sua concentração no equilíbrio (C_L^* ou C_G^*). Quando a resistência controladora corresponde à fase líquida, seu coeficiente global de transferência de massa $K_L a$ é usado:

$$m = k_G a (C_G - C_{G*}) = k_L a (C_{L*} - C_L) = K_L a (C_L^* - C_L) \quad (2.39)$$

Em que C_L^* corresponde à concentração do líquido em equilíbrio com a concentração global da fase gasosa. A teoria do duplo filme de Lewis e Whitman (1924) relaciona os coeficientes globais de transferência de massa com coeficientes de filme individuais de cada fase, de tal forma que a resistência global à transferência de massa (R_T) corresponde à soma das resistências em cada fase ($R_L + R_G$):

$$R_T = R_L + R_G = \frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{H k_G a} \quad (2.40)$$

Isolando-se $K_L a$:

$$K_L a = \frac{k_L a}{1 + \frac{k_L a}{k_G a H}} = k_L a \frac{R_L}{R_T} \quad (2.41)$$

Quando a resistência ao transporte de massa para uma espécie "i" através da interface gás-líquido é controlada pela fase líquida, a razão $\frac{R_L}{R_T} = 1$, de modo que o coeficiente de transferência global é igual ao existente no filme da fase líquida, $K_L a = k_L a$. Este caso pode ser considerado para a transferência de oxigênio e o ozônio, exceto quando apresenta reações rápidas ou instantâneas do O_3 na

interface líquido-gás. A avaliação da resistência dominante pode ser feita a partir da razão $k_L a / k_G a H$, lembrando que ambas podem ser importantes quando os compostos apresentam baixos valores da constante de Henry (GOTTSCHALK et al., 2000).

Em sistemas com reações químicas, o coeficiente global de transferência de massa $K_L a$ é função dos parâmetros físico-químicos do processo e da geometria do reator:

$$K_L a = f \left(\frac{Pot}{V_L}, v_s; g, v_L, \rho_L, v_G, \rho_G, D_L, \sigma_L, S_i, H; \text{geometria reator} \right) \quad (2.42)$$

Parâmetros do processo:

Pot	= potência do agitador
V_L	= volume do reator
v_s	= velocidade superficial do gás
g	= aceleração da gravidade

Parâmetros físicos:

μ	= viscosidade cinemática
ρ	= densidade
σ	= tensão superficial
S_i	= parâmetro de coalescência
D	= coeficiente de difusão

A transferência de massa do ozônio desde a fase gasosa até o meio líquido ocorre em várias etapas e cada uma delas é caracterizada por uma resistência ao transporte de massa, determinadas pela composição das fases contínua e dispersa, pelas propriedades reológicas das fases, pelo tamanho, coalescência e dispersão das bolhas e pela intensidade de agitação, entre outros fatores. Embora nem todas as resistências sejam significativas, os coeficientes de transferência de massa são influenciados pelas propriedades físicas do meio e pelas reações químicas que nele ocorrem. Compostos em solução podem afetar drasticamente os coeficientes de transferência de massa devido a variações na tensão superficial ou na coalescência de bolhas, o que em geral é tratado por meio de fatores de correção empíricos (STENSTROM; GILBERT, 1981). Também as condições hidrodinâmicas do reator, tipo de difusor e a presença de compostos orgânicos interferem na coalescência de bolhas (GUROL, 1985). A influência das propriedades físicas na dinâmica da interface gás-líquido das bolhas, a coalescência e a dificuldade em se determinar a distribuição de tamanhos (diâmetros) das mesmas não permitem a estimativa satisfatória do coeficiente local de transferência de massa k_L . A transferência de massa pode ser afetada também por reações químicas, dependendo das taxas relativas de reação e de transferência. O aumento da transferência de massa devido

a reações simultâneas é freqüentemente descrito pelo chamado fator de promoção, ξ , que depende das concentrações relativas das espécies reagentes em cada fase, de sua solubilidade e da cinética de reação e de transferência de massa:

$$\xi = \frac{\text{velocidade da reação}}{\text{velocidade da transferência de massa}} = \frac{r(O_3)}{k_L a(c_L^* - c_L)} \quad (2.43)$$

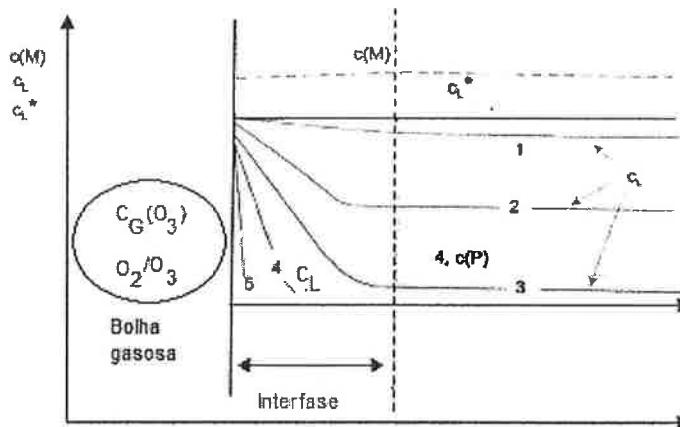


Figura 2.8 Perfil de concentração para diferentes regimes cinéticos com reações simultâneas (ozônio).

Na Figura 2.8 apresentam-se os perfis de concentrações desenvolvidos na interface e no seio da fase líquida. O perfil (1) representa um processo com reação lenta sem promoção da transferência de massa. Os perfis (4) e (5) representam processos com reações rápidas e instantâneas, respectivamente. Produtos de oxidação (P) são formados no filme e se difundem para o seio da fase líquida (4). Finalmente, os perfis (2) e (3) correspondem a situações intermediárias: à medida que o regime cinético varia de lento a moderado, rápido ou instantâneo, o gradiente de concentração torna-se mais acentuado e a zona de reação move-se para o interior do filme.

O regime cinético pode ser simplificado considerando constante a concentração dos poluentes orgânicos $c(M)$ no filme líquido e do ozônio na fase gasosa, o que é razoável se $c(M)$ é alta comparada a C_L . Mas, em reatores batelada, ambas as concentrações variam com o tempo, uma vez que a concentração do poluente diminui à medida que ocorre a degradação por ozônio, enquanto devido ao menor consumo de O_3 , a concentração desse oxidante no seio do líquido aumenta.

Em processos de tratamento de efluentes aquosos, a ozonização ocorre segundo os regimes (4) ou (5) (GOTTSCHALK et al., 2000) e a transferência de massa controla o processo, de tal forma que a taxa de transferência de massa é dada por:

$$m = \xi k_L a (c_L^* - c_L) \quad (2.44)$$

2.8.2. Cinética

Geralmente, a oxidação dos compostos com ozônio é considerada de segundo ordem, que significa primeira ordem com relação ao oxidante (O_3 ou $\cdot OH$) e ao poluente (HOIGNÉ; BADER, 1983). Na oxidação de compostos orgânicos em reatores semi-batelada, o regime reacional pode variar com o tempo à medida que a concentração do poluente varia. Este normalmente está presente em altas concentrações, resultando em reações muito rápidas com O_3 molecular e, logo, a reação direta pode ocorrer no filme líquido. A reação é limitada pela velocidade de transferência de massa, que afeta a ordem e a constante cinética da reação. À medida que o poluente é consumido e sua concentração diminui a degradação do poluente passa a ser controlada cineticamente, de modo que a ordem e a constante cinética da reação passam a ser independentes da transferência de massa. A principal razão para a obtenção de diferentes ordens de reação deve-se ao fato de que o ozônio é consumido segundo um mecanismo de reações em cadeia envolvendo radicais hidroxila, o que é função do pH, como já discutido anteriormente.

Beltrán (1997) indica a importância de diferenciar a reação direta da indireta, no cálculo das constantes cinéticas. Embora ambos os mecanismos possam ocorrer simultaneamente, as velocidades de reação podem variar em várias ordens de grandeza, dependendo das constantes cinéticas e das concentrações dos reagentes. Na determinação das constantes cinéticas deve-se garantir que não existem limitações ao transporte de massa, o que depende do regime cinético. Esse é o caso de concentrações de poluentes típicas em água de abastecimento (inferiores a 10^{-4} M), em que a cinética é freqüentemente muito lenta.

Uma vez que a degradação por ozônio de um poluente M envolve ambos os mecanismos direto e indireto, a equação da velocidade da reação é dada por:

$$-r(M) = k_D c(M)c(O_3) + k_R c(M)c(\cdot OH) \quad (2.45)$$

em que $c(M)$, $c(O_3)$ e $c(\cdot OH)$ representam as concentrações do poluente, do ozônio e do radical hidroxila, respectivamente e k_D e k_R são as constantes das reações direta e indireta, respectivamente. Quando a reação ocorre com excesso de poluente ou oxidante, a cinética é simplificada a um sistema de pseudo ordem n. A Tabela 2.2 apresenta exemplos dos valores dessas constantes para micropoluentes em água de abastecimento. Em geral tem-se $1 < k_D < 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $10^8 < k_R < 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (HOIGNÉ; BADER, 1983). No tratamento de água de abastecimento, as reações diretas podem ser desconsideradas, mas no caso do tratamento de efluentes ambas as reações podem ser importantes e ocorrer simultaneamente. Por outro lado, há casos em que as constantes cinéticas de pseudo primeira ordem para a reação direta de alguns compostos são da mesma ordem de grandeza das constantes cinéticas via radicais hidroxila, quando a concentração dos poluentes é alta e quando se observa promoção pelo transporte de massa. Por exemplo, Sotelo (1991) obteve valores de $6,35 \times 10^6$ e $2,88 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para reações envolvendo fenóis hidroxilados (1,3-dihidroxibenzeno e 1,3,5-trihidroxibenzeno, respectivamente) em $\text{pH}=8,5$ e 20°C .

Tabela 2.2 Exemplos de constantes cinéticas de reações com ozônio via direta (k_D) e indireta (k_R) para poluentes em solução aquosa (GOTTSCHALK, 2000).

Poluente	$k_D [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$k_R [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$
Dibromometano	-	$0,4 - 1,1 \times 10^9$
1,1,2-Tricloroetano	-	$0,13 - 0,35 \times 10^9$
Lindano	$< 0,04$	$4,2 - 26 \times 10^9$
ftalatos	$0,14 - 0,2$	4×10^9
Atrazina	$6,0 - 24$	$2,6 \times 10^9$
2,4-D	2.4	5×10^9

Os principais parâmetros que influenciam a velocidade de reação são: a concentração de oxidante, temperatura, pH e a presença de carbono orgânico e inorgânico em solução. O pH afeta as reações em cadeia envolvendo ozônio, como já discutido, bem como o equilíbrio ácido-base de espécies dissociadas e não dissociadas, como é o caso das reações de radicais hidroxila com carbonato e

bicarbonato. A própria decomposição do ozônio é catalisada pelo íon hidróxido, resultando em $\text{HO}_2^*/\text{O}_2^{*-}$, cuja decomposição posterior via formação do ânion-radical ozoneto $\text{O}_3^{*-}/\text{HO}_3^*$ resulta na formação de radicais hidroxila. Nos processos combinados de oxidação, o efeito do pH é ainda mais complexo; resultados experimentais mostram que a velocidade de degradação de micropoluentes aumenta com o aumento de pH (GOTTSCHALK et al., 2000). Por outro lado, o equilíbrio entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ desloca-se para a formação de HO_2^- . Como resultado, nos processos O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ uma maior concentração de iniciador está presente, o que resulta em maior quantidade de radicais hidroxila. Para processos irradiados, é importante que HO_2^- absorve a radiação UV em 254 nm mais intensamente que H_2O_2 , resultando no aumento da concentração de iniciadores, embora HO_2^- também atue como seqüestrador de radicais hidroxila. Havendo carbono inorgânico dissolvido, deve-se considerar ainda o efeito seqüestrador do CO_3^{2-} , mais pronunciado que o do íon HCO_3^- (GOTTSCHALK et al., 2000). Tal efeito obviamente resulta na redução da velocidade de degradação de poluentes pelos radicais hidroxila, a oxidação direta via ozônio molecular torna-se mais importante e a velocidade global diminui.

2.9. Redes Neurais Artificiais

As redes neurais representam uma técnica de inteligência artificial que permaneceu por muito tempo praticamente restrita ao reconhecimento de imagens. (NELSON; ILLINGWORTH, 1991). Sua utilização em engenharia química iniciou-se na detecção e diagnóstico de falhas (HOSKINS; HIMMELBLAU, 1988; 1990) e em modelagem e controle de processos químicos (BHAT; MCAVOY, 1990; SU et al., 1992).

As redes neurais representam uma técnica interessante para modelagem de processos complexos, para os quais é difícil a obtenção de modelos fenomenológicos representativos. Uma série de aplicações têm sido desenvolvidas com sucesso no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos (CESQ;DEQ-EPUSP), dentre as quais: processos industriais de polimerização (CHAN; NASCIMENTO, 1994; NASCIMENTO et al., 1998; 1999); medição de distribuição granulométrica em suspensões sólido-líquido a partir de medidas de espalhamento de luz (NASCIMENTO et al., 1997); detecção de erros grosseiros de medida em dados

industriais (ALVES; NASCIMENTO, 2002); para previsão de teores de ozônio na atmosfera de áreas urbanas (GUARDANI et al., 1999); cinética de reações fotoquímicas complexas e projeto de reatores fotoquímicos (BRAUN et al., 1993, NASCIMENTO et al., 1994; Göb et al., 1999; TEIXEIRA et al., 2003; 2004). Uma alternativa à modelagem fenomenológica de processos químicos e fotoquímicos com fortes não-linearidades consiste na abordagem via redes neurais. No caso de processos fotoquímicos o modelo é mais complexo devido à necessidade de modelar o campo da radiação da fonte de luz, de forma que em alguns casos consegue-se apenas um modelo fenomenológico muito simplificado, válido sob condições muito específicas. A dificuldade é ainda mais acentuada se considerados sistemas envolvendo reações químicas e fotoquímicas complexas, radicalares e em cadeia, acopladas a fenômenos de transferência de massa em fases distintas em contato (como é o caso de processos envolvendo ozônio). É nesse contexto que as redes neurais surgem como uma técnica interessante, devido a sua característica de “aprender” o que ocorre no processo a partir das informações de um conjunto de dados experimentais. Entretanto, o sucesso da modelagem via redes neurais depende fortemente do conhecimento e da escolha das principais variáveis de processo envolvidas, da boa qualidade da base de dados utilizada para aprendizagem da rede neural. As etapas para o desenvolvimento de um modelo de rede neural compreendem:

- (i) análise do processo e construção da base de dados;
- (ii) configuração de uma estrutura de rede neural; e
- (iii) treinamento ou aprendizagem da rede.

A fase de aprendizagem ou treinamento é basicamente um problema de otimização e freqüentemente exige a apresentação da base de dados à rede por milhares de vezes. A fim de diminuírem-se as dificuldades de convergência, todos os dados do conjunto de aprendizagem são normalizados. Embora existam vários tipos de redes neurais, duas classes são geralmente empregadas (Figura 2.9): a rede de múltiplas camadas, cuja informação segue uma única direção (multilayer feedforward network), e a rede recursiva (recurrent network).

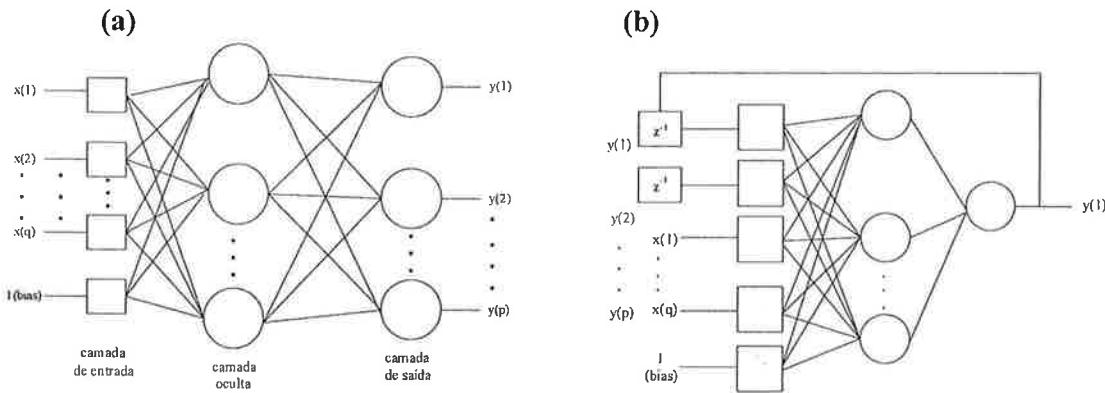


Figura 2.9 Estruturas de rede neurais. (a) rede de múltiplas camadas com sentido único (multilayer feedforward network). (b) rede recursiva (recurrent network).

A rede neural comumente empregada em modelagem e simulação de processos químicos é a feedforward network, na qual os neurônios (unidades processadoras) de uma camada (Figura 2.10) são conectados a todos os neurônios da camada seguinte. Cada informação que sai de um neurônio de uma camada i é ponderada por um dado peso $w_{i,j}$ e enviada a todos os neurônios da camada j seguinte.

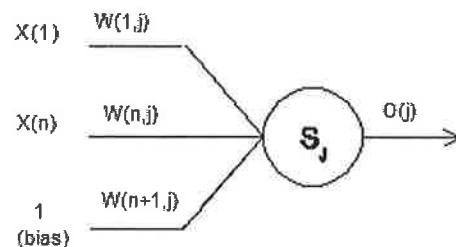


Figura 2.10 Representação de um neurônio j da estrutura da rede.

A convergência da rede neural está ligada à melhor escolha possível do conjunto de pesos $w_{i,j}$. Os neurônios são distribuídos em três camadas: a camada de entrada de dados, a camada oculta (hidden layer) e a camada de saída. Os neurônios da camada de entrada armazenam os valores normalizados das variáveis

(x_i). Cada neurônio processador das camadas oculta e de saída inicialmente calcula a soma ponderada de todos os sinais interconectados gerados na camada anterior, mais um valor de referência (bias). Para o neurônio j da camada oculta, essa operação é dada pela eq. (2.46):

$$S_j = \sum_{i=1}^n w_{i,j} x_i + w_{n+1,j} \quad (2.46)$$

A saída O_j do neurônio é então calculada a partir da função de ativação a ele associada:

$$O_j = f(S_j) \quad (2.47)$$

A relação entre a entrada e a saída dos neurônios pode ser dada por diferentes funções (KOVÁCS, 1996). Hunt et al. (1992) apresentam recomendações quanto à utilização de um ou outro tipo de rede neural e outras formas funcionais de $f(S_j)$. Uma das mais utilizadas é a função ativadora sigmoidal, do tipo:

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha}} \quad (2.48)$$

As saídas dos neurônios da camada oculta (O_j) são os sinais de entrada da camada de saída. A soma ponderada S_k calculada por um neurônio k da camada de saída é dada por uma equação similar à eq. (2.46), com $x_i = O_j$. A saída da rede consiste de um ou mais valores O_k obtidos a partir de uma função análoga à dada pela eq. (2.48), aplicada ao(s) neurônio(s) da camada de saída.

O treinamento de uma rede neural consiste na determinação dos pesos $w_{i,j}$, aplicados sobre as informações entre as camadas de neurônios, de forma a minimizar o desvio quadrático, expresso pela função E , de modo a se obter a convergência entre as saídas (respostas) O_k calculadas pela rede e os valores experimentais. Esta função representa o valor acumulado, para todos os pares entrada-saída de dados experimentais (de 1 a r), das somas dos desvios quadráticos entre os valores experimentais e os calculados pela rede neural, para todas as saídas da rede (de 1 a p):

$$\min(E) = \min \left(\sum_{m=1}^r \sum_{k=1}^p (y_{k, \text{calc}}^{(m)} - y_{k, \text{exp}}^{(m)})^2 \right) \quad (2.49)$$

Para se obter o conjunto de pesos $w_{i,j}$ é necessário, em primeiro lugar, um conjunto de dados formado por subconjuntos de pares (entrada e saída) do processo, que constituem o conjunto de aprendizagem (LS, learning set). Este conjunto deve ser construído de tal forma que se contemplem todas as informações relevantes do processo. Dispondo-se desse conjunto de dados, utiliza-se um algoritmo de otimização, a fim de se obter o conjunto de pesos que satisfaça o critério dado pela eq. (2.49). O algoritmo mais utilizado para determinação do conjunto de pesos é o de retropropagação (backpropagation), derivado do método do gradiente descendente (RUMELHART; MCCLELLAND, 1986), o qual é obtido a partir da minimização do resíduo quadrático E com respeito a $w_{i,j}$. Desta forma, o gradiente $\delta E / \delta w_{i,j}$ pode ser calculado e, consequentemente, a direção a ser seguida no processo de minimização do resíduo. Em cada passo m da otimização, a atualização dos pesos pode ser dada pela equação:

$$w_{i,j}^{m+1} = w_{i,j}^m + \beta \Delta w_{i,j}^m \quad (2.50)$$

A atualização pode ser feita, alternativamente, utilizando a chamada técnica do momento, baseada na inclusão do termo de momento β proporcional à variação dos pesos, tal que $0 < \beta < 1$:

$$w_{i,j}^{m+1} = (1 - \beta)w_{i,j}^m + \beta \Delta w_{i,j}^m \quad (2.51)$$

A diferença entre o método do gradiente descendente e o método de retropropagação é que este utiliza apenas um subconjunto de dados de entrada e saída de cada vez, enquanto o método do gradiente tradicional emprega todos os dados do conjunto de aprendizagem. Para a camada de saída, a variação dos pesos referentes ao neurônio de saída k , incidentes sobre a saída do neurônio j da camada oculta, a cada iteração m , é dada por:

$$\Delta w_{j,k}^m = \eta f'(S_k)(y_k^m - O_k^m)O_j^m \quad (2.52)$$

em que η é o fator de amortecimento. Para a camada oculta, os pesos referentes ao neurônio oculto j , incidentes sobre a entrada x_i , a cada iteração m , são atualizados por:

$$\Delta w_{i,j}^m = \eta f'(S_j) \left\{ \left[\sum_{k=1}^p f'(S_k) (y_k^m - O_k^m) w_{j,k}^{m-1} \right] x_i^m \right\} \quad (2.53)$$

em que $f'(S_j)$ é a derivada da função sigmoidal. Pelo algoritmo de retropropagação, a cada iteração são calculadas inicialmente as saídas da camada oculta O_j e da camada de saída O_k , com os pesos estimados na iteração anterior, pelas eqs. (2.46) a (2.48), para os NH neurônios da camada oculta e p neurônios da camada de saída. Em seguida, as saídas da rede são utilizadas para o cálculo dos novos valores dos pesos, segundo as eqs. (2.52) e (2.53) para as variações e as eqs. (2.50) ou (2.51) para os novos valores. Isto é feito para cada apresentação dos pontos experimentais. Assim, inicialmente os erros são propagados na rede para a frente, e utilizados para estimar os novos valores dos pesos nas camadas anteriores. Uma vez determinado o conjunto de pesos w que minimiza o resíduo E , para simular o processo basta multiplicar um conjunto de dados de entrada qualquer pelos respectivos pesos, respeitando-se a estrutura da rede, para se obter o conjunto de resultados após a camada de saída.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

A avaliação do desempenho dos processos com ozônio combinado ou não com radiação ou com peróxido de hidrogênio foi realizado por meio de experimentos de degradação de fenol utilizando como reagentes: ozônio (O_3) gerado *in situ*, fenol (C_6H_5OH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% m/m), soluções diluídas de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 0,1M) e hidróxido de sódio ($NaOH$, 0,1 M). Todas as soluções foram preparadas usando água destilada.

3.2. Equipamento Experimental

O sistema experimental é constituído por um reator fotoquímico em vidro borossilicato de 4,0 L (FGG), anular de fluxo ascendente, ao qual se adapta um poço de quartzo encamisado (FGG) para inserção de uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (Osram HNS OFR de 11W) (Figura 3.1) (254 nm).

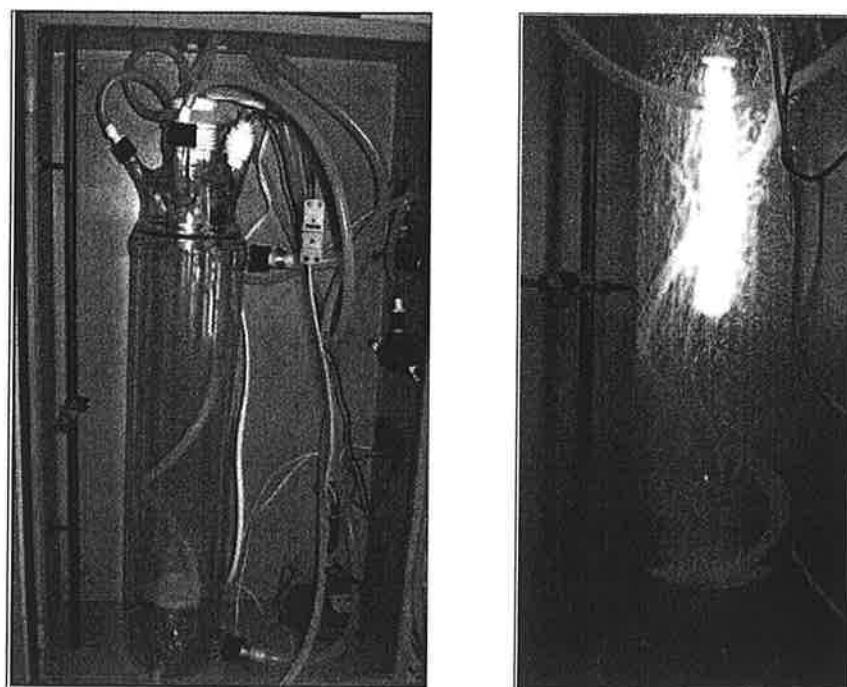


Figura 3.1 Reator do fotoquímico utilizado no trabalho e detalhe do reator com a lâmpada UV acionada.

O reator é encamisado e sua temperatura foi controlada por meio de um banho termostático (Julabo, modelo ME F25). O reator opera em batelada com alimentação contínua da corrente gasosa (O_2+O_3) e recirculação da solução aquosa por meio de uma bomba centrífuga (vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$) (Invensys, modelo BAV 1101-05U). Na tubulação conectada à bomba foi acoplada uma válvula para coletar amostras de líquido. Em um dos bocais do reator foram adaptados um termopar cromel-alumel de haste flexível conectado a um indicador digital de temperatura (S&E, modelo ITD-K) e um eletrodo conectado a um indicador digital (Quimis, modelo Q-400BC) para o monitoramento do pH no interior do reator.

O gerador de ozônio (Multivácuo, modelo MV-06/220), acoplado ao reator fotoquímico e instalado na capela com exaustão, associa-se a um sistema de alimentação de O_2 que inclui uma coluna de sílica-gel para secagem do gás na entrada, válvulas redutoras de pressão, válvula agulha de precisão (Whitey, modelo SS-22RS4) para ajuste de vazão e medidor de vazão (Matheson, modelo 8170). O esquema experimental é apresentado nas Figuras 3.2 e 3.3.

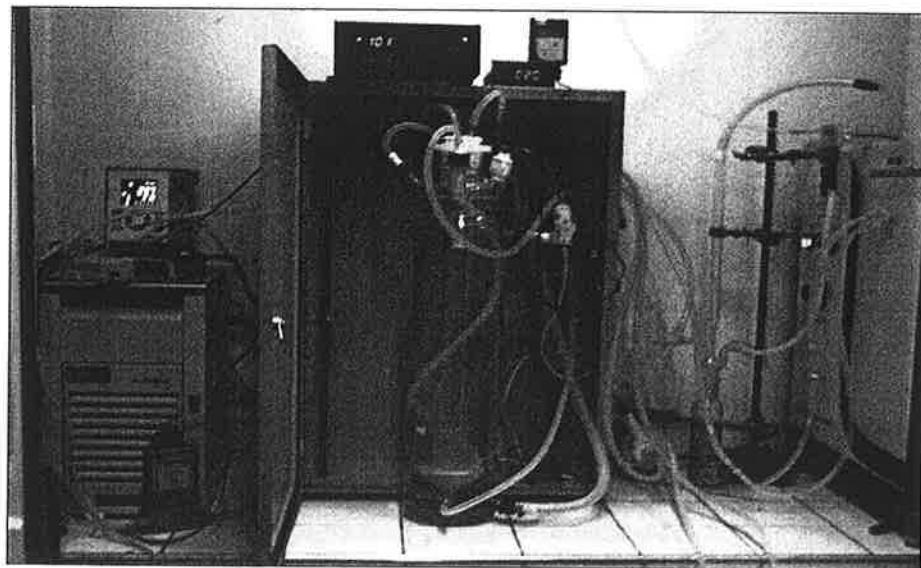


Figura 3.2 Reator fotoquímico de bancada acoplado a gerador de ozônio.

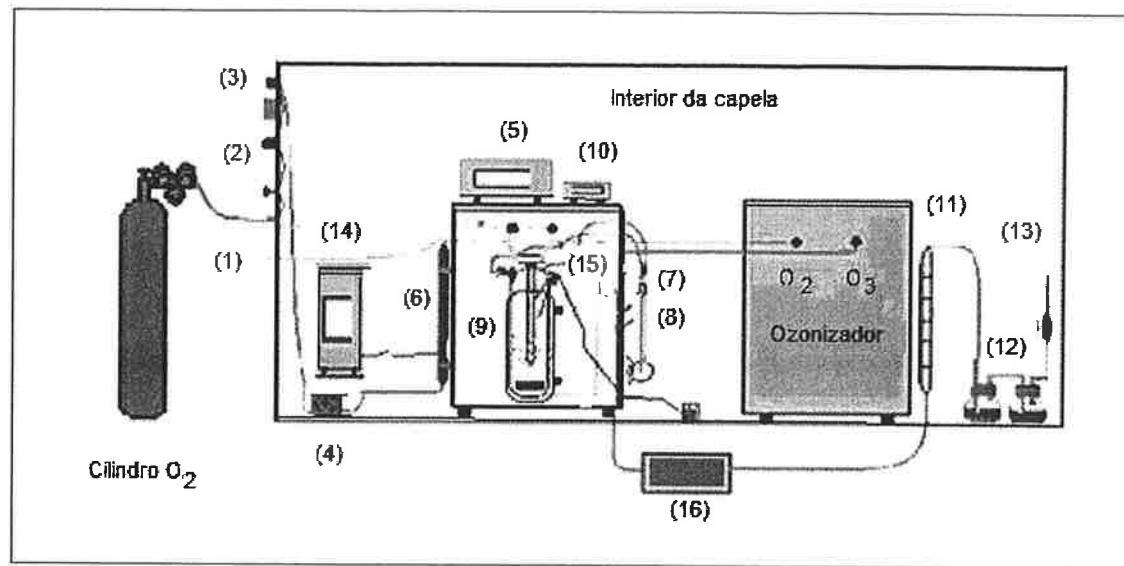


Figura 3.3 Esquema do equipamento experimental:(1) válvula agulha; (2) regulador de pressão; (3) válvula agulha de precisão; (4) transdutor; (5) medidor de vazão; (6) coluna de sílica-gel; (7) válvulas 1e 2; (8) acionamento da bomba centrífuga e da lâmpada; (9) reator; (10) indicador digital de temperatura; (11) fluxímetro de bolha; (12) soluções de KI (1%); (13) coluna de carvão ativado; (14) banho termostático; (15) termopar e pH-metro; (16) espectrofotômetro.

O gás é admitido pelo fundo do reator por meio de uma placa difusora circular em vidro sinterizado, como mostrado na figura 3.4a.

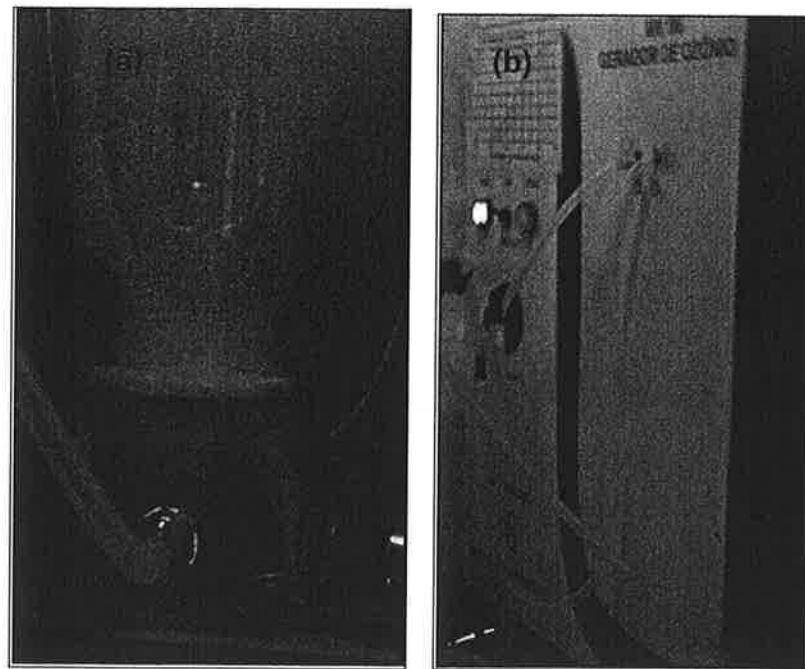


Figura 3.4 Detalhe do (a) difusor e (b) gerador de ozônio

O gerador de ozônio (figura 3.4b) funciona baseado no princípio de descarga em barreira dielétrica, sob alta tensão (máximo de 10 kV). Permite obter vazões

mássicas de O₃ entre 2,5-5,5 g h⁻¹, para vazões de O₂ na entrada entre 0,5-1,5 L min⁻¹. A concentração do ozônio na fase gasosa (mgO₃ L⁻¹) é determinada a partir de curvas de calibração de concentração de ozônio na mistura gasosa em função da tensão aplicada ao gerador (% de tensão) (Figura 3.5), calibração obtida junto ao fabricante.

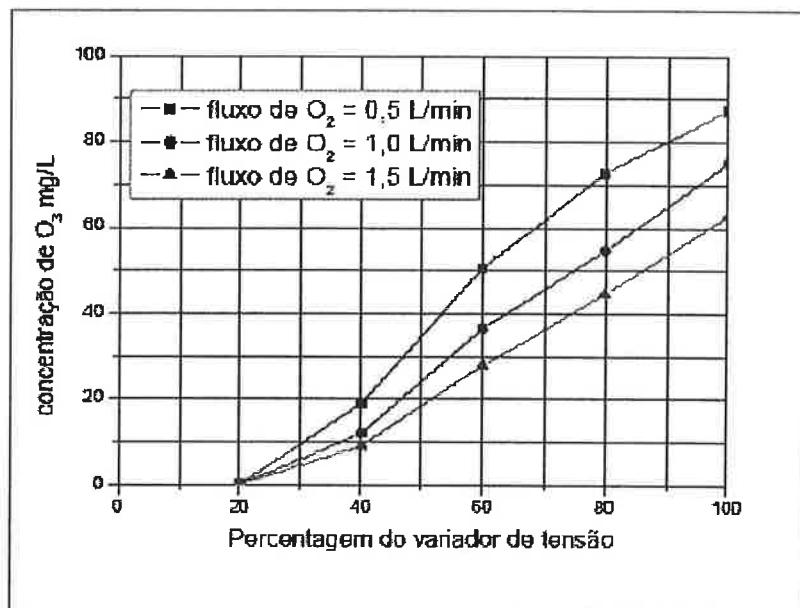


Figura 3.5 Curva de calibração da concentração de ozônio em oxigênio em função da porcentagem da tensão aplicada e da vazão de O₂.

Nos experimentos, o ozônio presente na corrente gasosa foi monitorado em 254 nm por meio de um espectrofotômetro Shimadzu (modelo-MultiSpec 1501) com cela de fluxo em quartzo. As medidas de absorbância em função do tempo foram visualizadas com ajuda do software Shimadzu Hyper-UV versão 1.50. O caminho óptico da cela de quartzo é de 8 mm e a espessura de parede é de 1 mm.

O ozônio residual que deixa o reator sem reagir é adsorvido em um sistema frascos de lavagem contendo solução de KI (1%) e uma coluna de adsorção contendo carvão ativado.

3.3. Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi realizado conforme a seqüência descrita a seguir:

- Liga-se o espectrofotômetro e aguardam-se aproximadamente 20 minutos para aquecimento da lâmpada e estabilização;
- Carrega-se o reator com um volume conhecido de água destilada, através de um de seus bocais. Em seguida, aciona-se a bomba centrífuga e o banho térmostático e aguarda-se até que a temperatura do reator alcance o valor desejado;
- Dilui-se em um balão volumétrico a massa de fenol necessária para obter a concentração estabelecida para o experimento;
- Nos experimentos realizados com lâmpada, a vazão de água de refrigeração que circula na camisa do poço de inserção da lâmpada é ajustada;
- No sistema de seleção de correntes de gás, posicionam-se as válvulas de modo a permitir o escoamento do gás em *by-pass* em relação ao reator. Em seguida, abre-se a válvula principal do cilindro de O₂, regulando-se a pressão e ajusta-se a vazão de gás e a seguir ajusta-se a pressão de trabalho por meio da válvula reguladora de pressão. A vazão é ajustada por meio da válvula agulha micrométrica e lida no medidor de vazão Matheson (modelo 8170);
- Com a passagem de gás oxigênio, devem-se corrigir possíveis vazamentos nos bocais e no encaixe do poço do reator, permitindo que o gás escoe pelo mesmo, posicionando corretamente as válvulas do sistema de seleção de correntes gasosas. Na Figura 3.6 apresentam-se esquematicamente os percursos 1 e 2. No primeiro, o gás escoa em *by-pass* diretamente ao espectrofotômetro sem passar pelo reator. No percurso 2 o gás passa pelo reator, borbulhando através do difusor e depois segue para o espectrofotômetro.

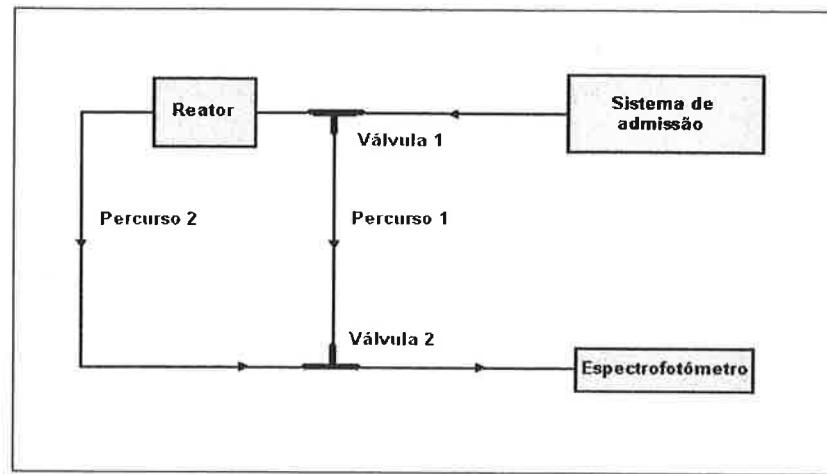


Figura 3.6 Fluxograma da seleção do percurso de gás.

- Procede-se à calibração do espectrofotômetro, obtendo-se o espectro de absorção em função do tempo para a corrente gasosa contendo somente O₂ e que passa pela cela de fluxo. As leituras são realizadas em 254 nm. Depois, o gerador de ozônio pode ser acionado, juntamente com o sistema de exaustão da capela;
- Com o gerador de ozônio acionado e a mistura O₂+O₃ escoando em *by-pass* com relação ao reator, a curva de absorbância em função do tempo aumenta rapidamente. Aguarda-se até estabilizar a leitura de absorbância nas condições de trabalho fixadas. Assim, o experimento pode ser iniciado. Um exemplo da curva de absorbância em função do tempo é ilustrado na figura 3.7:

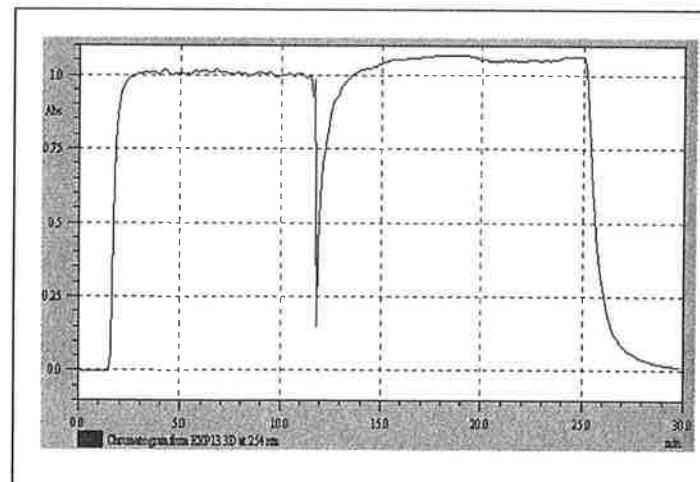


Figura 3.7 Absorbância do ozônio em 254 nm em função do tempo.

- Para iniciar o experimento, a solução de fenol é introduzida no reator, através de um de seus bocais e ajusta-se o pH inicial da solução utilizando-se soluções de NaOH ou H₂SO₄, conforme o valor desejado. As válvulas do sistema de seleção de correntes de gás são posicionadas de modo a permitir o escoamento do gás pelo reator através do difusor. Acompanha-se a evolução da curva de absorbância da mistura O₂+O₃ em função do tempo com o espectrofotômetro (Figura 3.7). Se o ensaio é combinado com radiação UV, a lâmpada é acionada nesse momento;
- No caso dos ensaios que utilizam peróxido de hidrogênio como oxidante, a solução deste é adicionada simultaneamente ao acionamento da lâmpada;
- Retiram-se amostras do líquido durante o experimento, por meio da válvula de amostragem localizada à saída da bomba centrífuga. São monitorados o pH e a temperatura e, quando é necessário, são feitas pequenas correções de pressão e vazão;
- Uma vez decorrido o tempo do experimento (120 minutos), desliga-se o gerador de ozônio e acompanha-se a curva de absorbância em função do tempo até que a absorbância esteja próxima do zero (Figura 3.7). Nesse instante, o espectrofotômetro é desligado, fechando-se todas as válvulas de admissão de gás. O líquido contido no reator é retirado e o reator, lavado.
- Para todas as amostras determinou-se a quantidade de matéria orgânica em solução aquosa por meio de análises de carbono orgânico total dissolvido (TOC) usando o equipamento Shimadzu TOC-5000 A.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1. Experimentos Preliminares

Foram realizados experimentos preliminares com o objetivo de avaliar: (i) o efeito da remoção de fenol por arraste na corrente gasosa (experimento A); (ii) o efeito da fotólise do fenol sob radiação UV em 254 nm, na ausência de corrente gasosa (experimento B); (iii) o efeito do aumento de concentração de ozônio devido à diminuição da vazão gasosa ou ao aumento da tensão aplicada ao gerador de ozônio (experimentos C1 e C2); e (iv) o efeito da diminuição da temperatura do reator (experimento D). Esses experimentos foram realizados nas condições descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Condições dos experimentos preliminares e resultados.

Ensaio (a)	Tensão aplicada ao gerador (%)	[O ₃] (b) [mg L ⁻¹]	Vazão de O ₂ [L min ⁻¹]	Lâmpada	pH ₀ (c)	Temp. (°C)	TOC ₀ [mgC L ⁻¹]	Remoção de TOC (d) (%)
A	-	-	1	Não	7	20	90,8	1,8
B	-	-	-	Sim	6	20	99,0	1,5
C1	85	60	1	Não	11	20	129,2	64,6
C2	75	65	0,5	Não	11	20	119,0	38,3
D	75	50	1	Não	3	15	117,8	60,2

(a) 2 h; volume total irradiado de 3,8 L; lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão Osram HNS OFR de 11 W. (b) concentração de O₃ na corrente gasosa alimentada ao reator. (c) pH₀ da solução aquosa ajustado ao valor inicial e deixado livre em todos os experimentos. (d) remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento.

No experimento A foi avaliado o efeito da remoção de fenol por arraste pela corrente gasosa contendo somente O₂, com o reator operado na ausência de radiação UV. A remoção porcentual de TOC foi inferior a 2% após 120 minutos (Figura 4.1) e como não houve variação de pH nem mudança de cor da solução pode-se dizer que o arraste do fenol nas condições dos experimentos pode ser desprezada.

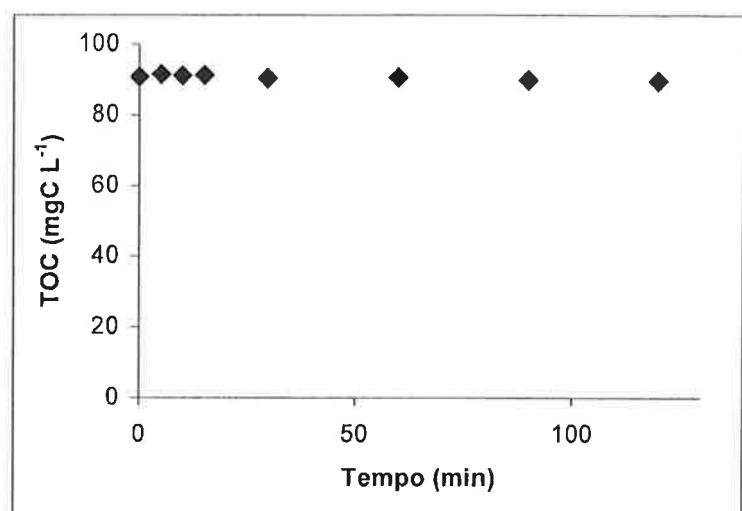


Figura 4.1 Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar A. $\text{TOC}_0=90,8 \text{ mgC L}^{-1}$; 20°C ; $\text{pH}_0=7$; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: $1,0 \text{ L min}^{-1}$.

O efeito da eventual fotólise do poluente sob radiação UV em 254 nm, na ausência de corrente gasosa foi avaliado no experimento B, obtendo-se remoção de TOC de 1,5% após 120 minutos (Figura 4.2). Nesse caso, houve modificação da coloração da solução (de transparente para róseo), o que indica fotólise do fenol com formação de subprodutos, sem porém modificação da concentração de carbono orgânico dissolvido na solução aquosa.

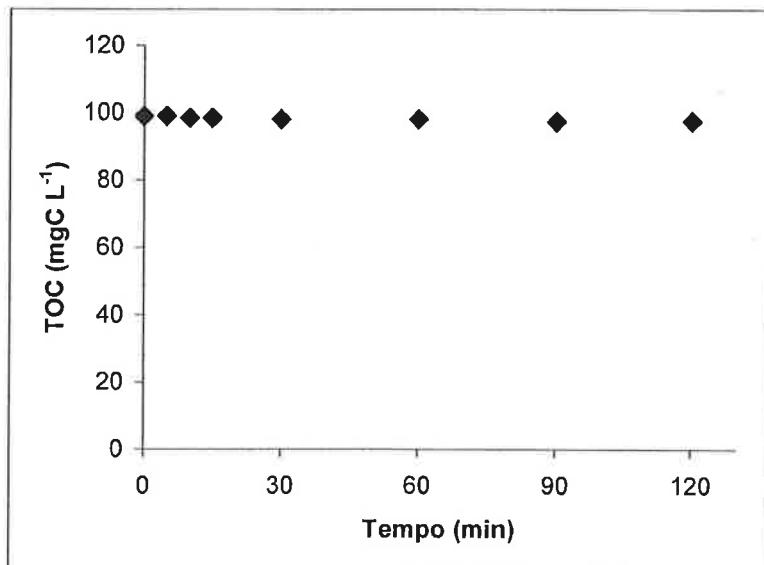


Figura 4.2 Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar B. $\text{TOC}_0=99 \text{ mgC L}^{-1}$; 20°C ; $\text{pH}_0=6$; irradiado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 11 W.

O efeito do aumento da concentração de ozônio foi avaliado em duas situações mostradas nos experimentos C1 e C2. No primeiro caso, a concentração de ozônio foi aumentada como resultado da maior potência elétrica aplicada ao gerador de ozônio (Figura 4.3), sendo a tensão aplicada igual a 85%, mantendo-se constante a vazão em $1,0 \text{ L min}^{-1}$. A concentração de $[\text{O}_3]$ correspondente, a partir da curva de calibração do fabricante, foi de 60 mg L^{-1} e a porcentagem de remoção de TOC alcançou 64% ao final de 120 minutos.

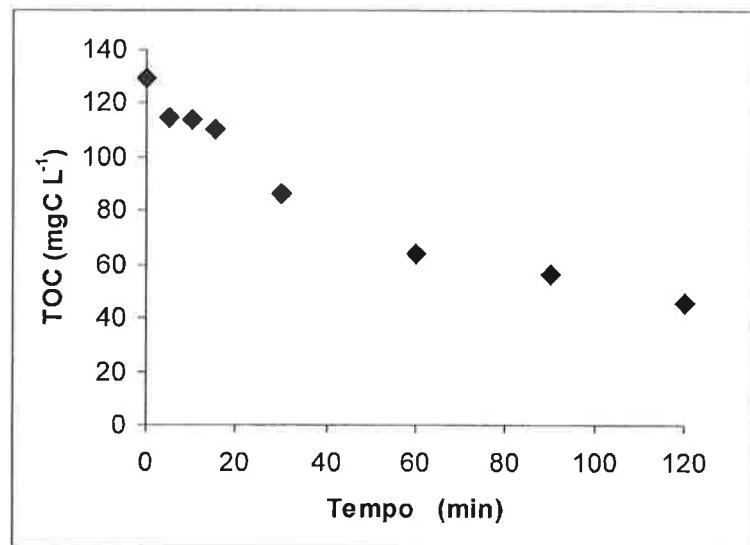


Figura 4.3 Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar C1. $\text{TOC}_0=129,1 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{O}_3]=60 \text{ mgL}^{-1}$; 20°C ; $\text{pH}_0=11$; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: $1,0 \text{ L min}^{-1}$.

Na segunda situação, experimento C2, reduziu-se a vazão da alimentação de gás oxigênio a $0,5 \text{ L min}^{-1}$, mantendo-se a porcentagem de tensão aplicada ao gerador em 75% (Figura 4.4).

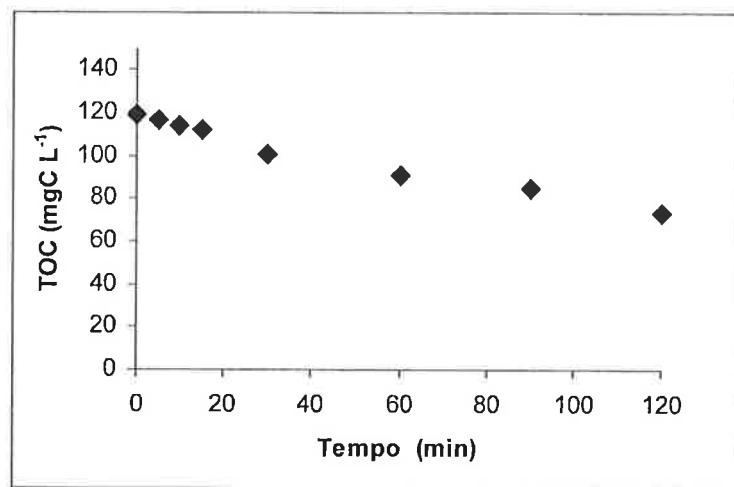


Figura 4.4 Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar C2. $\text{TOC}_0=119 \text{ mgCL}^{-1}$; 20°C ; $\text{pH}_0=11$; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: $0,5 \text{ L min}^{-1}$.

A concentração de ozônio resultante foi igual a 65 mg L^{-1} e a porcentagem de remoção de TOC alcançou 38,3% ao final de 120 minutos (Figura 4.4), o que indica que a mineralização completa pode ser obtida em um período de exposição maior. Nesse caso, a menor vazão do gás implicou menor vazão mássica de ozônio e, logo, em menor quantidade total desse oxidante admitida ao reator no mesmo intervalo de tempo.

No experimento preliminar D, a temperatura da solução foi diminuída a 15°C , e os resultados são apresentados na Figura 4.5. A remoção porcentual de TOC alcançada foi igual a aproximadamente 60% após 120 minutos

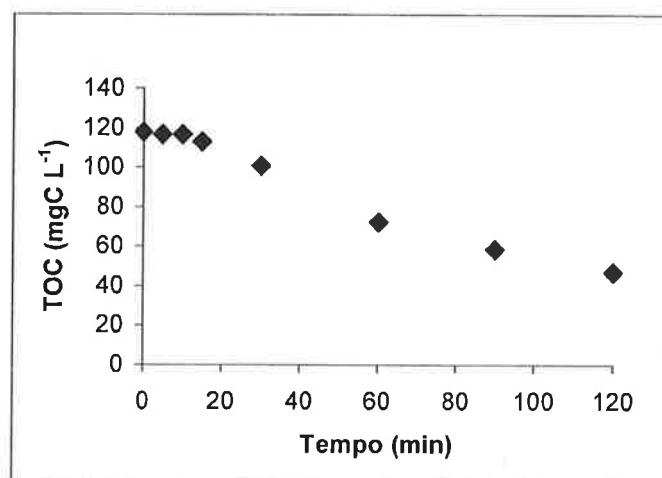


Figura 4.5 Variação do TOC com o tempo, experimento preliminar D. $\text{TOC}_0=117,8 \text{ mgC L}^{-1}$; $[\text{O}_3]=50 \text{ mg L}^{-1}$; 15°C ; $\text{pH}_0=3$; sem irradiação; vazão de oxigênio à entrada do gerador: $1,0 \text{ L min}^{-1}$.

Dos resultados obtidos nos experimentos preliminares determinou-se que o efeitos da remoção do poluente por arraste na corrente gasosa podem ser desconsiderados, e eventuais reações do fenol com o oxigênio molecular em solução aquosa também podem ser desconsideradas. No caso do efeito da fotólise é possível promover algumas reações lentas a partir do fenol, mas não se consegue oxidar totalmente o poluente devido à ausência de promotores de formação de radicais hidroxila. Com a avaliação do efeito do aumento da concentração de ozônio determinou-se que eficiência do processo aumenta mais quanto maior a porcentagem da tensão elétrica total aplicada ao gerador de ozônio. Como resposta a esta avaliação se estabeleceu variar a tensão aplicada do gerador e manter constante a vazão do oxigênio. Finalmente, como resposta da avaliação do efeito da diminuição da temperatura do reator observou-se que a eficiência aumenta já que a solubilidade do ozônio na solução é favorecida com a diminuição da temperatura. Por questões práticas, porém, preferiu-se manter a temperatura do sistema em 20°C nos experimentos descritos na seqüência.

4.2. Estudo dos Processos O₃ e O₃/UV

Todos os experimentos descritos a seguir foram realizados utilizando 3,8 L de solução aquosa contendo fenol e a temperatura da solução aquosa foi mantida constante em 20°C por meio de um banho termostático. O reator foi operado em batelada com alimentação contínua da corrente gasosa (O₂+O₃) e recirculação da solução aquosa de fenol. A vazão de oxigênio na corrente de alimentação do gerador de ozônio foi mantida constante em 1,0 L min⁻¹. O tempo de reação de cada experimento foi 120 minutos, com amostragem em 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Os experimentos seguiram o procedimento experimental descrito no Capítulo 3.3. Particularidades são discutidas em cada caso.

As variáveis estudadas foram as seguintes: concentração inicial de fenol (TOC inicial), concentração de O₃ na corrente gasosa alimentada ao reator, pH inicial da solução e irradiação UV. Cabe destacar que o valor do pH das soluções somente foi ajustado no começo como valor inicial e deixado livre no decorrer dos experimentos. Os efeitos das variáveis foram estudados a partir de um projeto experimental fatorial fracionário 2⁴⁻¹ de resolução IV, com experimentos

complementares: dois experimentos no ponto central (com e sem irradiação UV) e outros dois no ponto central utilizando a concentração mínima de fenol. Os níveis mínimo (-), máximo (+) e central (0) das variáveis e os fatores codificados associados ao projeto experimental são apresentados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 Condições dos experimentos dos processos O₃ e O₃/UV em termos de variáveis codificadas.

Variável	Unidades	Variável codificada	Valores das variáveis associados aos níveis		
			mínimo (-)	central (0)	máximo (+)
TOC ₀ nominal	mgC L ⁻¹	X ₁	100	300	500
[O ₃]	mg L ⁻¹	X ₂	10	30	50
pH ₀	-	X ₃	3	7	11
Irradiação (presença)	-	X ₄	não	-	sim

Como respostas (variáveis dependentes), analisaram-se: (i) **remoção porcentual de TOC após 120 minutos** de tratamento, calculada por:

$$\text{remoção \% de TOC} = 100 * (\text{TOC}_0 - \text{TOC}_{120}) / \text{TOC}_0 \quad (4.1)$$

em que TOC₀ corresponde ao valor inicial e TOC₁₂₀, ao valor após 120 minutos; (ii) **remoção absoluta de TOC após 120 minutos** de tratamento, calculada pela diferença TOC₀-TOC₁₂₀ e apresentada em unidades de mgC L⁻¹; (iii) a **taxa de remoção de TOC** (mgC L⁻¹ min⁻¹), baseada em um ajuste linear dos dados de TOC em função do tempo considerando o comportamento segundo uma cinética de ordem zero, observado para todos os experimentos a partir dos gráficos de TOC em função do tempo. Considerando todos os experimentos, o valor do coeficiente de determinação para o ajuste linear foi igual a 0,9712±0,0211, de modo que a aproximação de ordem zero para a remoção de TOC é satisfatória.

As condições experimentais em termos das variáveis codificadas X_i e os valores experimentais obtidos para as respostas são apresentados na Tabela 4.3. Ressalta-se que os valores normalizados da variável X₁ (TOC₀) foram recalculados, considerando os valores reais dessa variável (coluna 6 da Tabela 4.3), distintos dos valores nominais mínimo (100 mgC L⁻¹) e máximo (500 mgC L⁻¹).

Tabela 4.3 Condições dos experimentos (em termos de variáveis codificadas) e resultados para o estudo da remoção de fenol em solução aquosa por meio dos processos O_3 e O_3/UV em reator fotoquímico de bancada.

Exp.	X_1	X_2	X_3	X_4	TOC_0 (mg C L ⁻¹)	Remoção de TOC	taxa (mgC L ⁻¹ min ⁻¹)	Remoção de TOC (mg C L ⁻¹)
						(%)		
P1	-0.9825	-1	-1	-1	103.5	34.4	0.294	35.6
P1A	-1.0015	-1	-1	1	99.7	44.4	0.350	44.3
P2	1.0295	-1	-1	1	505.9	6.4	0.257	32.4
P3	-1.0255	1	-1	1	94.9	94.0	0.746	89.2
P3A	-1.0125	1	-1	-1	97.5	58.2	0.525	56.7
P4	1.0150	1	-1	-1	503.0	15.9	0.625	79.9
P5	-1.0140	-1	1	1	97.2	46.5	0.375	45.2
P5A	-0.9775	-1	1	-1	104.5	33.7	0.324	35.2
P6	1.0145	-1	1	-1	502.9	8.7	0.381	43.8
P7	-0.9630	1	1	-1	107.4	50.2	0.524	53.9
P7A	-1.0355	1	1	1	92.9	99.2	0.834	92.2
P8	0.9290	1	1	1	485.8	15.0	0.770	73.0
P9a	-0.0950	0	0	1	281.0	33.1	0.787	93.0
P9b	-0.1320	0	0	-1	273.6	21.9	0.478	59.9
PC1	-0.8710	0	0	-1	125.8	49.4	0.589	62.1
PC2	-0.8790	0	0	-1	124.2	51.1	0.585	63.5
LPC1	-1.0735	0	0	1	85.3	93.7	0.688	79.9
LPC2	-1.0700	0	0	1	86.0	90.5	0.706	77.8

(a) Valor medido do conteúdo inicial de fenol em termos de mgC L⁻¹. (b) remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento. (c) taxa de remoção de TOC para cinética de remoção de ordem zero em relação ao TOC. (d) remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento em unidades de mgC L⁻¹. As variáveis codificadas correspondem a: X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[O_3]$; X_3 : pH₀ e X_4 : irradiação.

Dos 18 experimentos apresentados na Tabela 4.3, metade corresponde ao processo O_3 e os outros ao processo O_3/UV . Os experimentos P1, P3A, P5A, P7, PC1 e PC2 correspondem ao processo O_3 , realizados na ausência de irradiação UV e menor TOC_0 (valor médio: 110,5 mgC L⁻¹; desvio-padrão: 11,7 mgC L⁻¹). Os resultados das medidas de TOC e pH em função do tempo são apresentados na Figura 4.6.

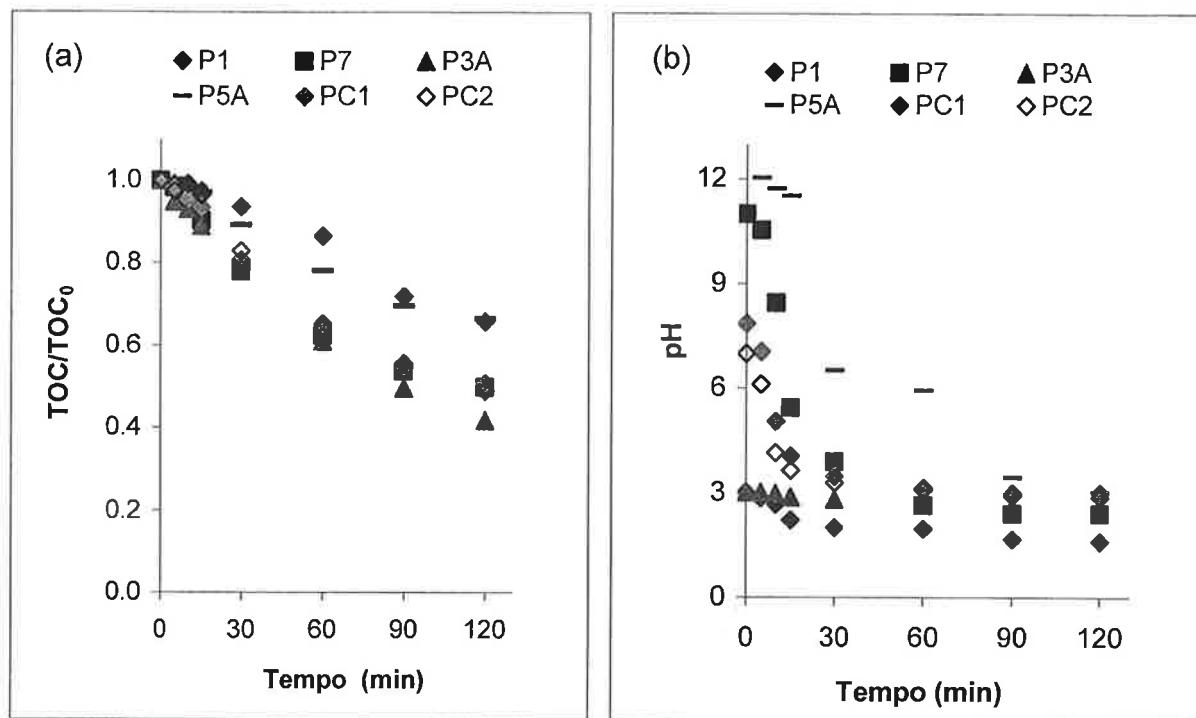


Figura 4.6 Curvas de TOC/TOC₀ e pH em função do tempo para o processo de oxidação por O₃ (TOC₀ médio: 110,5 mgCL⁻¹; desvio-padrão: 11,7 mgC L⁻¹).

Observando as curvas de variação de TOC e os resultados da porcentagem de remoção de TOC verifica-se que para os experimentos com concentração de ozônio [O₃] no nível mínimo (10 mg L⁻¹), o aumento do pH de 3 (P1) para 11 (P5A) pouco favoreceu a remoção de TOC, com valores finais muito próximos (34,4% e 33,7%, respectivamente). Os valores das taxas de remoção de TOC foram iguais a 0,294 e 0,324 mgC L⁻¹ min⁻¹, respectivamente; as remoções absolutas de TOC foram iguais a 35,6 e 35,2 mgC L⁻¹, respectivamente. A Figura 4.6a mostra que as curvas de TOC em função do tempo apresentaram comportamento similar, com queda levemente mais acentuada para o experimento P5A. No caso dos experimentos realizados com o nível máximo de [O₃]=50 mg L⁻¹, o aumento de pH₀ de 3 (P3A) para 11 (P7) pouco influenciou as respostas, com remoções finais muito similares (58,2% e 50,2%, respectivamente), assim como valores da taxa (0,525 e 0,524 mgC L⁻¹ min⁻¹, respectivamente) e remoções totais (56,7 e 53,9 mgC L⁻¹, respectivamente). É importante observar que no experimento P7, o pH diminuiu acentuadamente ao longo do tempo (Figura 4.6b). Esses resultados podem ser explicados considerando a elevada seletividade do ozônio em relação ao fenol em pH ácido devido ao caráter eletrofílico do oxidante. Por outro lado, a acentuada

variação de pH nos experimentos que começaram a operar em pH=11 (por exemplo, P7) aparentemente desfavoreceu a oxidação, possível com a transição do mecanismo radicalar (baixa seletividade) para o molecular (alta seletividade), o que provocou o retardamento da remoção de TOC para tempos prolongados de reação.

Comparando-se os experimentos com o mesmo valor de $pH_0=3$, o aumento da concentração de ozônio na corrente gasosa à entrada do reator de 10 mg L^{-1} (P1) para 50 mg L^{-1} (P3A) resultou em aumento da porcentagem de remoção de TOC (34,4% para 58,2%, respectivamente), bem como da taxa de remoção de TOC (de $0,294$ para $0,525\text{ mgC L}^{-1}\text{ min}^{-1}$, respectivamente) e da remoção de TOC (de 35,6 para 56,7 mgC L^{-1} , respectivamente). A Figura 4.6a evidencia a evolução bastante diferenciada dos valores de TOC em função do tempo para esses experimentos e, de modo geral, o pH manteve-se muito próximo do valor inicial, experimentando pequena redução (Figura 4.6b). No experimento P1, não deve ter ocorrido mineralização dos ácidos orgânicos formados, daí a pequena remoção total de TOC. Comportamento análogo observou-se para os experimentos realizados com $pH_0=11$, para os quais a remoção de TOC passou de 33,7% (P5A) a 50,2% (P7); observa-se que a diminuição do pH foi mais acentuada no experimento P7, sendo esperada transição do mecanismo radicalar (baixa seletividade) para o molecular (alta seletividade).

Nos experimentos do sistema irradiado O_3/UV (Figura 4.7a) e menor TOC_0 (valor médio: $92,7\text{ mgC L}^{-1}$; desvio-padrão: $5,9\text{ mgC L}^{-1}$), que operaram com concentração de ozônio maior ($[\text{O}_3]=50\text{ mg L}^{-1}$), o aumento do pH resultou no aumento da remoção de TOC de 94% (experimento P3) para 99,2% (experimento P7A). Nesse caso, a comparação das curvas de TOC em função do tempo revela queda mais acentuada do TOC no experimento P7A. Por outro lado, para $[\text{O}_3]=10\text{ mg L}^{-1}$, o aumento do pH de 3 para 11 pouco afetou o desempenho do processo quanto à remoção de TOC (Figura 4.7a), com remoções finais muito similares (44,4% e 46,5%, respectivamente). Para o mesmo $pH_0=3$, o aumento da concentração de ozônio na corrente gasosa à entrada do reator de 10 mg L^{-1} (P1A) para 50 mg L^{-1} (P3) resultou em um aumento expressivo da porcentagem de remoção de TOC (de 44,4% para 94,0%, respectivamente) e do valor da taxa de remoção de TOC (de $0,350$ para $0,746\text{ mgC L}^{-1}\text{ min}^{-1}$, respectivamente), praticamente dobrando a quantidade de carbono removido (44,3 e $89,2\text{ mgC L}^{-1}$,

respectivamente). Finalmente, comportamento análogo foi observado para $\text{pH}_0=11$ (experimentos P5 e P7A). É interessante observar que os experimentos P1A e P5 ($[\text{O}_3]=10 \text{ mg L}^{-1}$), apesar de terem sido realizados com pH_0 diferentes, apresentaram curvas de TOC em função do tempo muito similares, com remoções porcentuais de TOC, taxas de remoção e remoções totais de TOC muito próximas. Isso se deve, provavelmente, à menor concentração de ozônio empregada, associada à rápida diminuição do pH no experimento P5.

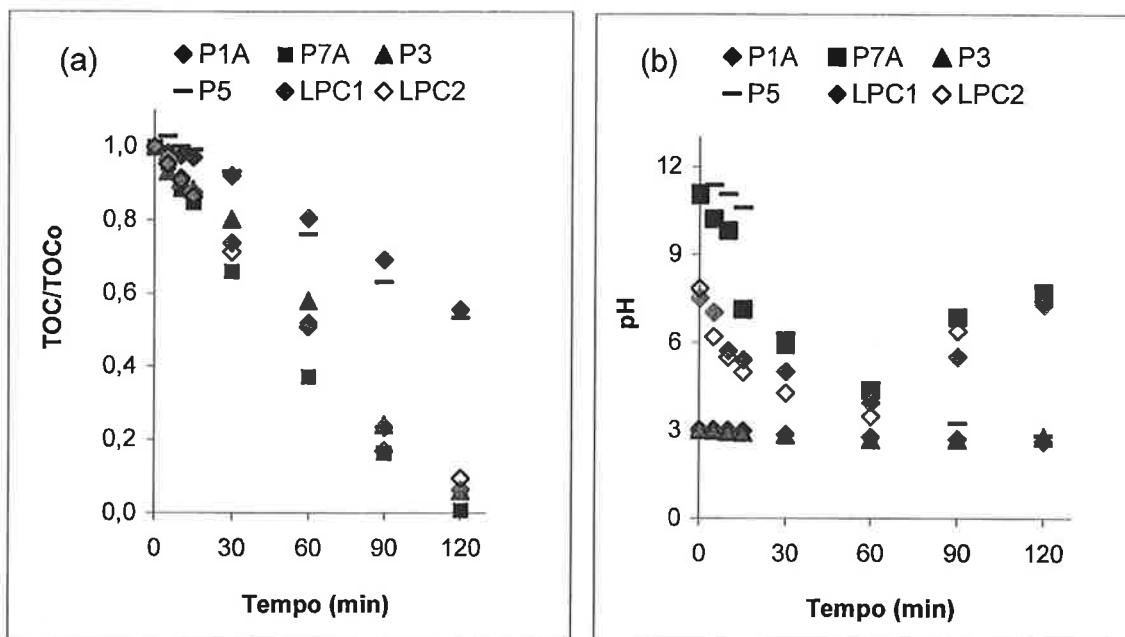


Figura 4.7 Curvas de TOC/TOC₀ e pH em função do tempo para o processo O₃/UV (TOC₀ médio: 92,7 mgC L⁻¹; desvio-padrão: 5,9 mgC L⁻¹).

De forma geral, comparando-se os experimentos dos sistemas O₃ e O₃/UV, observa-se que o sistema irradiado em 254 nm apresentou melhor desempenho, em especial no caso dos experimentos realizados com maiores valores da concentração de ozônio e pH_0 . A comparação dos experimentos realizados às mesmas condições de TOC₀, [O₃] e pH_0 revela, em todos os casos, aumento da remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento e da velocidade de remoção de TOC. Por exemplo, para P1, obteve-se remoção de 34,4% do TOC e taxa de remoção igual a $0,294 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Com irradiação, esses valores aumentaram para 44,4% e $0,350 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, embora as curvas de TOC em função do tempo sejam parecidas. A queda no pH foi um pouco mais acentuada no caso do

experimento P1A. Nos experimentos P3 (com irradiação) e P3A (sem irradiação), as remoções de TOC foram iguais a 94,0% e 58,2%, respectivamente, com taxas de remoção de TOC iguais $0,746$ e $0,525 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente; nesse caso, a diferença entre as curvas de TOC em função do tempo fica evidente (Figuras 4.6a e 4.7a).

Para os experimentos P5 (com irradiação) e P5A (sem irradiação), as remoções porcentuais de TOC foram iguais a 46,5% e 33,7%, respectivamente, com taxas de remoção iguais a $0,375$ e $0,324 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Finalmente, no caso dos experimentos P7A (com irradiação) e P7 (sem irradiação), as remoções porcentuais de TOC foram iguais a 99,2% e 50,2%, respectivamente, com taxas de remoção de TOC iguais a $0,834$ e $0,524 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. O melhor desempenho dos experimentos sob irradiação UV deve-se ao elevado coeficiente de absorção molar do ozônio ($\varepsilon=3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm), decompondo-se e produzindo radicais HO^{\bullet} , com elevado rendimento quântico, a partir do peróxido gerado pela reação entre o átomo de oxigênio singlete originado na decomposição do O_3 e água.

Os experimentos não irradiados e com $\text{pH}_0=11$ apresentaram grandes variações de pH (Figura 4.7b), de 11 para 2,95, enquanto nos experimentos irradiados, o pH apresentou comportamento diferenciado. Por exemplo, no experimento P7A o pH atingiu um mínimo em 4,4 em 60 minutos, voltando a aumentar novamente e atingindo 7,7 em 120 minutos de tratamento; comportamento similar se observou para os experimentos LPC1 e LPC2, para os quais a remoção de TOC foi quase total (Tabela 4.3). A rápida remoção de TOC corresponde à rápida degradação do fenol e de seus produtos de oxidação, com formação de ácidos orgânicos, cuja oxidação posterior explica o aumento de pH até o final do experimento.

Os experimentos com $\text{TOC}_0=500 \text{ mgC L}^{-1}$ não apresentaram redução porcentual do TOC expressiva com o tempo, quando comparados aos experimentos com $\text{TOC}_0=100 \text{ mgC L}^{-1}$. Nos experimentos P2, P4, P6 e P8 os valores de TOC diminuíram lentamente e nos melhores casos obteve-se remoção de TOC em torno de 15% em 120 minutos de irradiação e taxa de remoção de TOC em torno de $0,7 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (experimentos P4 e P8). No experimento P4, a maior concentração de O_3 na fase gasosa e o menor pH inicial favoreceram a remoção de TOC, e na Figura

4.7b o pH variou de 3,0 para aproximadamente 2,52. Por outro lado, a diminuição do pH ao longo do tempo sugere ter ocorrido oxidação do fenol e de seus produtos de oxidação (catecol, hidroquinona etc.), porém sem modificação apreciável do TOC, isto é, sem mineralização apreciável do poluente. Nota-se ainda que os experimentos P4 e P8, realizados na ausência e na presença de radiação UV, respectivamente, apresentaram comportamento similar, o que sugere o efeito importante do pH₀ sobre a degradação.

Como esperado, os resultados evidenciam que a remoção porcentual de TOC é tão maior quanto menor for a concentração inicial de fenol; obviamente, a remoção absoluta e a taxa dependem do TOC₀, daí apresentarem valores altos para o valor nominal de 500 mgC L⁻¹. Assim, deve-se lembrar que uma pequena remoção porcentual de TOC para experimentos com TOC₀ alto pode eventualmente significar uma remoção maior, em termos absolutos, que uma grande remoção porcentual de TOC para experimentos com TOC₀ menor (Tabela 4.3). Assim, por exemplo, a remoção porcentual de apenas 6,4% obtida no experimento P2 corresponde a aproximadamente 32 mgC L⁻¹, em termos absolutos apreciável comparada à obtida nos experimentos realizados com TOC₀ menor.

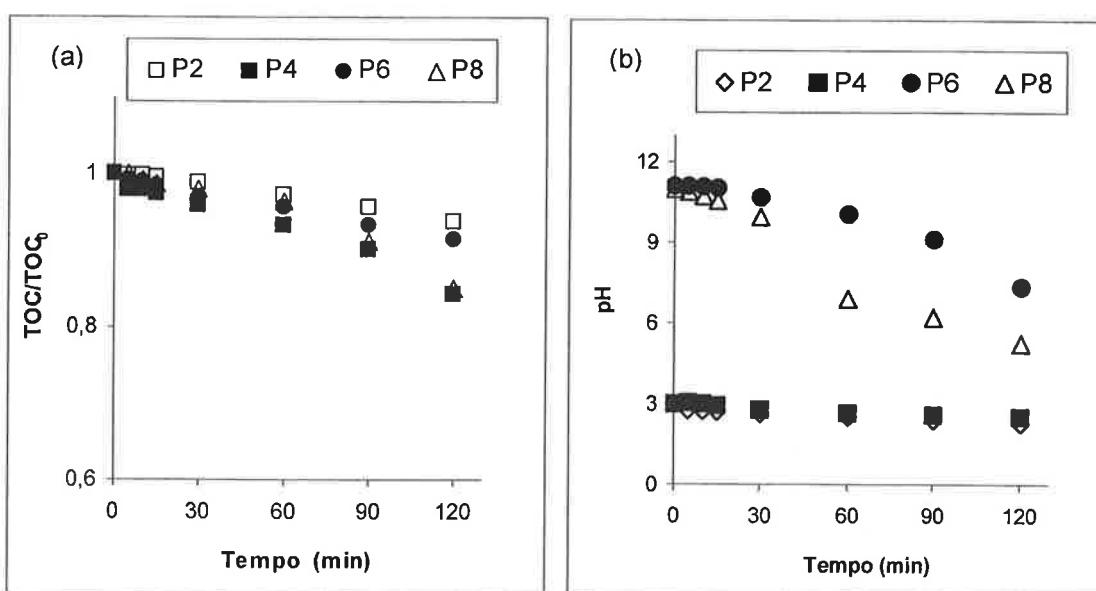


Figura 4.8 Curvas de TOC/TOC₀ e pH em função do tempo para os processos de oxidação por O₃ e O₃/UV (TOC₀ médio: 493,9 mgCL⁻¹; desvio-padrão: 17,4 mgC L⁻¹).

Para os experimentos realizados no ponto central do projeto experimental (P9a e P9b) o pH diminuiu acentuadamente, praticamente estabilizando-se em aproximadamente 60 minutos. Nesse caso, a Figura 4.9a mostra que os valores de

TOC diminuíram lentamente. Esse comportamento pode ser explicado supondo rápida formação de produtos de oxidação de natureza ácida, não removidos com o decorrer do tratamento, resultando remoções de carbono orgânico dissolvido iguais a 33,1% e 21,9% nesses experimentos, com valores de taxa de remoção iguais a $0,787$ e $0,478 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Observa-se assim que o TOC caiu mais rapidamente no experimento irradiado (P9a), correspondendo também a uma maior remoção absoluta de TOC.

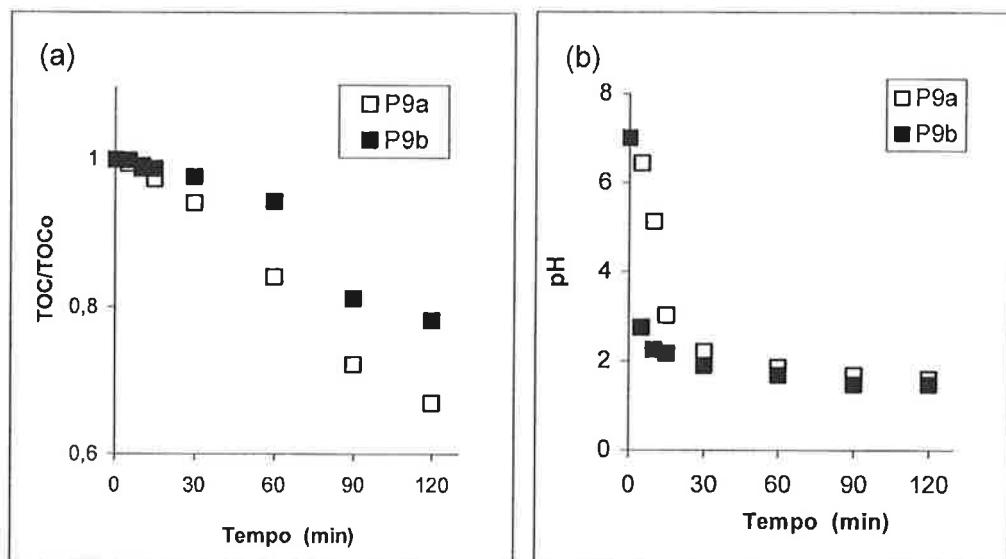


Figura 4.9 Curvas de TOC/TOC_0 e pH em função do tempo para os processos de oxidação por O_3 e O_3/UV .

Os experimentos PC1 e PC2 foram realizados no ponto central para as variáveis $[\text{O}_3]$ e pH_0 , porém com TOC_0 menor e na ausência de radiação UV. A Figura 4.6a e os resultados da Tabela 4.3 mostram que a reprodução foi excelente. Nesse caso, a remoção porcentual de TOC obtida ficou em torno de 50% e a taxa de remoção, em torno de $0,59 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A Figura 4.6b mostra também que as curvas de pH em função do tempo foram muito similares, indicando estabilização em torno de $\text{pH}=3$ em aproximadamente 30 minutos. Por sua vez, os experimentos LPC1 e LPC2 foram realizados no ponto central para as variáveis $[\text{O}_3]$ e pH_0 , com TOC_0 menor e na presença de radiação UV. As remoções de TOC foram muito superiores, acima de 90%. Pode-se considerar boa a reprodutibilidade das repetições (Figura 4.7 e Tabela 4.3). As curvas de pH em função do tempo indicam

comportamento similar ao discutido anteriormente, com um mínimo em torno de pH=3,5 em 60 minutos, aumentando em seguida. Como discutido anteriormente, a elevada remoção de TOC resulta na oxidação dos subprodutos ácidos, o que leva ao aumento do pH até os valores fixados inicialmente.

4.2.1. Análise estatística dos efeitos das variáveis estudadas nos processos O₃ e O₃/UV

A análise estatística dos resultados dos processos de oxidação do fenol por O₃ e O₃/UV foi realizada utilizando-se o software Statgraphics Plus v.3.0. O efeito de cada variável foi analisado a partir de um modelo para as variáveis dependentes (respostas) Y_j, segundo a eq. (4.2), em termos das variáveis normalizadas X_i:

$$Y_j = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_{i k} b_{ik} X_i X_k \quad (4.2)$$

em que b₀ é o valor médio das respostas, b_i está associado ao efeito principal da variável codificada X_i e b_{ik} relacionado com o efeito da interação entre as variáveis X_i e X_k. Como indica a Tabela 4.3, foram as seguintes as variáveis independentes estudadas: X₁: TOC₀ nominal; X₂: concentração de ozônio [O₃] à entrada do reator; X₃: pH₀; X₄: presença ou ausência de radiação UV. O método dos mínimos quadrados foi utilizado para o cálculo das estimativas dos coeficientes do modelo dado pela eq. (4.2). A análise de variância (ANOVA) apresentada nas tabelas a seguir separa a variabilidade da resposta conforme as contribuições de cada variável, e a significância estatística de cada um é avaliada. Como lembrado anteriormente, nesses análises os valores normalizados de X₁ (TOC₀) foram recalculados, para os valores reais dessa variável, distintos dos valores nominais mínimo (100 mgC L⁻¹) e máximo (500 mgC L⁻¹).

4.2.1.1. remoção porcentual de TOC

A Tabela 4.4 apresenta a ANOVA para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, considerando todos os resultados apresentados na Tabela 4.3. O coeficiente de determinação R²=0,9453 indica que o modelo ajustado explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos da

resposta remoção porcentual de TOC, considerados o domínio experimental e o erro experimental (Figura 4.10a). A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é igual a 5,48%, com desvio-padrão igual a 4,22%. A Figura 4.10 mostra também que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da variável resposta, e em relação às variáveis normalizadas. Por outro lado, a Figura 4.10 indica que os resíduos tendem a diminuir com o aumento da variável normalizada X_1 (TOC_0), e que há dois pontos com resíduo superior a 10%, correspondentes aos experimentos LPC1 e LPC2; observa-se que esses experimentos também aparecem diferenciados no gráfico da Figura 4.10.

Os resultados da Tabela 4.4 indicam que o TOC inicial (X_1) e a concentração de ozônio (X_2) apresentaram $P<0,05$ ($F=68,8$ e $F=5,93$, respectivamente), sendo estatisticamente significativos com 95% de confiança. O diagrama de Pareto (Figura 4.11) ilustra a importância dos efeitos dessas variáveis, mostrando o grande efeito negativo do TOC_0 sobre a remoção porcentual de TOC, que diminui com o aumento do TOC_0 no intervalo de variação estudado. O efeito do aumento da concentração de ozônio é positivo, embora de menor valor absoluto quando comparado ao do TOC_0 , indicando que a remoção porcentual de TOC aumenta com o aumento de $[\text{O}_3]$ na corrente gasosa. Nota-se ainda que as interações entre o TOC_0 e $[\text{O}_3]$ (X_1X_2) e entre o TOC_0 e a irradiação UV (X_1X_4), ambas negativas, apresentaram efeitos muito próximos da significância estatística. O modelo ajustado é dado pela eq. (4.3).

Tabela 4.4 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade ($t=2,365$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
X ₁ :TOC ₀	8295,09	1	8295,090	68,78	0,0001	-52,2931	±6,30562
X ₂ :[O ₃]	714,788	1	714,788	5,93	0,0451	18,9066	±7,7664
X ₃ :pH ₀	136,066	1	136,066	1,13	0,3234	-8,2481	±7,76557
X ₄ :Lamp	417,013	1	417,013	3,46	0,1053	12,6009	±6,77676
X ₁ X ₂	534,381	1	534,381	4,43	0,0733	-16,3182	±7,75248
X ₁ X ₃	130,42	1	130,420	1,08	0,3330	-8,0619	±7,75278
X ₁ X ₄	667,096	1	667,096	5,53	0,0510	-17,0670	±7,25698
X ₂ X ₃	0,0343641	1	0,034	0,0	0,9870	-0,1280	±7,58553
X ₂ X ₄	444,985	1	444,985	3,69	0,0962	14,8789	±7,74626
X ₃ X ₄	22,5821	1	22,582	0,19	0,6783	3,3519	±7,74638
Erro total	844,279	7	120,611				
Total corrigido	15437,6	17					
R ²	94,531						

$$\begin{aligned} \% \text{ rem} = & 34,8281 - 26,1466 * X_1 + 9,45332 * X_2 - 4,12405 * X_3 + \\ & 6,30047 * X_4 - 8,1591 * X_1 * X_2 - 4,03093 * X_1 * X_3 - \\ & 8,53348 * X_1 * X_4 - 0,0640198 * X_2 * X_3 + \\ & 7,43945 * X_2 * X_4 + 1,67593 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.3)$$

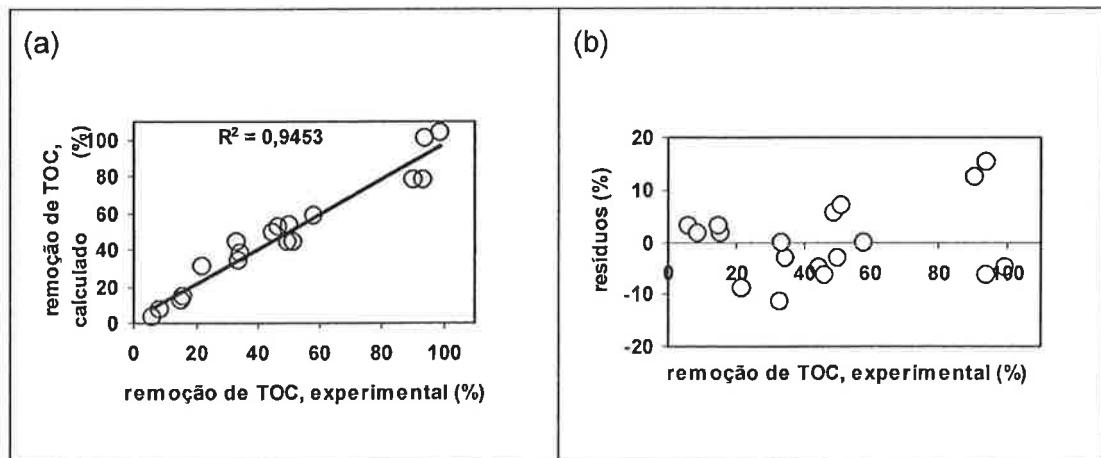


Figura 4.10 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

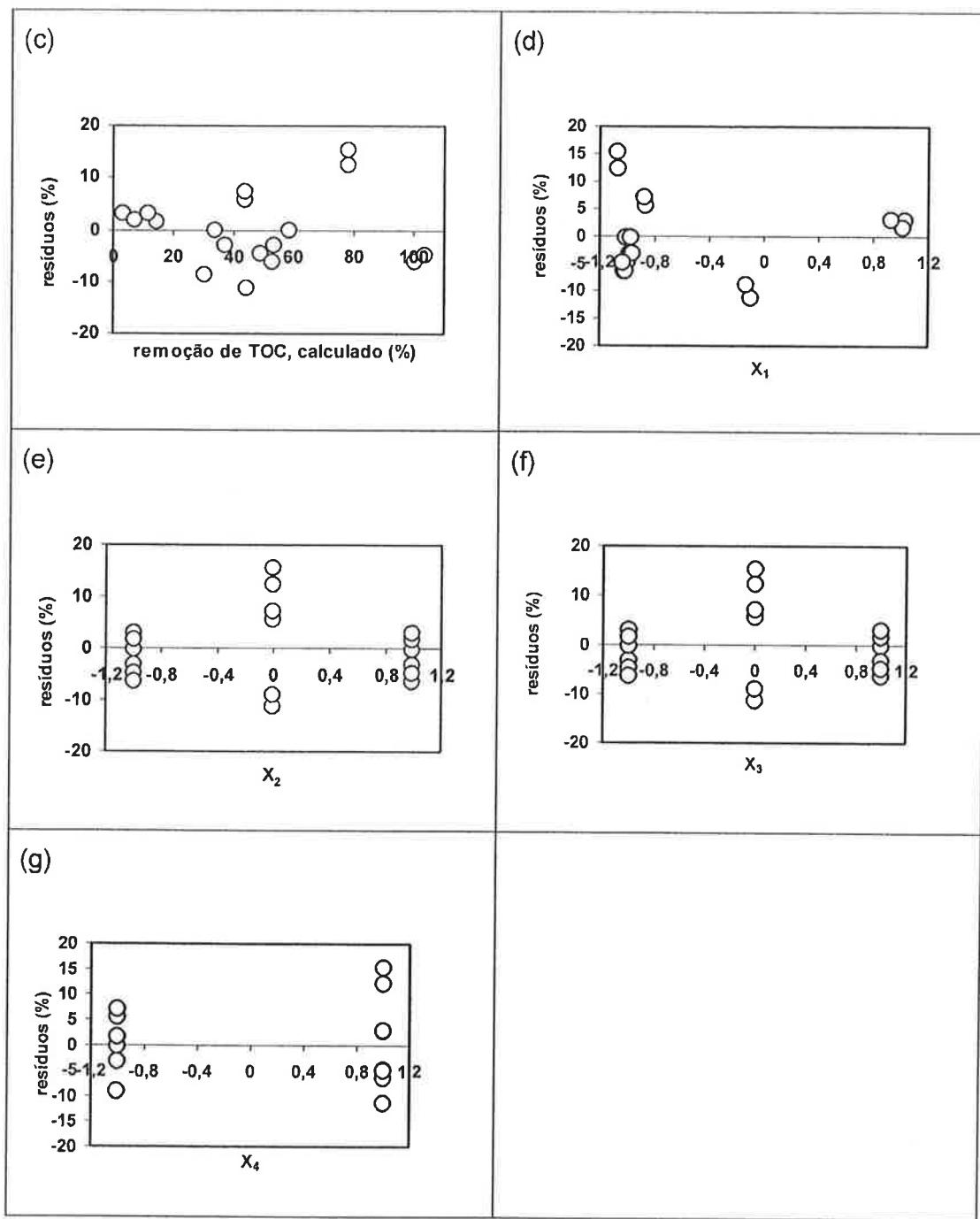


Figura 4.10 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

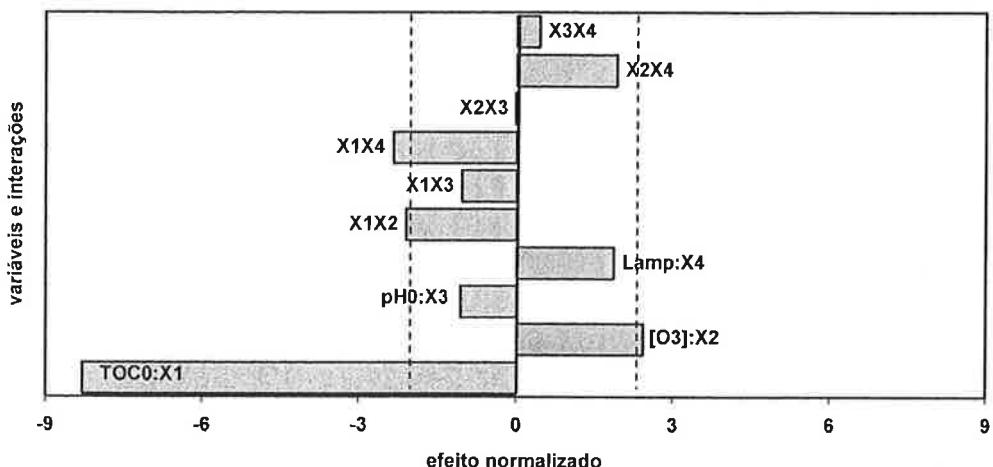


Figura 4.11 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade ($t=2,365$).

A ANOVA foi repetida excluindo-se os resultados correspondentes aos experimentos LPC1 e LPC2. De fato, estes experimentos foram realizados sob irradiação em valores intermediários de $[O_3]$ e pH_0 . A opção de excluí-los pode ser justificada observando-se ainda que os valores de remoção porcentual de TOC foram muito elevados (superiores a 90%) quando comparados a outros experimentos realizados a maior concentração de ozônio (por exemplo, experimento 7A). Os resultados dessa segunda análise são apresentados na Tabela 4.5 e Figura 4.12. O coeficiente de determinação $R^2=0,9753$ indica que o modelo ajustado explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta remoção porcentual de TOC, considerados o domínio experimental e o erro experimental (Figura 4.12a). A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é igual a 3,01%, com desvio-padrão igual a 2,87%, com máximo inferior a 10%. A Figura 4.12 indica que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da resposta, e também em relação às variáveis normalizadas.

Os resultados da Tabela 4.5 (ANOVA) e o diagrama de Pareto (Figura 4.13) comprovam o efeito negativo predominante do TOC inicial (X_1) e o efeito positivo da concentração de ozônio (X_2) sobre a remoção porcentual de TOC, sendo estatisticamente significativos com 95% de confiança ($F=122,8$ e $F=13,5$, respectivamente). Nota-se também que os efeitos das interações entre TOC_0 e $[O_3]$ (X_1X_2), TOC_0 e irradiação UV (X_1X_4) e $[O_3]$ e irradiação UV (X_2X_4) foram resolvidos,

apresentando significância estatística com 95% de confiança (valores da estatística F iguais a 9,9, 6,7 e 8,4, respectivamente). Nota-se também que o efeito da variável X_4 (irradiação UV) mostrou-se bastante próximo da significância estatística. Nesse caso, se o aumento da concentração de ozônio e a irradiação UV isoladamente contribuem para o aumento da remoção porcentual de TOC, os valores negativos de X_1X_2 e X_1X_4 indicam a forte influência negativa do TOC_0 sobre essas interações. De fato, esses resultados indicam que o aumento de $[O_3]$ e a irradiação UV apresentam efeito mais importante sobre a remoção porcentual de TOC quando a concentração inicial de fenol é menor. Por outro lado, o valor positivo de X_2X_4 mostra que o aumento da concentração de ozônio contribui mais para o aumento da remoção porcentual de TOC em sistemas irradiados.

Tabela 4.5 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos exceto LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_1 \cdot TOC_0$	6584,91	1	6584,910	122,77	0,0001	-48,4152	$\pm 4,36953$
$X_2 \cdot [O_3]$	721,50	1	721,502	13,45	0,0145	18,9955	$\pm 5,17916$
$X_3 \cdot pH_0$	133,37	1	133,374	2,49	0,1756	-8,1662	$\pm 5,1786$
$X_4 \cdot Lamp$	260,79	1	260,787	4,86	0,0786	10,1064	$\pm 4,58335$
X_1X_2	533,04	1	533,044	9,94	0,0253	-16,2978	$\pm 5,16981$
X_1X_3	128,80	1	128,803	2,40	0,1819	-8,0118	$\pm 5,17003$
X_1X_4	359,08	1	359,079	6,69	0,0490	-12,9414	$\pm 5,00165$
X_2X_3	0,87	1	0,870	0,02	0,9036	-0,6446	$\pm 5,06095$
X_2X_4	448,23	1	448,233	8,36	0,0342	14,9332	$\pm 5,16569$
X_3X_4	23,20	1	23,199	0,43	0,5398	3,3974	$\pm 5,16576$
Erro total	268,18	5	53,636				
Total corrigido	10859,30	15					
R^2	97,53						

$$\begin{aligned} \% \text{ rem} = & 33,4712 - 24,2076 * X_1 + 9,49774 * X_2 - \\ & 4,0831 * X_3 + 5,05322 * X_4 - 8,1489 * X_1 * X_2 - \\ & 4,00588 * X_1 * X_3 - 6,47069 * X_1 * X_4 - \\ & 0,322311 * X_2 * X_3 + 7,46659 * X_2 * X_4 + \\ & 1,69868 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.4)$$

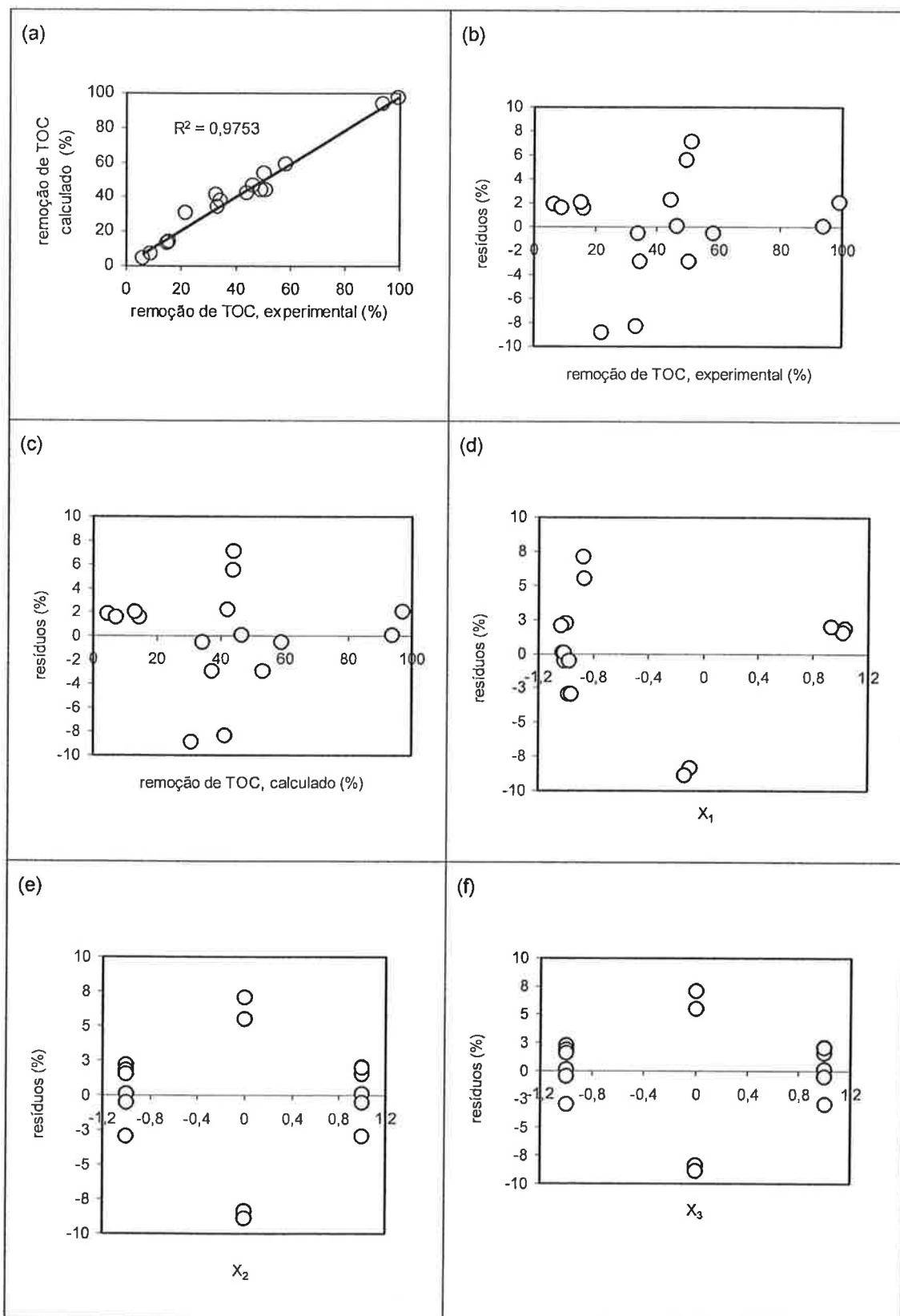


Figura 4.12 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos exceto LPC1 e LPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

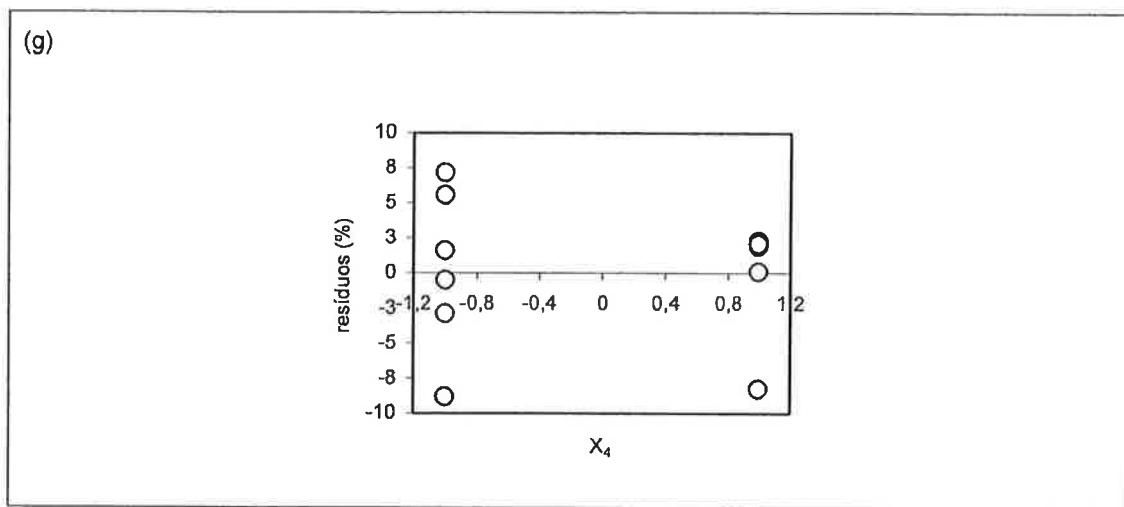


Figura 4.12 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos exceto LPC1 e LPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

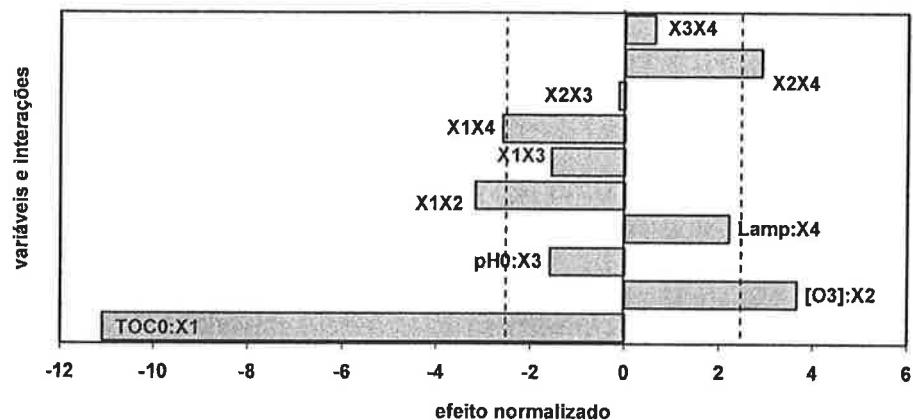


Figura 4.13 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos exceto LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

Realizou-se também a análise estatística para o conjunto de resultados obtidos considerando somente os experimentos realizados com $\text{TOC}_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). O coeficiente de determinação $R^2=0,9022$ indica que o modelo ajustado explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta remoção porcentual de TOC, considerados o domínio experimental e o erro experimental. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) foi igual a 6,04%, com desvio-padrão igual a 4,51%. Os resíduos foram distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos

valores experimentais da variável resposta, e em relação às variáveis normalizadas. Os resultados da Tabela 4.6 (ANOVA) indicam que a concentração de ozônio (X_2) e a irradiação UV (X_4) apresentaram $P<0,05$ ($F=19,2$ e $F=23,0$, respectivamente), sendo estatisticamente significativos com 95% de confiança.

O diagrama de Pareto (Figura 4.14) ilustra a importância dos efeitos positivos dessas variáveis, de modo que para TOC_0 tomado em seu nível inferior a remoção porcentual de TOC aumenta com o aumento de $[\text{O}_3]$ e sob irradiação UV no intervalo de variação estudado; o efeito do aumento da concentração de ozônio parece pouco menor que o efeito da irradiação UV. É importante observar que a interação entre essas variáveis (X_2X_4) também apresenta efeito positivo, embora não estatisticamente significativo. Assim, a remoção de TOC é favorecida com o aumento da concentração de ozônio sob irradiação ($\text{processo O}_3/\text{UV}$), como discutido anteriormente. Por outro lado, nota-se que a contribuição do pH_0 (X_3) pode ser considerada desprezível comparado ao das demais variáveis. Nas condições estudadas, não foi possível distinguir o efeito dessa variável, o que pode dever-se ao fato do pH não ter sido controlado durante os experimentos. Sabe-se que existe um mecanismo complexo, em que intervém o efeito do pH sobre a solubilidade do ozônio, além dos mecanismos de oxidação de substratos orgânicos por ozônio em solução aquosa, dependentes do pH e a variação do pH ao longo do tempo.

Tabela 4.6 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $\text{TOC}_0=101,6\pm12,8 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_2:[\text{O}_3]$	2541,85	1	2541,85	19,190	0,007	35,650	$\pm 8,13826$
$X_3:\text{pH}_0$	0,25	1	0,25	0,000	0,967	-0,350	$\pm 8,13826$
$X_4:\text{Lamp}$	3049,64	1	3049,64	23,020	0,005	31,883	$\pm 6,64486$
X_2X_3	2,21	1	2,21	0,020	0,902	-1,050	$\pm 8,13826$
X_2X_4	480,50	1	480,50	3,630	0,115	15,500	$\pm 8,13826$
X_3X_4	32,00	1	32,00	0,240	0,644	4,000	$\pm 8,13826$
Erro total	662,31	5	132,46				
Total corrigido	6768,75	11					
R^2	90,22						

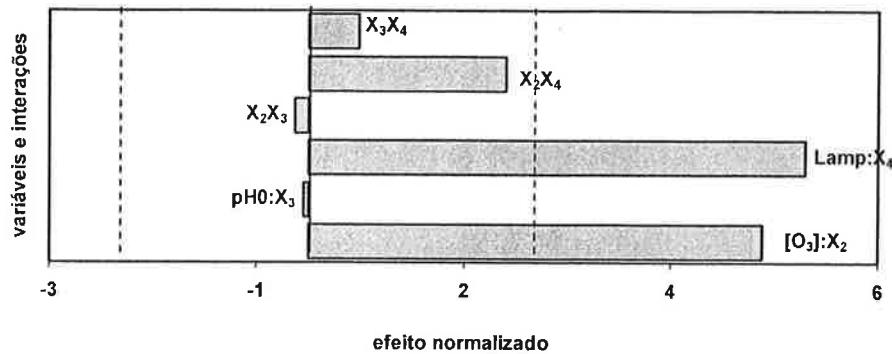


Figura 4.14 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

Novamente, a ANOVA foi repetida excluindo-se os resultados correspondentes aos experimentos LPC1 e LPC2. Notou-se na análise precedente que os resíduos para esses experimentos foram altos (15,6% e 12,5%, respectivamente). Os resultados dessa nova análise são apresentados na Tabela 4.7 e Figura 4.15. O coeficiente de determinação $R^2=0,9860$ indica que o modelo ajustado explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta remoção porcentual de TOC, considerados o domínio experimental e o erro experimental (Figura 4.15a). A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é agora igual a 2,69%, com desvio-padrão igual a 1,66% e com máximo em valor absoluto em torno de 5%. A Figura 4.15 indica que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da resposta, e também em relação às variáveis normalizadas.

Os resultados da Tabela 4.7 (ANOVA) indicam que a concentração de ozônio (X_2) e a irradiação UV (X_4) apresentaram $P<0,05$ ($F=117,3$ e $F=68,5$, respectivamente), sendo estatisticamente significativos com 95% de confiança, de modo que para TOC_0 tomado em seu nível inferior a remoção porcentual de TOC aumenta com o aumento de $[O_3]$ e sob irradiação UV no intervalo de variação estudado. Agora; o efeito do aumento da concentração de ozônio foi superior ao da irradiação UV. Também a interação entre essas variáveis (X_2X_4) é significativa e positiva, de modo que o efeito do aumento da concentração de ozônio sobre a remoção porcentual de TOC é maior para o processo irradiado O_3/UV , e a irradiação

tão mais efetiva quanto maior for a concentração de O_3 à entrada do reator. Confirma-se também o efeito praticamente desprezível do pH_0 sobre a resposta. O diagrama de Pareto (Figura 4.16) ilustra esses resultados.

Tabela 4.7 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=104,8\pm11,6 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), retirando-se LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,1825$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_2:[O_3]$	2541,85	1	2541,850	117,340	0,002	35,650	$\pm 3,29104$
$X_3:pH_0$	0,25	1	0,245	0,010	0,922	-0,350	$\pm 3,29104$
$X_4:Lamp$	1483,05	1	1483,050	68,460	0,004	24,858	$\pm 3,0043$
X_2X_3	2,21	1	2,205	0,100	0,771	-1,050	$\pm 3,29104$
X_2X_4	480,50	1	480,500	22,180	0,018	15,500	$\pm 3,29104$
X_3X_4	32,00	1	32,000	1,480	0,311	4,000	$\pm 3,29104$
Erro total	64,99	3	21,662				
Total corrigido	4604,83	9					
R^2	98,59						

$$\begin{aligned} \% \text{ rem} = & 58,5958 + 17,825X_2 - 0,175 * X_3 + 12,4292 * X_4 - \\ & 0,525 * X_2 * X_3 + 7,75 * X_2 * X_4 + 2,0 * pH * X_4 \end{aligned} \quad (4.5)$$

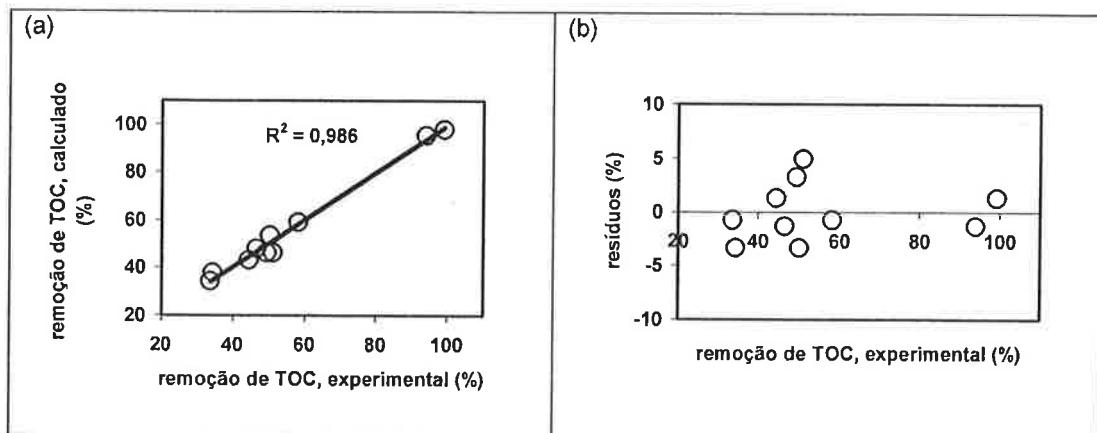


Figura 4.15 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC para os experimentos com $TOC_0=104,8\pm11,6 \text{ mgCL}^{-1}$, retirando-se LPC1 e LPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

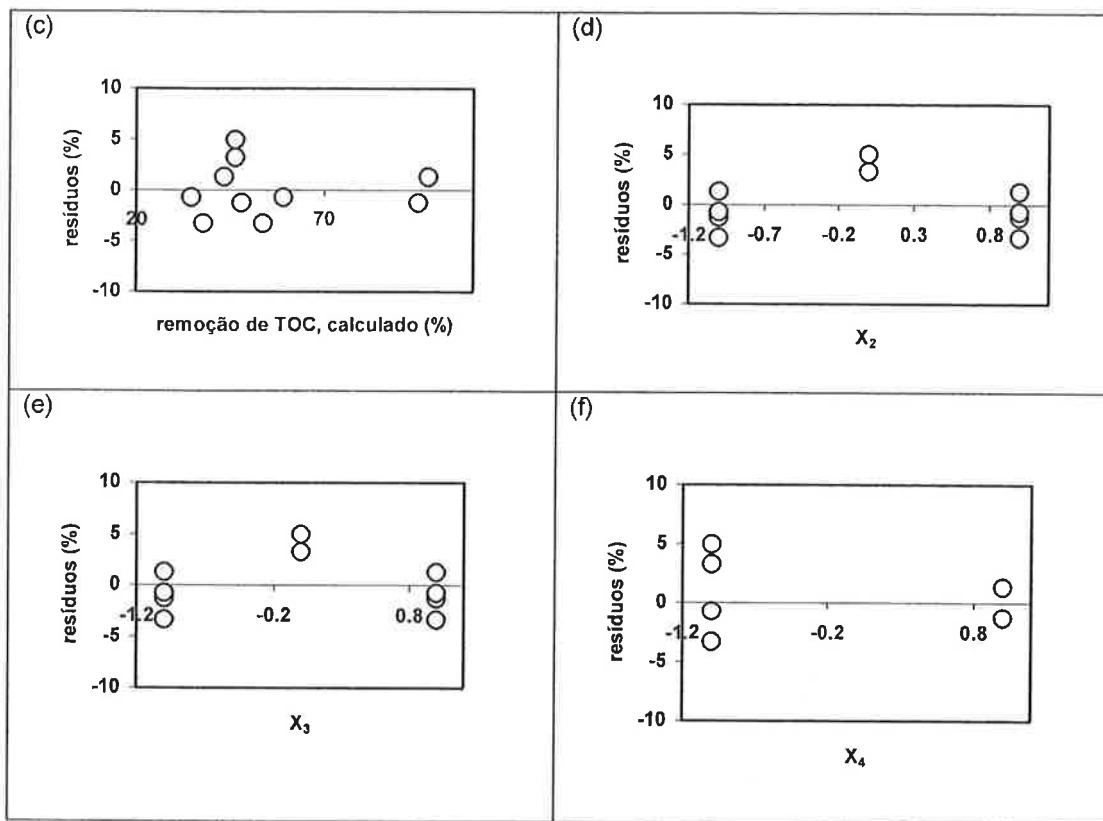


Figura 4.15 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC para os experimentos com $\text{TOC}_0=104,8\pm11,6 \text{ mgCL}^{-1}$, retirando-se LPC1 e LPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

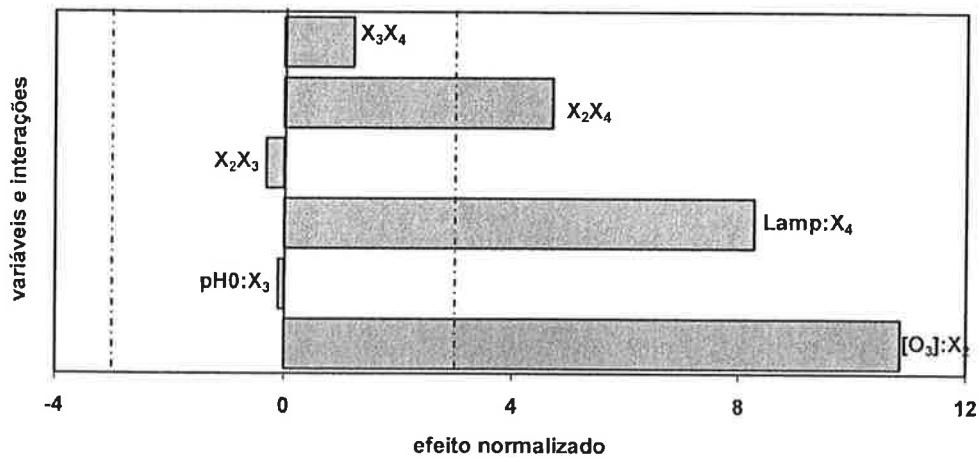


Figura 4.16 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $\text{TOC}_0=104,8\pm11,6 \text{ mgCL}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), retirando-se LPC1 e LPC2. Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,1825$).

4.2.1.2. remoção absoluta de TOC

A Tabela 4.8 apresenta a ANOVA para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, considerando todos os resultados apresentados na Tabela 4.3. O coeficiente de determinação $R^2=0,8075$ indica que o modelo ajustado não explica a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta remoção absoluta de TOC, considerados o domínio experimental e o erro experimental (Figura 4.17). A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é igual a $6,84 \text{ mgC L}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $5,39 \text{ mgC L}^{-1}$.

Tabela 4.8 Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade ($t=2,3646$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_1:\text{TOC}_0$	7,16603	1	7,16603	0,04	0,8519	-1,537	$\pm 7,93304$
$X_2:[\text{O}_3]$	2401,91	1	2401,91	12,58	0,0094	34,658	$\pm 9,77083$
$X_3:\text{pH}_0$	59,297	1	59,297	0,31	0,5947	-5,44497	$\pm 9,76979$
$X_4:\text{Lamp}$	259,499	1	259,499	1,36	0,2818	9,94023	$\pm 8,52578$
X_1X_2	7,04572	1	7,04572	0,04	0,8531	1,87374	$\pm 9,75332$
X_1X_3	59,5191	1	59,5191	0,31	0,594	-5,44618	$\pm 9,7537$
X_1X_4	357,547	1	357,547	1,87	0,2134	-12,4948	$\pm 9,12994$
X_2X_3	11,7745	1	11,7745	0,06	0,811	-2,37008	$\pm 9,54328$
X_2X_4	333,862	1	333,862	1,75	0,2276	12,8879	$\pm 9,74549$
X_3X_4	5,19133	1	5,19133	0,03	0,8737	1,6071	$\pm 9,74565$
Erro total	1336,32	7	190,902				
Total corrigido	6942,7	17					
R^2	80,7522						

$$\begin{aligned} \text{rem abs (mgC L}^{-1}) = & 61,5418 - 0,7685 * X_1 + 17,329 * X_2 - 2,72249 * X_3 \\ & + 4,97012 * X_4 + 0,936871 * X_1 * X_2 - \\ & 2,72309 * X_1 * X_3 - 6,2474 * X_1 * X_4 - \\ & 1,18504 * X_2 * X_3 + 6,44395 * X_2 * X_4 + \\ & 0,803552 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.6)$$

A Figura 4.17 mostra também que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da variável resposta, e em relação às variáveis normalizadas. Por outro lado, um dos resíduos absolutos apresenta valor muito superior ao dos

demais ($25,8 \text{ mgC L}^{-1}$), correspondente ao experimento 9a; nota-se que esse experimento também aparece diferenciado no gráfico da Figura 4.17e.

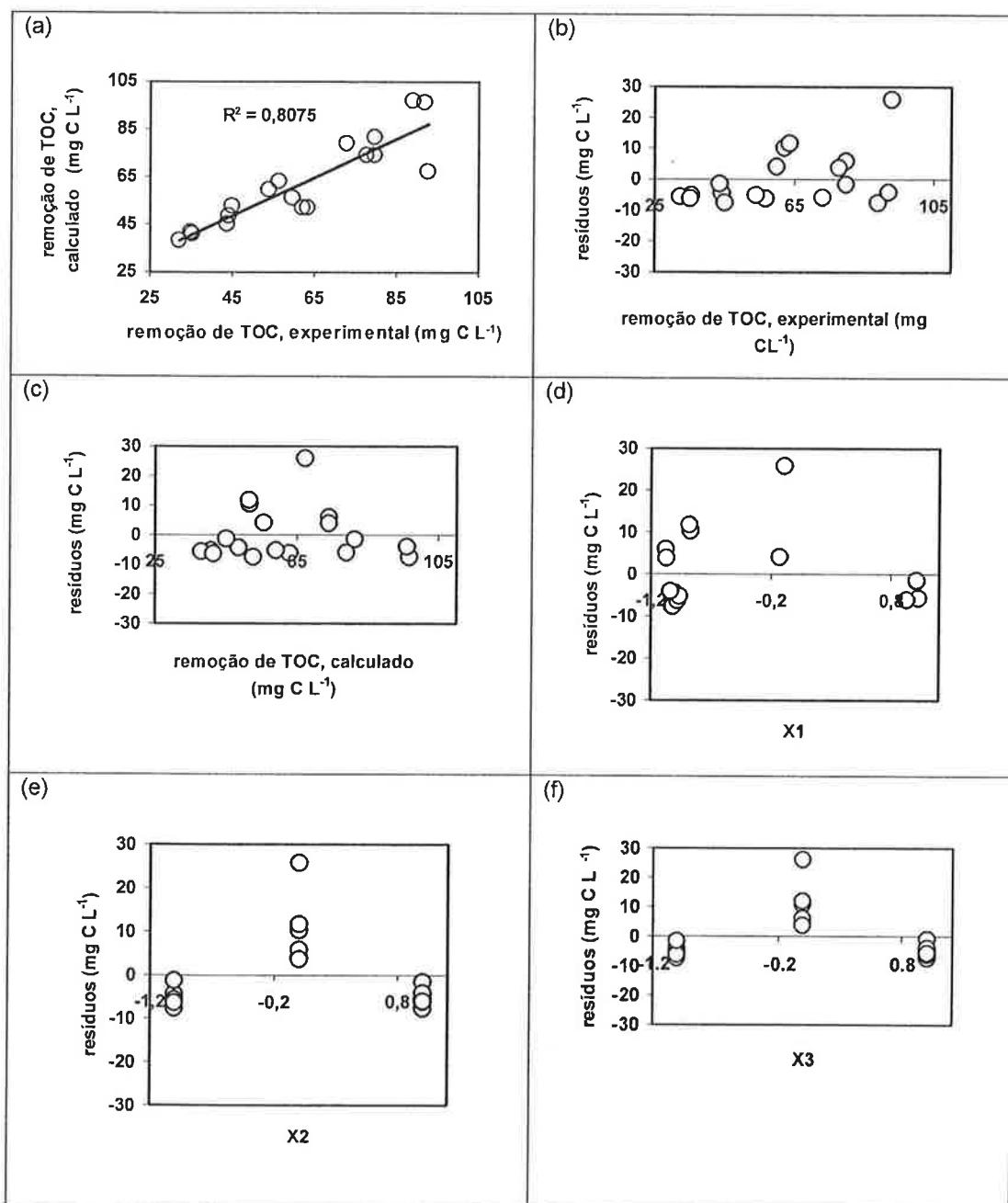


Figura 4.17 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

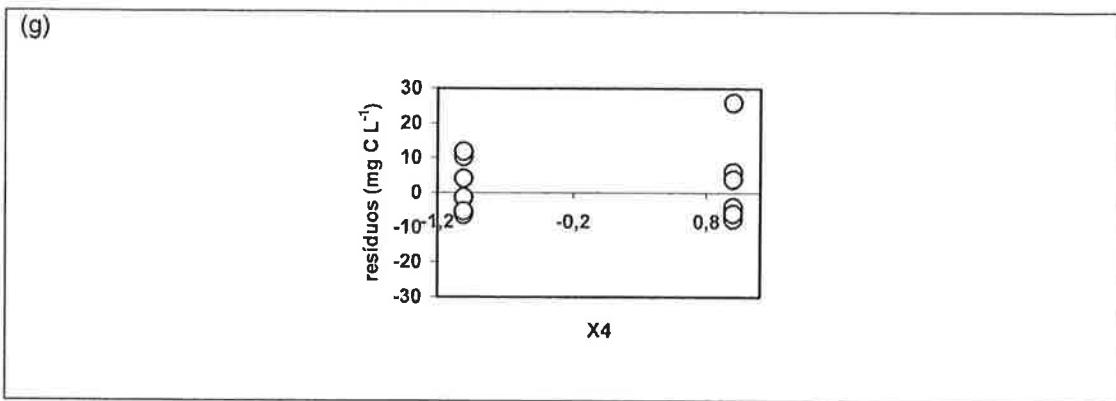


Figura 4.17 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

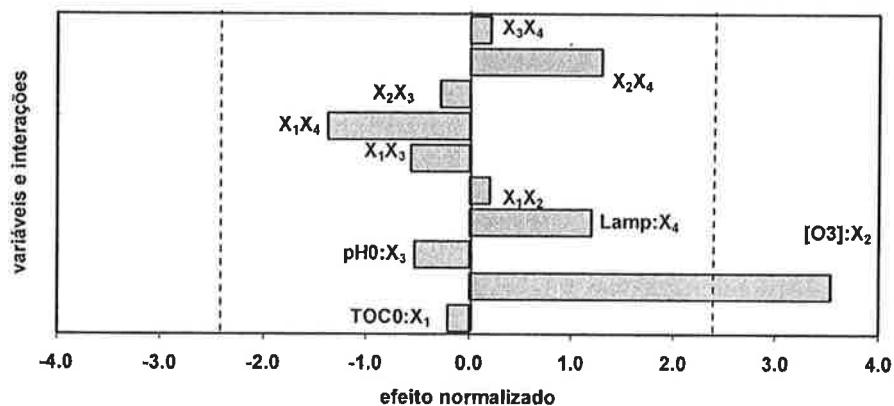


Figura 4.18 Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade ($t=2,364$).

Desse modo, optou-se por realizar novamente a análise excluindo-se o experimento 9a. Os novos resultados são apresentados na Tabela 4.9 e Figura 4.19. O coeficiente de determinação $R^2=0,9077$ indica que o modelo ajustado explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais (Figura 4.19a). A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é igual a $4,62 \text{ mgC L}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $3,36 \text{ mgC L}^{-1}$. A Figura 4.19 indica que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente com média próxima de zero em torno da linha de erro zero, em relação aos valores experimentais da resposta, e também em relação às variáveis normalizadas, à exceção de X_1 , o que indica que os resíduos são maiores para TOC_0 menores.

Os resultados da ANOVA e o diagrama de Pareto (Figura 4.20) indicam o efeito positivo predominante da concentração de O₃ quando a resposta analisada é a remoção absoluta de TOC, sendo estatisticamente significativo com 95% de confiança, com F=26,1. Comparada à análise anterior, o efeito do TOC₀ é muito pequeno. O efeito do aumento da concentração de ozônio é positivo, favorecendo, como esperado, a remoção de TOC. A remoção de TOC deve ocorrer preferencialmente via molecular, já que em todos os experimentos iniciados em pH alto houve queda expressiva do pH. Nota-se ainda que o efeito da interação entre TOC₀ e irradiação UV (X₁X₄) também apresenta significância estatística com 95% de confiança (F=6,1) e com P=0,049. O efeito dessa interação é negativo, de modo que o processo irradiado O₃/UV é mais efetivo quanto à remoção de TOC para experimentos com TOC₀ menor. Embora não estatisticamente significativa, a interação entre as variáveis X₂ (concentração de ozônio) e irradiação UV (X₄) é importante e positiva. Qualitativamente, pode-se dizer que a contribuição do aumento de [O₃] quanto à remoção absoluta de TOC é maior em sistemas irradiados, como discutido anteriormente.

Tabela 4.9 Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto o experimento P9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade (t=2,4469).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
X ₁ :TOC ₀	35,0007	1	35,0007	0,38	0,5584	-3,41989	±5,52119
X ₂ :[O ₃]	2378,15	1	2378,15	26,07	0,0022	34,4874	±6,7546
X ₃ :pH ₀	62,1821	1	62,1821	0,68	0,4406	-5,57599	±6,75378
X ₄ :Lamp	44,7111	1	44,7111	0,49	0,5101	4,33636	±6,19407
X ₁ X ₂	5,3572	1	5,3572	0,06	0,8166	1,63398	±6,74275
X ₁ X ₃	63,485	1	63,485	0,7	0,4361	-5,62493	±6,74279
X ₁ X ₄	553,643	1	553,643	6,07	0,0489	-15,7914	±6,4101
X ₂ X ₃	0,675976	1	0,675976	0,01	0,9342	0,574384	±6,6726
X ₂ X ₄	335,596	1	335,596	3,68	0,1036	12,9213	±6,73685
X ₃ X ₄	5,7605	1	5,7605	0,06	0,81	1,69293	±6,73701
Erro total	547,353	6	91,2255				
Total corrigido	5931	16					
R ²	90,7713						

$$\begin{aligned}
 \text{rem abs (mgC L}^{-1}) = & 59,3649 - 1,70995 * X_1 + 17,2437 * X_2 - \\
 & 2,78799 * X_3 + 2,16818 * X_4 + 0,816991 * X_1 * X_2 - \\
 & 2,81246 * X_1 * X_3 - 7,89572 * X_1 * X_4 + \\
 & 0,287192 * X_2 * X_3 + 6,46066 * X_2 * X_4 + \\
 & 0,846466 * X_3 * X_4
 \end{aligned} \quad (4.7)$$

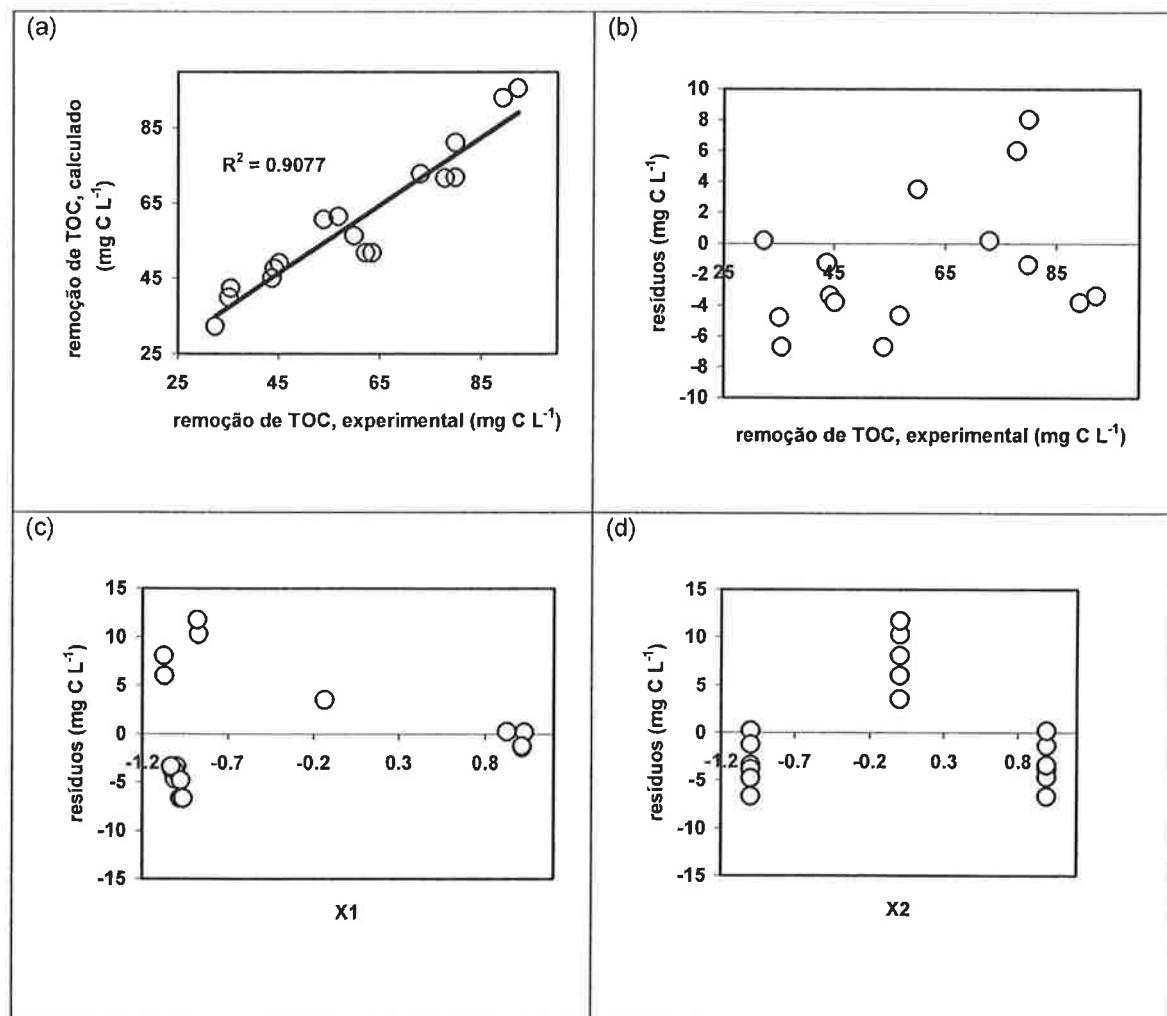


Figura 4.19 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, exceto o experimento P9a. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

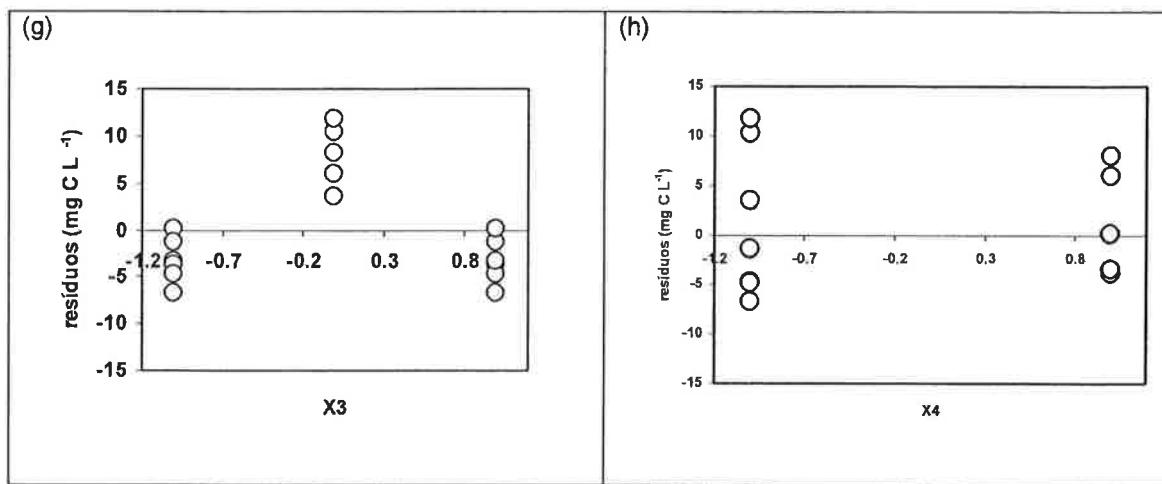


Figura 4.19 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, exceto o experimento P9a. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

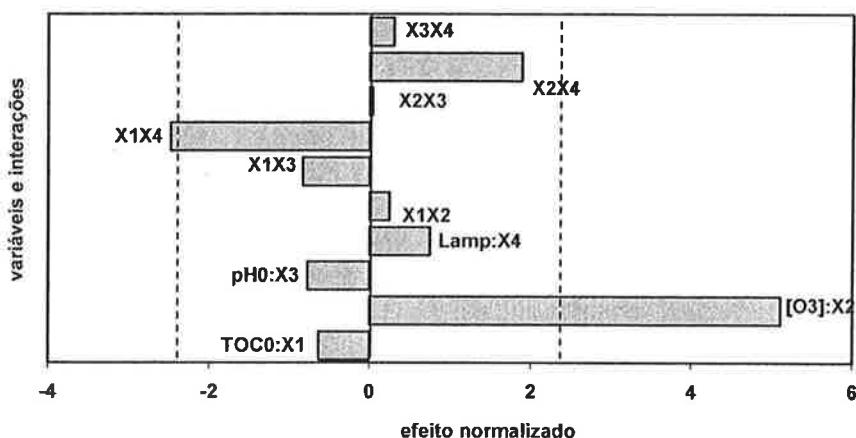


Figura 4.20 Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos, exceto o experimento P9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade ($t=2,4469$).

A análise também foi realizada para o conjunto de resultados obtidos considerando somente os experimentos realizados com $\text{TOC}_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). O coeficiente de determinação $R^2=0,8660$ indica que o modelo ajustado explica razoavelmente a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta remoção porcentual de TOC, considerados o domínio experimental e o erro experimental (Figura 4.21a). A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é igual a $6,34 \text{ mgC L}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $2,90 \text{ mgC L}^{-1}$. A Figura 4.21c mostra

também que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente com média zero em torno da linha de erro zero em relação aos valores experimentais da variável resposta, e em relação às variáveis normalizadas. Nota-se que os resíduos correspondentes aos experimentos LPC1 e LPC2, desconsiderados anteriormente na análise da remoção porcentual de TOC, são inferiores a 15%.

Tabela 4.10 Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5705$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_2:[O_3]$	2168.11	1	2168.11	18.8	0.0075	32.925	$\pm 7,59434$
$X_3:pH_0$	0.06125	1	0.06125	0	0.9825	0.175	$\pm 7,59434$
$X_4:Lamp$	1232.21	1	1232.21	10.68	0.0222	20.2667	$\pm 6,20075$
X_2X_3	0.01125	1	0.01125	0	0.9925	-0.075	$\pm 7,59434$
X_2X_4	339.301	1	339.301	2.94	0.147	13.025	$\pm 7,59434$
X_3X_4	6.30125	1	6.30125	0.05	0.8245	1.775	$\pm 7,59434$
Erro total	576.74	5	115.348				
Total corrigido	4322.74	11					
R^2	86.658						

Os resultados da Tabela 4.10 (ANOVA) indicam que novamente a concentração de ozônio (X_2) e a irradiação UV (X_4) apresentaram $P<0,05$ ($F=18,8$ e $F=10,7$, respectivamente), sendo estatisticamente significativos com 95% de confiança. O diagrama de Pareto (Figura 4.22) ilustra a importância dos efeitos positivos dessas variáveis quanto à remoção absoluta de TOC. Como no caso da resposta anterior, a remoção absoluta de TOC aumenta com o aumento de $[O_3]$ e sob irradiação UV no intervalo de variação estudado, sendo porém o efeito do aumento da concentração de ozônio sobre a resposta mais importante que o efeito da irradiação UV. Também a remoção absoluta de TOC é favorecida com o aumento da concentração de ozônio no processo irradiado O_3/UV , sendo por outro lado o efeito do pH_0 desprezível.

$$\text{rem abs (mgC L}^{-1}) = 61,3 + 16,4625 * X_2 + 0,0875 * X_3 + 10,1333 * X_4 - 0,0375 * X_2 * X_3 + 6,5125 * X_2 * X_4 + 0,8875 * X_3 * X_4 \quad (4.8)$$

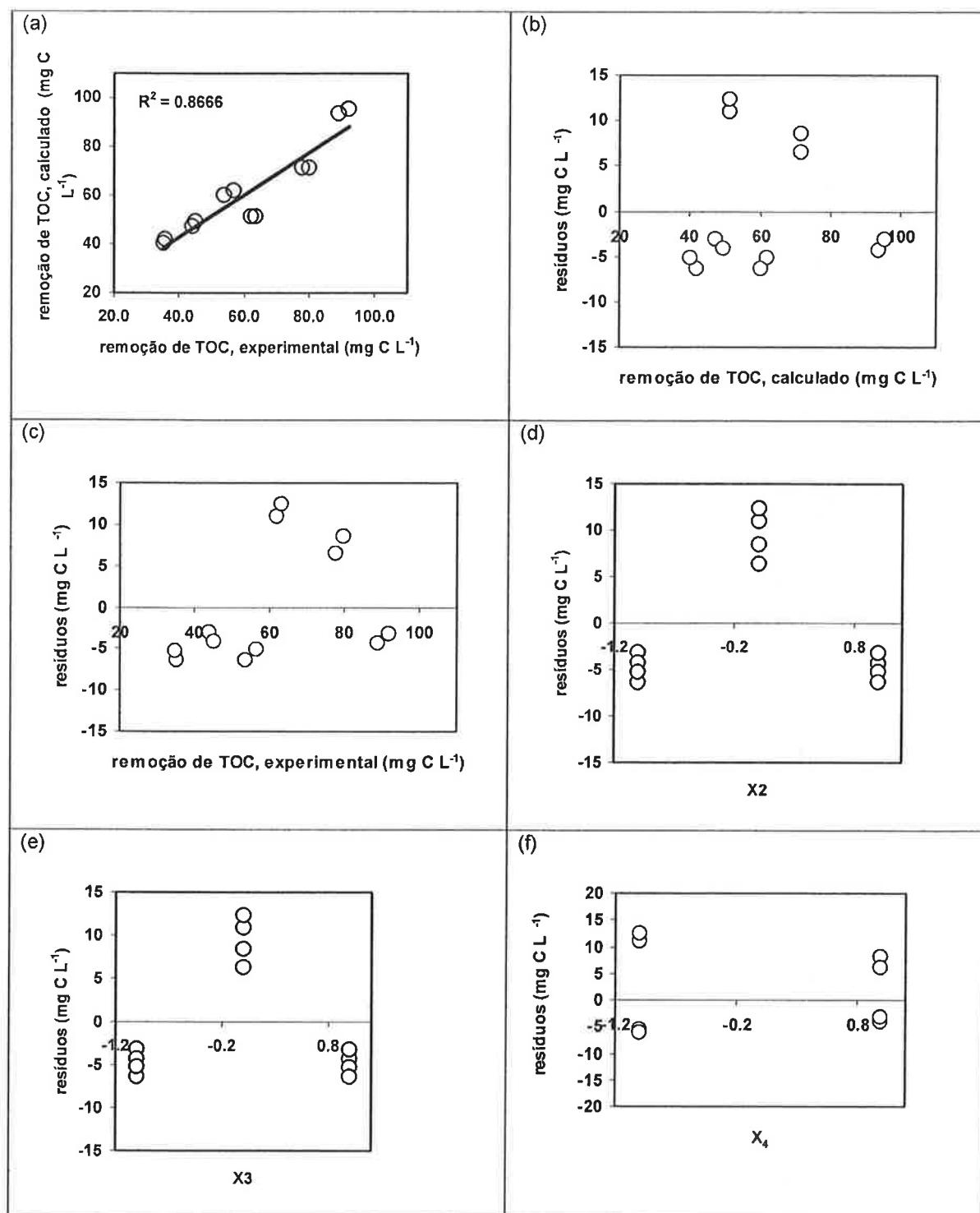


Figura 4.21 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para os experimentos com $\text{TOC}_0=101,6 \pm 12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

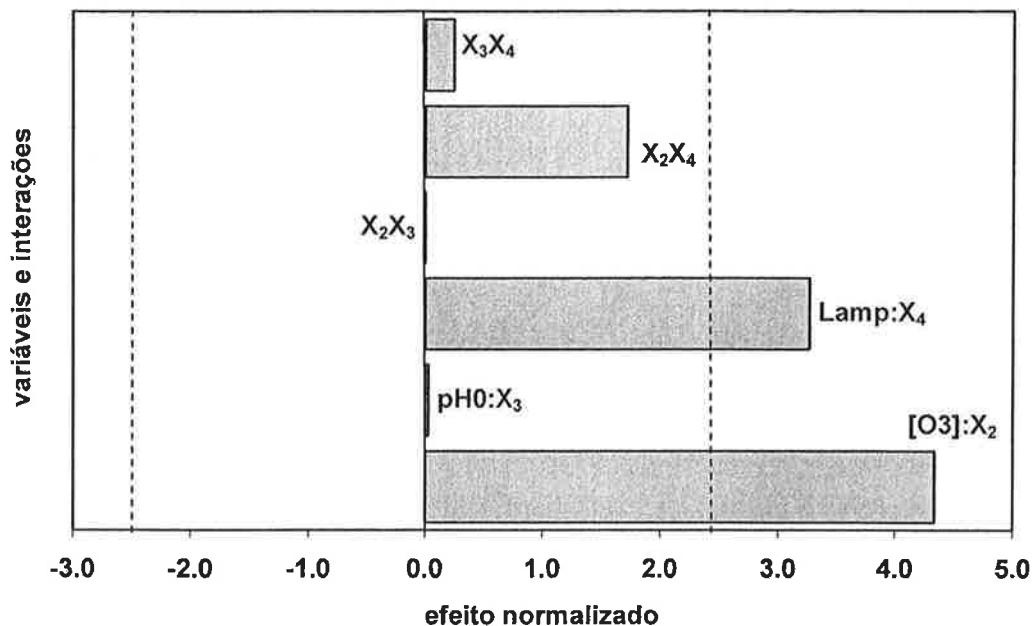


Figura 4.22 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5705$).

4.2.1.3. taxa de remoção de TOC

A Tabela 4.11 apresenta a ANOVA para a taxa de remoção de TOC, considerando todos os resultados apresentados na Tabela 4.3. O coeficiente de determinação $R^2=0,83$ indica que o modelo ajustado explica pobemente a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta (Figura 4.23a). A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é igual a $0,0601 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $0,0448 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A Figura 4.23c mostra que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da variável resposta e em relação às variáveis normalizadas. Assim como no caso da resposta anterior, a Figura 4.23e indica que um dos resíduos absolutos apresenta valor muito superior ao dos demais ($0,1875 \text{ mgCL}^{-1}\text{min}^{-1}$), correspondente ao experimento 9a (Tabela 4.3).

Tabela 4.11 Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 7 graus de liberdade ($t=2,365$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_1:\text{TOC}_0$	0,00116849	1	0,001168	0,08	0,7823	-0,01963 \pm 0,0683554	
$X_2:[\text{O}_3]$	0,230152	1	0,230152	16,24	0,005	0,33926 \pm 0,0841908	
$X_3:\text{pH}_0$	0,00196587	1	0,001966	0,14	0,7206	0,031351 \pm 0,0841818	
$X_4:\text{Lamp}$	0,031947	1	0,031947	2,25	0,177	0,110292 \pm 0,0734628	
X_1X_2	0,00072457	1	0,000725	0,05	0,8276	0,019001 \pm 0,0840399	
X_1X_3	2,565E-05	1	2,57E-05	0	0,9673	-0,00358 \pm 0,0840432	
X_1X_4	0,0062542	1	0,006254	0,44	0,5278	-0,05226 \pm 0,0786685	
X_2X_3	0,00024636	1	0,000246	0,02	0,8988	-0,01084 \pm 0,0822301	
X_2X_4	0,0224835	1	0,022484	1,59	0,2482	0,105762 \pm 0,0839725	
X_3X_4	0,00081705	1	0,000817	0,06	0,8171	0,020162 \pm 0,0839738	
Erro total	0,0992147	7	0,014174				
Total corrigido	0,583467	17					
R^2	82,9957						

$$\begin{aligned} \text{taxa (mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = & 0,541268 - 0,00981335 * X_1 + 0,16963 * X_2 + \\ & 0,0156757 * X_3 + 0,0551459 * X_4 + 0,00950071 * X_1 * X_2 - \\ & 0,00178763 * X_1 * X_3 - 0,0261287 * X_1 * X_4 - \\ & 0,00542063 * X_2 * X_3 + 0,0528811 * X_2 * X_4 + \\ & 0,0100809 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.9)$$

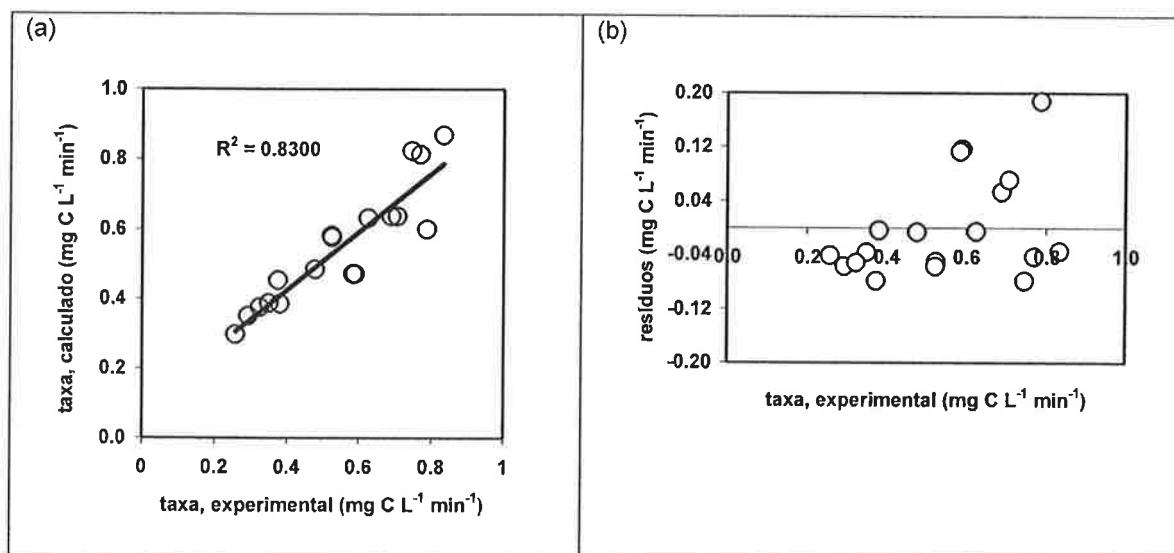


Figura 4.23 Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

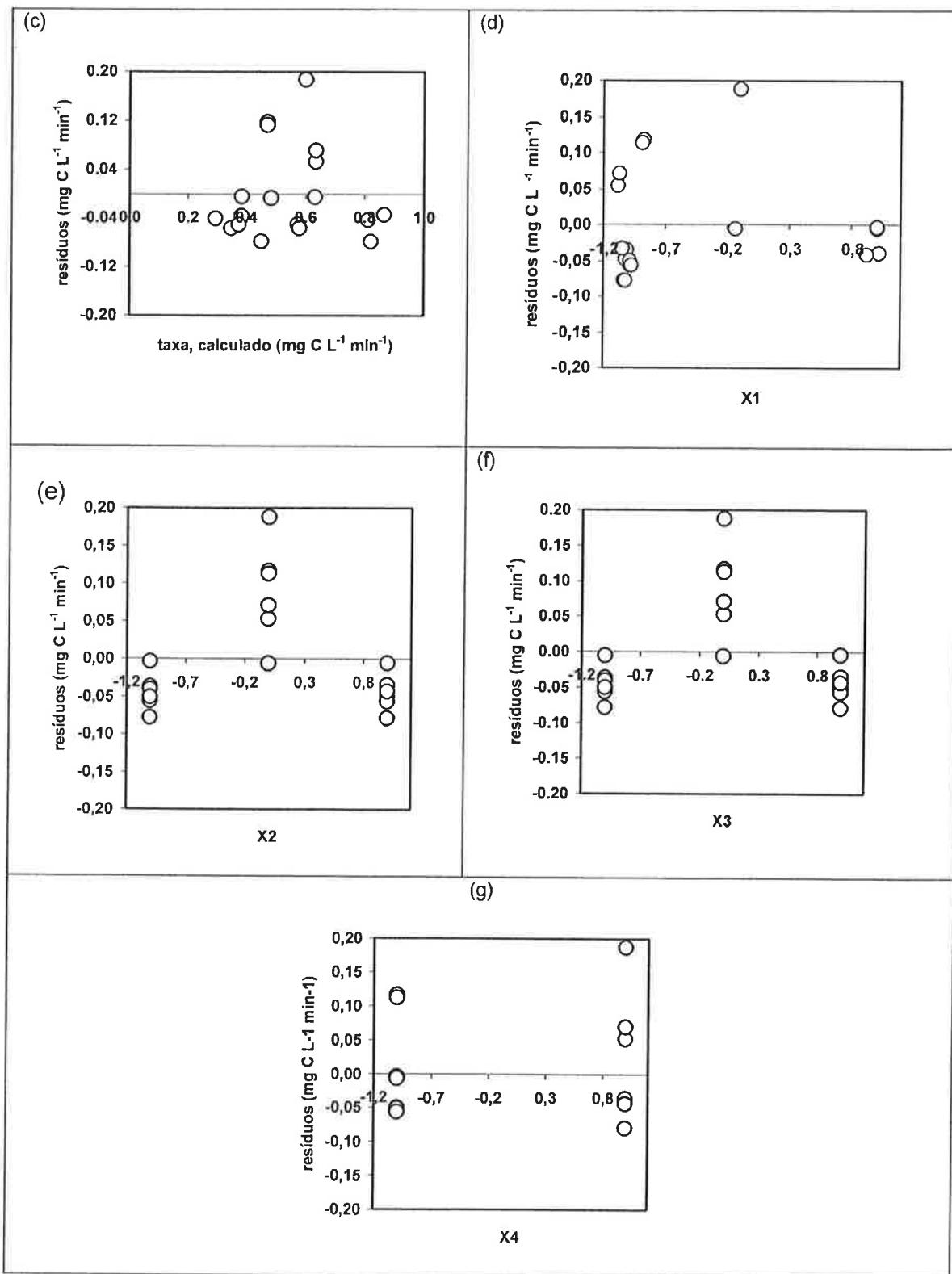


Figura 4.23 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

Desse modo, realizou-se novamente a ANOVA excluindo-se o experimento 9a. Os novos resultados são apresentados na Tabela 4.12 e Figura 4.24. O coeficiente de determinação $R^2=0,890$ indica que o modelo explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais (Figura 4.24a). A média dos resíduos absolutos é igual a $0,0433 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $0,0367 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A Figura 4.24c indica que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente, com média zero em torno da linha de erro zero, em relação aos valores experimentais da resposta, e também em relação às variáveis normalizadas, à exceção de X_1 , o que indica que os resíduos são maiores para menores valores de TOC_0 .

Tabela 4.12 Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos, exceto 9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade ($t=2,447$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_1:\text{TOC}_0$	0,00331789	1	0,003318	0,350	0,578	-0,0333	$\pm 0,0566517$
$X_2:[\text{O}_3]$	0,228458	1	0,228458	23,790	0,003	0,338022	$\pm 0,0693075$
$X_3:\text{pH}_0$	0,00184831	1	0,001848	0,190	0,676	0,0304	$\pm 0,0692991$
$X_4:\text{Lamp}$	0,0115202	1	0,01152	1,200	0,315	0,069606	$\pm 0,063556$
X_1X_2	0,00059781	1	0,000598	0,060	0,811	0,017261	$\pm 0,0691858$
X_1X_3	4,7647E-05	1	4,76E-05	0,000	0,946	-0,00487	$\pm 0,0691863$
X_1X_4	0,0128886	1	0,012889	1,340	0,291	-0,07619	$\pm 0,0657727$
X_2X_3	0,00022746	1	0,000227	0,020	0,883	0,010536	$\pm 0,0684661$
X_2X_4	0,0225868	1	0,022587	2,350	0,176	0,106005	$\pm 0,0691254$
X_3X_4	0,00086832	1	0,000868	0,090	0,774	0,020785	$\pm 0,069127$
Erro total	0,0576273	6	0,009605				
Total							
corrigido	0,522049	16					
R^2	88,9613						

$$\begin{aligned} \text{taxa (mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = & 0,525463 - 0,0166485 * X_1 + 0,169011 * X_2 + \\ & 0,0152001 * X_3 + 0,0348031 * X_4 + 0,00863035 * X_1 * X_2 - \\ & 0,00243651 * X_1 * X_3 - 0,038096 * X_1 * X_4 + \\ & 0,00526815 * X_2 * X_3 + 0,0530024 * X_2 * X_4 + \\ & 0,0103925 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Os resultados da ANOVA e o diagrama de Pareto (Figura 4.25) indicam o efeito positivo predominante da concentração de O_3 quanto à taxa de remoção de TOC, sendo estatisticamente significativo com 95% de confiança, com $F=23,8$. Nota-se que o efeito do TOC_0 é muito menor, o que justifica o modelo cinético de ordem

zero. O efeito do aumento da concentração de ozônio é positivo, tornando maior a taxa de remoção de TOC, o que está de acordo com o ataque via molecular. Como discutido anteriormente, a interação entre as variáveis X_2 (concentração de ozônio) e irradiação UV (X_4) é importante e positiva, embora não estatisticamente significativa, de modo que o aumento da taxa de remoção de TOC como resultado do aumento da concentração de ozônio é mais expressivo em sistemas irradiados.

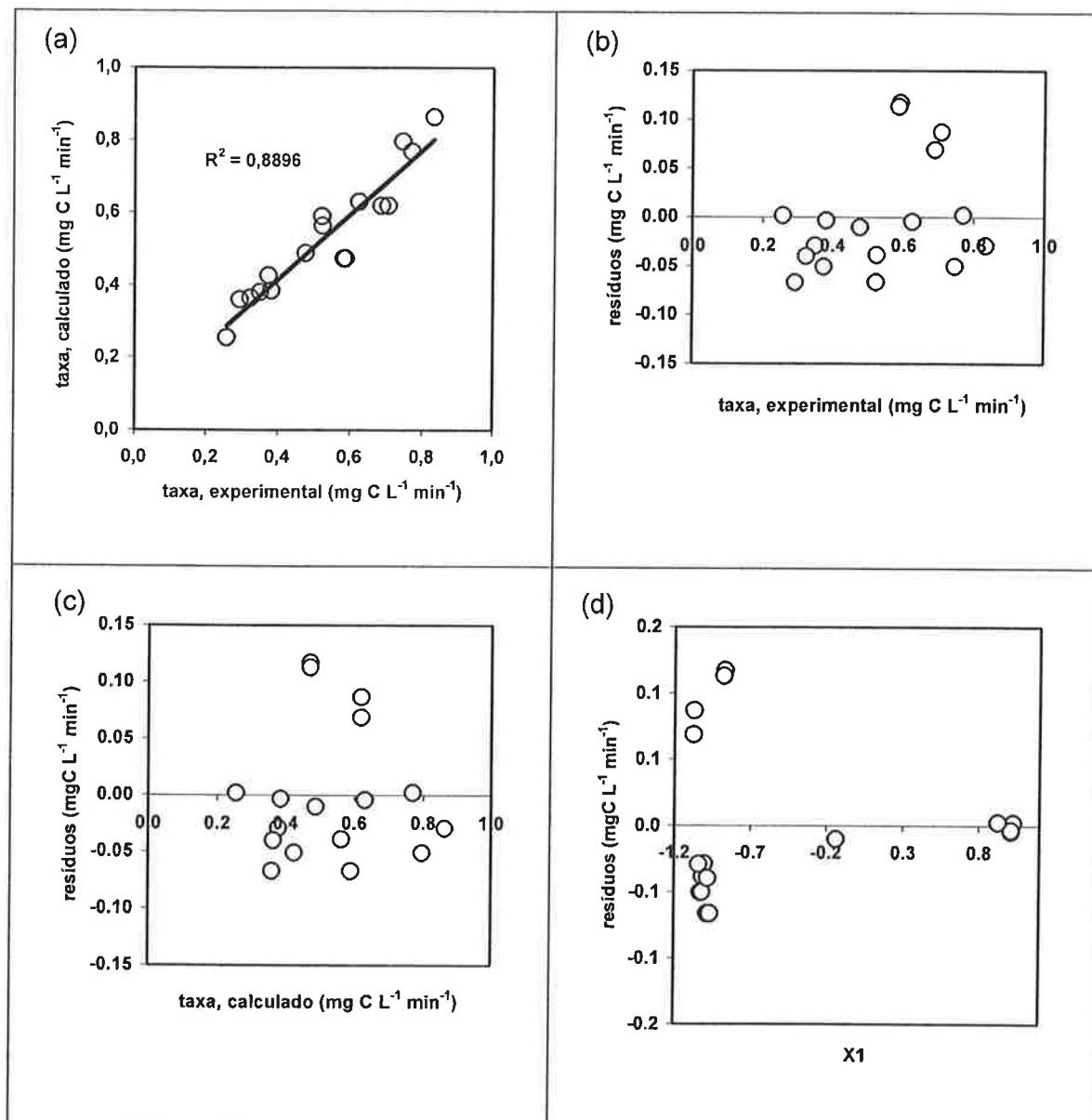


Figura 4.24 Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos exceto 9a. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

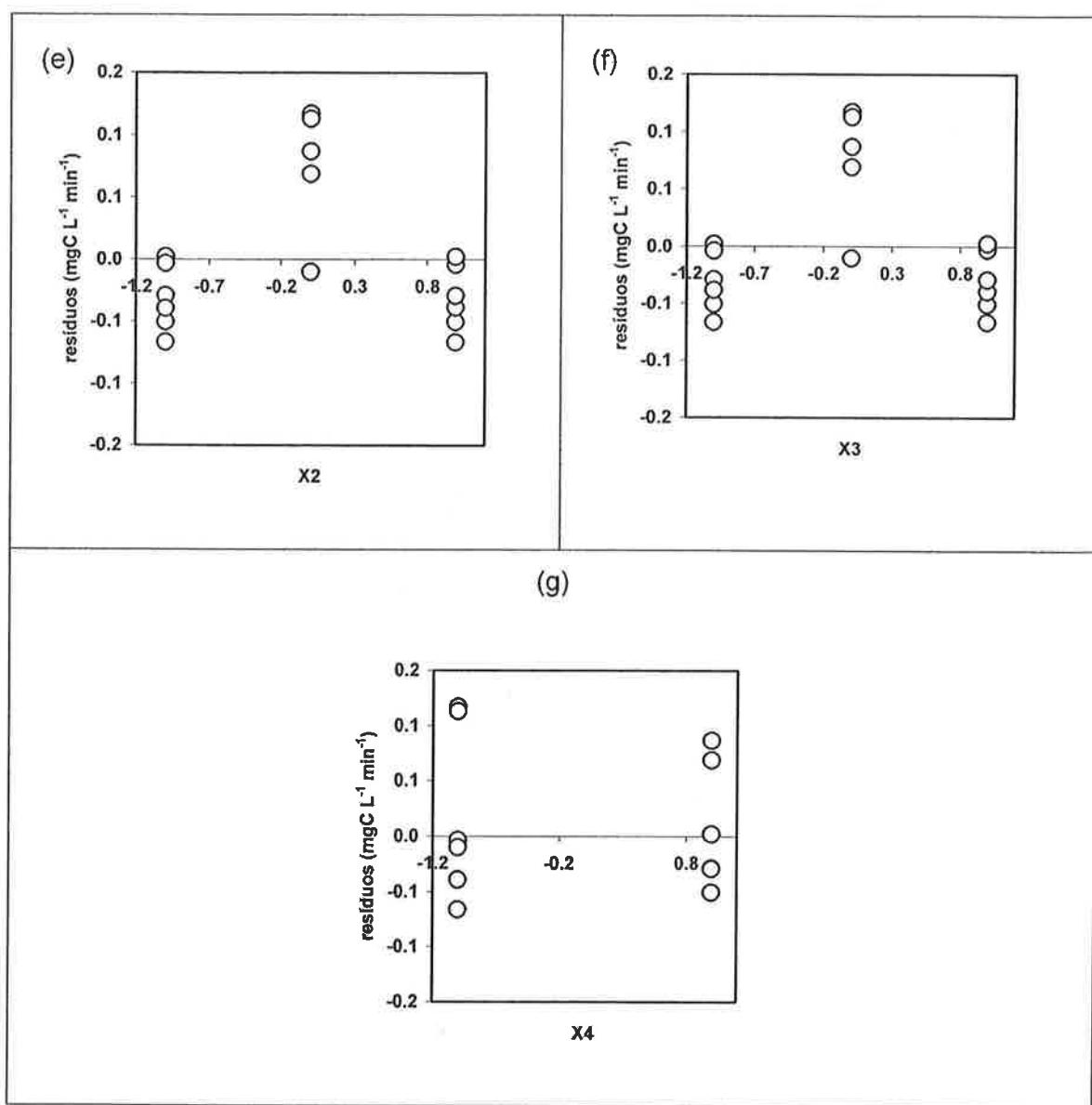


Figura 4.24 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos exceto 9a. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

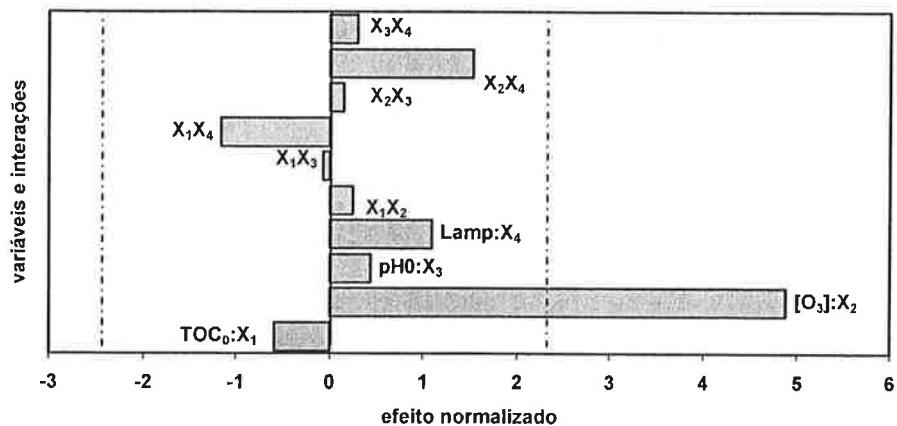


Figura 4.25 Diagrama de Pareto para a taxa de remoção de TOC, para todos os experimentos exceto 9a. Consideram-se 95% de confiança e 6 graus de liberdade ($t=2,447$).

Novamente, repetiu-se a análise considerando somente os resultados obtidos nos experimentos realizados com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgC L}^{-1}$. O coeficiente de determinação $R^2=0,832$ (Tabela 4.13) indica que o modelo ajustado explica pobemente a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta (Figura 4.26a). A média dos resíduos absolutos é igual a $0,0647 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $0,0290 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A Figura 4.26 mostra a distribuição dos resíduos em torno da linha de erro zero, com média zero, em relação aos valores experimentais da variável resposta, e em relação às variáveis normalizadas.

Tabela 4.13 Análise de variância (ANOVA) para a taxa de remoção de TOC, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgCL}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_2:[O_3]$	0.206628	1	0.206628	17.4	0.0087	0.321425	$\pm 0,0770631$
$X_3:\text{pH}$	0.00254541	1	0.002545	0.21	0.6629	0.035675	$\pm 0,0770631$
$X_4:\text{Lamp}$	0.0613184	1	0.061318	5.16	0.0722	0.142967	$\pm 0,0629218$
X_2X_3	0.00012403	1	0.000124	0.01	0.9226	0.007875	$\pm 0,0770631$
X_2X_4	0.022525	1	0.022525	1.9	0.2269	0.106125	$\pm 0,0770631$
X_3X_4	0.0008799	1	0.00088	0.07	0.7964	0.020975	$\pm 0,0770631$
Erro total	0.0593872	5	0.011877				
Total corrigido	0.353408	11					
R^2	83.1958						

$$\begin{aligned} \text{taxa (mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = & 0,5448 + 0,160712 * X_2 + 0,0178375 * X_3 + \\ & 0,0714833 * X_4 + 0,0039375 * X_2 * X_3 + \\ & 0,0530625 * X_2 * X_4 + 0,0104875 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Os resultados da ANOVA indicam que somente a concentração de ozônio (X_2) apresentou $P<0,05$ ($F=17,4$), sendo seu efeito positivo sobre a taxa de remoção de TOC estatisticamente significativo com 95% de confiança (Figura 4.27). Nota-se também que a radiação UV apresentou contribuição positiva próxima da significância estatística. Removendo os experimentos com resíduo superior a 10%, a análise resultou em $R^2=0,941$ e o efeito da irradiação UV passou a ser estatisticamente significativo com 95% de confiança.

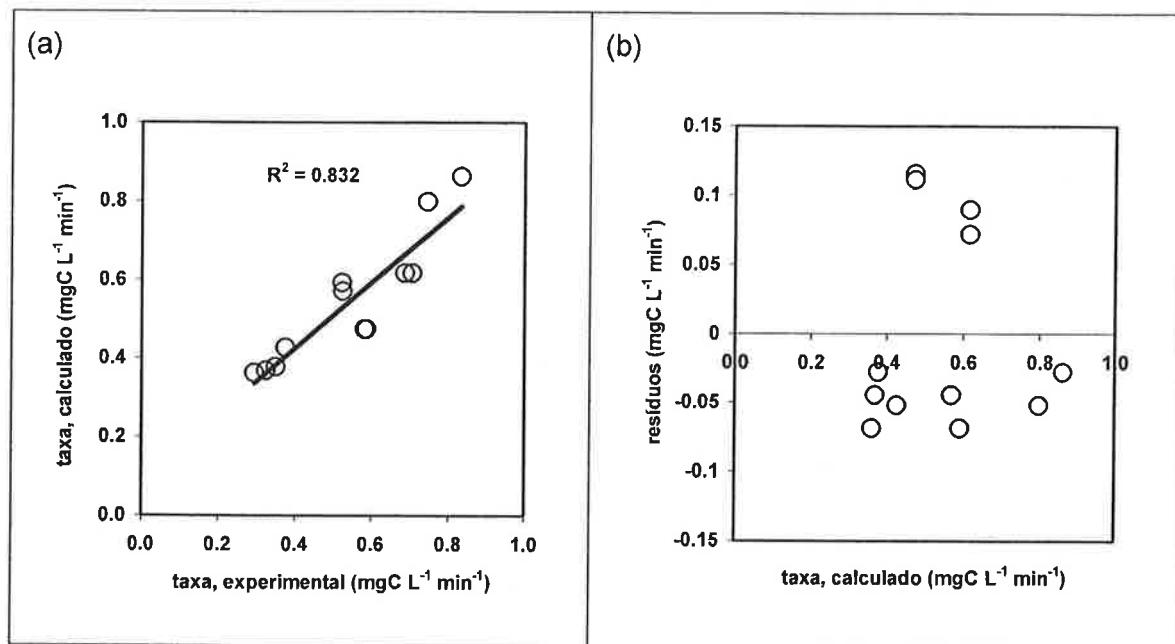


Figura 4.26 Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

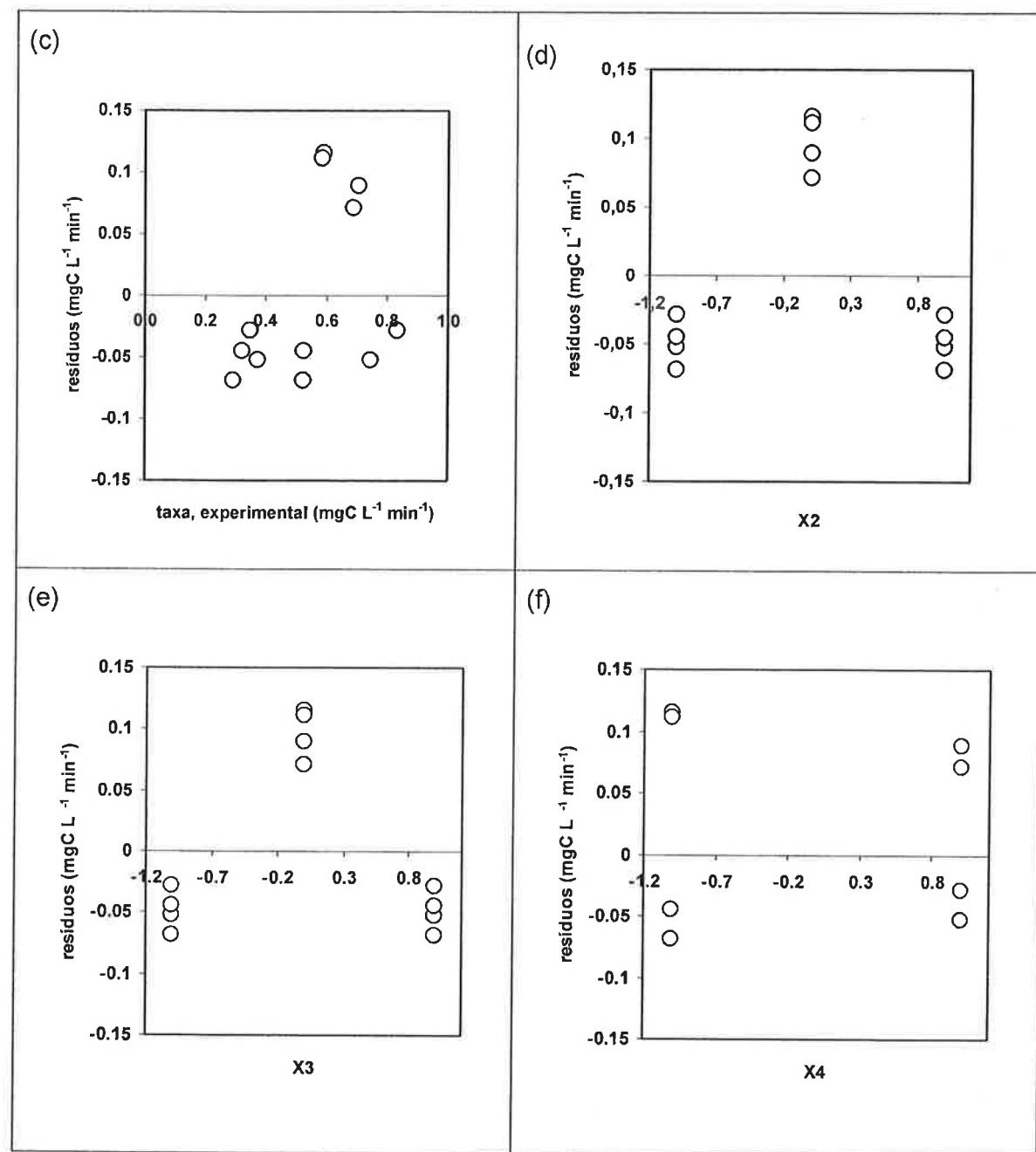


Figura 4.26 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa de remoção de TOC. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

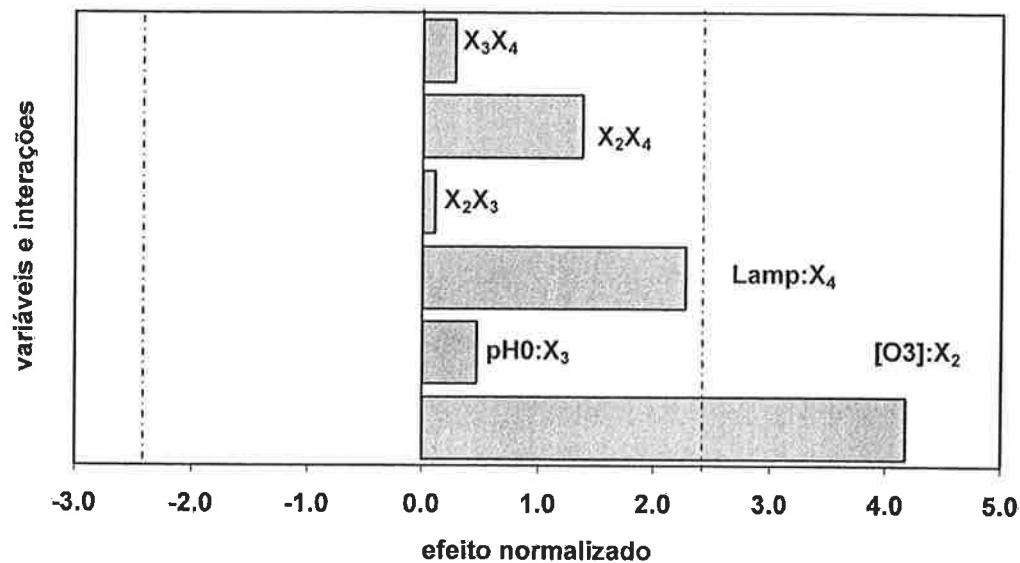


Figura 4.27 Diagrama de Pareto para a taxa de remoção de TOC, para os experimentos com $TOC_0=101,6\pm12,8 \text{ mgCL}^{-1}$. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

4.3. Estudo do Processo O₃-H₂O₂

Os experimentos correspondentes ao processo O₃-H₂O₂ foram realizados conforme o procedimento experimental descrito no Capítulo 3.3, com a diferença de que foi adicionada solução de peróxido de hidrogênio no início de cada experimento, através da válvula de amostragem e com ajuda de uma seringa. Além disso, o pH foi corrigido ao longo do tempo em todos os experimentos, sendo mantido constante no valor desejado. Estes foram realizados utilizando 3,8 L de solução aquosa contendo fenol, sendo a temperatura da solução aquosa mantida constante em 20°C. O reator foi operado em batelada com alimentação contínua da corrente gasosa (O₂+O₃) e recirculação da solução aquosa de fenol. A vazão de oxigênio na corrente de alimentação do gerador de ozônio foi mantida constante em 1,0 L min⁻¹. O tempo de reação de cada experimento foi 120 minutos, com amostragem em 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos.

As variáveis estudadas foram as seguintes: concentração inicial de fenol (TOC_0), concentração de ozônio ($[O_3]$) na corrente gasosa alimentada ao reator, pH da solução e concentração inicial do peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]_0$). Os efeitos das variáveis foram estudados a partir de um projeto experimental fatorial fracionário 2⁴⁻¹ de resolução IV, com experimentos complementares: dois experimentos no ponto

central com diferentes concentrações de H_2O_2 e outros dois no ponto central utilizando a concentração mínima de fenol. Os níveis mínimo (-), máximo (+) e central (0) das variáveis associados ao projeto experimental são apresentados na Tabela 4.14. No planejamento, utilizaram-se os mesmos valores de TOC_0 nominal (X_1) e de concentração de ozônio (X_2) dos sistemas O_3 e O_3/UV ; os valores do pH e da concentração de peróxido foram selecionados a partir de informações da literatura.

Tabela 4.14 Condições dos experimentos do processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ em termos de variáveis codificadas.

Variável	Unidades	fator codificado	Valores das variáveis associados aos níveis		
			mínimo (-)	central (0)	máximo (+)
TOC_0 nominal	mg CL^{-1}	X_1	100	300	500
$[\text{O}_3]$	mg L^{-1}	X_2	10	30	50
pH	-	X_3	4	6	8
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	mM	X_4	0.1	5.05	10

Como respostas (variáveis dependentes), foram analisadas: (i) **remoção porcentual de TOC após 120 minutos** de tratamento, calculada a partir da eq. (4.1); (ii) **remoção absoluta de TOC após 120 minutos** (em unidades de mgC L^{-1}); (iii) a **taxa máxima de remoção de TOC** ($\text{mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), obtida diretamente a partir das curvas de TOC em função do tempo. As condições experimentais em termos das variáveis codificadas X_i e os valores experimentais obtidos para as respostas são apresentados na Tabela 4.15. Adotou-se a taxa máxima uma vez que as curvas de TOC em função do tempo não permitiram ajustes segundo cinéticas usuais de ordem zero ou primeira ordem para todos os casos. Em alguns experimentos, inclusive, observou-se um período inicial em que o TOC variava muito pouco, caindo mais rapidamente a partir de um determinado tempo.

Tabela 4.15 Condições dos experimentos (em termos de variáveis codificadas) e resultados para o estudo da remoção de fenol em solução aquosa por meio do processo $O_3-H_2O_2$ em reator fotoquímico de bancada.

Exp.	X_1	X_2	X_3	X_4	TOC_0 (mg C L ⁻¹)	Remoção		taxa
						(a)	(b)	
H1	-0.9885	-1	-1	-1	102.3	36.9	37.7	0.356
H1A	-0.9530	-1	-1	1	109.4	43.6	47.7	0.482
H2	0.9625	-1	-1	1	492.5	11.4	56.1	0.443
H3	-1.0539	1	-1	1	89.2	85.6	76.4	1.833
H3A	-0.9840	1	-1	-1	103.2	55.5	57.3	0.692
H4	0.8305	1	-1	-1	466.1	24.7	115.1	0.899
H5	-0.9070	-1	1	1	118.6	60.2	71.4	0.593
H5A	-0.8600	-1	1	-1	128.0	50.4	64.5	0.561
H6	1.2660	-1	1	-1	553.2	19.8	109.5	1.209
H7	-0.9865	1	1	-1	102.7	60.5	62.2	1.279
H7A	-0.9075	1	1	1	118.5	83.0	98.4	2.278
H8	1.0180	1	1	1	503.6	29.8	150.1	1.355
H9(1mM)	0.1960	0	0	-0.818	339.2	37.0	125.5	1.217
H9(5.05mM)	-0.1915	0	0	0	261.7	58.8	153.9	1.388
HPC1	-1.0648	0	0	0	87.0	83.4	72.6	0.915
HPC2	-1.0715	0	0	0	85.7	81.4	69.8	1.001

(a) Valor medido do conteúdo inicial de fenol em termos de mgC L⁻¹. (b) remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento. (c) remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento em unidades de mgC L⁻¹. (d) taxa máxima de remoção de TOC. As variáveis codificadas correspondem a: X_1 : TOC_0 ; X_2 : $[O_3]$; X_3 : pH_0 e X_4 : $[H_2O_2]_0$.

Para melhor visualização dos resultados, separaram-se na Figura 4.28 os experimentos com valor nominal de $TOC_0=100$ mgCL⁻¹ (H1, H1A, H3, H3A, H5, H5A, H7, H7A, HPC1 e HPC2), para os quais obteve-se valor médio do TOC_0 igual a 104,5 mgC L⁻¹ (desvio-padrão, 14,4 mgC L⁻¹).

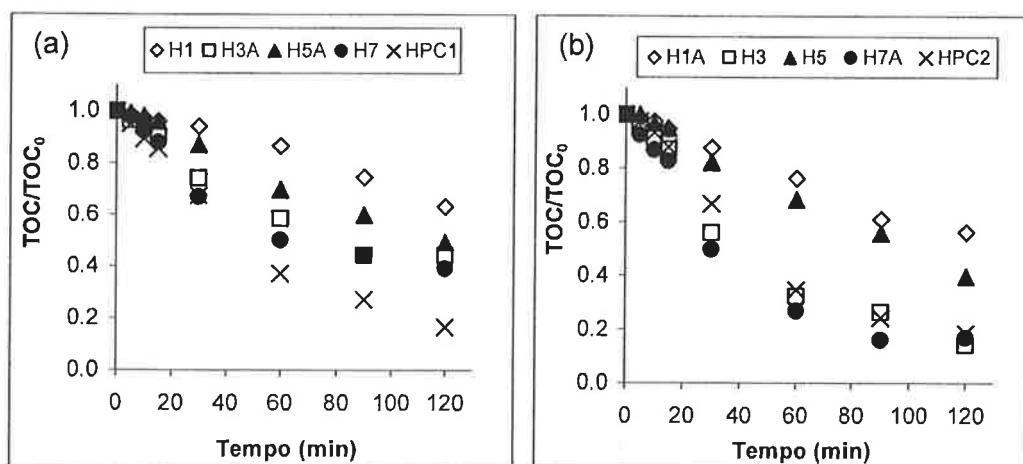


Figura 4.28 Curvas de TOC/TOC_0 em função do tempo para o processo $O_3-H_2O_2$ (TOC_0 médio: 104,5 mgC L⁻¹; desvio-padrão: 14,4 mgC L⁻¹). (a) $[H_2O_2]_0$ mínima. (b) $[H_2O_2]_0$ máxima.

Os resultados mostram que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 0,1 mM a 10 mM favoreceu tanto a remoção de TOC como a taxa de remoção em todos os casos, em especial nos experimentos em que a concentração de ozônio foi máxima. Assim, observou-se aumento da remoção porcentual de TOC de 55,5% (H3A) a 85 % (H3) e de 60,5% (H7) a 83% (H7A); nesses experimentos, os valores de remoção absoluta de TOC e da taxa máxima foram iguais a 57,3 mgC L⁻¹ e 0,692 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H3A); 76,4 mgC L⁻¹ e 1,833 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H3); 62,2 mgC L⁻¹ e 1,279 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H7); 98,4 mgC L⁻¹ e 2,278 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H7A). É interessante observar que nos experimentos HPC1 e HPC2, realizados no ponto central, as respostas também apresentaram valores altos, o que pode sugerir que a máxima concentração de peróxido tenha sido muito elevada, favorecendo mecanismos de competição e seqüestro de radicais hidroxila.

No caso do pH, nos experimentos realizados com as mesmas concentrações de ozônio e de peróxido de hidrogênio, observa-se que o aumento do pH de 4 a 8 apresentou efeito favorável nos casos em que a concentração de ozônio foi mínima. Nesse caso, houve aumento da remoção porcentual de TOC de 36,9% (H1) a 50,4% (H5A), e de 43,6% (H1A) a 60,2% (H5); nesses experimentos, os valores de remoção absoluta de TOC e da taxa máxima foram iguais a 37,7 mgC L⁻¹ e 0,356 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H1); 64,5 mgC L⁻¹ e 0,561 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H5A); 47,7 mgC L⁻¹ e 0,482 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H1A); 71,4 mgC L⁻¹ e 0,593 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H5). No caso dos experimentos realizados com máxima concentração de ozônio, houve apenas ligeira variação da remoção de TOC, o que pode ser verificado comparando-se os experimentos H3 (85%) e H7A (83%), além de H3A (55%) e H7 (60%). Esses resultados indicam pequena influência do pH, embora nos dois casos o aumento do pH foi acompanhado de importante aumento na taxa máxima de remoção de TOC, o que pode sugerir a via indireta de ataque do ozônio associado à decomposição do próprio peróxido em meio alcalino, com surgimento de radicais hidroperoxila e hidroxila adicionais.

Como esperado, o aumento da concentração de ozônio de 10 mg L⁻¹ para 50 mg L⁻¹, nos experimentos com iguais condições de pH e concentração de peróxido de hidrogênio, favoreceu a remoção porcentual de TOC e a taxa máxima de remoção, aumentando seus valores, respectivamente, de 36,9% e 0,356 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H1) para 55,5% e 0,692 mgC L⁻¹ min⁻¹ (H3A); de 43,6% e 0,482 mgC L⁻¹ min⁻¹

(H1A) para 85,6% (H3) e $1,833 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$; de 60,2% e $0,593 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (H5) para 83% e $2,278 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (H7A); e de 50,4% e $0,561 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (H5A) para 60,5% e $1,279 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (H7), finalmente.

Na Figura 4.29(a) apresenta-se a variação de TOC dos experimentos H9, para valores de TOC_0 diferentes e duas concentrações de H_2O_2 . Observa-se que para a menor concentração inicial de fenol, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 1 mM para 5,05 mM permitiu aumentar a remoção de TOC de 37% a 58%, respectivamente, além de resultar em aumento importante da taxa de remoção de TOC (de $1,217 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para $1,388 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente).

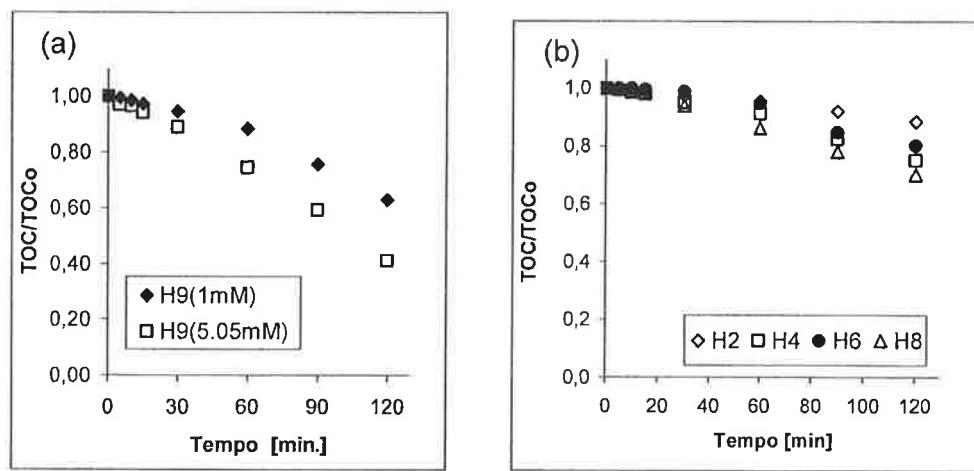


Figura 4.29 Curvas de TOC/TOC_0 em função do tempo para o processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$. (a) experimentos H9. (b) experimentos com TOC_0 médio $503,9 \text{ mgC L}^{-1}$; desvio-padrão: $36,5 \text{ mgC L}^{-1}$.

Os experimentos com concentração inicial de fenol no nível máximo (valor médio $503,9 \text{ mgC L}^{-1}$; desvio-padrão: $36,5 \text{ mgC L}^{-1}$) são ilustrados na Figura 4.29(b). Esses quatro experimentos apresentaram comportamentos similares, embora os mais favorecidos foram H4 (24,7% e $0,899 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e H8 (29,8% e $1,355 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$); ambos foram realizados com máxima concentração inicial de H_2O_2 e com níveis opostos quanto ao pH (mínimo em um experimento e máximo no outro).

4.3.1. Análise estatística dos efeitos das variáveis estudadas no processo O₃-H₂O₂

A análise estatística do conjunto de resultados do processo O₃-H₂O₂ foi realizada utilizando o modelo linear dado pela eq. (4.2). Como indica a Tabela 4.14, foram as seguintes as variáveis independentes estudadas: X₁: TOC₀ nominal (cujos valores normalizados foram recalculados, considerando os valores reais dessa variável apresentados na coluna 6 da Tabela 4.14 e distintos dos valores nominais mínimo e máximo do planejamento experimental); X₂: concentração de ozônio ([O₃]) à entrada do reator; X₃: pH₀; X₄: concentração inicial de peróxido ([H₂O₂]).

4.3.1.1. remoção porcentual de TOC

A Tabela 4.16 apresenta a ANOVA para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, considerando todos os resultados apresentados na Tabela 4.15. O coeficiente de determinação R²=0,9059 indica que o modelo ajustado explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta remoção porcentual de TOC, considerados o domínio experimental e o erro experimental. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre valores observados e calculados) é igual a 5,36%, com desvio-padrão igual a 4,81%. Os resíduos estão distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da variável resposta, e em relação às variáveis normalizadas (Figura 4.30). Verifica-se que a concentração de poluente (X₁) apresentou efeito significativo ($P<0,05$ e $F=33,2$), cujo valor e sinal negativo indicam que a remoção porcentual de TOC aumenta com a diminuição da concentração inicial de fenol. Embora as outras variáveis não tenham apresentado efeito estatisticamente significativo, o diagrama de Pareto (Figura 4.31) indica que o aumento dos valores das demais variáveis do nível mínimo ao máximo contribui para o aumento da remoção porcentual de TOC, sendo os efeitos das concentrações de ozônio e peróxido mais importantes.

Tabela 4.16 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadra do médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_1:\text{TOC}_0$	5361,72	1	5361,7	33,21	0,0022	-42,9549	$\pm 7,45394$
$X_2:[\text{O}_3]$	502,21	1	502,21	3,11	0,1381	15,7665	$\pm 8,93958$
$X_3:\text{pH}$	69,734	1	69,734	0,43	0,5401	5,87802	$\pm 8,94406$
$X_4:[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	254,681	1	254,68	1,58	0,2646	10,7433	$\pm 8,55389$
X_1X_2	80,0714	1	80,071	0,5	0,5127	-6,52598	$\pm 9,26687$
X_1X_3	37,1215	1	37,122	0,23	0,6518	-4,44333	$\pm 9,26663$
X_1X_4	89,1377	1	89,138	0,55	0,4909	-6,78531	$\pm 9,13198$
X_2X_3	87,182	1	87,182	0,54	0,4954	-6,61961	$\pm 9,00834$
X_2X_4	169,001	1	169	1,05	0,3532	9,32836	$\pm 9,11773$
X_3X_4	0,46181	1	0,4618	0	0,9594	-0,487837	$\pm 9,12152$
Erro total	807,275	5	161,46				
Total corrigido	8581,47	15					
R^2	90,5928						

$$\begin{aligned} \text{\%REM} = & 43,935 - 21,4774 * X_1 + 7,88324 * X_2 + \\ & 2,93901 * X_3 + 5,37163 * X_4 - 3,26299 * X_1 * X_2 - \\ & 2,22167 * X_1 * X_3 - 3,39266 * X_1 * X_4 - \\ & 3,30981 * X_2 * X_3 + 4,66418 * X_2 * X_4 - \\ & 0,243918 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.12)$$

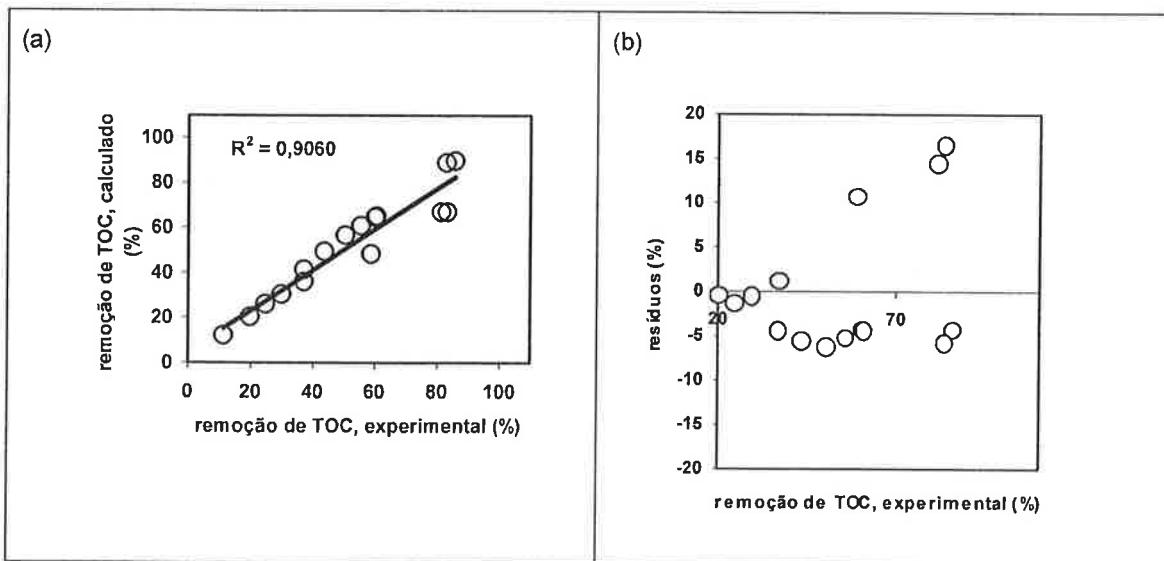


Figura 4.30 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

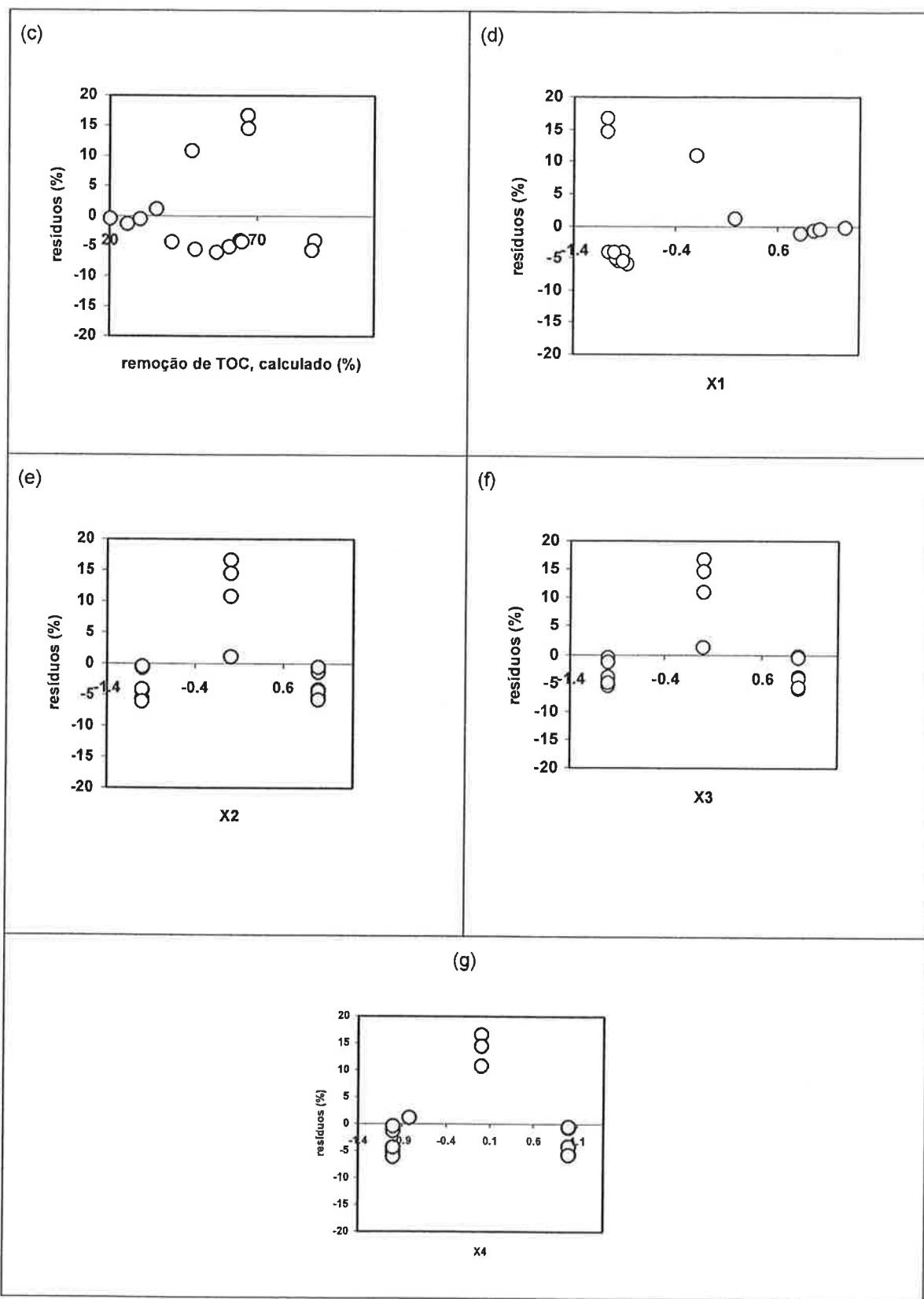


Figura 4.30 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

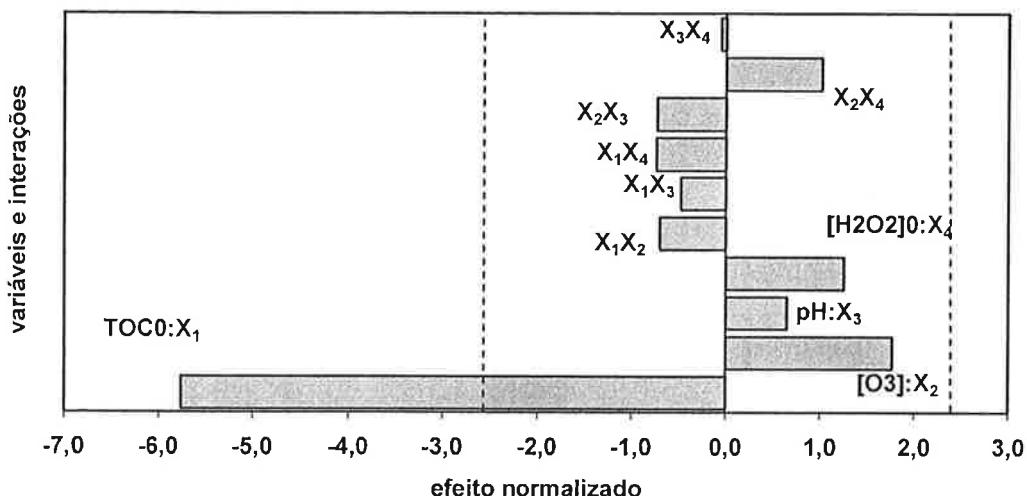


Figura 4.31 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos. Consideram-se 95% de confiança e 5 graus de liberdade ($t=2,5706$).

A Figura 4.30 mostra que os experimentos HPC1, HPC2 e P9 (5,05 mM) apresentaram os valores mais altos dos resíduos (16,6%, 14,5% e 10,8%, respectivamente), de modo que a ANOVA foi repetida excluindo-os. Os resultados dessa nova análise são apresentados na Tabela 4.17. O valor do coeficiente de determinação ($R^2=0,9973$) indica que o modelo explica bem a variabilidade dos resultados experimentais. A média dos resíduos absolutos é igual a 0,85%, com desvio-padrão igual a 0,78%. Os resíduos estão distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero (Figura 4.32), com máximo de aproximadamente 3% em valor absoluto. A ANOVA indica que as variáveis $\text{TOC}_0(X_1)$, concentração de ozônio (X_2) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (X_4) apresentaram $P<0,05$ ($F=464,3$, $61,5$ e $28,4$, respectivamente), sendo seus efeitos estatisticamente significativos com 95% de confiança. Desse modo, a remoção porcentual de TOC aumenta com o aumento de $[\text{O}_3]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, e com a diminuição de TOC_0 , nos intervalos estudados. Também a interação X_2X_4 apresentou efeito significativo e positivo, mostrando que o efeito do aumento da concentração de ozônio está relacionado proporcionalmente com a concentração de peróxido de hidrogênio. O diagrama de Pareto (Figura 4.33) ilustra esses resultados.

Tabela 4.17 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto HPC1, HPC2 e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade ($t=4,3027$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadra do médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_1:\text{TOC}_0$	3873,21	1	3873,2	464,26	0,0021	-38,4188	$\pm 1,78305$
$X_2:[\text{O}_3]$	513,016	1	513,02	61,49	0,0159	15,9373	$\pm 2,03238$
$X_3:\text{pH}$	65,7998	1	65,8	7,89	0,1069	5,7109	$\pm 2,03352$
$X_4:[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	237,088	1	237,09	28,42	0,0334	10,3689	$\pm 1,94506$
X_1X_2	82,5995	1	82,6	9,9	0,0879	-6,62903	$\pm 2,10677$
X_1X_3	33,3632	1	33,363	4	0,1835	-4,21342	$\pm 2,10696$
X_1X_4	94,5899	1	94,59	11,34	0,078	-6,99059	$\pm 2,07609$
X_2X_3	80,1319	1	80,132	9,6	0,0902	-6,3472	$\pm 2,04803$
X_2X_4	160,685	1	160,69	19,26	0,0482	9,09679	$\pm 2,0728$
X_3X_4	0,270131	1	0,2701	0,03	0,8738	-0,373118	$\pm 2,07355$
Erro total	16,6856	2	8,3428				
Total corrigido	6227,95	12					

$$\begin{aligned} \% \text{Rem} = & 41,2835 - 19,2094 * X_1 + 7,96864 * X_2 + \\ & 2,85545 * X_3 + 5,18445 * X_4 - 3,31452 * X_1 * X_2 - \\ & 2,10671 * X_1 * X_3 - 3,49529 * X_1 * X_4 - \\ & 3,1736 * X_2 * X_3 + 4,5484 * X_2 * X_4 - \\ & 0,186559 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.13)$$

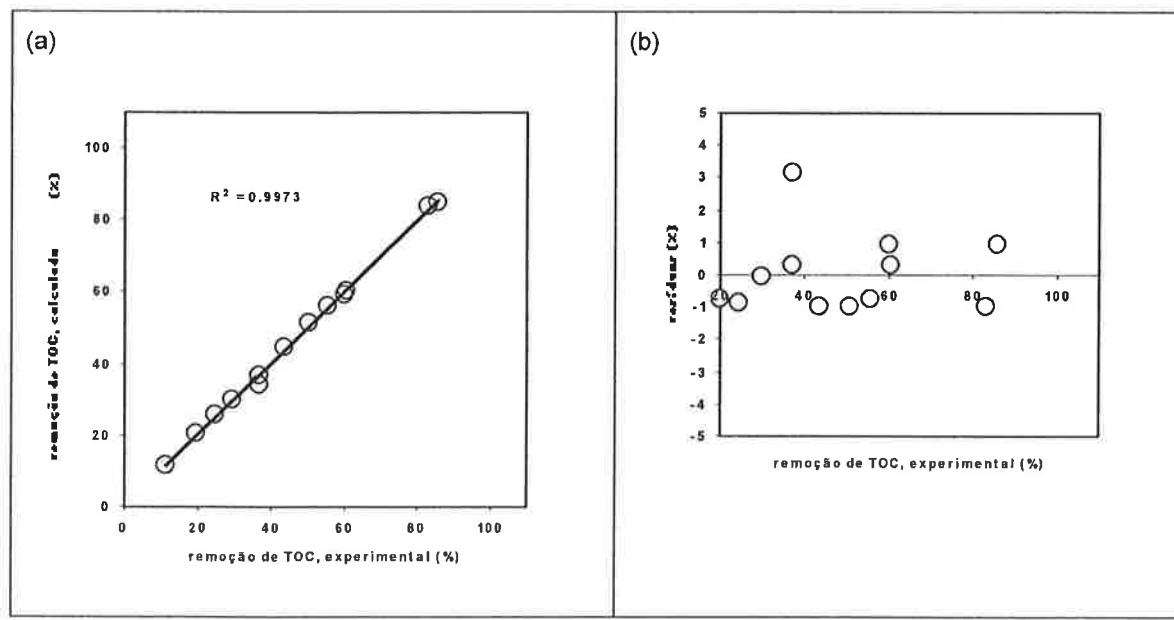


Figura 4.32 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos, exceto HPC1, HPC2 e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

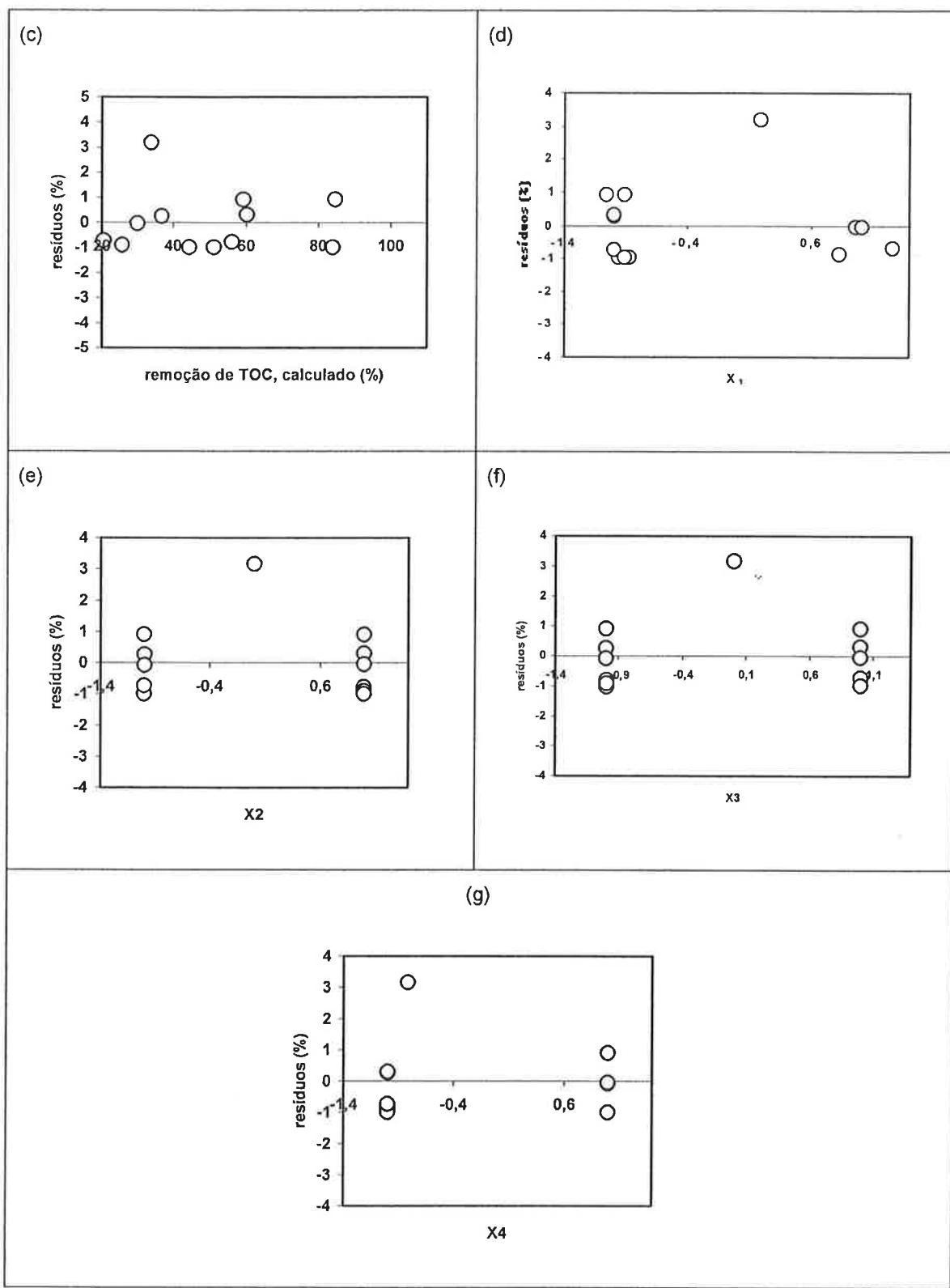


Figura 4.32 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para todos os experimentos, exceto HPC1, HPC2 e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

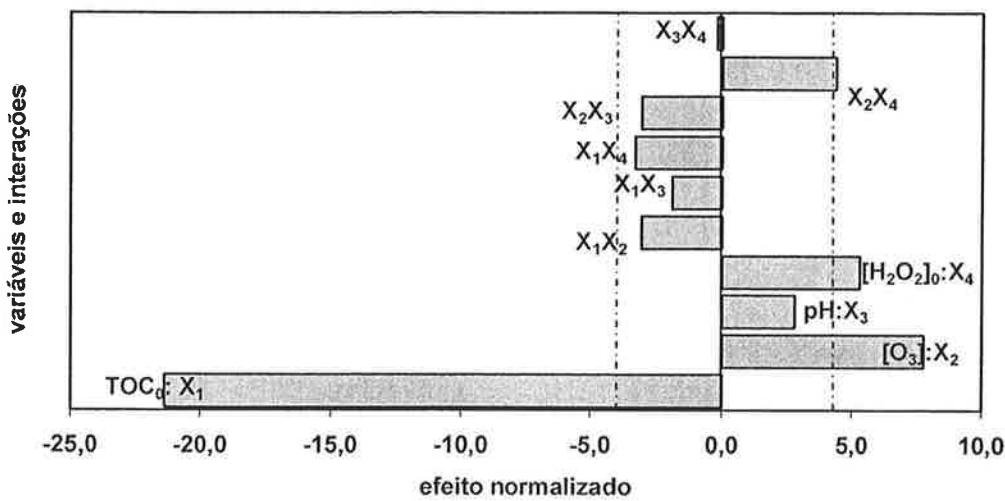


Figura 4.33 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos, exceto HPC1, HPC2 e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 2 graus de liberdade ($t=4,3027$).

Para o conjunto de experimentos com TOC_0 nominal igual a 100 mg C L^{-1} desconsiderando-se o ponto central (valor médio: $109,0 \text{ mgC L}^{-1}$; desvio-padrão: $12,3 \text{ mgC L}^{-1}$) tem-se um planejamento fatorial completo para três variáveis. Os resultados da ANOVA, já removendo os experimentos HPC1 e HPC2 (com base na discussão precedente), são apresentados na Tabela 4.18 e mostram que nenhuma das variáveis apresentou efeito significativo quanto a remoção porcentual de TOC, apesar do coeficiente de determinação para o ajuste obtido ($R^2=0,9932$) e do fato dos resíduos estarem distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero (Figura 4.34), com máximo de aproximadamente 1,4% em valor absoluto. A ANOVA indica também que o efeito da variável X_2 ($[O_3]$) quanto à remoção porcentual de TOC é positivo e próximo da significância estatística (Tabela 4.18 e Figura 4.35).

Tabela 4.18 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $\text{TOC}_0=109,0\pm 12,3 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), exceto HPC1 e HPC2. Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7062$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_2:\text{O}_3$	1092,78	1	1092,78	76,36	0,0725	23,375	$\pm 2,675$
$X_3:\text{pH}$	132,031	1	132,031	9,23	0,2025	8,125	$\pm 2,675$
$X_4:[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	596,851	1	596,851	41,71	0,0978	17,275	$\pm 2,675$
X_2X_3	95,9112	1	95,9112	6,7	0,2347	-6,925	$\pm 2,675$
X_2X_4	162,901	1	162,901	11,38	0,1834	9,025	$\pm 2,675$
X_3X_4	2,53125	1	2,53125	0,18	0,7466	-1,125	$\pm 2,675$
Erro total	14,3112	1	14,3112				
Total corrigido	2097,32	7					
R^2	99,3176						

$$\begin{aligned} \text{rem \%} = & 59,4625 + 11,6875 * X_2 + 4,0625 * X_3 + 8,6375 * X_4 \\ & 3,4625 * X_2 * X_3 + 4,5125 * X_2 * X_4 - \\ & 0,5625 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.14)$$

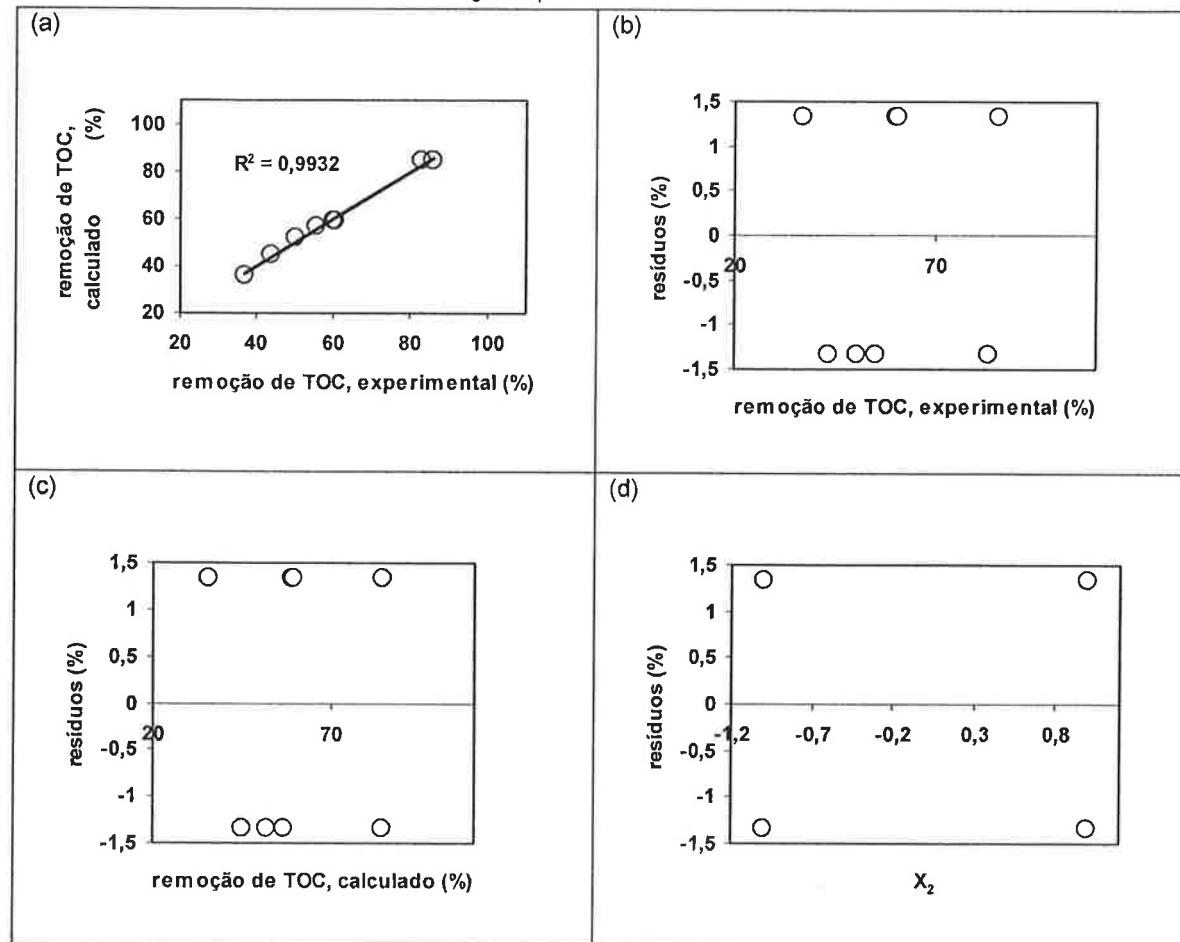


Figura 4.34 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para os experimentos com $\text{TOC}_0=109,0\pm 12,3 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), exceto HPC1 e HPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

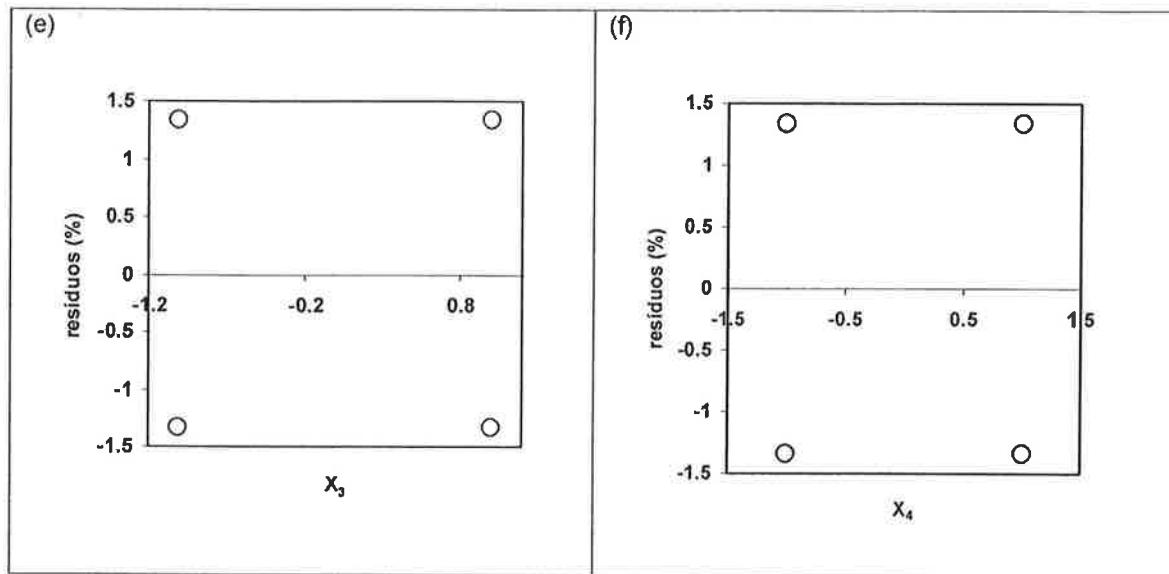


Figura 4.34 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção porcentual de TOC, para os experimentos com $\text{TOC}_0=109,0\pm 12,3 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), exceto HPC1 e HPC2. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

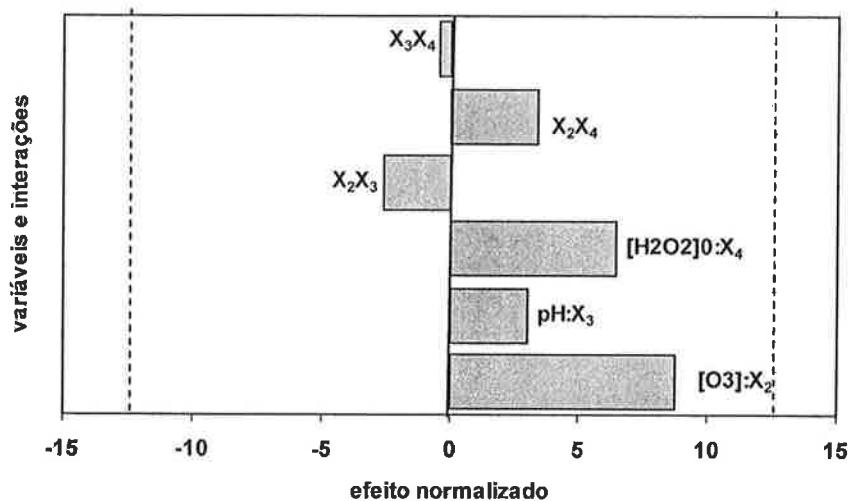


Figura 4.35 Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $\text{TOC}_0=109,0\pm 12,3 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}), exceto HPC1 e HPC2. Consideram-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,7062$).

4.3.1.2. remoção absoluta de TOC

A análise de variância para esta resposta, considerando todos os experimentos, revelou que nenhuma das variáveis estudadas apresentou

efeito significativo com 95% de confiança. De fato o coeficiente de correlação obtido foi muito baixo ($R^2=0,7002$), indicando que o modelo dado pela eq. (4.2) não permite explicar a variabilidade dos resultados experimentais. De fato, a média dos resíduos absolutos foi igual a $11,9 \text{ mgC L}^{-1}$, com desvio-padrão igual a $15,2 \text{ mgC L}^{-1}$. A análise estatística revelou também que os resíduos dos experimentos H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM) ficaram muito distantes da linha de erro zero em relação aos valores experimentais e às variáveis independentes normalizadas (resíduos iguais a $26,3 \text{ mgC L}^{-1}$ e $64,3 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente). Dessa forma, a ANOVA foi refeita desconsiderando esses experimentos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.19 e Figuras 4.36 e 4.37.

Tabela 4.19 Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_1:\text{TOC}_0$	4964,34	1	4964,34	93,08	0,0024	41,948	$\pm 4,34783$
$X_2:[\text{O}_3]$	2522,55	1	2522,55	47,3	0,0063	35,3557	$\pm 5,14082$
$X_3:\text{pH}$	1104,3	1	1104,3	20,71	0,0199	23,4064	$\pm 5,14378$
$X_4:[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	115,229	1	115,229	2,16	0,2379	7,544	$\pm 5,13231$
X_1X_2	522,861	1	522,861	9,8	0,052	16,6962	$\pm 5,33233$
X_1X_3	62,3904	1	62,3904	1,17	0,3586	5,76876	$\pm 5,33355$
X_1X_4	223,999	1	223,999	4,2	0,1328	-10,9328	$\pm 5,3346$
X_2X_3	67,8872	1	67,8872	1,27	0,3413	-5,91304	$\pm 5,24094$
X_2X_4	160,302	1	160,302	3,01	0,1814	9,08665	$\pm 5,24115$
X_3X_4	17,9786	1	17,9786	0,34	0,6022	3,04417	$\pm 5,24304$
Erro total	159,995	3	53,3316				
Total corrigido	12007,2	13					
R^2	98,6675						

$$\begin{aligned} \text{rem abs (mgCL}^{-1}) = & 86,4572 + 20,974 * X_1 + 17,6779 * X_2 + \\ & 11,7032 * X_3 + 3,772 * X_4 + 8,34811 * X_1 * X_2 + \\ & 2,88438 * X_1 * X_3 - 5,46642 * X_1 * X_4 - \\ & 2,95652 * X_2 * X_3 + 4,54333 * X_2 * X_4 + \\ & 1,52208 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.15)$$

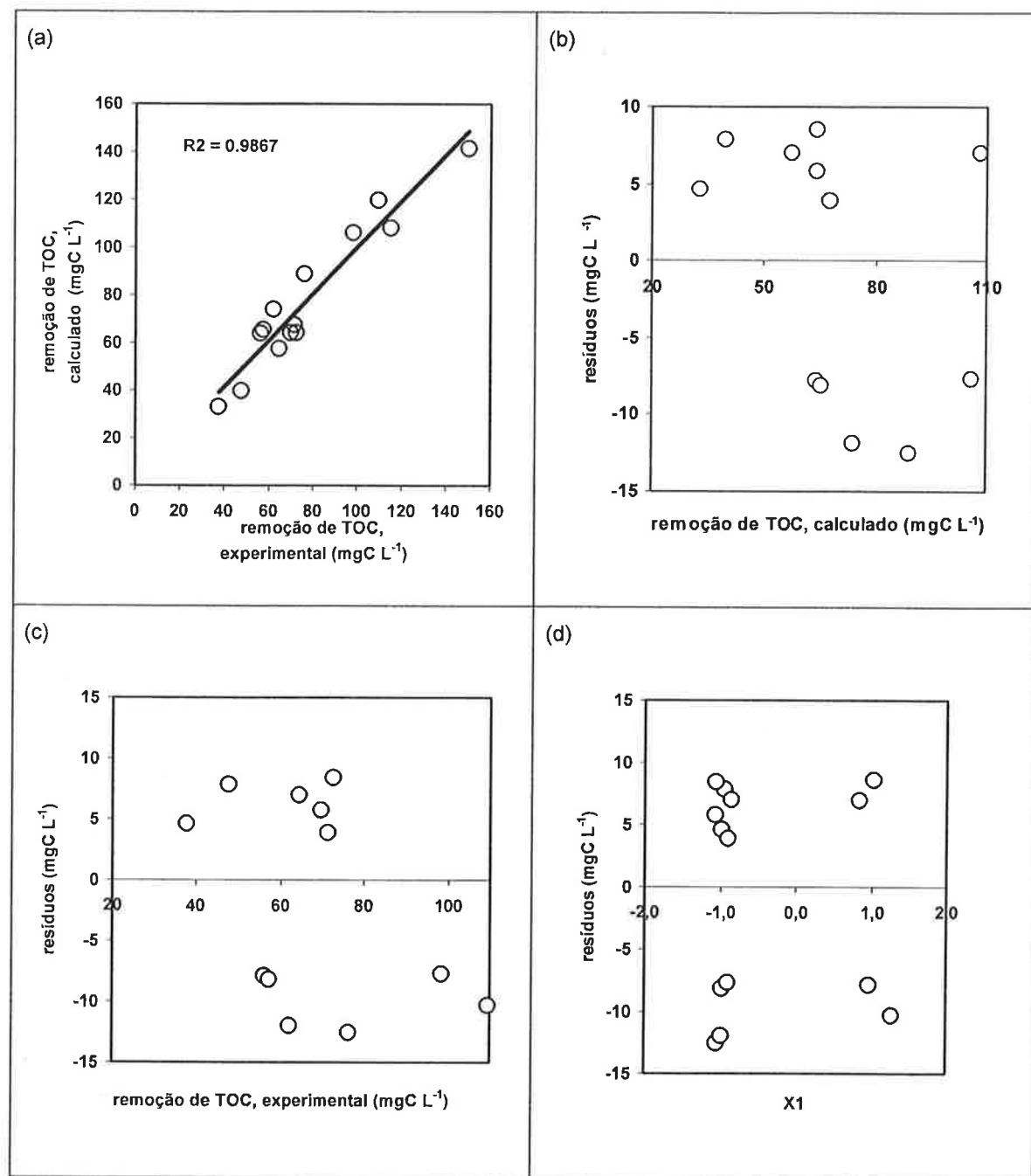


Figura 4.36 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

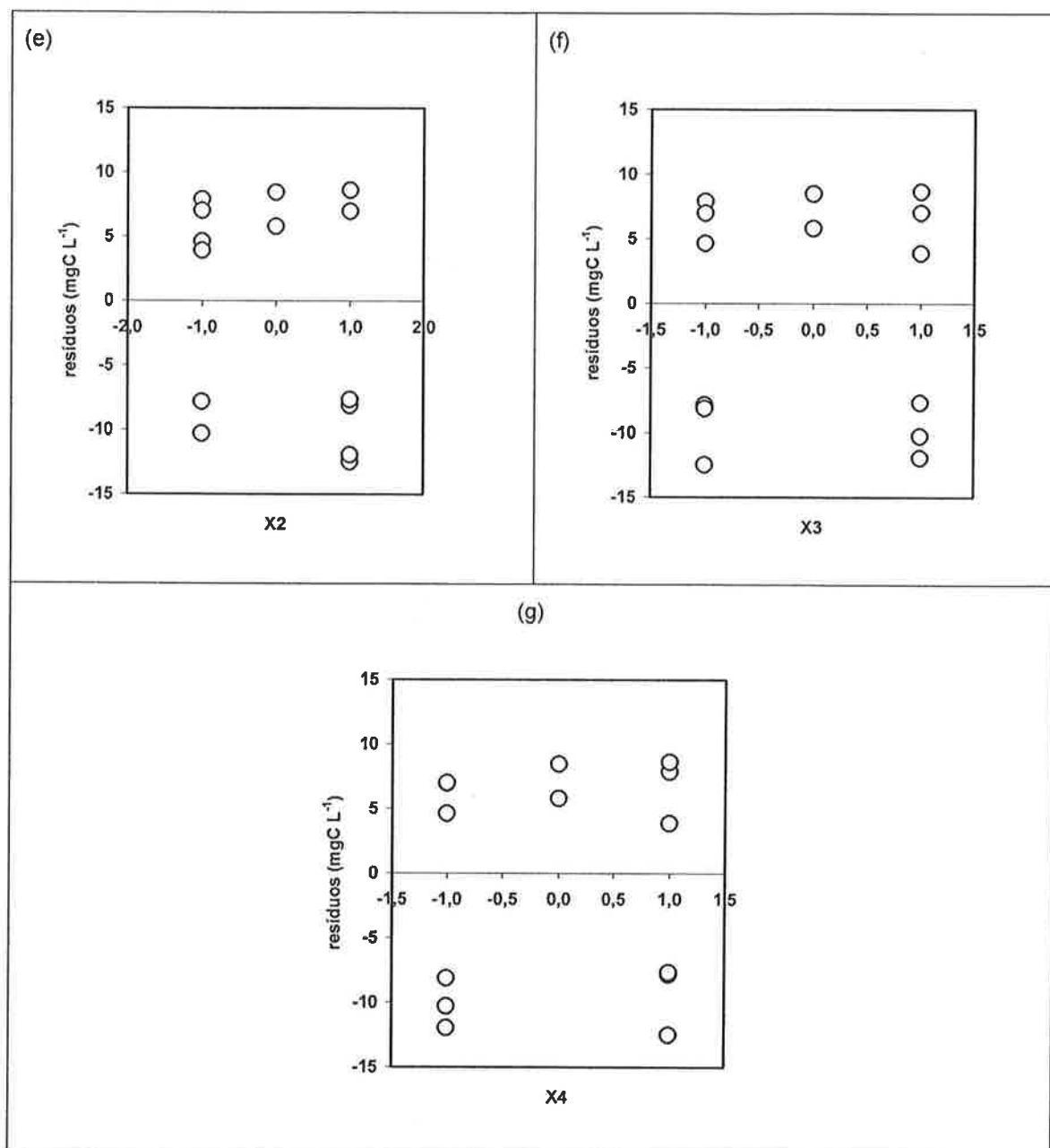


Figura 4.36 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

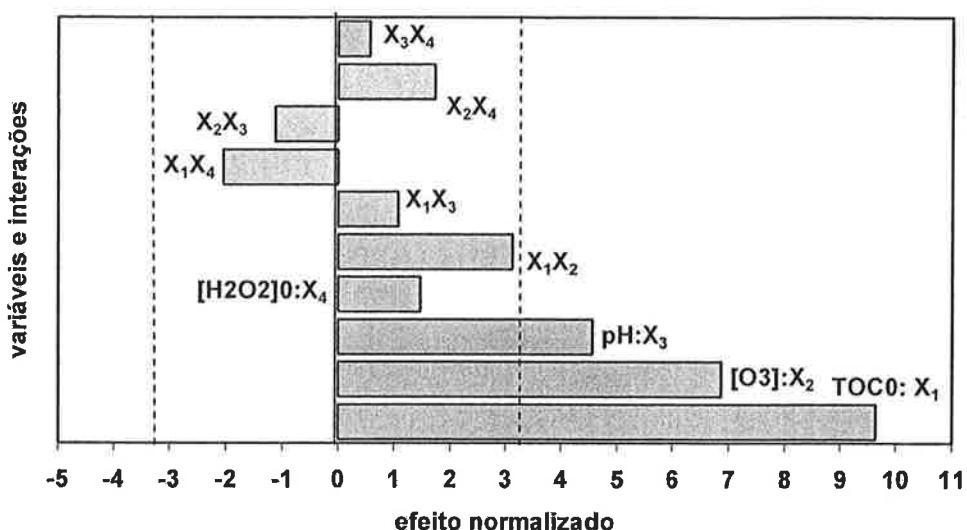


Figura 4.37 Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

O novo coeficiente de determinação $R^2=0,9867$ indica que o modelo ajustado eq. (4.15) explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta (Figura 4.36). A média dos resíduos absolutos e o desvio-padrão foram iguais a $7,97 \text{ mgC L}^{-1}$ e $2,43 \text{ mgC L}^{-1}$, respectivamente; os resíduos foram todos inferiores a 15% (Figura 4.36). A ANOVA indicou que as variáveis TOC_0 , concentração de ozônio e pH_0 mostraram efeitos significativos e positivos (Figura 4.37), de modo que a remoção absoluta de TOC aumenta quando os valores dessas variáveis aumentam de seu nível mínimo ao máximo.

A análise de variância para os experimentos com concentração mínima de fenol ($TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$) resultou em $R^2=0,9483$ (Tabela 4.20), indicando que o modelo explica bem a variabilidade dos resultados experimentais (Figura 4.38). A média dos resíduos absolutos foi igual a $3,09 \text{ mgC L}^{-1}$, com desvio-padrão de $1,88 \text{ mgC L}^{-1}$. A Figura 4.38 mostra que os resíduos estão distribuídos em torno da linha de erro zero com média zero, em relação aos valores experimentais da variável resposta, e em relação às variáveis normalizadas. A ANOVA mostra que as variáveis $[O_3]$, pH e $[H_2O_2]_0$ apresentaram $P<0,05$ ($F=15,6$, $F=17,6$ e $F=15,3$, respectivamente), sendo seus efeitos positivos estatisticamente significativos com

95% de confiança. Assim, novamente se obteve que a remoção absoluta de TOC aumenta com o aumento de $[O_3]$ e $[H_2O_2]$ em meio básico.

Tabela 4.20 Análise de variância (ANOVA) para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos, para os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_2:[O_3]$	666.125	1	666.125	15.63	0.0289	18.25	$\pm 4,61564$
$X_3:\text{pH}$	748.845	1	748.845	17.58	0.0248	19.35	$\pm 4,61564$
$X_4:[H_2O_2]_0$	651.605	1	651.605	15.29	0.0297	18.05	$\pm 4,61564$
X_2X_3	69.62	1	69.62	1.63	0.2911	-5.9	$\pm 4,61564$
X_2X_4	184.32	1	184.32	4.33	0.129	9.6	$\pm 4,61564$
X_3X_4	24.5	1	24.5	0.58	0.5034	3.5	$\pm 4,61564$
Erro total	127.825	3	42.6083				
Total							
corrigido	2472.84	9					
R^2	94.8308						

$$\text{rem abs (mgC L}^{-1}) = 65,8 + 9,125 * X_2 + 9,675 * X_3 + 9,025 * X_4 - 2,95 * X_2 * X_3 + 4,8 * X_2 * X_4 + 1,75 * X_3 * X_4 \quad (4.16)$$

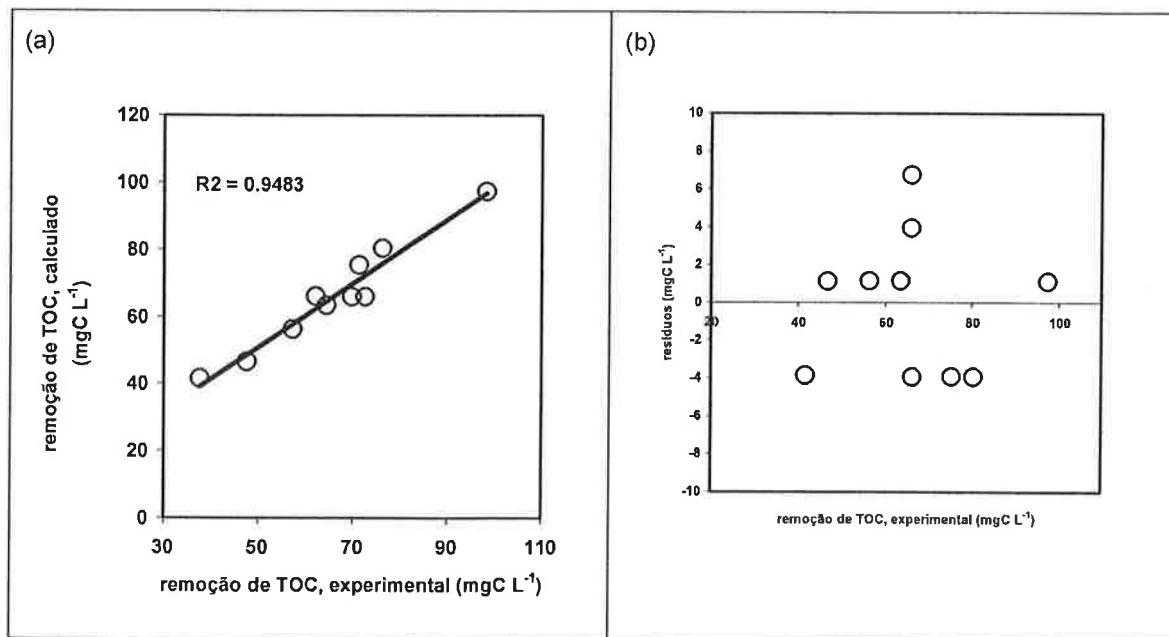


Figura 4.38 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

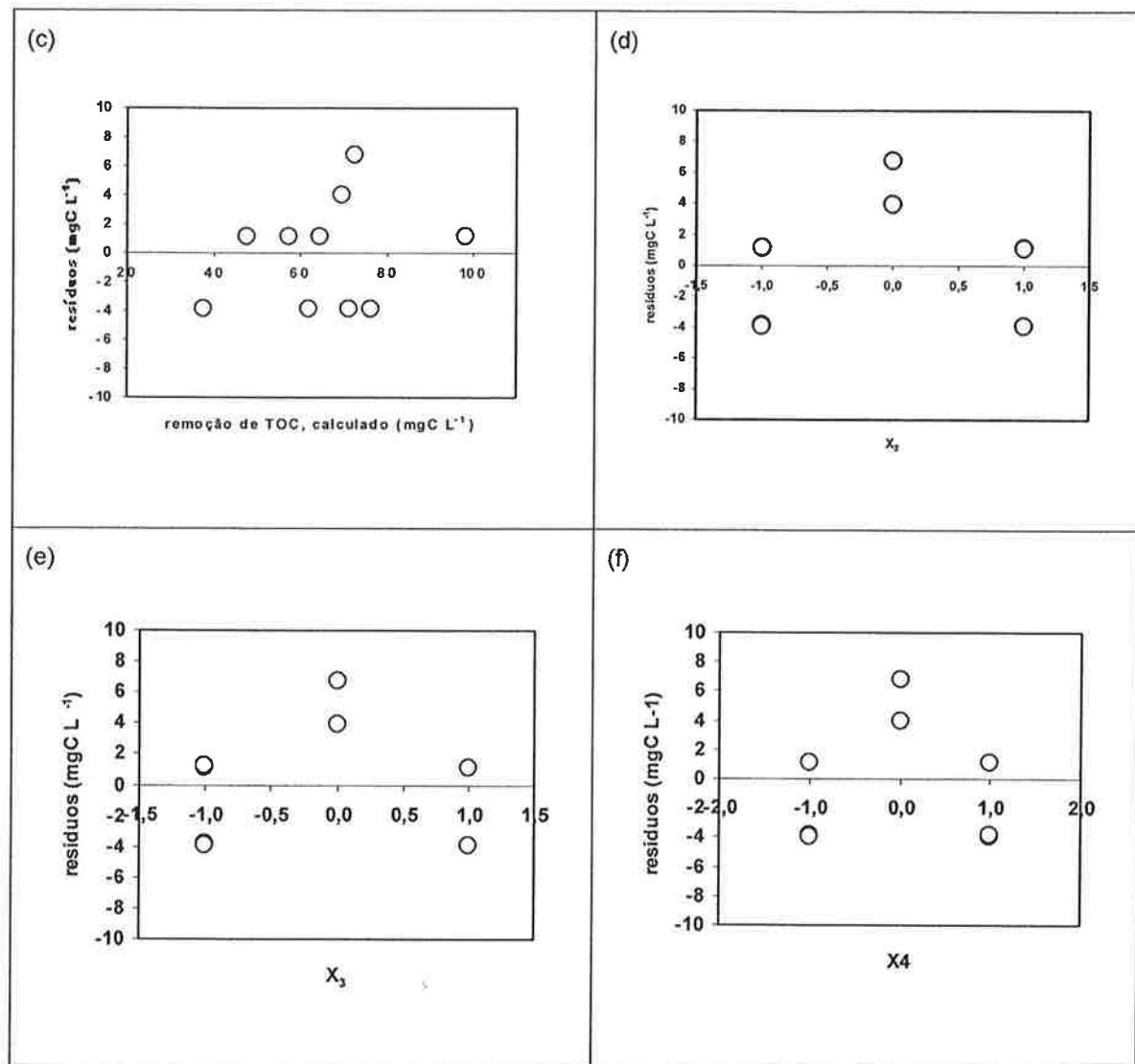


Figura 4.38 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta e TOC, para os experimentos com $\text{TOC}_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

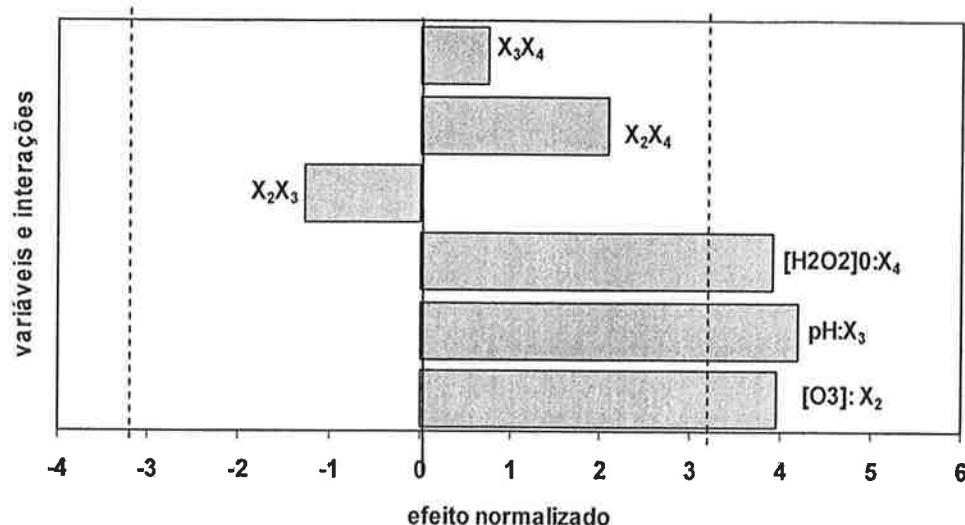


Figura 4.39 Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

4.3.1.3. taxa máxima de remoção de TOC

Uma análise de variância prévia, considerando os resultados de todos os experimentos, resultou em $R^2=0,9519$ e mostrou que o modelo dado pela eq. (4.2) explica satisfatoriamente os resultados em termos da taxa máxima de remoção de TOC. A Figura 4.40 compara os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais. É nítido o desvio dos experimentos H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM), para os quais os resíduos foram iguais a $0,190 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $0,361 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente (sendo o resíduo médio absoluto igual a $0,07 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com desvio-padrão médio igual a $0,09 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

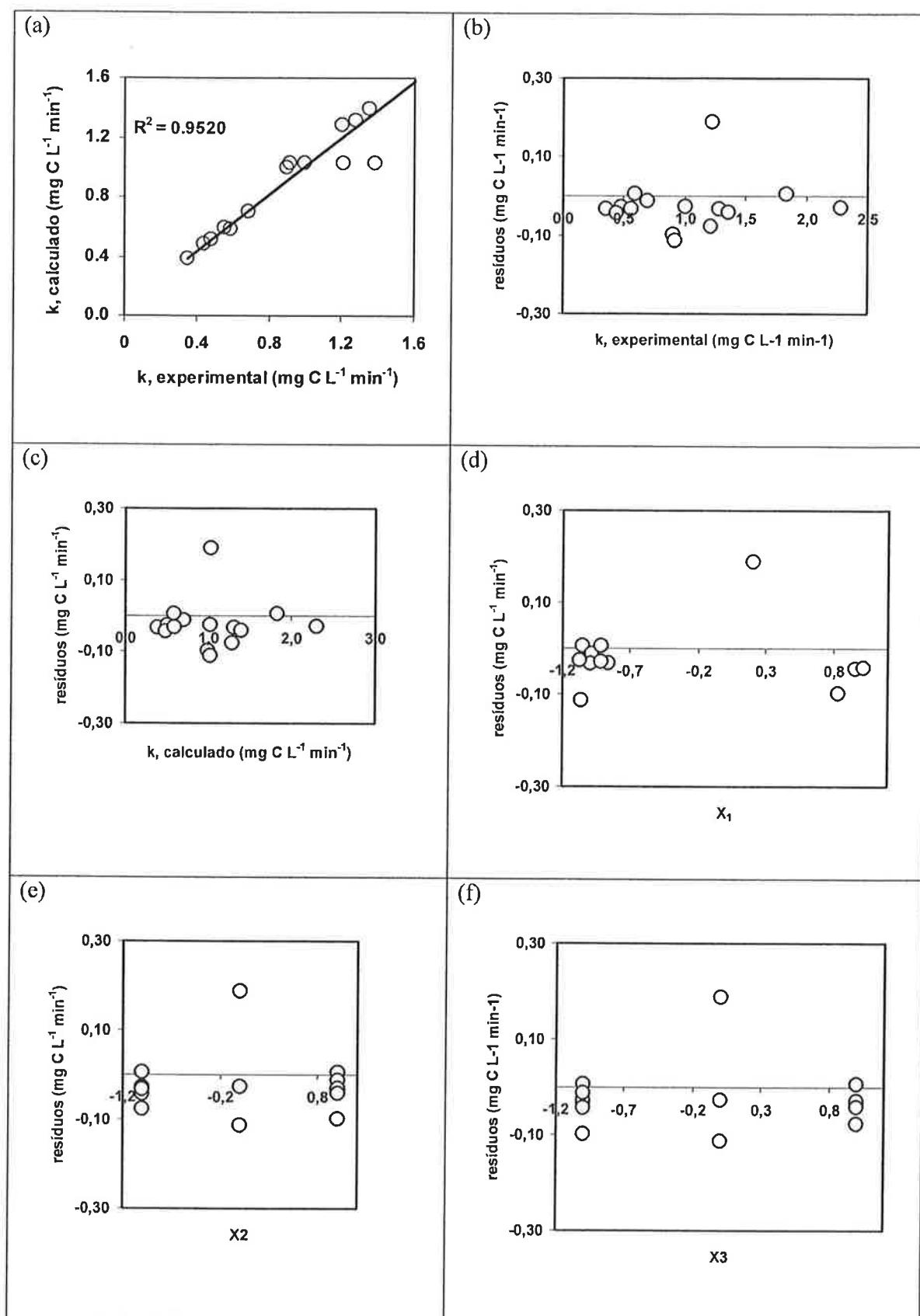


Figura 4.40 Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa máxima de remoção de TOC para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta.

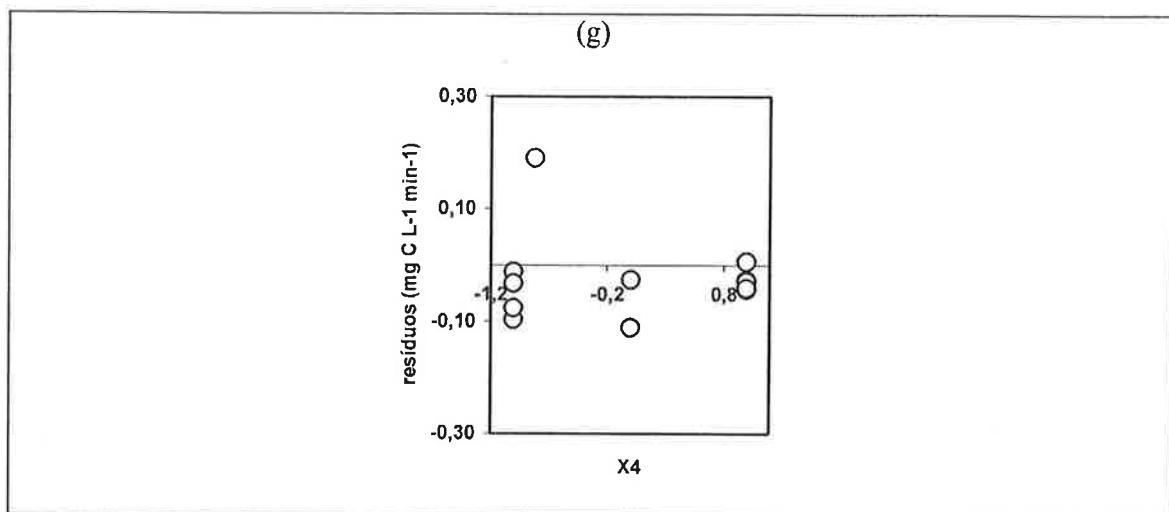


Figura 4.40 (Cont) Comparação entre valores experimentais e calculados da taxa máxima de remoção de TOC para todos os experimentos. Resíduos em função dos valores experimentais da resposta.

Dessa forma, realizou-se novamente a ANOVA excluindo-se esses experimentos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.21. A análise resultou em $R^2=0,9980$ e, a menos do experimento HPC1, os resíduos foram muito próximos de zero (Figura 4.41). As variáveis concentração de ozônio (X_2), pH (X_3) e concentração de peróxido de hidrogênio (X_4) apresentaram efeitos positivos significativos com $P<0,05$ ($F=379,8$, $F=33,9$ e $F=14,3$, respectivamente). Observa-se que para esta resposta a concentração inicial do poluente apresentou efeito negativo, porém não significativo e muito inferior ao das demais variáveis principais. O diagrama de Pareto mostra também que diversas interações entre as variáveis apresentaram significância estatística (Figura 4.42). Em particular, as interações X_2X_3 (entre as variáveis $[O_3]$ e pH) e X_2X_4 (entre as variáveis $[O_3]$ e $[H_2O_2]$) apresentaram efeito positivo, de modo que o aumento dos valores das variáveis principais envolvidas nessas interações acaba por potencializar o aumento da taxa máxima de remoção de TOC; em outras palavras, é vantajoso aumentar a concentração de ozônio no gás à entrada do reator mantendo-se o meio reacional básico durante todo o decorrer do experimento, bem como empregando-se maior concentração de H_2O_2 . Por outro lado, as interações envolvendo a variável X_1 apresentaram efeito negativo, o que se deve à influência da concentração inicial de fenol sobre a taxa. A comparação entre esta resposta e as respostas anteriores (remoção porcentual de TOC, Figura 4.33; remoção absoluta de TOC, Figura 4.37)

indica que o aumento da concentração de peróxido reflete-se positivamente (com significância estatística) sobre a remoção porcentual de TOC e particularmente sobre a taxa de remoção.

Tabela 4.21 Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
X_1 :TOC ₀	0,00317568	1	0,003176	1,18	0,357	-0,03355	±0,0308958
X_2 :[O ₃]	1,02285	1	1,02285	379,82	0,0003	0,711944	±0,0365308
X_3 :pH	0,091339	1	0,091339	33,92	0,0101	0,212872	±0,0365518
X_4 :[H ₂ O ₂] ₀	0,0385325	1	0,038533	14,31	0,0324	0,137954	±0,0364703
X_1X_2	0,198366	1	0,198366	73,66	0,0033	-0,32521	±0,0378917
X_1X_3	0,0335026	1	0,033503	12,44	0,0387	-0,13368	±0,0379003
X_1X_4	0,394932	1	0,394932	146,65	0,0012	-0,45906	±0,0379078
X_2X_3	0,0786811	1	0,078681	29,22	0,0124	0,201304	±0,0372422
X_2X_4	0,458902	1	0,458902	170,4	0,001	0,486176	±0,0372437
X_3X_4	0,00183887	1	0,001839	0,68	0,4692	-0,03079	±0,0372572
Erro total	0,00807903	3	0,002693				
Total corrigido	4,03792	13					
R ²	99,7999						

$$\text{taxa (mgC L}^{-1}\text{min}^{-1}) = 0,980657 - 0,0167752 * X_1 + 0,355972 * X_2 + \\ 0,106436 * X_3 + 0,0689769 * X_4 - 0,162603 * X_1 * X_2 - \\ 0,0668395 * X_1 * X_3 - 0,229531 * X_1 * X_4 + \\ 0,100652 * X_2 * X_3 + 0,243088 * X_2 * X_4 - \\ 0,0153935 * X_3 * X_4 \quad (4.17)$$

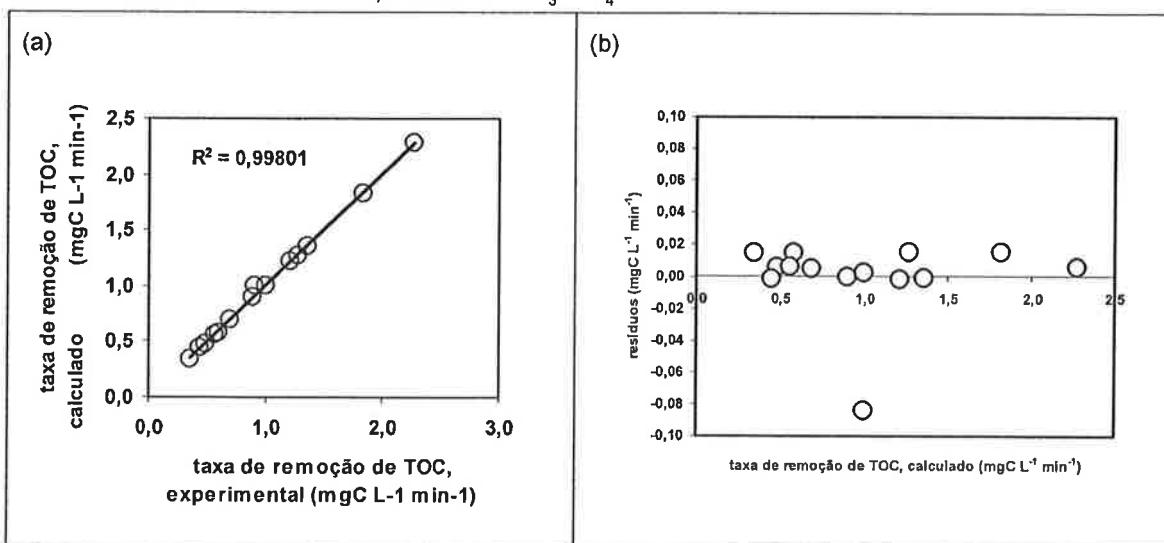


Figura 4.41 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

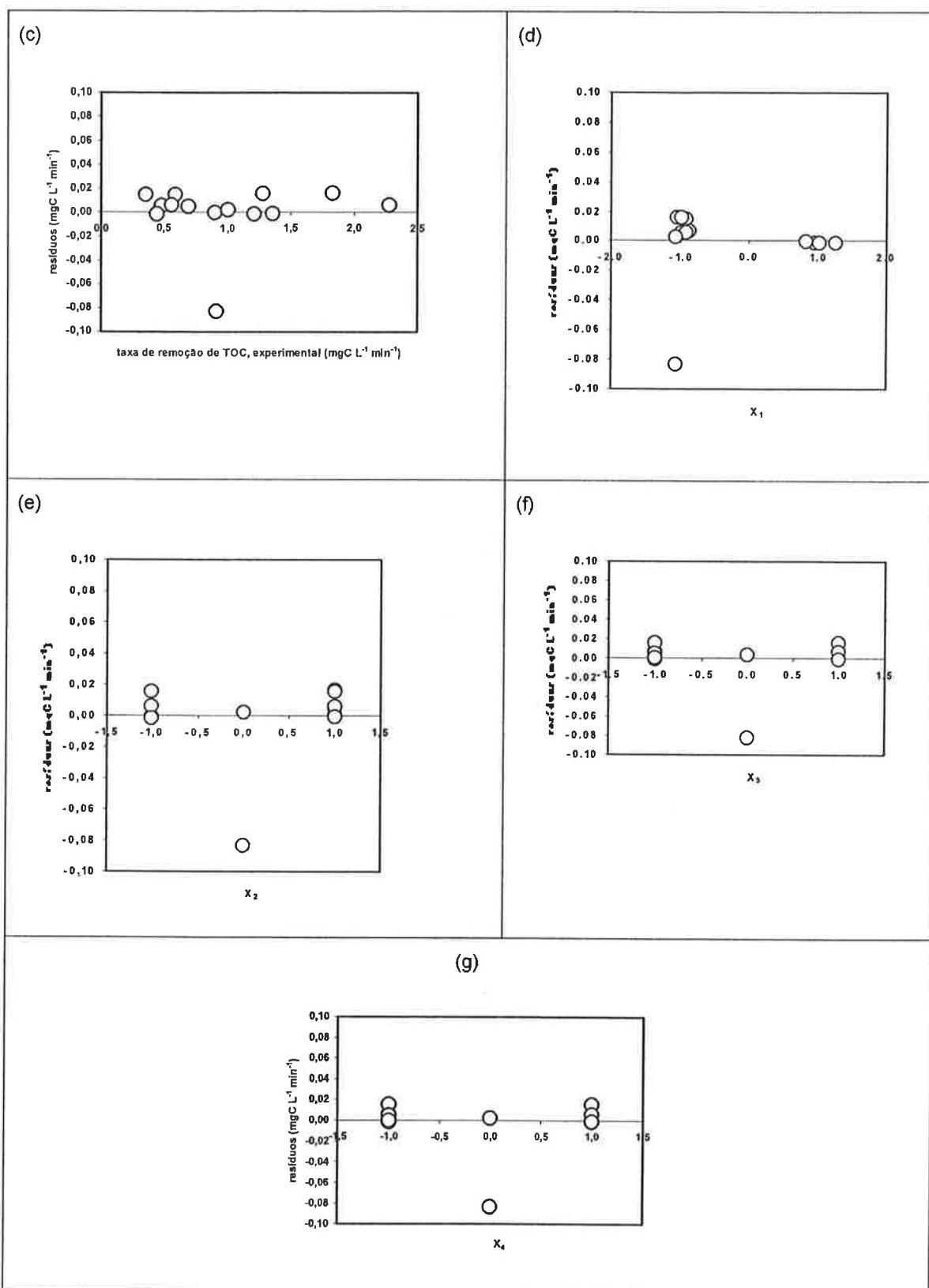


Figura 4.41(Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) e H9 (5,05 mM). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

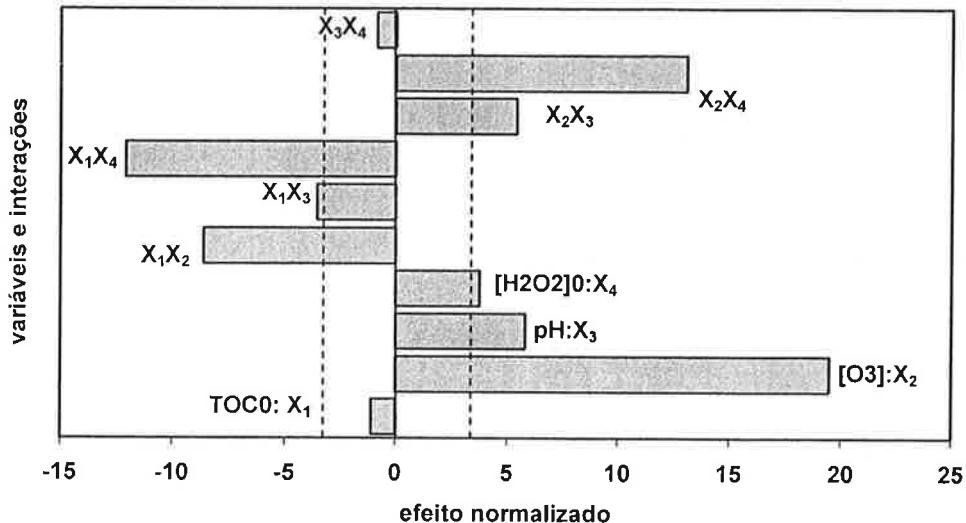


Figura 4.42 Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos, exceto e H9 (1 mM) H9 (5,05 mM). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

Caso o experimento HPC1 seja removido da análise, o valor de R^2 passa a 0,9999 e, à exceção da interação X_3X_4 , todas as demais variáveis e interações apresentam significância estatística, com sinais iguais e valores similares aos apresentados na Tabela 4.21. A maior diferença nesse caso está no fato de que o efeito negativo da concentração inicial de fenol (TOC_0) sobre a taxa máxima de remoção de TOC, embora pequeno, é confirmado.

Para o conjunto de experimentos em que a concentração inicial de fenol foi mantida no valor nominal mínimo ($TOC_0=100 \text{ mgC L}^{-1}$), que formam um projeto factorial completo 2^3 com duas repetições no ponto central, a ANOVA apresentada na Tabela 4.22 indica que o modelo dado pela eq. (4.2) ajusta-se convenientemente aos resultados experimentais, com $R^2=0,9977$. A Figura 4.43 mostra que os resíduos estão distribuídos com média zero em torno da linha de erro zero, embora sejam todos positivos à exceção do valor correspondente ao experimento HPC1 (maior valor entre todos os resíduos); no conjunto, estes apresentaram média em valor absoluto igual a $0,017 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e desvio-padrão absoluto igual a $0,024 \text{ mgC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A ANOVA indica que as variáveis pH (X_3), $[O_3]$ (X_2) e $[H_2O_2]$ (X_4) apresentam efeitos positivos e significativos, sendo as duas últimas predominantes ($F=83,22$,

$F=766,1$ e $F=241,8$, respectivamente); as interações entre as variáveis principais X_2X_3 e X_3X_4 também apresentam efeitos positivos e significativos, como esperado.

Tabela 4.22 Análise de variância (ANOVA) para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos, para todos os experimentos com $\text{TOC}_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P	Valor do efeito	Desvio padrão
$X_2:\text{O}_3$	2,09101	1	2,09101	766,08	0,0001	1,0225	$\pm 0,0369425$
$X_3:\text{Ph}$	0,227138	1	0,227138	83,22	0,0028	0,337	$\pm 0,0369425$
$X_4:[\text{H}_2\text{O}_2]$	0,6601	1	0,6601	241,84	0,0006	0,5745	$\pm 0,0369425$
X_2X_3	0,064082	1	0,064082	23,48	0,0168	0,179	$\pm 0,0369425$
X_2X_4	0,491041	1	0,491041	179,9	0,0009	0,4955	$\pm 0,0369425$
X_3X_4	0,006962	1	0,006962	2,55	0,2085	-0,059	$\pm 0,0369425$
Erro total	0,0081885	3	0,00273				
Total corrigido	3,54852	9					
R^2	99,7692						

$$\begin{aligned} \text{taxa (mgCL}^{-1}\text{min}^{-1}) = & 0,999 + 0,51125 * X_2 + 0,1685 * X_3 + 0,28725 * X_4 + \\ & 0,0895 * X_2 * X_3 + 0,24775 * X_2 * X_4 - \\ & 0,0295 * X_3 * X_4 \end{aligned} \quad (4.18)$$

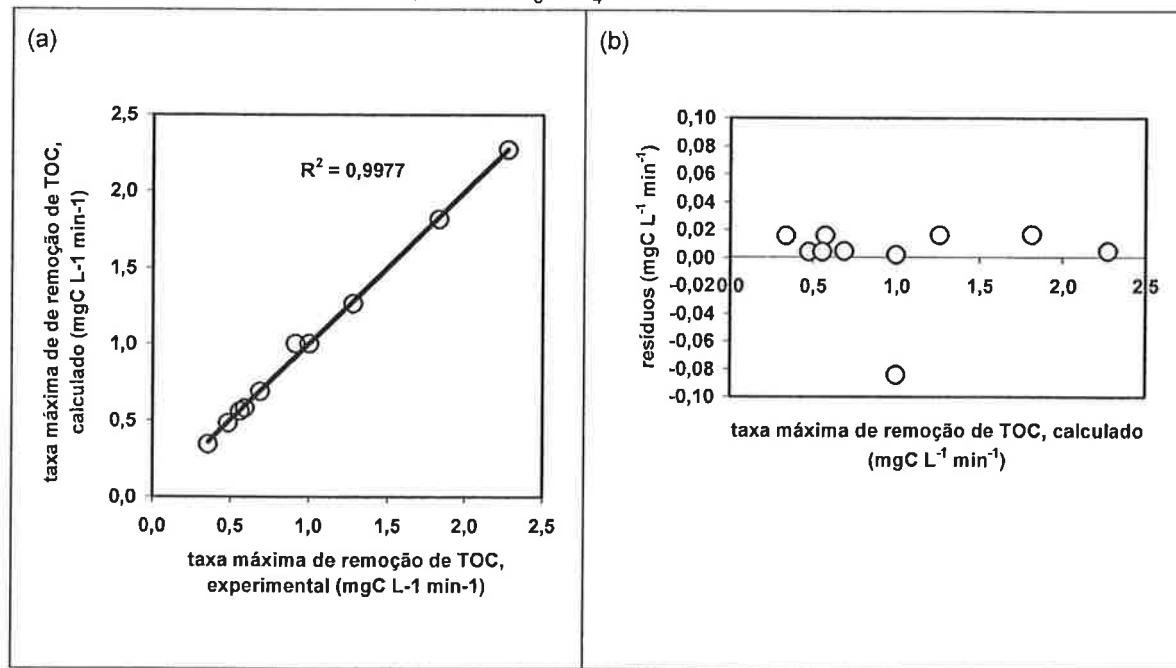


Figura 4.43 Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos com $\text{TOC}_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

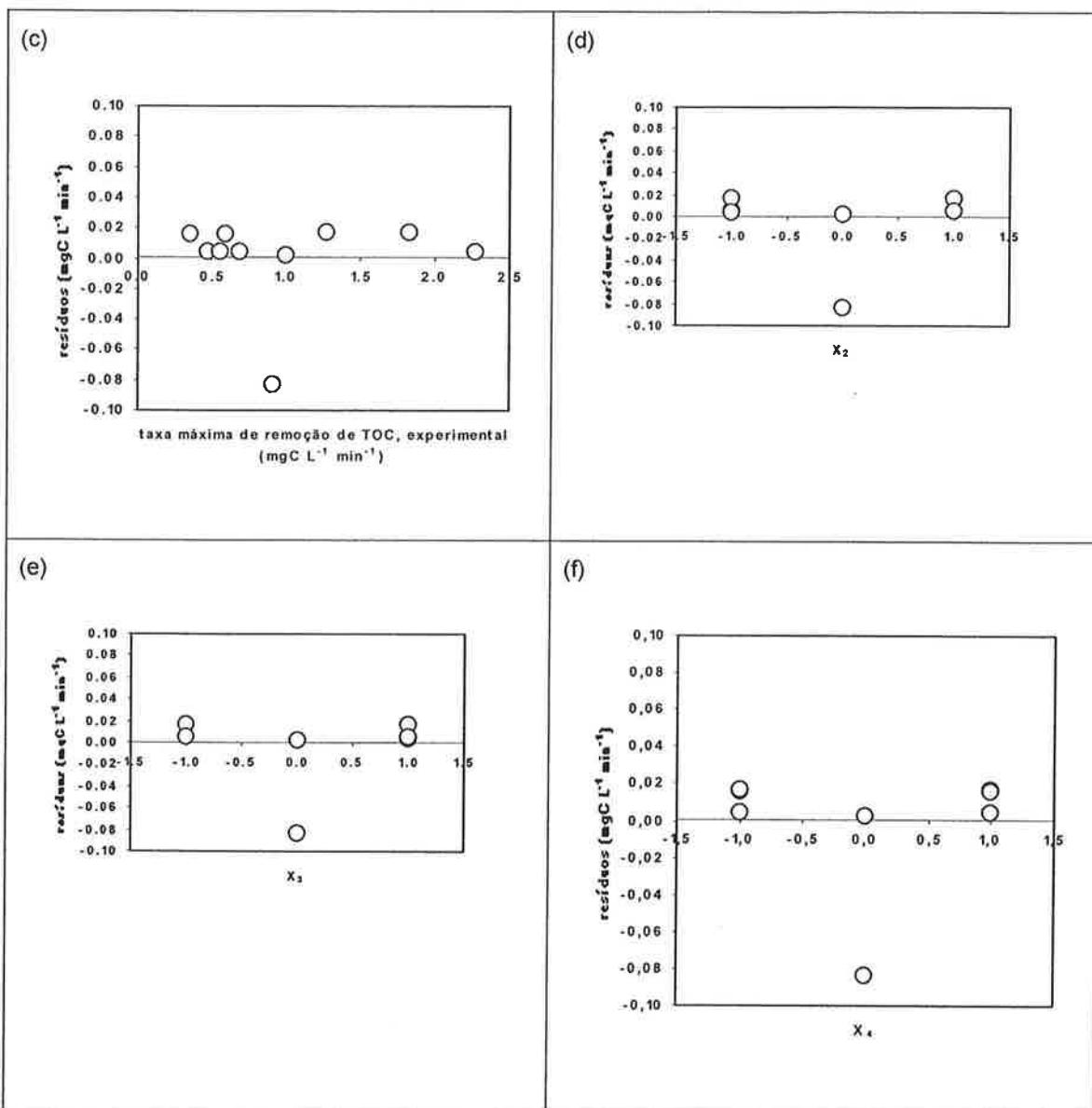


Figura 4.43 (Cont.) Comparação entre valores experimentais e calculados da remoção absoluta de TOC, para todos os experimentos com $\text{TOC}_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Resíduos em função dos valores experimentais da resposta e das variáveis independentes normalizadas.

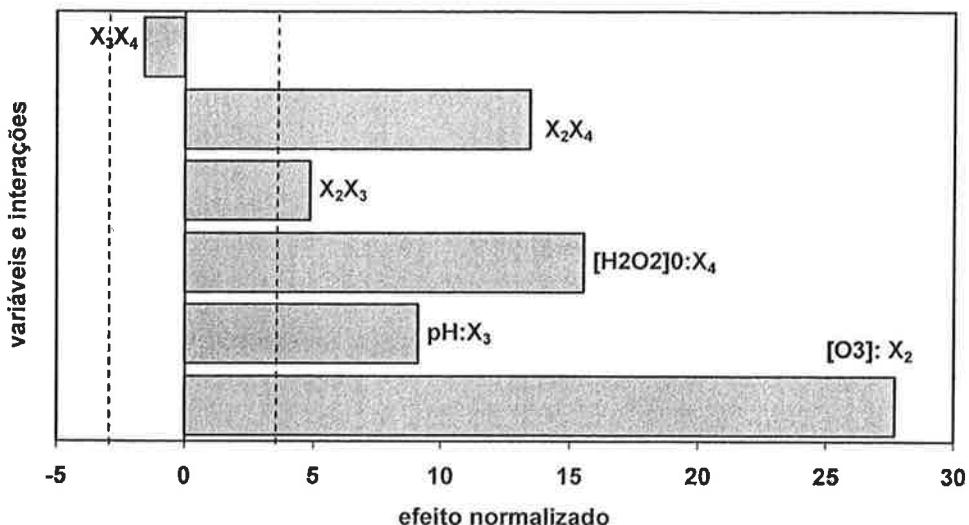


Figura 4.44 Diagrama de Pareto para a remoção absoluta de TOC após 120 minutos de tratamento, para todos os experimentos com $TOC_0=104,5\pm14,4 \text{ mgC L}^{-1}$ (TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 3 graus de liberdade ($t=3,18245$).

4.4. Comparação entre os Processos O_3 , O_3/UV e $O_3-H_2O_2$

Nas Figuras 4.45 a 4.53 são comparados os valores das remoções de TOC (porcentual e absoluta), bem como das taxas de remoção de TOC, obtidos na oxidação do fenol pelos processos O_3 , O_3/UV e $O_3-H_2O_2$ e apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.15. Os resultados estão agrupados segundo o TOC_0 nominal. De modo geral, os processos O_3/UV e $O_3-H_2O_2$ permitiram atingir valores elevados de remoção porcentual e absoluta de TOC, em especial quando operados com máxima concentração de oxidantes: ozônio (50 mg L^{-1}) e peróxido de hidrogênio (10 mM).

No caso da taxa de remoção de TOC, é possível observar que o processo $O_3-H_2O_2$ sempre apresentou melhor resultado que os processos O_3 e O_3/UV . No conjunto, para $TOC_0=100 \text{ mgC L}^{-1}$, os resultados indicam que o processo $O_3-H_2O_2$ mostrou-se mais vantajoso que o processo O_3/UV quanto ao aumento da taxa de remoção de TOC em comparação ao processo usando somente ozônio, para os níveis mínimo e máximo de concentração de peróxido avaliados. Por exemplo, para os experimentos $O_3-H_2O_2$ realizados com a menor concentração de H_2O_2 foram obtidos aumentos na taxa de 1,21 vezes (H1), 1,73 vezes (H5A) e 2,44 vezes (H7) em comparação aos experimentos realizados somente com O_3 (experimentos P1,

P5A e P7, respectivamente); para o processo O₃/UV, obtiveram-se aumentos de 1,19 vezes (P1A), 1,16 vezes (P5) e 1,59 vezes (P7A). Somente no experimento P3 a irradiação UVC permitiu aumento da taxa de remoção de TOC superior ao obtido quando se empregou peróxido (experimento H3A), em relação ao experimento P3A, realizado somente com ozônio. Em todos os experimentos O₃-H₂O₂ realizados com a maior concentração de H₂O₂ os aumentos da taxa de remoção de TOC foram maiores que os obtidos com a irradiação UVC: 1,64 vezes (H1A), 3,49 vezes (H3), 1,83 vezes (H5) e 4,35 vezes (H7A). Comportamento similar é observado nos experimentos realizados no ponto central.

Por outro lado, a remoção porcentual de TOC obtida pelo processo O₃-H₂O₂ foi superior à obtida pelo processo O₃/UV apenas nos experimentos H5 e H5A, para os quais obtiveram-se aumentos dessa resposta iguais a 1,79 e 1,49 vezes, respectivamente), em comparação ao aumento de 1,38 vezes obtido usando O₃ apenas; em todos os demais casos o emprego da irradiação UVC resultou em remoções porcentuais de TOC maiores em comparação aos resultados obtidos com peróxido. O conjunto desses resultados sugere que a irradiação UVC na presença de alta concentração de ozônio permitiu obter maiores remoções porcentuais de TOC. Vale observar que apenas no sistema O₃/UV foi possível obter remoções de TOC próximas a 100% (experimentos P3, P7A, LPC1 e LPC2); no caso do processo O₃-H₂O₂, a maior remoção não foi superior a 86%.

Em termos da remoção absoluta de TOC, obtiveram-se melhores resultados nos experimentos H1A, H5, H5A e H7A (aumentos de 1,34, 2,03, 1,83 vezes e 1,82 vezes, respectivamente); à exceção do experimento H5A, em todos esses casos o ganho em relação ao sistema O₃/UV ocorreu somente quando se utilizou a maior concentração de peróxido no processo O₃-H₂O₂.

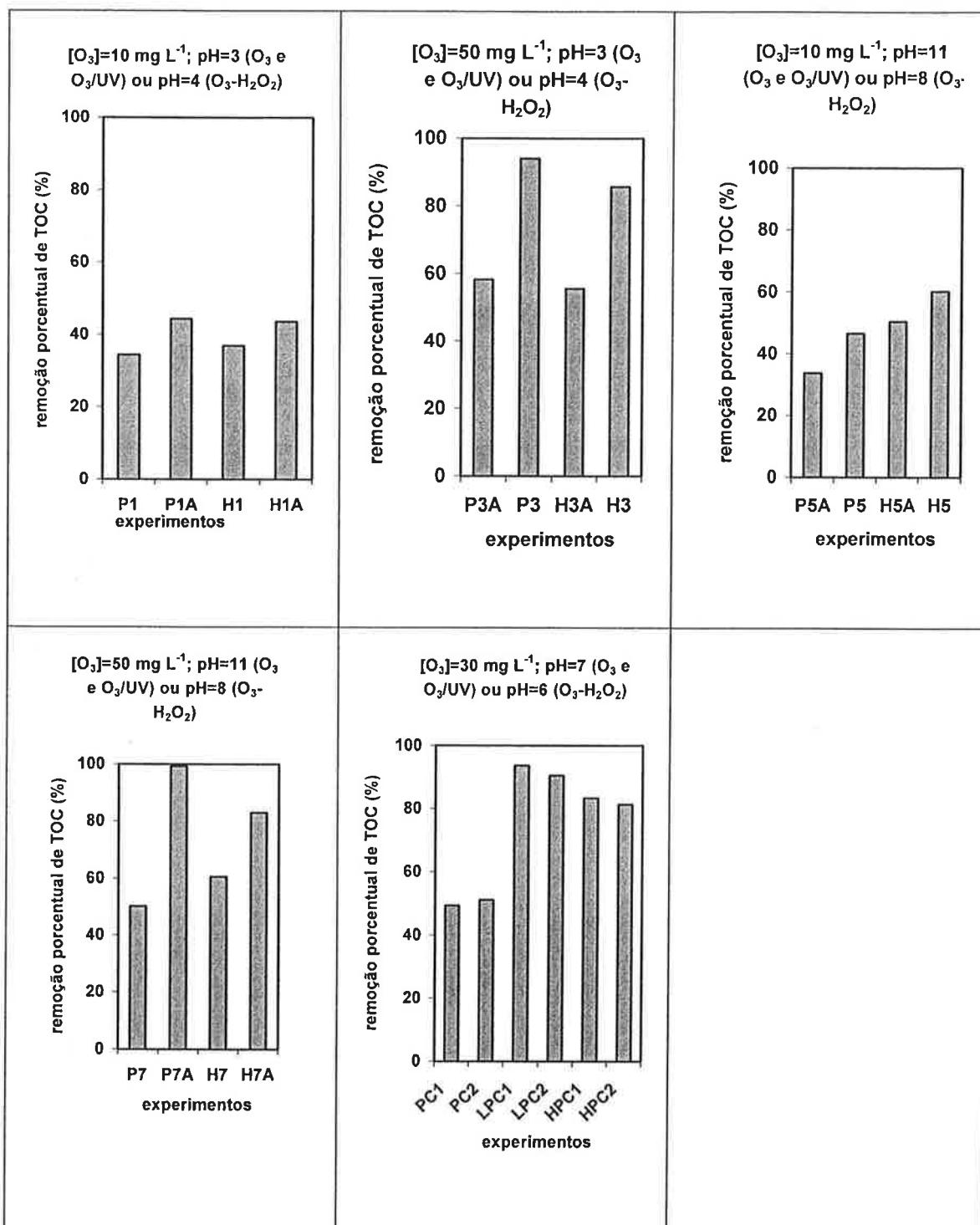


Figura 4.45 Comparação da resposta remoção porcentual de TOC para os experimentos com TOC₀ nominal igual a 100 mgC L⁻¹ com base nos processos de oxidação por O₃ (P1, P3A, P5A, P7), O₃/UV (P1A, P3, P5, P7A), O₃-H₂O₂ com [H₂O₂]=0,1 mM (H1, H3A, H5A, H7) e O₃-H₂O₂ com [H₂O₂]=10 mM (H1A, H3, H5, H7A).

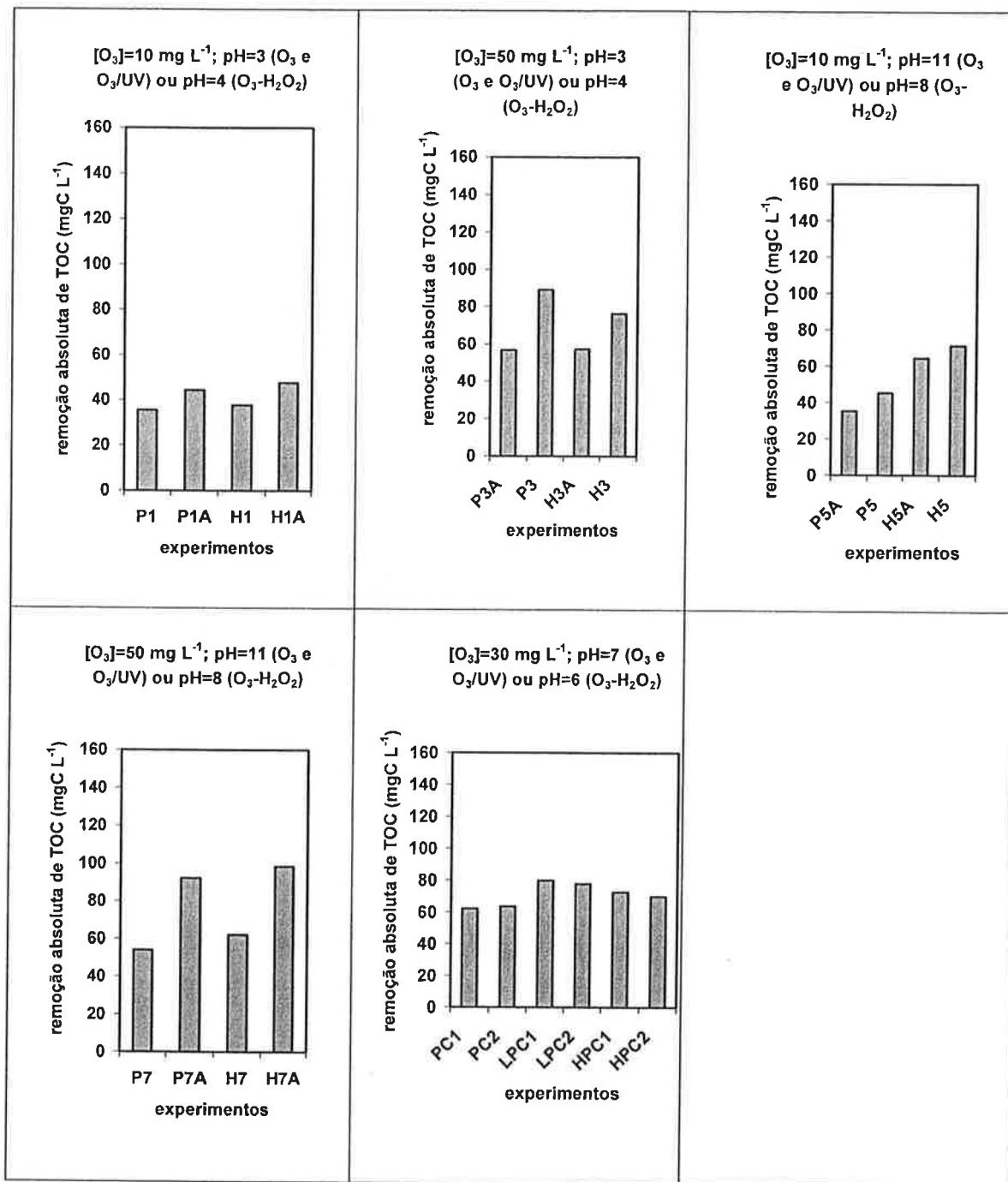


Figura 4.46 Comparação da resposta remoção absoluta de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 100 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P1, P3A, P5A, P7), O_3/UV (P1A, P3, P5, P7A), $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1 \text{ mM}$ (H1, H3A, H5A, H7) e $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=10 \text{ mM}$ (H1A, H3, H5, H7A).

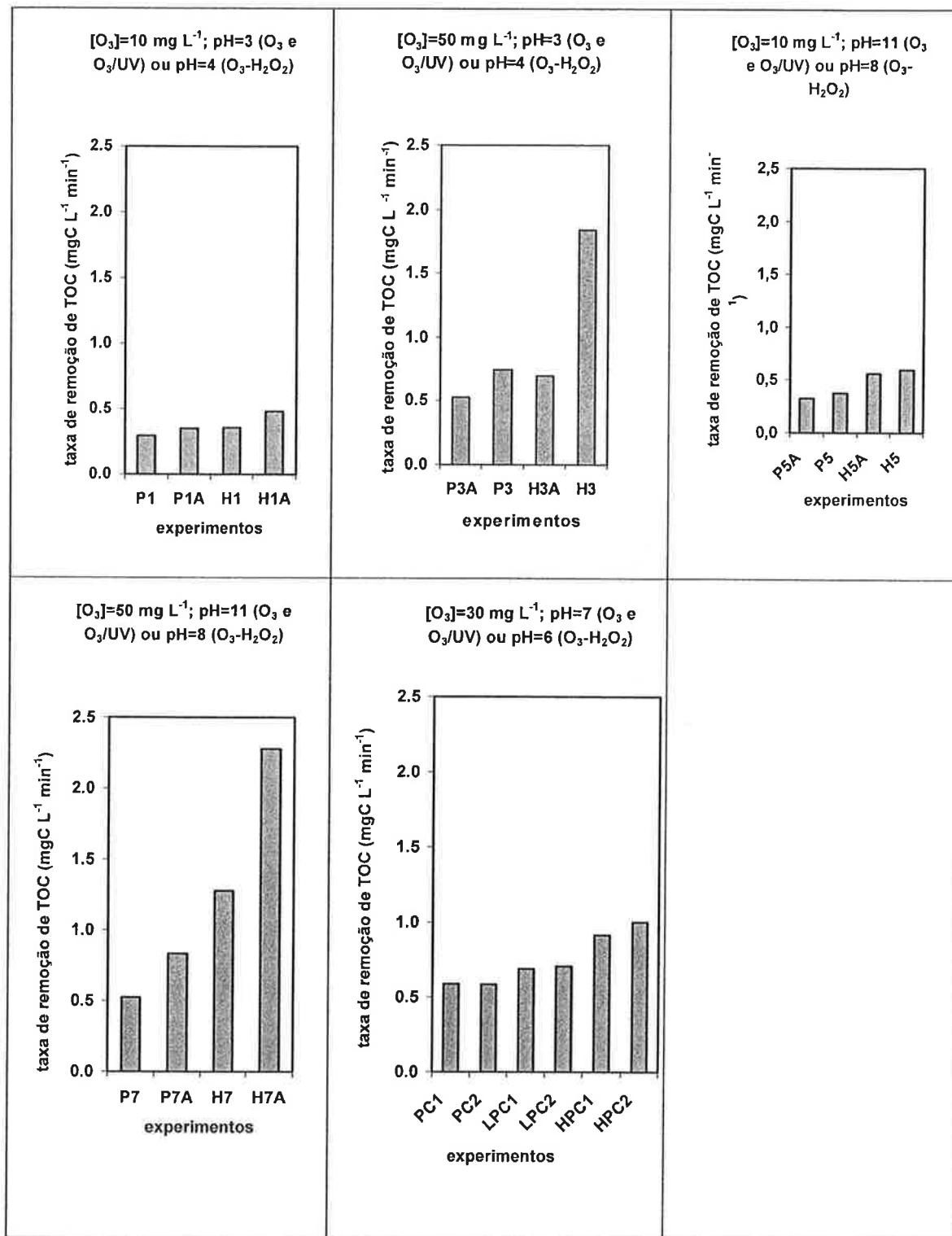


Figura 4.47 Comparação da resposta taxa de remoção de TOC para os experimentos com TOC₀ nominal igual a 100 mgC L⁻¹ com base nos processos de oxidação por O₃ (P1, P3A, P5A, P7), O₃/UV (P1A, P3, P5, P7A), O₃-H₂O₂ com [H₂O₂]=0,1 mM (H1, H3A, H5A, H7) e O₃-H₂O₂ com [H₂O₂]=10 mM (H1A, H3, H5, H7A).

Para o valor de TOC_0 nominal maior (500 mgC L^{-1}), as Figuras 4.48-4.50 mostram que o processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ mostrou-se sempre mais vantajoso que os processos O_3 e O_3/UV para todas as respostas, embora as remoções porcentuais de TOC em todos os casos tenham sido inferiores a 30%. Destacam-se os aumentos expressivos da remoção porcentual, remoção absoluta e taxa de remoção de TOC obtidos no experimento H6 (iguais a 2,28, 2,50 e 3,17 vezes, respectivamente) em comparação ao sistema não irradiado (experimento P6).

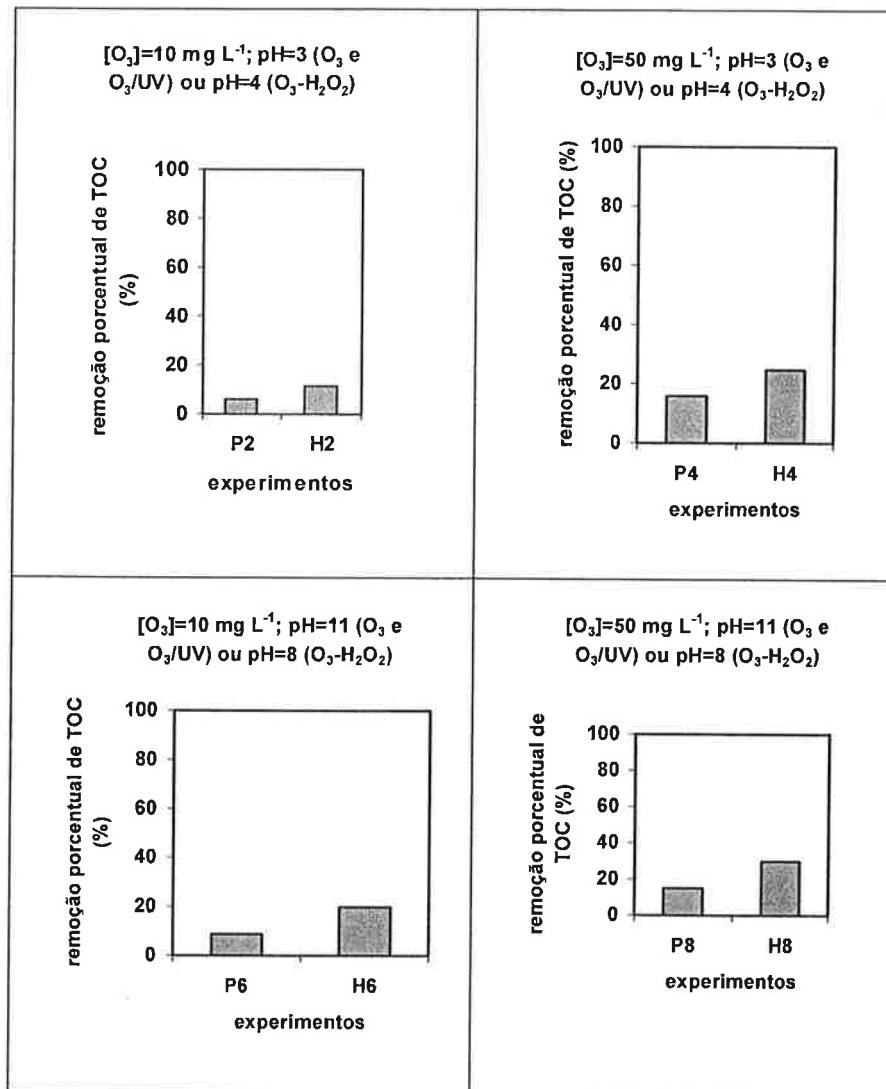


Figura 4.48 Comparação da resposta remoção porcentual de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 500 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P6, P8), O_3/UV (P2, P8), $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1 \text{ mM}$ (H4, H6) e $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=10 \text{ mM}$ (H2, H8).

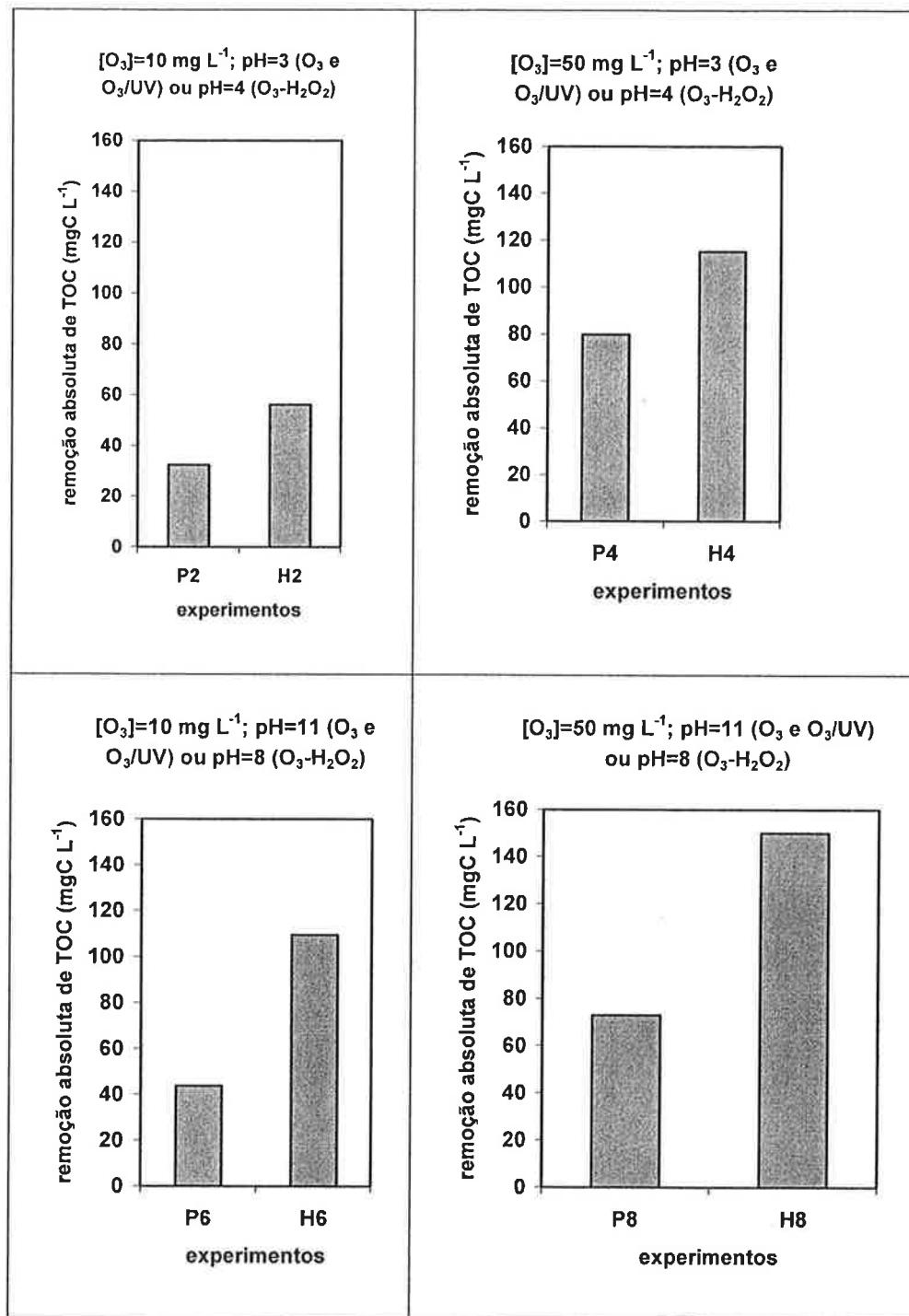


Figura 4.49 Comparação da resposta remoção absoluta de TOC para os experimentos com TOC₀ nominal igual a 500 mgC L⁻¹ com base nos processos de oxidação por O₃ (P4, P6), O₃/UV (P2, P8), O₃-H₂O₂ com [H₂O₂]=0,1 mM (H4, H6) e O₃-H₂O₂ com [H₂O₂]=10 mM (H2, H8).

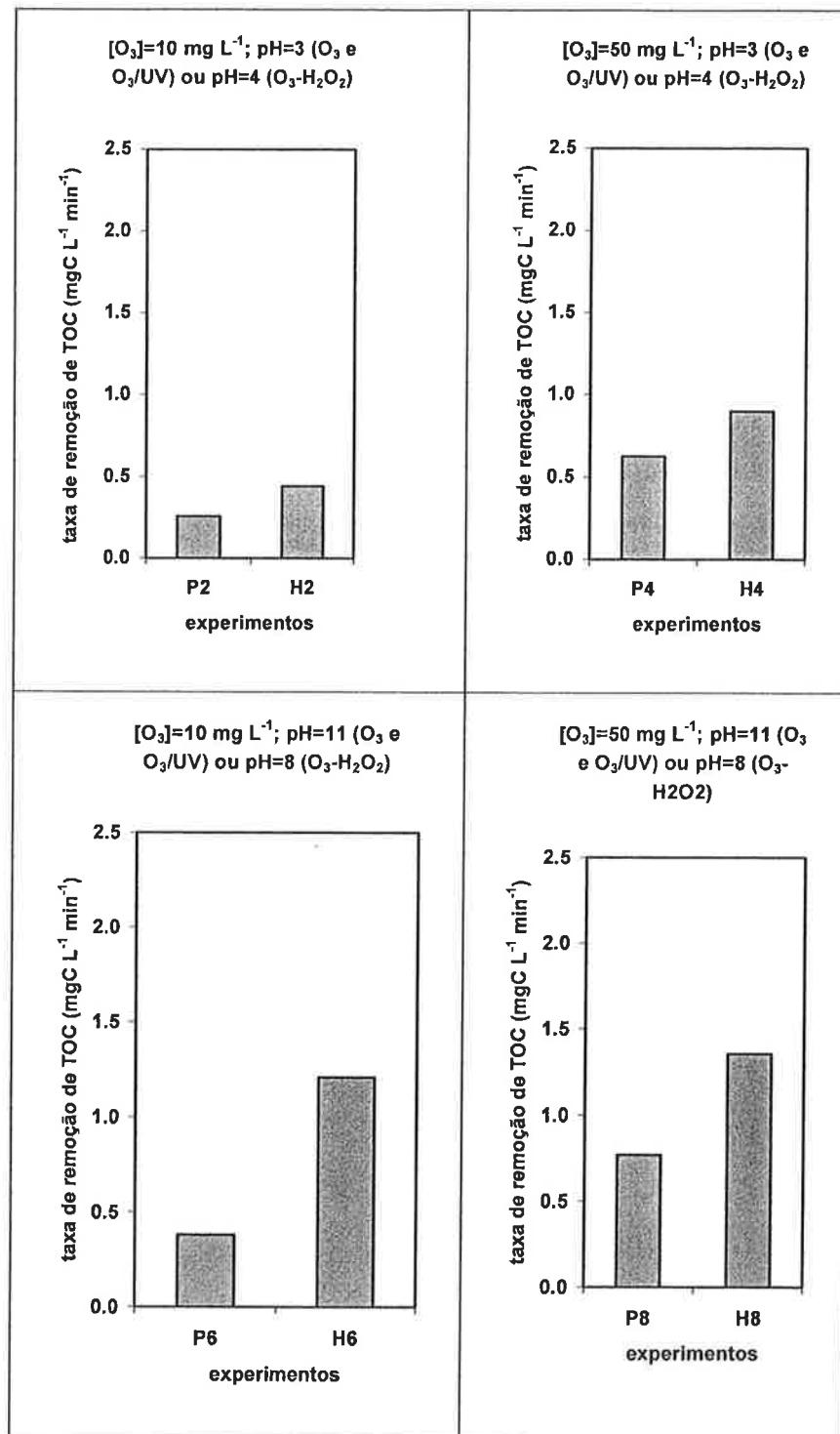


Figura 4.50 Comparação da resposta taxa de remoção de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 500 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P4, P6), O_3/UV (P2, P8), $O_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1 \text{ mM}$ (H4, H6) e $O_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=10 \text{ mM}$ (H2, H8).

O mesmo vale para os experimentos H9 (TOC_0 nominal igual a 300 mgC L^{-1} , Figuras 4.51-4.53), para os quais os aumentos observados das respostas remoção porcentual, remoção absoluta e taxa de remoção de TOC para o processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, em relação ao processo de oxidação por ozônio (experimento 9b), foram iguais a 1,69, 2,10 e 2,55 vezes (experimento H9, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1 \text{ mM}$) e 2,69, 2,57 e 2,91 vezes (experimento H9, $[\text{H}_2\text{O}_2]=5,05 \text{ mM}$), respectivamente.

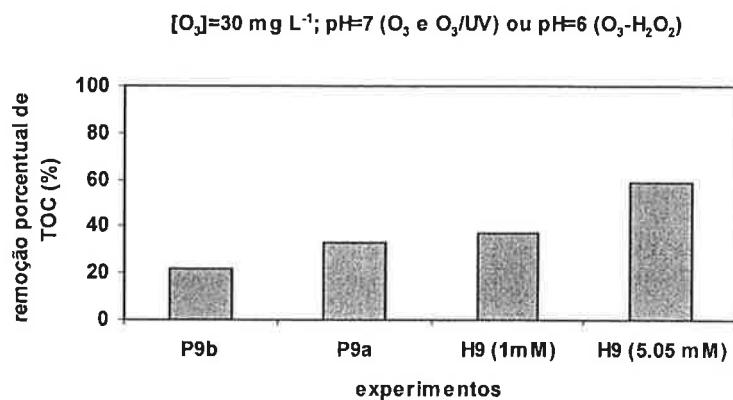


Figura 4.51 Comparação da resposta remoção porcentual de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 300 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P9b), O_3/UV (P9a), $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]=5,05 \text{ mM}$ (H9).

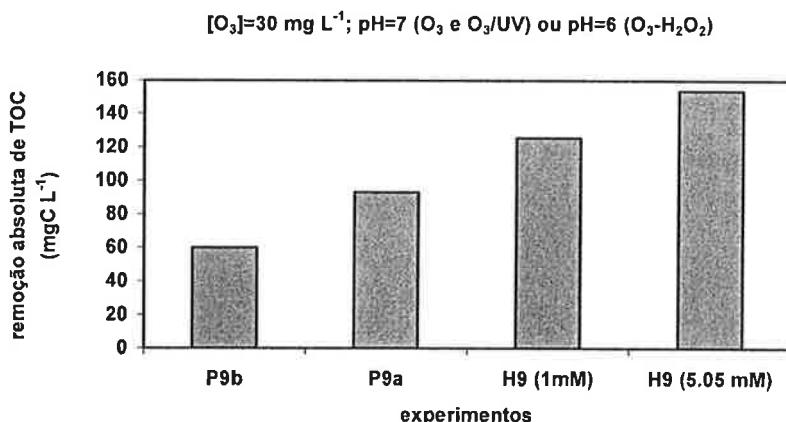


Figura 4.52 Comparação da resposta remoção absoluta de TOC para os experimentos com TOC_0 nominal igual a 300 mgC L^{-1} com base nos processos de oxidação por O_3 (P9b), O_3/UV (P9a), $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]=1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]=5,05 \text{ mM}$ (H9).

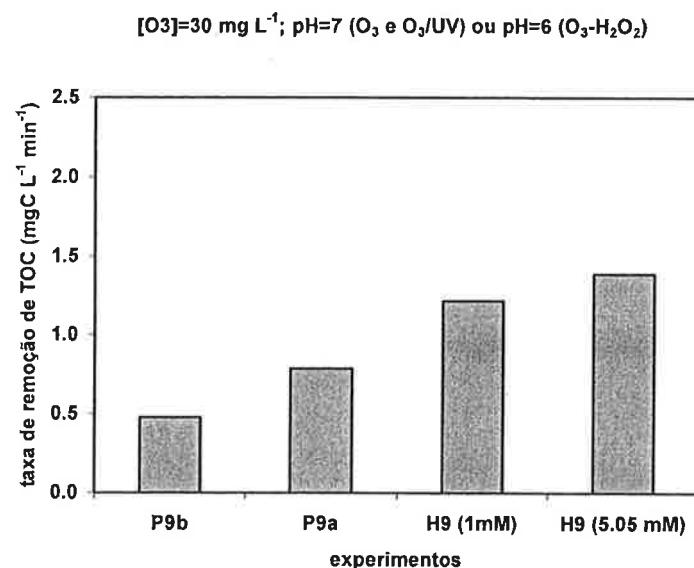


Figura 4.53 Comparação da resposta taxa de remoção de TOC para os experimentos com TOC₀ nominal igual a 300 mgC L⁻¹ com base nos processos de oxidação por O₃ (P9b), O₃/UV (P9a), O₃-H₂O₂ com [H₂O₂]=1 mM e [H₂O₂]=5,05 mM (H9).

Em resumo, a comparação entre os resultados dos experimentos indica que para TOC₀ baixo (100 mg C L⁻¹), na faixa de valores das variáveis estudadas de modo geral a irradiação UVC permitiu obter remoções porcentuais maiores ao final de 120 minutos de tratamento, embora segundo uma taxa de remoção inferior à observada com a combinação ozônio e peróxido de hidrogênio. Para TOC₀ maiores, porém, o processo combinado O₃-H₂O₂ mostrou-se sempre mais interessante.

5. MODELAGEM DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL COM OZÔNIO USANDO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Como discutido anteriormente, a modelagem matemática do processo de remoção do poluente (no caso, avaliado a partir da remoção de TOC) em POAs fotoquímicos é complexa devido à necessidade de modelar o campo da radiação da fonte de radiação UV-VIS. No caso dos processos de oxidação com ozônio estudados neste trabalho (O_3 , O_3/UV e $O_3-H_2O_2$) a dificuldade é maior já que o sistema complexo de reações químicas, envolvendo os oxidantes e as espécies orgânicas radicalares formadas a partir da oxidação em cadeia, coexiste com fenômenos de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a solução aquosa e difusão do ozônio e outras espécies em solução. Esses fenômenos dependem também do pH da solução, da vazão do gás e concentração de ozônio usada, da geometria do reator etc.

Dessa forma, apresenta-se neste Capítulo resultados da modelagem via redes neurais artificiais (RN) da remoção de TOC para os processos estudados. Toda a modelagem foi feita com os programas de preparação de dados, ajuste e simulação de redes neurais pertencentes ao CESQ/DEQ-EPUSP (Nascimento e Guardani, 1998). A rede neural utilizada é do tipo acíclica, com três camadas, uma de entrada de dados, outra oculta e outra de saída. Os resultados experimentais apresentados no Capítulo 4 foram organizados em dois conjuntos, um de aprendizado ("Learning Set", LS) e outro de teste ("Test Set", TS) e as respostas de saída do programa foram apresentadas em quatro conjuntos formados pelos valores experimentais e calculados (LS/LS, TS/LS, LS/TS e TS/TS). A escolha do modelo mais eficiente equivale a selecionar o número de neurônios da camada oculta da rede, conforme os seguintes critérios:

- a. Os valores da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMST) do LS e do TS devem ser os menores possíveis;
- b. O valor do coeficiente de determinação R^2 da reta ajustada aos pontos em um gráfico que compara valores calculados e experimentais deve ser próximo à unidade;
- c. O coeficiente angular dessa mesma reta deve ser próximo à unidade.

Previamente é preciso determinar o número de apresentações e a relação entre o número de dados do LS e TS. Estas informações são posteriormente mantidas fixas para seleção do número de neurônios da camada oculta que verifiquem os critérios mencionados anteriormente.

5.1. Modelagem da Evolução do TOC e da Taxa de Remoção de TOC com o Tempo para os Processos O₃ e O₃/UV

A modelagem da remoção de TOC foi feita em duas etapas. Na primeira, obteve-se uma rede neural para estimativa de valores de TOC para intervalos de 5 minutos, considerando as seguintes variáveis de entrada: TOC inicial (TOC_0), concentração de ozônio na alimentação ($[\text{O}_3]$), pH variando com o tempo, presença ou ausência de radiação UV e os tempos de amostragem. A variável de saída dessa primeira rede neural (RN1) corresponde aos valores de TOC em função do tempo estimados a partir do conjunto de pesos gerados pela rede selecionada. A Figura 5.1 ilustra esquematicamente a primeira etapa.

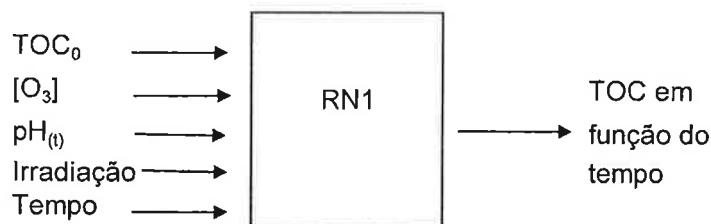


Figura 5.1 Representação esquemática da primeira rede neural usada na modelagem dos processos O₃ e O₃/UV com as variáveis de entrada e saída. A presença ou ausência de radiação foi incluída como uma variável discreta com valores 1 ou -1, respectivamente.

O número de neurônios da camada oculta da RN1 foi determinado fixando-se o número de apresentações em 10000, já que se verificou que a partir de 5000 apresentações os valores do erro quadrático médio ficaram estáveis para o LS e TS (Figura 5.2). A relação entre o número de dados experimentais do LS e do TS (LS/TS) foi fixada em 2.

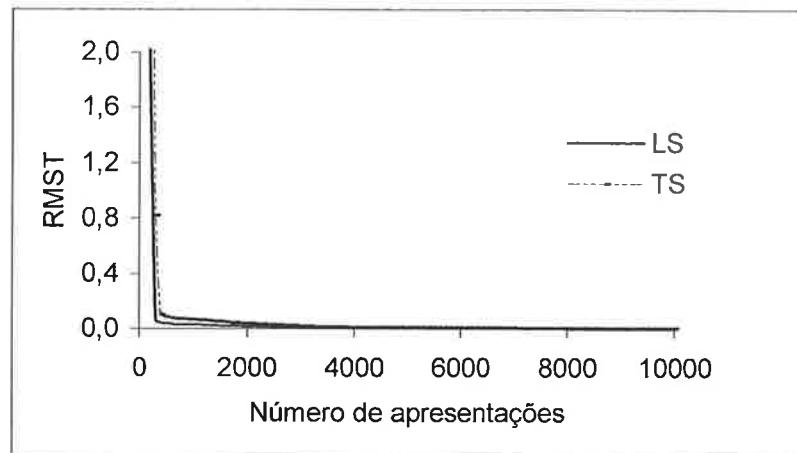


Figura 5.2 Raiz quadrada do erro quadratico médio para o LS e o TS, em função do número de apresentações (número de neurônios, 8; número de apresentações, 10000; LS/TS=2).

Os resíduos médios para diferentes números de neurônios são apresentados na Figura 5.3, na qual se observa que o modelo poderia conter oito ou nove neurônios por apresentarem menores valores dos resíduos. Com o critério dos coeficientes de determinação e angular (Figuras 5.3 e 5.4) gerados pelos conjuntos de resposta formados pelo LS/LS e TS/LS, adotou-se uma RN com oito neurônios como mais adequada. Nos gráficos que seguem, LS/LS está associado à avaliação dos dados do LS com a RN usando os pesos gerados pelo treinamento; TS/LS está associado à avaliação dos dados do TS com a RN usando os pesos gerados a partir do LS).

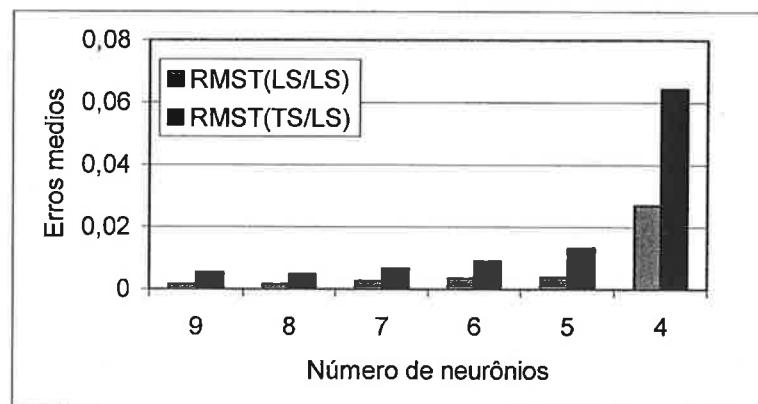


Figura 5.3 Resíduos quadráticos médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=2).

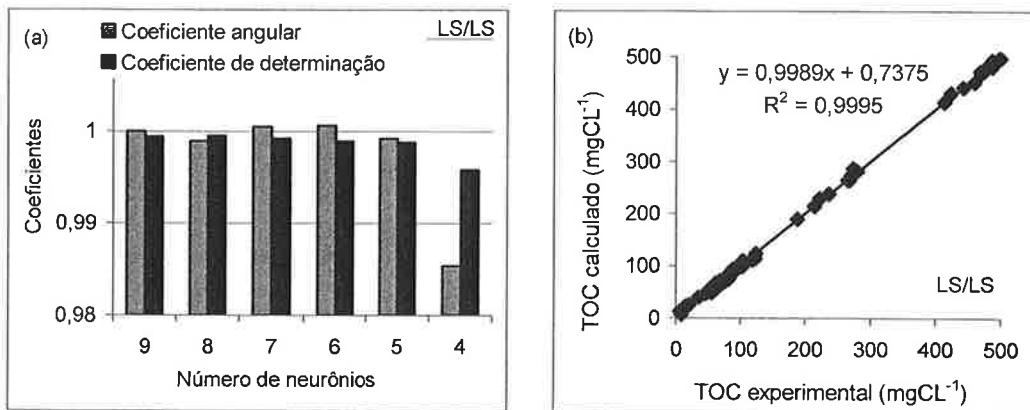


Figura 5.4 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) TOC calculado com os pesos do LS versus o TOC experimental do LS (8 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2).

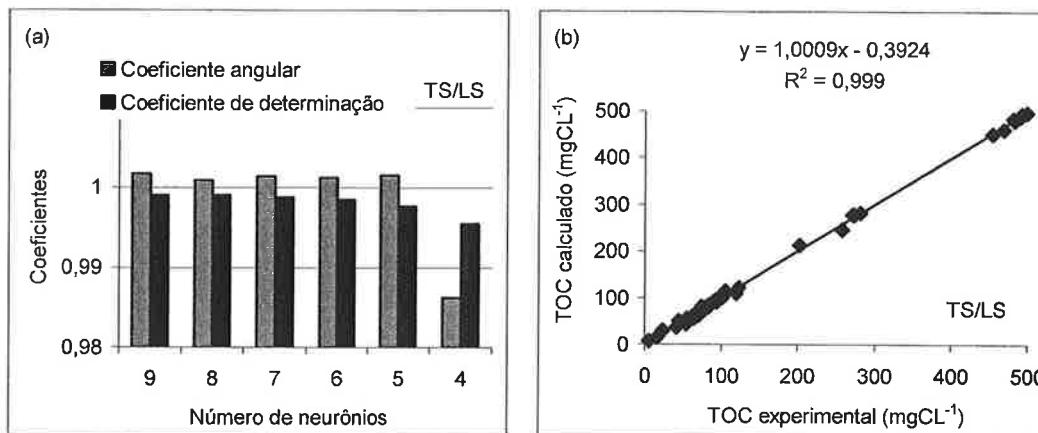


Figura 5.5 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) TOC calculado com os pesos do TS versus o TOC experimental do TS (8 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2).

Com o número de neurônios selecionado, estimaram-se os valores de TOC correspondentes a cada 5 minutos com os pesos do modelo de RN adotado. A Figura 5.6 mostra que os valores calculados ficaram bem próximos aos experimentais.

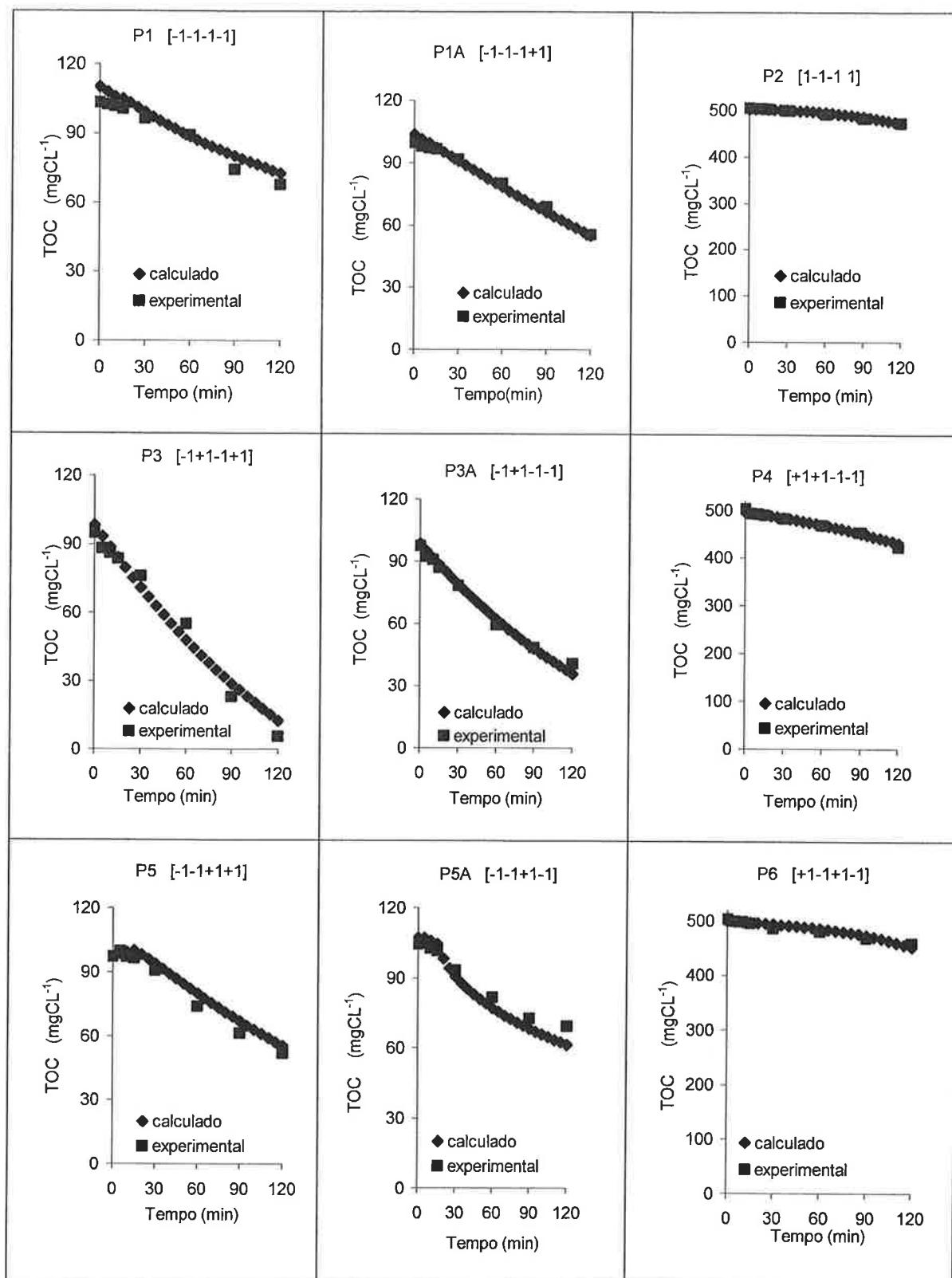
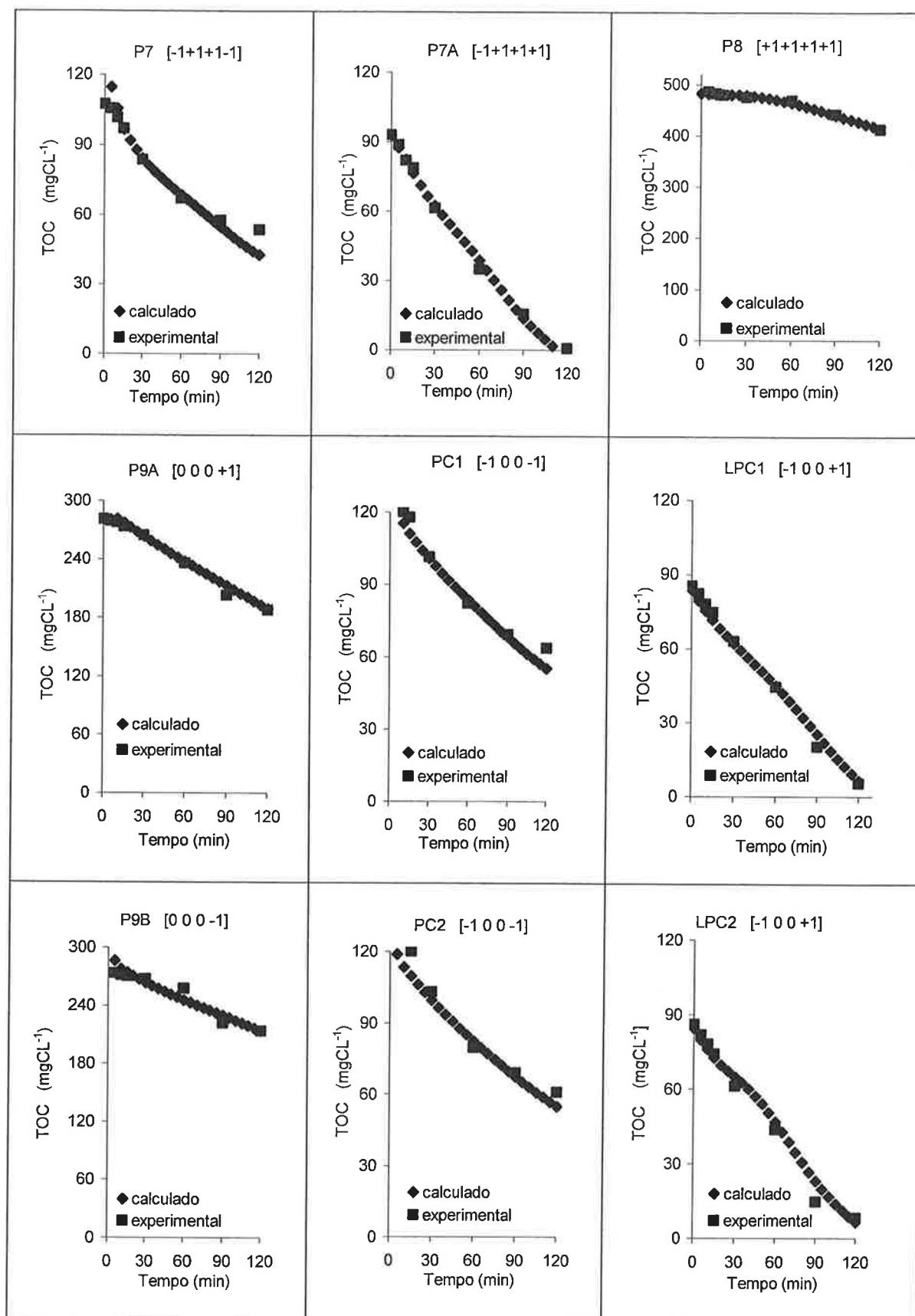


Figura 5.6 Comparação entre valores de TOC experimentais e calculados usando a rede neural RN1 para os processos O₃ e O₃/UV. Os números entre colchetes correspondem, na ordem, aos valores codificados das variáveis estudadas: [TOC₀, [O₃], pH₀, irradiação], conforme a Tabela 4.3.

**Figura 5.6 (Cont.)**

Comparação entre valores de TOC experimentais e calculados usando a rede neural RN1 para os processos O₃ e O₃/UV. Os números entre colchetes correspondem, na ordem, aos valores codificados das variáveis estudadas: [TOC₀, [O₃], pH₀, irradiação], conforme a Tabela 4.3.

Em seguida, foi realizada a modelagem da taxa de remoção de TOC utilizando outra rede neural (RN2). Nesse caso, as variáveis de entrada foram: TOC inicial (TOC_0), concentração de ozônio na alimentação ($[\text{O}_3]$), pH variando com o tempo (valores interpolados a cada 5 minutos a partir de curvas de pH em função do tempo ajustadas aos dados experimentais), presença ou ausência de radiação UV, TOC em função do tempo (valores estimados a cada 5 minutos a partir da RN1). A variável de saída dessa segunda rede (RN2) corresponde à taxa de remoção de TOC em função do tempo. A Figura 5.7 ilustra esquematicamente a rede neural RN2.

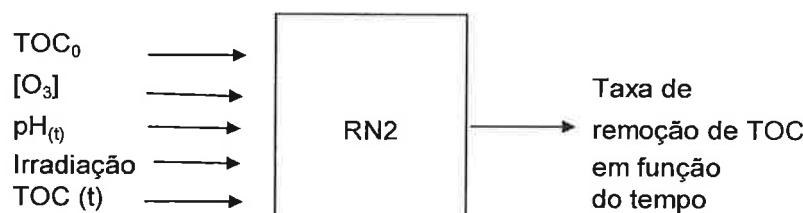


Figura 5.7 Representação esquemática da segunda rede neural usada na modelagem dos processos O_3 e O_3/UV com as variáveis de entrada e saída.

O treinamento da nova rede foi realizado mantendo-se fixo o número de apresentações em 10000 e a relação do número de dados de LS e do TS em $\text{LS/TS} = 3$. Variando-se o número de neurônios da camada oculta obtiveram-se os seguintes resultados para os resíduos do erros quadráticos médios e valores dos coeficientes de determinação e angular apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9.

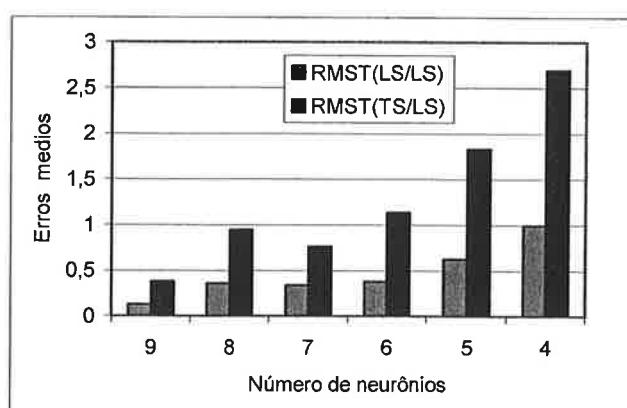


Figura 5.8 Resíduos quadráticos médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e $\text{LS/TS}=3$).

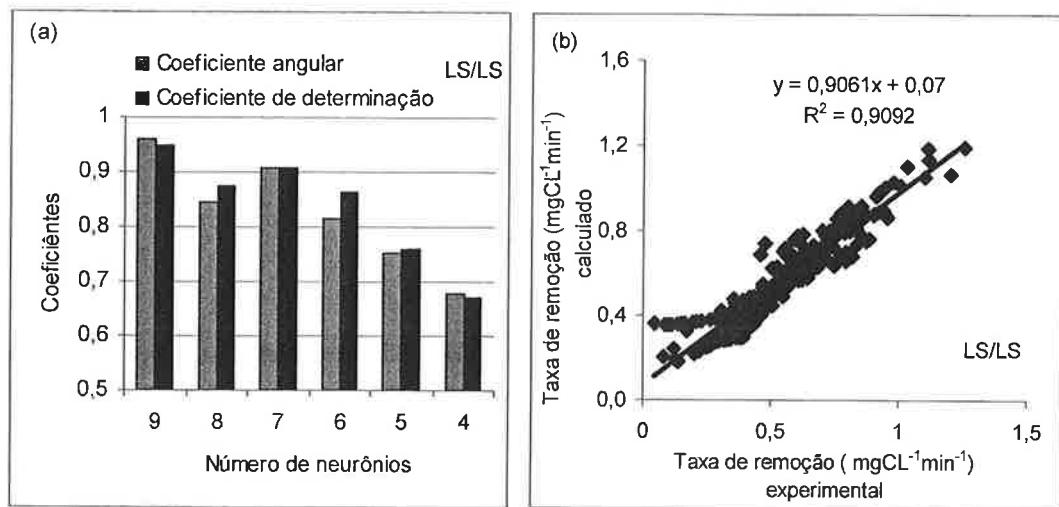


Figura 5.9 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do LS versus a taxa de remoção de TOC experimental do LS (7 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).

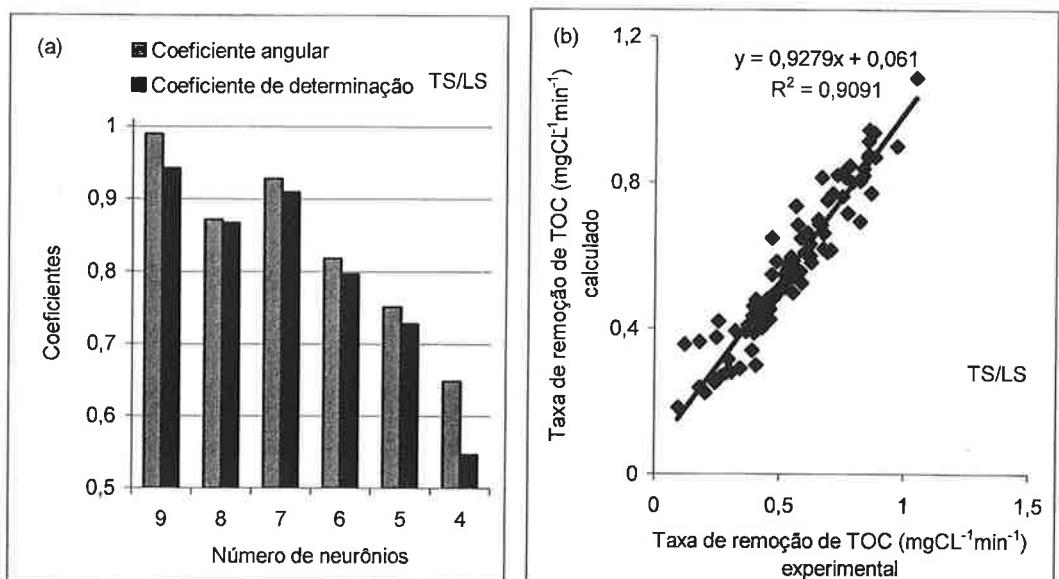


Figura 5.10 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do TS versus a taxa de remoção de TOC experimental do TS (7 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).

Da análise dos gráficos dos erros médios, bem como dos coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios, determinou-se como melhor ajuste a RN2 com sete neurônios, para a qual foram obtidos os pesos das variáveis apresentados na Tabela 5.1. A escolha de sete e não nove neurônios foi feita para evitar problemas de sobreajuste do modelo de redes neurais, já que a diferença entre os valores dos erros e de R^2 para essas opções não é muito grande.

Tabela 5.1 Pesos da rede neural RN2 ajustada. w1: pesos entre a camada de entrada e a camada oculta; w2: pesos entre a camada oculta e a camada de saída (7 neurônios; 10000 apresentações).

Neurônios	w1					w2
	x1	x2	x3	x4	x5	
1	-2,530	-2,738	13,067	0,414	7,223	6,983
2	7,129	-4,750	6,916	-1,459	-15,323	-7,513
3	-10,425	0,132	15,260	-1,691	-1,632	-2,939
4	12,759	-5,267	-4,284	0,648	-0,440	-7,683
5	6,046	-11,383	1,451	6,505	6,509	5,663
6	6,669	6,483	1,447	0,231	-8,151	3,840
7	-7,833	0,359	-4,307	8,402	10,775	-8,456

x1: TOC inicial (TOC_0); x2: concentração de ozônio na alimentação ($[\text{O}_3]$); x3: pH variando com o tempo; x4: presença ou ausência de radiação UV; x5: TOC em função do tempo.

5.2. Modelagem da Evolução do TOC e da Taxa de Remoção de TOC com o Tempo para o Processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$

Como anteriormente, a modelagem da remoção de TOC foi feita em duas etapas. Na primeira, obteve-se uma rede neural para estimativa de valores de TOC para intervalos de 5 minutos, considerando as seguintes variáveis de entrada: TOC inicial (TOC_0), concentração de ozônio na alimentação ($[\text{O}_3]$), pH_0 (mantido constante com o tempo para cada experimento), concentração inicial de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) e os tempos de amostragem. A variável de saída dessa primeira rede neural (RN1') corresponde aos valores de TOC em função do tempo estimados a partir do conjunto de pesos gerados pela rede selecionada (Figura 5.11).

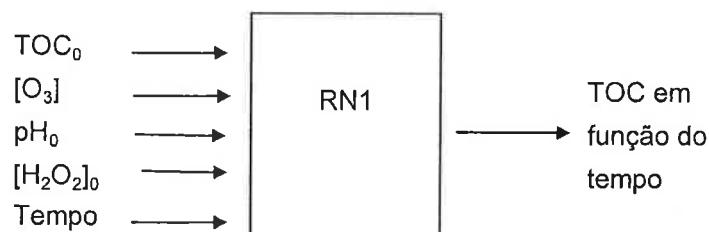


Figura 5.11 Representação esquemática da primeira rede neural usada na modelagem do processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ com as variáveis de entrada e saída.

O treinamento da rede foi feito mantendo-se fixo em 10000 o número de apresentações e a relação do número de dados do LS e do TS em $\text{LS}/\text{TS}=2$. Variando-se o número de neurônios da camada oculta obtiveram-se os seguintes resultados dos erros quadráticos médios e valores dos coeficientes de determinação

mostrados nas figuras 5.12. Dos gráficos mostrados a seguir (Figuras 5.12 e 5.13) determinou-se que o modelo com nove neurônios satisfaz os critérios de seleção da rede. A comparação dos dados experimentais e os calculados pela rede neural RN1' para todos os experimentos realizados é apresentada na Figura 5.14.

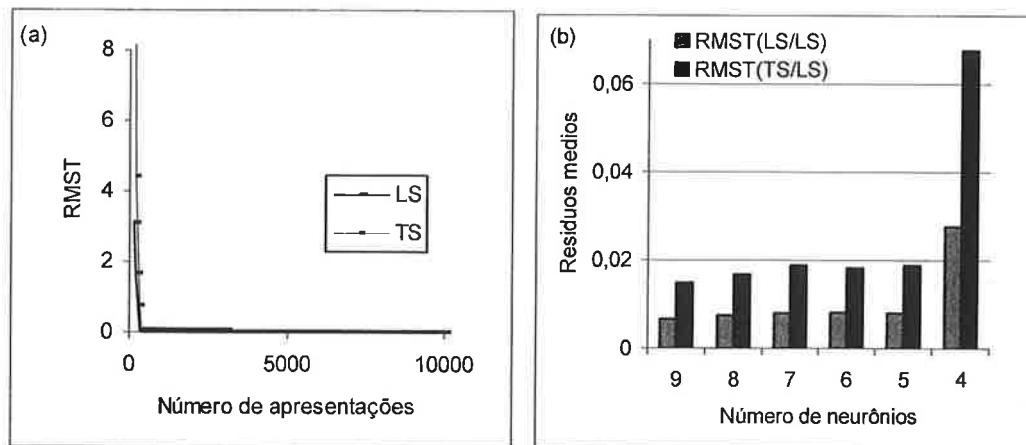


Figura 5.12 (a) Raiz quadrada do erro quadrático médio, para o LS e o TS, em função do número de apresentações (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2). (b) Erros médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=2).

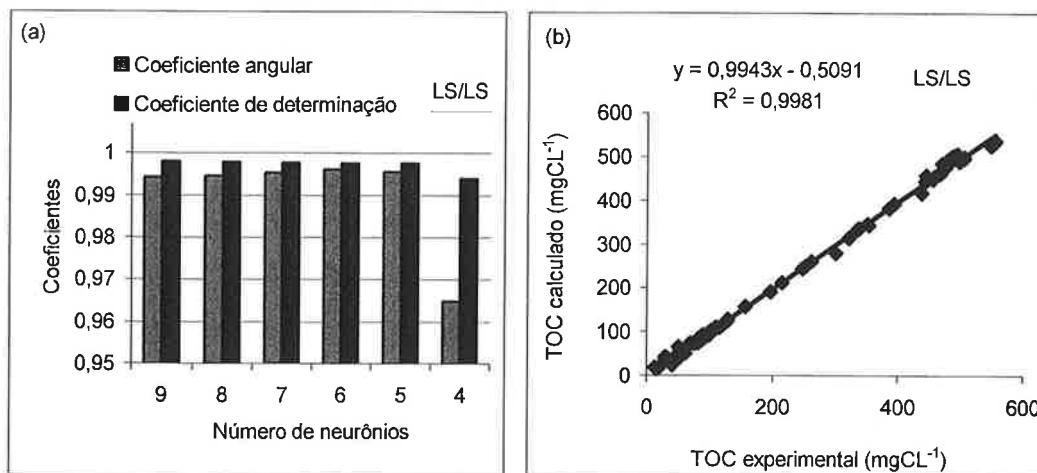


Figura 5.13 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios (b) TOC calculado com os pesos do LS versus o TOC experimental do LS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2).

Apesar dos valores de R² serem muito similares para todos os números de neurônios, neste caso, escolheu-se o modelo com nove neurônios porque se observa um claro aumento dos erros com a diminuição do número de neurônios, como mostra a Figura 5.12(b).

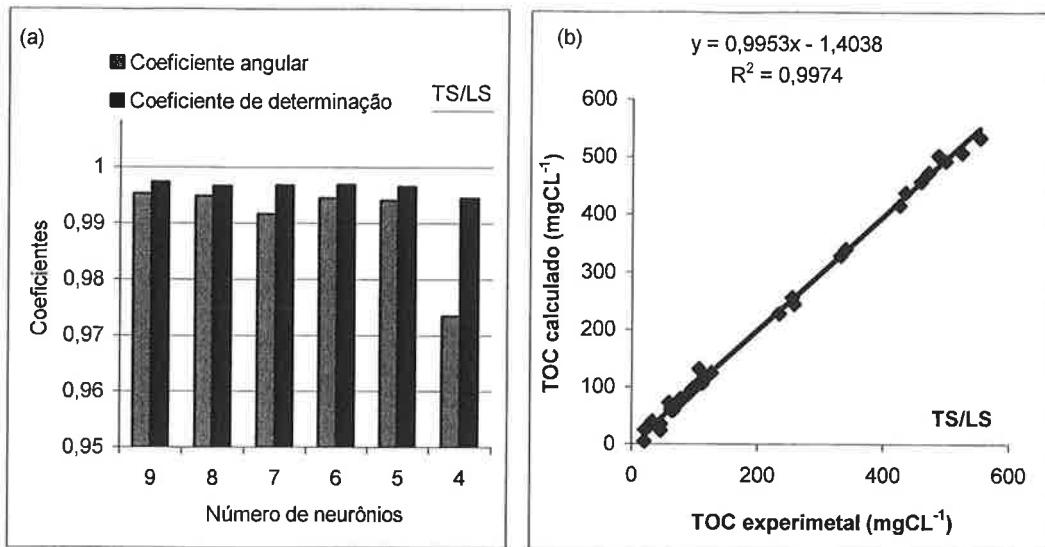


Figura 5.14 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios (b) TOC calculado com os pesos do TS versus o TOC experimental do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=2).

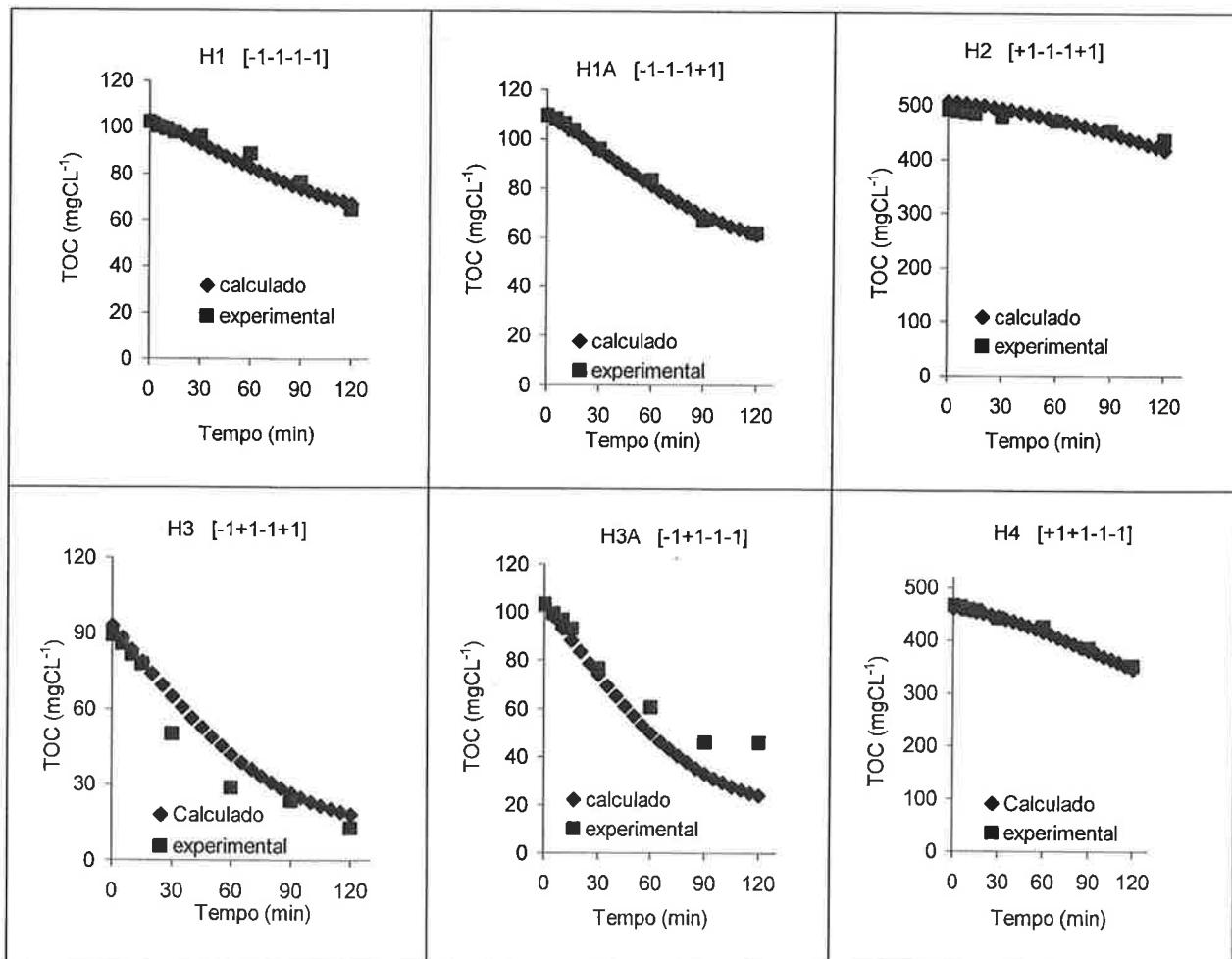


Figura 5.15 Comparação entre valores de TOC experimentais e calculados usando a rede neural RN1' para o processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$. Os números entre colchetes correspondem, na ordem, aos valores codificados das variáveis estudadas: $[\text{TOC}_0]$, $[\text{O}_3]$, pH_0 , $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, conforme a Tabela 4.14.

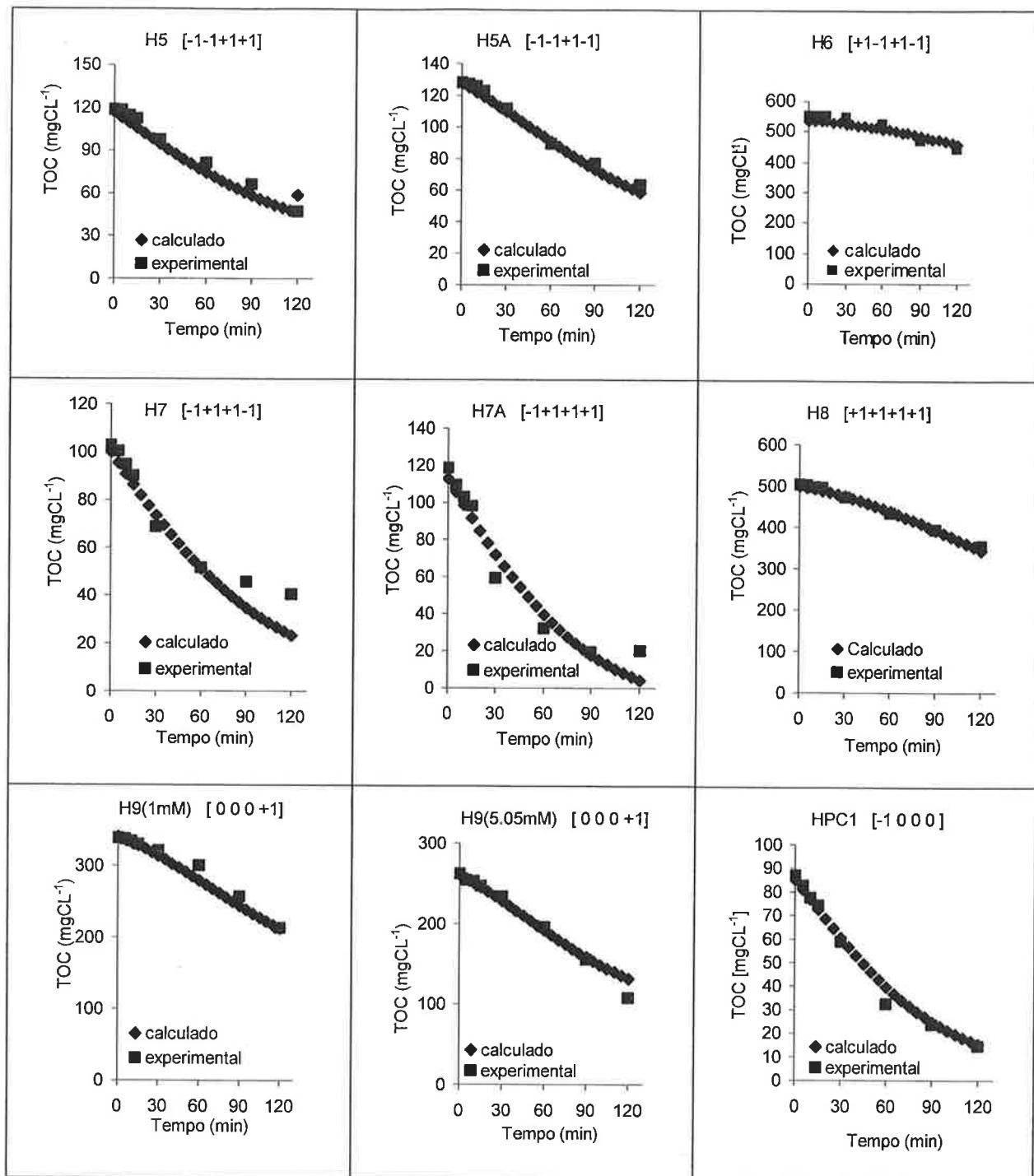


Figura 5.15 (Cont.) Comparação entre valores de TOC experimentais e calculados usando a rede neural RN1' para o processo O₃-H₂O₂. Os números entre colchetes correspondem, na ordem, aos valores codificados das variáveis estudadas: [TOC₀, [O₃], pH₀, [H₂O₂]₀], conforme a Tabela 4.14.

Os valores de TOC para cada 5 minutos calculados a partir da rede neural RN1' para o processo O₃-H₂O₂ foram utilizados na segunda rede neural RN2' como uma das variáveis de entrada com o objetivo de modelar a taxa de remoção de TOC em função do tempo. A rede RN2' é ilustrada na Figura 5.16.

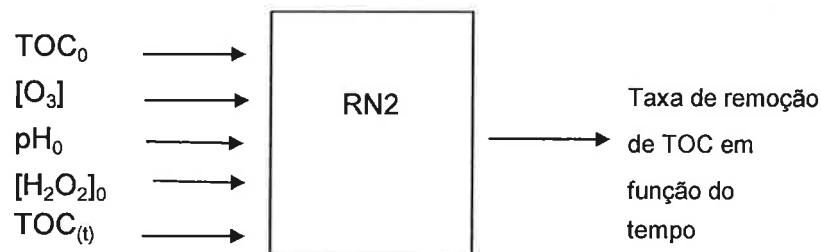


Figura 5.16 Representação esquemática da segunda rede neural usada na modelagem do processo O₃-H₂O₂ com as variáveis de entrada e saída.

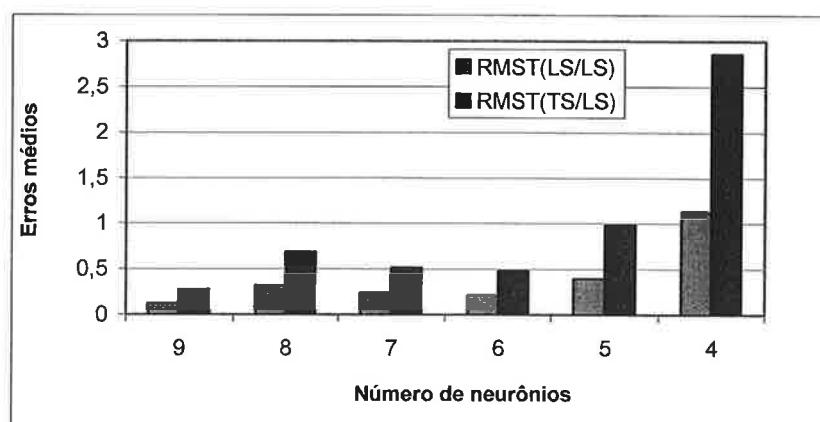


Figura 5.17 Erro quadrático médio em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=3).

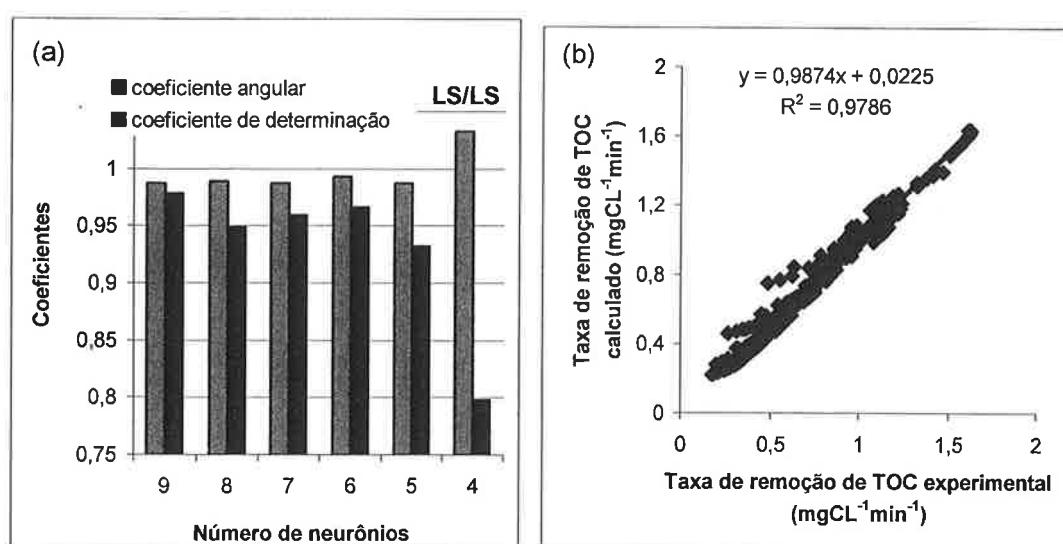


Figura 5.18 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do LS versus a taxa de remoção de TOC experimental do LS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).

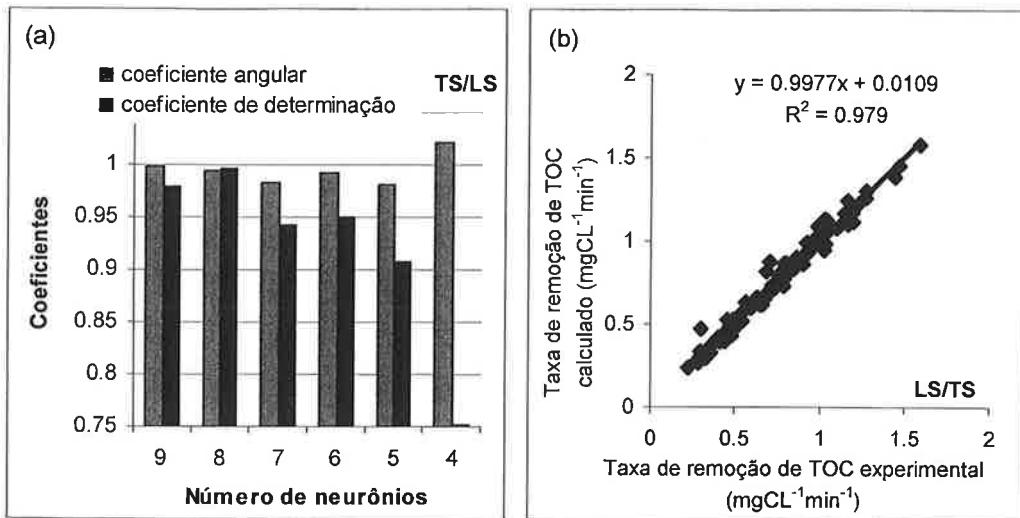


Figura 5.19 (a) Coeficientes de determinação e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos do TS versus a taxa de remoção de TOC experimental do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).

Da análise dos gráficos das Figuras 5.17-5.19 determinou-se que a rede neural com nove neurônios é a mais adequada. Os pesos das variáveis encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Pesos da rede neural RN2' ajustada. w1: pesos entre a camada de entrada e a camada oculta; w2: pesos entre a camada oculta e a camada de saída (9 neurônios; 10000 apresentações).

Neurônios	w1					w2
	x1	x2	x3	x4	x5	
1	4,918	-1,787	1,619	5,218	-10,851	3,408
2	-1,475	0,361	1,834	-1,311	-1,305	2,090
3	9,143	-0,136	-1,140	-0,684	-14,514	-13,741
4	6,565	-0,545	-3,683	0,991	4,221	5,307
5	-0,506	0,604	1,264	-0,917	-1,960	1,956
6	-6,170	1,575	2,648	1,728	5,224	-8,609
7	-0,098	0,654	1,231	-0,959	-2,233	2,013
8	2,791	1,608	1,097	-3,048	-5,251	3,493
9	-3,255	-2,353	-1,407	-0,561	5,703	-2,700

x1: TOC inicial (TOC_0); x2: concentração de ozônio na alimentação ($[\text{O}_3]$); x3: pH_0 ; x4: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$; x5: TOC em função do tempo.

5.3. Comentários Finais

As redes neurais RN2 (Figura 5.7 e Tabela 5.1) e RN2' (Figura 5.16 e Tabela 5.2) são usadas para previsão da taxa de remoção de TOC em função do tempo para os processos $\text{O}_3-\text{O}_3/\text{UV}$ e $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$, respectivamente. Esses modelos empíricos podem ser convenientemente acoplados aos balanços de massa para cada processo, com a finalidade de simular o desempenho desses sistemas para diferentes condições das variáveis de entrada envolvidas em cada caso.

6. CONCLUSÕES

Os processos O_3 , O_3/UV e $O_3-H_2O_2$ foram eficientes para degradação de fenol em solução aquosa, realizada em regime batelada com alimentação de O_3 em um reator fotoquímico de bancada com fonte de radiação UVC (254 nm) anular de imersão. No intervalo de valores das variáveis analisadas (TOC₀; pH; concentração de ozônio; concentração de H₂O₂; presença ou não de radiação UVC), foram obtidas remoções máximas de TOC iguais a 86% (processo $O_3-H_2O_2$) e 99% (processo O_3/UV), para as máximas concentrações de ozônio e de peróxido de hidrogênio, respectivamente, e TOC inicial mínimo (100 mgC L^{-1}). A maior taxa de remoção de TOC foi obtida com o processo $O_3-H_2O_2$ utilizando máxima concentração de peróxido, pH=8 e TOC inicial mínimo. Dos históricos de variação do TOC com o tempo observou-se que os processos O_3 e O_3/UV seguiram cinética aparente de remoção de TOC de ordem zero, enquanto o sistema $O_3-H_2O_2$ apresentou cinética de degradação mais complexa, sendo o efeito das variáveis adequadamente avaliado a partir da taxa máxima de remoção de TOC nesse caso.

Os experimentos iniciados com $TOC_0=500\text{ mgC L}^{-1}$ não apresentaram redução porcentual do TOC expressiva com o tempo (inferiores a 30%), quando comparados aos experimentos realizados com TOC inicial menor. Assim, os resultados evidenciaram que a remoção porcentual de TOC é tão maior quanto menor for a concentração inicial de fenol. Por outro lado, como esperado, a remoção absoluta de TOC aumenta com a concentração inicial do poluente, sendo esse efeito muito superior no processo $O_3-H_2O_2$. No caso da taxa de remoção de TOC, porém, o TOC inicial não apresentou efeito significativo.

O aumento da concentração de ozônio favoreceu a remoção de TOC, tanto em termos das quantidades removidas como da taxa de remoção, nos três processos estudados, o que está de acordo com o ataque via O_3 molecular. No que se refere ao efeito da irradiação UVC em 254 nm, o processo O_3/UV apresentou melhor desempenho quando comparado ao sistema não irradiado, em especial no caso do experimento realizado com concentração de ozônio e pH₀ em seus níveis máximos, para o qual foram obtidos aumentos de 98% na remoção porcentual de TOC, 71% na remoção absoluta de TOC, e 59% na taxa de remoção. Nesse caso, os resultados indicaram que o aumento de [O₃] e a irradiação UV apresentam efeito

mais importante sobre a remoção porcentual de TOC para concentração inicial de fenol correspondente ao nível mínimo. O melhor desempenho dos experimentos sob irradiação UV associa-se ao elevado coeficiente de absorção molar do ozônio ($\epsilon=3300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ em 254 nm), decompondo-se com rendimento quântico $\Phi=0,61$ e produzindo radicais HO^{\bullet} , a partir do peróxido gerado pela reação entre o átomo de oxigênio singlete originado na decomposição do O_3 e água.

É importante acrescentar que nos processos O_3 e O_3/UV , a acentuada variação de pH nos experimentos iniciados em pH 11 aparentemente desfavoreceu a oxidação, com a transição do mecanismo radicalar (baixa seletividade) para o molecular (alta seletividade), o que provocou o retardamento da remoção de TOC para tempos prolongados de reação. Esses resultados podem ser explicados considerando a elevada seletivamente do ozônio em relação ao fenol em pH ácido devido ao caráter eletrofílico do oxidante. Entretanto, essa variação não permitiu avaliar adequadamente o efeito do pH nesses processos.

Para o processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, os resultados mostraram que em todos os casos o aumento da concentração de H_2O_2 de 0,1 mM a 10 mM favoreceu tanto a remoção de TOC como a taxa de remoção, em especial nos experimentos em que a concentração de ozônio foi máxima. Nesse caso, obtiveram-se aumentos próximos a 60% na remoção de TOC e de 2,7 vezes na taxa de remoção de TOC. Também se observou que nos experimentos realizados com as mesmas concentrações de ozônio e de H_2O_2 o aumento do pH de 4 a 8 apresentou efeito favorável, em particular nos casos em que a concentração de ozônio foi mínima.

Os processos O_3/UV e $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ permitiram atingir altos valores de remoção porcentual e absoluta de TOC, em especial quando operados com máxima concentração de oxidantes: ozônio (50 mg L^{-1}) e peróxido de hidrogênio (10 mM). Para baixo TOC_0 , na maior parte dos casos o processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ mostrou-se mais vantajoso que o processo O_3/UV quanto ao aumento da taxa de remoção de TOC em comparação ao processo usando somente ozônio, para os níveis mínimo e máximo de concentração de peróxido avaliados. Por outro lado, para a remoção de TOC, a irradiação UV com alta concentração de ozônio apresentou melhor resultado. No caso da taxa de remoção de TOC, o processo $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ sempre apresentou melhor resultado que o processo O_3/UV . Para TOC_0 alto, o processo $\text{O}_3\text{-}$

H_2O_2 mostrou-se sempre mais vantajoso que os processos O_3 e O_3/UV para todas as respostas.

Das observações anteriores, conclui-se que a eficiência quanto à oxidação da matéria orgânica para soluções diluídas de fenol nos processos O_3 , O_3/UV e $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ é favorecida com o aumento da concentração de ozônio e com o controle rigoroso do pH. O emprego de radiação UV combinada ao ozônio, embora tenha se mostrado interessante quanto ao aumento da remoção de carga orgânica e aumento da taxa de remoção, agrega custos associados à irradiação e à geração de O_3 . Para soluções concentradas de fenol, além de tais cuidados é necessário incrementar o tempo de reação e/ou aumentar a potência radiante total, o que significa porém incremento de custos, mas garante maior eficiência quanto à mineralização. Outra possibilidade seria a combinação de ambos os processos ($\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), com o cuidado de operar em pH neutro; custos associados à geração e à irradiação podem ser compensados empregando-se concentrações adequadas de peróxido. Poderia considerar-se também o emprego de íons de metais de transição (como Fe^{2+} , por exemplo), a fim de promover a ação do ozônio (como apontam vários trabalhos da literatura) no sentido de reduzir-se sua demanda e custos associados à geração.

A modelagem fenomenológica da remoção de TOC nos processos O_3 , O_3/UV e $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ é complexa devido às dificuldades inerentes ao campo de radiação, à existência de um sistema complexo de reações, aos fenômenos de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a solução aquosa etc. Esses fenômenos dependem do pH da solução, da vazão do gás e concentração de ozônio usada, da geometria do reator, da dimensão das bolhas de gás e sua ascenção no líquido, da concentração do poluente e de peróxido etc. Como alternativa a essas dificuldades, a metodologia de redes neurais artificiais utilizada neste trabalho permitiu obter modelos cinéticos empíricos para os processos, os quais ajustaram adequadamente os resultados experimentais e podem ser usados para previsão da taxa de remoção de TOC em função do tempo. Assim, os modelos obtidos podem ser convenientemente acoplados a balanços de massa com a finalidade de simular o desempenho dos processos para diferentes condições das variáveis estudadas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, R. M. B.; NASCIMENTO, C. A. O.** Gross errors detection of industrial data by neural network and cluster techniques. **J. Chem. Eng.**, 19, p. 483-489, 2002.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J.** Microbiological degradation of phenol using mixed liquors of Pseudomonas and activated sludge waste. **Waste Manag.**, 22, p. 703-710, 2002.
- ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L.; DURAN, N.** Comparison of the efficiency of ozonation and catalytic ozonation (Mn II and Cu II) in phenol degradation. **Quím. Nova**, 29, p. 24-27, 2006.
- BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRIA, A.; RAO, P. G.** Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. **J. Electrost.**, 56, p. 77-86, 2002.
- BATTINO, R.; RETTICH, T.; TOMINAGA T.** The solubility of oxygen and ozone in liquids. **Phys. & Chem. Ref. Data**, 12, p. 163-178, 1992.
- BELTRAN, F. J.** Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Environmental: Third ed., **Lewis Publishers** , 2002, 358p.
- BHAT, N. V.; McAVOY, T. J.** Use of neural nets for dynamic modeling and control of chemical process systems. **Comp. Chem. Eng.**, 14, p. 573-581, 1990.
- BILA, D. M.; MONTALVÃO, F.; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.** Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **J. Hazard. Mat.**, 117, p. 235-242, 2005.
- BRAUN, A. M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, C. A. O.** Up-scaling photochemical reactions. **J. Adv. Photochem.**, 18, p. 253-313, 1993.

BÜHLER, R. E.; HOIGNÉ J. Ozone decomposition in water studies. *J. Phys. Chem.*, 88, p. 2560-2564, 1994.

CANTON, C.; ESPLUGAS, S.; CASADO, J. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Appl. Catal. B: Environ.*, 43, p. 139-149, 2003.

CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Tratamiento de aguas residuales mediante utilización de procesos de oxidación avanzada. *Quím. Ind.*, p. 28-32, 1996.

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

CHUNDE, W.; XINHUI, L.; DONGBIN, W.; JINCHU, F.; LIANSHENG, W. Photosonochemical degradation of phenol in water. *Water Res.*, 27, p. 35-39, 2001.

CLIFT, R.; GRACE, J. R.; WEBER, M. E. *Bubbles, drops and particles*. Academic Press, 1978. 380p.

DANCKWERST, P. V. Significance of liquid-film coefficient in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, 43, p. 1460-1467, 1951.

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

DOBBINS, W. Mechanism of gas absorption by turbulent liquids. *Wat. Pollut. Res.-J. Pergamon Press.*, p. 61-76, 1964.

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

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R; FERNADEZ, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Wat. Res.*, 50, p. 71-78, 2003.

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. *Chem. Eng. Proc.*, 38, p. 373-382, 1999.

GÖB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Optimal experimental design and artificial Neural Networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water Sci. Technol.*, 44, p. 339-345, 2001.

GOTTSCHALK, C. A.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water. A practical guide and its application, John Wiley & Sons. Canada, Ltd. 1 Ed., 2002. 189p.

GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, M. L. G.; MARTINA, M. H. R. B.; ROMANO, J. Study of atmospheric ozone formation by means of a neural network-based model. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 49, p. 316-323, 1999.

GUROL, M. D.; VATISTAS, R. Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + U.V. radiation: a comparative study. *Water Res.* 21, p. 895-900, 1987.

HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Inst. Chem.*, 31, p. 365-388, 1935.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. *Water Res.*, 17, p. 185-194, 1977.

HOSKINS J. C.; HIMMELBLAU, D. M. Artificial neural network models for knowledge representation in chemical engineering. *Comp. Chem. Eng.*, 12, p. 881-890, 1988.

HIMMELBLAU, D. M. Applications of artificial neural networks in chemical engineering. **J. Chem. Eng.**, 17, p. 373-392, 1990.

HRVOJE, K, KOPRIVANAC,N.; LONCARIC, A. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV and O₃ based technologies. **J. Chem. Eng.**, 123, p. 127-137, 2006.

HUNT, J. K.; BARBARO, D.; ZBIKOWSKI, R.; GAWTHROP, P. J. Neural networks for control systems. **J. Survey. Aut.**, 28, p. 1083-1112, 1992.

JIANGNING, W. U.; KLAAS R.; SPARKA, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Adv. Env. Res.**, p. 339-346, 2000.

KOVÁCS, Z. L. Redes neurais artificiais-Fundamentos e aplicações. Ed. Acadêmica, São Paulo, 1996.

KUNZ, A. **Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico.** 1999. 130p. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP. Campinas. São Paulo, 1999.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova.**, 25, p. 78-82, 2004.

KUMARAN, P.; PARUCHURI, Y. L. Kinetics of phenol biotransformation. **Water Res.**, 31, p. 1-11. 1997.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Appl. Cat. B: Environ.**, 46, p. 639-669, 2003.

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

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, 16, p. 1215-1219, 1924.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Quím. Nova.*, 30, p. 198-205, 2006.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminantes in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 28, p.180-185, 1994.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale. *Appl. Cat. B: Environ.*, 37, p.1-15, 2002.

MORRIS J. C. The aqueous solubility of ozone. *Rev. Ozone News*, p. 118-126, 1988.

MOO-YOUNG, M.; BLANCH, H. W. Design of biochemical reactors. Mass transfer criteria for simple and complex systems. *Adv. Biochem. Eng.*, 19, p. 61-69, 1981.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes-current status and prospects. *Sci. Chem.*, 50, p. 59-80, 2001.

NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R.; GIULIETTI, M. Use of neural networks in the analysis of particle size distributions by laser diffraction. *Power Technol. Res.*, 90, p. 89-94, 1997.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R. Neural network based approach for optimization applied to an industrial nylon-6,6 polymerization process. *Comp. Chem. Eng.*, 22, p. 595-600, 1998.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, G.; SCHERBAKOFF, N. Modeling of industrial nylon-6,6 polycondensation process part 2:neural networks and hybrid models. *J. Appl. Polymer Sci.*, 72, p. 905-912, 1999.

NELSON, M.; ILLINGWORTH, W. T. A Practical Guide to Neural Nets, Addison-Wesley Publishing Company, 1991.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M. Industrial wastewater treatment: Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. **Chem. Eng. Proc.**, 35, p. 363- 397, 1998.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Wiley-VCH., New York , 2003.

PANDA, K. K.; MATHEWS A. P., S.; PADMANABHAN, K. Mass transfer and oxidation kinetics in an in situ ozone generator. **Water Sci. Technol.**, 49, p. 16-19, 2004.

PEYTON, G. R.; GLAZE, W. H. Mechanism of photolytic ozonation-photochemistry of environmental. **Amer. Chem. Soc. Symposium-Series**, 327, p. 76-88, 1987.

RAJKUMAR, K.; PALANIVELU, Electrochemical treatment of industrial wastewater. **J. Hazard. Mat.**, 113, p. 123-129, 2004.

RUMELHART, D.; MCCLELLAND, J. Parallel distributed processing explorations in the microstruture of cognition. v. 1, cap. 8, **MIT** , Cambridge , Mass. 1986.

SOTELO, J. L. Ozonation of aqueous solutions of resorcinol and phloroglucinol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 30, p. 222-227, 1991.

STERNSTROM, M. K.; GILBERT, R. G. Effects of alpha, beta and theta factors upon the design specification and operation of aeration systems. **Water Res.**, 15, p. 643-654, 1981.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Solar photochemical degradation of aminosilicones contained in liquids effluents. **Process**

studies and neural network modeling. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 42, p. 5751-5761, 2003.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton remediation of wastewater containing silicones: Experimental study and neural network modeling. **Chem. Eng. Technol.**, 27, p. 800-810, 2004.

UYGUR, A.; KARGI, F. Phenol inhibition of biological nutrient removal in a four-step sequencing batch reactor. **Proc. Biochem.**, 39, p. 2123-2128, 2004.

WESSWLING, J. A. The velocity of particles, drops and bubbles. **Chem. Eng. Proc.**, 21, p. 9-14, 1987.