JULIANA DALIA RESENDE

Degradação de 2,4-Diclorofenol em Solução Aquosa por meio de Processo Fotoquímico Solar

> São Paulo 2011

JULIANA DALIA RESENDE

Degradação de 2,4-Diclorofenol em Solução Aquosa por meio de Processo Fotoquímico Solar

> 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 2011 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, de março de 2011.

Assinatura do autor____

Assinatura do orientador_____

FICHA CATALOGRÁFICA

Resende, Juliana Dalia Degradação de 2,4-diclorofenol em solução aquosa por meio de processo fotoquímico solar / J.D. Resende. – ed.rev. – São Paulo, 2011. 126 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. 1. Fotoquímica (Processos) 2. Efluentes (Tratamento) 3. Oxidação (Processos) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Florentina e Oseas por todo apoio, ensinamentos e amor transmitidos a mim ao longo de toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Antonio Carlos, por toda atenção, ensinamentos, sugestões, materiais e fontes de informações cedidos, e por, através de seus conhecimentos e experiências, ter me auxiliado não apenas nas questões acadêmicas, mas na superação de muitos obstáculos da vida.

A pós-doutoranda Kátia por todo auxílio fornecido desde o início da minha trajetória no mestrado, e, em especial, pela ajuda essencial prestada na finalização desse trabalho.

A professora Raquel Nogueira do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Araraquara e sua orientada Ivanete pela cortesia e pelas informações cedidas referentes à sintetização do tris(oxalato) ferrato(III), as quais foram fundamentais para a realização desse projeto.

A todos os componentes das bancas de qualificação e dos seminários da pós-graduação, por todas as sugestões e, até mesmo, pelas críticas, que contribuíram muito para a melhoria e enriquecimento desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado e à Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro para execução do projeto.

Às colegas de mestrado Naiara e Pâmela por todo auxílio, suporte emocional, amizade, e pelos finais de semana e conversas agradáveis que me proporcionaram.

Aos estagiários Daniel, Cecília, Pierre, Valéria, Adriana, Patrícia e Gabriela, pela ajuda na realização dos experimentos, companhia e amizade.

Ao meu namorado Del, meu anjo de compreensão, por todo amor, apoio e incentivo durante essa etapa tão importante da minha vida.

Enfim, a todos os professores, funcionários, colegas do Bloco 21 e do Semi-Industrial, que direta ou indiretamente contribuíam para a realização desse trabalho. Muito obrigada a todos!

RESUMO

O 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), poluente modelo usado neste trabalho, é um composto empregado na produção de pesticidas, herbicidas e anti-sépticos, e comumente encontrado em efluentes industriais, sendo considerado um poluente prioritário devido a sua elevada toxicidade e alto poder de persistência no ambiente. Este trabalho objetivou estudar a degradação do 2,4-DCF em reator fotoquímico tubular com coletores parabólicos compostos (CPC) irradiado pelo Sol, operado em batelada com recirculação e admissão contínua de peróxido de hidrogênio à vazão de 11 mL min⁻¹. A oxidação do poluente foi baseada no processo foto-Fenton catalisado por tris(oxalato) ferrato(III) (FeOx), investigando-se os efeitos das seguintes variáveis: concentração inicial de 2,4-DCF ([2,4-DCF] = 21-520 mgCL⁻¹), concentrações de oxidante ($[H_2O_2] = 9,9-130$ Mm) e de fotocatalisador ([FeOx] =0,2-1,8 mM) e área de coleta de fótons (0,196-0,98 m²), estudadas a partir de um planejamento Doehlert em múltiplos níveis. A foto-oxidação foi monitorada por medidas da concentração de carbono orgânico total (TOC) e oxigênio dissolvido (OD), tendo sido identificadas condições com remoção de TOC alcançando 99,8% em 90 minutos de tratamento. Nas análises estatísticas dos resultados, os efeitos da área de coleta de fótons e da concentração de H2O2 concordaram com o comportamento esperado, sugerindo, porém, efeitos seguestradores de radicais hidroxila quando a concentração de H_2O_2 é alta. A partir dos dados experimentais, obteve-se um modelo de redes neurais, usado para previsão da taxa de remoção de TOC em função do tempo. Através do método HIPR (Holdback Input Randomization Method) e dos pesos associados a cada variável de entrada da rede neural, avaliou-se a importância relativa das variáveis de entrada. De maneira geral, os resultados comprovaram a viabilidade do processo foto-Fenton catalisado por tris(oxalato) ferrato III e irradiado pelo Sol para o tratamento de efluentes aquosos contendo 2,4-diclorofenol.

PALAVRAS-CHAVE: Processo foto-Fenton. 2,4-diclorofenol. Tris(oxalato) ferrato(III). Reator solar.

ABSTRACT

2,4-dichlorophenol (2,4-DCF), the model pollutant selected in this work, is a compound used in the production of pesticides, herbicides, antiseptics, and commonly found in industrial wastewaters. It is considered a priority pollutant due to its high toxicity and high persistence in the environment. This study investigated the degradation of 2,4-DCF in a tubular photochemical reactor with compound parabolic collectors (CPC) irradiated by the sun, operated in batch with recirculation and continuous feed of hydrogen peroxide at a flow rate of 11 mL min⁻¹. The oxidation of the pollutant was based on the photo-Fenton process catalyzed by tris (oxalate) ferrate (III) (FeOx). The effects of the following variables were investigated: initial concentration of 2,4-DCF ($[2,4-DCF] = 21-520 \text{ mgCL}^{-1}$), concentrations of oxidant $([H_2O_2] = 9,9-130 \text{ Mm}))$; photocatalyst ([FeOx]= 0,2-1,8 mM)), and photon collection surface (0,196-0,98 m²), according to a Doehlert design on multiple levels. The photo-oxidation was monitored by measurements of the concentration of total organic carbon (TOC) and dissolved oxygen (OD). Conditions with TOC removal achieving 99.8% within 90 minutes of treatment were identified. The statistical analysis of the results showed that the effects of photon collection area and the concentration of H₂O₂ agreed with the expected behavior, but suggests scavenging effects of hydroxyl radicals when the concentration of H2O2 is high. From the experimental data, a model of neural networks was obtained and used to predict the rate of TOC removal with time. Using the method HIPR (Holdback Input Randomization Method) and the weights associated with each input variable to the neural network, the relative importance of input variables was determined. Overall, the results proved the feasibility of photo-Fenton process catalyzed by tris(oxalate) ferrate III and irradiated by the sun, for the treatment of aqueous effluents containing 2,4-dichlorophenol.

KEYWORDS: photo-Fenton Process. 2,4-dichlorophenol. Tris(oxalate) ferrate (III). Solar reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química do 2,4-diclorofenol	23	
Figura 2 – Estrutura básica do reator CPC		
Figura 3 – Reflexão da luz. a) Ângulo de incidência menor que o ângulo		
de recepção; b) Ângulo de incidência maior que o ângulo de		
recepção.	32	
Figura 4 – Vista frontal do reator CPC.	41	
Figura 5 – Sistema de medida multiparamétrico (WTW, IQ 184 XT-H3):		
caixa metálica com painel e sensores inseridos no tanque à		
esquerda.	41	
Figura 6 – (a) Piranômetro (Kipp & Zonen, modelo CMP3). (b) Piranômetro		
acoplado a anel de sombreamento (Kipp & Zonen, modelo		
CM 121B).	42	
Figura 7 - Espectroradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo		
SPR-02).	43	
Figura 8 – Equipamento TOC 5000A (Shimadzu).	43	
Figura 9 – Evolução de TOC/TOC ₀ , concentração de OD, energia solar		
global acumulada e irradiância global em função do tempo		
para as condições: E1 (TOC ₀ =164,2 mgC L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=69,9		
mmol L ⁻¹ ; [FeOx]=1 mmol L ⁻¹ ; 3 coletores; área irradiada		
0,588 m ²); E2 (TOC ₀ =230,0 mgC L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=69,9 mmol L ⁻¹ ;		
[FeOx]=1 mmol L ⁻¹ ; 5 coletores; área irradiada 0,98 m ²).	54	
Figura 10 – Evolução de TOC/TOC ₀ , concentração de OD, energia solar		
global acumulada e irradiância global em função do tempo		
para as condições: E3 (TOC ₀ =210,0 mgC L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=121,9		
mmol L ⁻¹ ; [FeOx]=1 mmol L ⁻¹ ; 4 coletores; área irradiada		
0,784 m ²); E13 (TOC ₀ =220,0 mgC L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=121,9 mmol L ⁻¹ ;	56	
[FeOx]=1 mmol L ⁻¹ ; 2 coletores; área irradiada 0,392 m ²).		

- Figura 11 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E5 (TOC₀=277,6 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E19 (TOC₀=338,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).
- Figura 12 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E4 (TOC₀=265,1 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E16 (TOC₀=254,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).
- Figura 13 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E7 (TOC₀=210 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E10 (TOC₀=223 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).
- Figura 14 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E9 (TOC₀=95,1 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E12(TOC₀=103,7 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).
- Figura 15 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E8 (TOC₀=272,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E11 (TOC₀=203,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).
 *Devido a falhas no equipamento não foi possível obter a curva de concentração de OD para o experimento E11.

61

63

- Figura 16 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E3 (TOC₀=210 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=121,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E10 (TOC₀=223,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).
- Figura 17 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E7 (TOC₀=210,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E13 (TOC₀=220,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=121,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).
- Figura 18 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E1 (TOC₀=164,2 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=69,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²); E18 (TOC₀=90,9 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=69,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,49 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).
- Figura 19 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E4 (TOC₀=265,1 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E5 (TOC₀=277,6 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).
- Figura 20 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E16 (TOC₀=254,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E19 (TOC₀=338,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).

71

73

77

- Figura 21 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E8 (TOC₀=272,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E9 (TOC₀=95,1 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).
- Figura 22 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E11 (TOC₀=203,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35mmol L⁻¹; 4 coletores); E12 (TOC₀=103,7 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 4 coletores). *Devido a falhas no equipamento não foi possível obter a curva de concentração de OD para o experimento E11.
- Figura 23 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E14 (TOC₀=190,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=104,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²); E15 (TOC₀=86,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=104,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).
- Figura 24 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E17 (TOC₀=260,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=35,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²); E20 (TOC₀=289,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=35,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).
- Figura 25 Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições do ponto central ([H₂O₂]=70,0 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,0 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).
- Figura 26 Média e desvio padrão para as repetições no ponto central. 88
- Figura 27 TOC em função do tempo para os experimentos Fenton e foto-Fenton no ponto central.

79

83

85

89

- Figura 28 Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 30 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: área total de coleta de fótons.
- Figura 29 Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 30 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: área total de coleta de fótons.
- Figura 30 Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 60 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC0; X₄: área total de coleta de fótons.
- Figura 31 Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 60 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X1: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: área total de coleta de fótons.

92

93

- Figura 32 Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 120 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: área total de coleta de fótons.
- Figura 33 Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 120 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: área total de coleta de fótons.
- Figura 34 Diagrama de Pareto para a resposta taxa máxima de remoção de TOC (mgC L⁻¹ min⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: área total de coleta de fótons.
- Figura 35 Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 30 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: energia solar global acumulada em 30 minutos multiplicada pela área irradiada.

96

97

- Figura 36 Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 30 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: energia solar global acumulada em 30 minutos multiplicada pela área irradiada.
- Figura 37 Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 60 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: energia solar global acumulada em 60 minutos multiplicada pela área irradiada.
- Figura 38 Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 60 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: energia solar global acumulada em 60 minutos multiplicada pela área irradiada.
- Figura 39 Diagrama de Pareto para a resposta porcentagem de remoção de TOC em 120 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: energia solar global acumulada em 120 minutos multiplicada pela área irradiada.

99

101

- Figura 40 Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 120 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X₄: energia solar global acumulada em 120 minutos multiplicada pela área irradiada.
- Figura 41 Diagrama de Pareto para a resposta taxa de remoção de TOC em 120 minutos (mgC L⁻¹ min⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (t=2,179). X₁: [H₂O₂]; X₂: FeOx; X₃: TOC₀; X4: energia solar global acumulada em 120 minutos multiplicada pela área irradiada.
- Figura 42 Representação esquemática da rede neural usada na modelagem do processo com as variáveis de entrada e saída. 107
- Figura 43 Resíduos quadráticos médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=3).
- Figura 44 (a) Coeficientes de determinação (R²) e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos gerados considerando os dados do LS versus a taxa de remoção de TOC experimental com base nos dados do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).
- Figura 45 (a) Coeficientes de determinação (R²) e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos gerados considerando os dados do TS versus a taxa de remoção de TOC experimental com base nos dados do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).
- Figura 46 Resultados do ajuste de redes neurais para a taxa de remoção de TOC. Somas dos valores absolutos dos pesos associados a cada variável de entrada da rede neural.

104

108

108

111

Figura 47 – Resultados do ajuste de redes neurais para a taxa de remoção de TOC. Resultados do método HIPR (Holdback Input Randomization Method). 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do 2,4-diclorofenol (adaptado de IGLESIAS,	
2002).	23
Tabela 2 – Concentrações máximas e mínimas das variáveis.	46
Tabela 3 – Matriz Doehlert com valores experimentais (as variáveis	
independentes codificadas correspondentes estão entre	
parênteses).	47
Tabela 4 – Condições dos experimentos de degradação de 2,4-DCF em	
solução aquosa por meio do processo foto-Fenton usando	
tris(oxalato) ferrato(III) no reator fotoquímico CPC com tubos	
verticais irradiados pelo Sol.	51
Tabela 5 – Energia Global acumulada e resultados dos experimentos de	
degradação de 2,4-DCF em solução aquosa por meio do	
processo foto-Fenton usando tris(oxalato) ferrato(III) no reator	
fotoquímico CPC com tubos verticais irradiados pelo Sol.	52
Tabela 6 - Pesos da rede neural ajustada - W1: pesos entre a camada de	
entrada e a camada oculta; W2: pesos entre a camada oculta e a	
camada de saída (9 neurônios; 10000 apresentações).	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente		
	Coletor Parabólico Composto (Compound Parabolic		
CPC	Collector)		
2,4-D	Ácido diclorofenoxiacético		
DCA	Ácido dicloroacético		
2,4-DCF	2,4-diclorofenol		
2,4-DP	Ácido 2,4-diclorofenoxi-propiônico		
DQO	Demanda Química de Oxigênio		
EPA	Environmental Protection Agency		
FC	Fator de concentração		
FeOx	tris(oxalato) ferrato(III)		
IC	Carbono inorgânico (Inorganic Carbon)		
OD	Oxigênio dissolvido		
POA	Processos Oxidativos Avançados		
PTC	Coletor Cilíndrico Parabólico Simples (Parabolic Trough		
	Collector)		
тс	Carbono Total (Total Carbon)		
тос	Carbono Orgânico Total (<i>Total Organic Carbon</i>)		
TOC ₀	Valor inicial da concentração de carbono orgânico total		
UV	Ultra-violeta		
Vis	Visível		

LISTA DE SÍMBOLOS

$ heta_{ ext{accep}}$	Ângulo de recepção do CPC
Φ	Rendimento quântico
CRg	A taxa de concentração geométrica de um CPC
FA	Ponto focal da parábola A
FB	Ponto focal da parábola B
Ui	Valor real da variável <i>i</i>
U _{0i}	Valor real da variável i no centro do domínio experimental
X _i	Valor codificado da variável independente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 O poluente modelo: propriedades, ocorrência e degradação	23
2.2 Fotoquímica	25
2.3 Processo foto-Fenton	26
2.4 Utilização de complexos de ferro em reações de Fenton e foto-Fenton	27
2.5 Coletores Solares	29
2.5.1 Coletores Cilíndrico-Parabólicos simples (PTC – Parabolic Trough	
Collector)	29
2.5.2 Coletores Solares Não Concentradores	30
2.5.3 Coletores Parabólicos Compostos (CPC)	30
2.6 Processos oxidativos avançados para tratamento de 2,4-diclorofenol	33
2.7 Redes Neurais Artificiais	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 O reator fotoquímico CPC	40
3.2 Medidor de processo multiparamétrico	41
3.3 Radiômetros	42
3.4 Espectroradiômetro UV-visível	42
3.5 Análise de carbono orgânico total	43
3.6 Reagentes utilizados	43
3.7 Solução inibidora	44
3.8 Procedimento para realização dos experimentos	44
3.9 Planejamento Doehlert	45
3.10 Tratamento dos dados de radiação	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Análise dos valores de concentração de oxigênio dissolvido	49
4.2 Análise das medidas de energia global acumulada	49
4.3 Análise dos resultados de TOC	50
4.4 Experimento Fenton	88
4.5 Análise estatística dos efeitos das variáveis	89
4.5.1 Efeito da radiação solar em termos da área total de coleta de fótons	90

4.5.2 Efeito da radiação solar em termos da energia solar global acumulada		
4.6 Modelagem do processo de degradação do 2,4-diclorofenol utilizando		
redes neurais	105	
4.6.1 Modelagem da Taxa de Remoção de TOC com o Tempo	106	
5 CONCLUSÕES	113	
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115	
ANEXO A – Gráficos de irradiância global ao longo dos experimentos		
ANEXO B – Gráficos de temperatura (ºC) em função do tempo (minutos)		

1 INTRODUÇÃO

Por muito tempo não existiu a preocupação de caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos no meio ambiente. No entanto, a legislação vigente e a conscientização ambiental fazem com que, cada vez mais, as indústrias invistam em processos inovadores para tratar seus efluentes.

A importância do tratamento de efluentes cresce a cada dia devido à escassez de fontes de água, associada a uma maior restrição para o lançamento de efluentes nos corpos receptores.

Entre os diversos tipos de poluentes que causam preocupação, estão os clorofenóis. Tais compostos são gerados em diversas atividades humanas, como, por exemplo, na preservação de madeira, em herbicidas, fungicidas, biocidas, subprodutos do branqueamento do papel, em processos que utilizam cloro, na incineração de resíduos municipais, na cloração de água, entre outras, e por essa razão, podem ser encontrados em águas residuárias, nos corpos d´água e no solo.

O 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), poluente alvo deste trabalho, é um composto não biodegradável, o que torna necessário encontrar técnicas alternativas para a sua oxidação.

Novas técnicas de tratamento de efluentes têm surgido nas últimas décadas e entre os tratamentos inovadores, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são entendidos como tecnologia promissora para tratar efluentes aquosos contendo clorofenóis, transformando-os em substâncias inofensivas (BAYARRI *et al.*, 2007).

Dentre os Processos Oxidativos Avançados, a reação de Fenton, baseada na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido por meio de espécies de ferro em solução aquosa, constitui um processo de grande potencial para o tratamento de efluentes. O poder oxidante da reação de Fenton é fortemente aumentado quando utilizado em combinação com radiação ultravioleta (UV) ou UV-visível, no chamado processo foto-Fenton.

No entanto, a principal desvantagem dos Processos Oxidativos Avançados é o seu alto custo. Devido a tal fato, têm aumentado as pesquisas focadas no emprego da radiação solar (BLANCO; FERNÁNDEZ; MALATO, 2007). O uso de radiação solar em processos de tratamento de efluentes é particularmente interessante em países com alta irradiância solar durante o ano todo, como o Brasil.

Dentre os processos oxidativos que utilizam radiação solar, a reação foto-Fenton utilizando como catalisador tris(oxalato) ferrato(III) (neste trabalho representado por FeOx) tem se mostrado muito eficiente para degradação de fenol e clorofenóis e constitui a base do estudo apresentado neste trabalho.

O principal objetivo deste trabalho é estudar a degradação de 2,4-diclorofenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton utilizando tris(oxalato) ferrato(III), analisando o comportamento das variáveis experimentais.

Os objetivos específicos são:

 Estudar a degradação de 2,4-diclorofenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton, mediante a realização de experimentos em um reator CPC (*Compound Parabolic Collector*) com irradiação solar, operado em regime de batelada com recirculação do líquido;

2) Avaliar os efeitos das concentrações iniciais de 2,4-diclorofenol, H₂O₂, tris(oxalato) ferrato(III) e área irradiada sobre o processo;

 A partir dos dados experimentais, obter um modelo de redes neurais, no qual seja possível prever o comportamento do sistema para um determinado conjunto de condições experimentais.

O texto está organizado da seguinte forma:

 Capítulo 2. Revisão bibliográfica, abrangendo temas referentes ao processo foto-Fenton utilizado para degradação de clorofenóis, a utilização de tris(oxalato) ferrato(III) como mediador do processo, coletores solares com aplicação fotoquímica e redes neurais.

 Capítulo 3. Materiais e Metodologia, com a descrição dos equipamentos, procedimento experimental, materiais utilizados e demais informações da parte experimental.

- **Capítulo 4.** Resultados e discussões.
- **Capítulo 5.** Conclusões e recomendações.
- **Capítulo 6.** Referências bibliográficas utilizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O poluente modelo: propriedades, ocorrência e degradação

O 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) é sólido à temperatura ambiente (cristais incolores) e possui um forte odor característico. É pouco solúvel em água, mas altamente solúvel em álcoois. Suas propriedades físicas estão resumidas na Tabela 1 e a sua estrutura química está representada na Figura 1.



Figura 1 – Estrutura química do 2,4-diclorofenol.

Tabela 1 – Pro	priedades físicas	do 2,4- diclorofe	enol (adaptado d	e IGLESIAS, 2002)
	•		· ·	

Propriedade Física	Valor
Ponto de fusão	45 ⁰C
Ponto de ebulição	
a 101 kPa	210,9 °C
a 13 kPa	146 °C
a 0,13 kPa	53 ⁰C
Densidade (50°C)	1,388 g mL ⁻¹
Pressão de vapor	133 kPa
(53°C)	
Viscosidade (50°C)	2,65 mPa s
Solubilidade em água	4,5 g L⁻¹

Os clorofenóis podem estar presentes no ambiente aquático em muitas formas: adsorvidos em sólidos inertes suspensos ou em sedimentos bentônicos; transportados em tecidos biológicos ou dissolvido na forma livre ou complexada. Esses compostos são altamente tóxicos para algas, e muitas plantas são sensíveis a sua fitotoxicidade. Os peixes e outros organismos aquáticos absorvem os clorofenóis pelas suas brânquias, trato gastrintestinal ou pele (KUO; LIN, 2009).

Os clorofenóis são gerados por diversas atividades humanas, tais como: incineração, uso não controlado de agentes preservantes de madeira, pesticidas, fungicidas e herbicidas, manufatura de certos compostos utilizados em antissépticos e desinfetantes, efluentes provenientes de refinarias de petróleo, plásticos, borrachas, fármacos e indústria de aço. Pequenos montantes são produzidos na desinfecção da água com cloro.

O 2,4-diclorofenol, em especial, é utilizado na produção de ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e ácido 2,4-diclorofenoxi-propiônico (2,4-DP). E, em razão da maior labilidade da ligação entre o carbono aromático e o oxigênio, o 2,4-diclorofenol costuma ser relatado como o primeiro intermediário da degradação do 2,4-D por processos de oxidação com formação de radicais hidroxila (TAUCHERT, 2006).

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece em 0,3 µg L⁻¹ a concentração máxima admissível de 2,4-diclorofenol, em corpos d'água enquadrados na classe 1, a qual compreende águas destinadas ao consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção de comunidades aquáticas; e à recreação de contato primário.

É evidente a necessidade de eliminar ou diminuir a concentração desses compostos nos efluentes antes do seu despejo no corpo receptor, de modo a evitar impactos ambientais e danos à saúde humana.

As tecnologias convencionais de destruição de poluentes incluem tratamentos biológicos, térmicos e químicos. Porém, todos apresentam dificuldades a serem superadas, quando se objetiva tratar clorofenóis. Por exemplo, o tratamento biológico pode ser prejudicado devido à toxicidade do poluente, que em determinados níveis, é capaz de inibir o crescimento microbiano (BAYARRI et al., 2007).

A adsorção em carvão ativado é comumente usada para remover clorofenóis de efluentes químicos. No entanto, a necessidade de frequente reativação do carvão e, principalmente, o problema de sua disposição final, torna o processo inconveniente e custoso (MOMANI; SANS; ESPLUGAS, 2004).

Segundo Iglesias (2002), uma alternativa que tem sido utilizada para a degradação de diclorofenóis são os Processos Oxidativos Avançados, que

constituem uma classe de processos eficientes para remoção de poluentes em efluentes com carga orgânica relativamente baixa (DQO < 5 g L^{-1}).

2.2 Fotoquímica

Desde o seu início, o campo da fotoquímica sempre foi muito mais amplo do que apenas o estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade, a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental, o estado da matéria não excitado eletronicamente (QUINA; NEUMANN, 2002).

A fotoquímica estuda as reações que ocorrem por meio de estados eletrônicos excitados de moléculas, como resultado da radiação UV-visível. Envolve a interpretação mecanística da formação de fotoprodutos, bem como sua caracterização e identificação.

O rendimento quântico (Φ) é uma medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica e é definido como o número de mols de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos. O rendimento quântico depende essencialmente do processo. Se cada fóton absorvido produz uma transformação molecular, Φ =1. Se a reação fotoquímica de interesse compete com outros processos de desativação ou outras reações, Φ <1. No caso de reações em cadeia iniciadas por um produto fotoquímico primário (espécies radicalares ou catálise foto-assistida), Φ >1 (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003).

A cinética das reações fotoquímicas depende das condições de absorção do sistema e do rendimento quântico da reação do composto considerado. Entre as características que podem afetar esses dois parâmetros encontram-se: comprimento de onda da radiação UV/visível; espectro de absorção da espécie absorvedora; pH; concentração da espécie absorvedora; temperatura; solvente; concentração de oxigênio dissolvido; constituintes do meio (absorvedores de radiação UV/visível, fotossensitizadores, sólidos suspensos); força iônica.

Reações fotoquímicas podem valer-se dos fótons gerados pelo Sol. Basicamente, são dois tipos de processos que utilizam a radiação solar, os processos termoquímicos e os fotoquímicos. Os processos termoquímicos convertem a radiação solar em energia térmica para que ocorra a reação química. Já nos processos fotoquímicos os fótons da luz solar são diretamente absorvidos pelos reagentes e/ou catalisador causando a reação.

O primeiro processo é associado com casos em que é possível a utilização de fontes de energia convencionais e o segundo está relacionado com novos processos ou reações que são realizadas com lâmpadas fluorescentes ou laser. O objetivo da utilização da radiação solar em processos fotoquímicos é de providenciar uma fonte de fótons de mínimo custo para a ocorrência das reações fotoquímicas.

2.3 Processo foto-Fenton

Dentre os POAs o processo Fenton tem se destacado por ser uma poderosa fonte de radicais hidroxila, a partir da mistura de sais de ferro e peróxido de hidrogênio. A eq. (1) é denominada reação de Fenton:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$$
(1)

Devido à alta reatividade do radical hidroxila, este pode iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados até CO₂, H₂O e ácidos inorgânicos.

A reação de Fenton é fortemente favorecida pela irradiação com radiação ultravioleta e uma fração do visível. Esse tipo de reação é chamada foto-Fenton (OPPENLÄNDER, 2003).

A irradiação por uma fonte de radiação UV-visível de complexos de Fe³⁺ em solução aquosa permite a transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe³⁺ a Fe²⁺ e na oxidação do ligante, conforme a eq. (2), formando radicais hidroxila.

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO\bullet$$
(2)

A eq. (2) tem rendimento quântico de 0,21 mol mol fótons⁻¹ e, apesar de ser a mais significativa, não é a única via de redução do Fe(III) a Fe(II). O Fe²⁺ gerado reage com o H_2O_2 presente no meio, dando sequência à reação de Fenton.

O uso de Fe(II)/H₂O₂ como oxidante para o tratamento de águas residuais é atrativo, visto que o ferro é altamente abundante e atóxico, e uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (30%) é fácil de manusear, e é miscível em água em todas as proporções (CARNEIRO; NOGUEIRA; ZANONI, 2007).

A combinação de irradiação solar e reagente de Fenton tem sido utilizada com sucesso para aumentar a biodegradabilidade (isto é, a razão DBO₅/DQO) de efluentes contendo clorofenóis, incluindo 2-clorofenol, 4-clorofenol e 2,4-diclorofenol (KUO; LIN, 2009).

2.4 Utilização de complexos de ferro em reações de Fenton e foto-Fenton

Os policarboxilatos (oxalato, malonato e citrato) formam fortes complexos com Fe(III) que sofrem rápida reação fotoquímica sob irradiação solar gerando Fe(II). Os policarboxilatos de ferro absorvem irradiação na região UV-visível, de 250 a 580 nm, gerando íons Fe(II) que, na presença de H₂O₂, resultam na formação do reagente de Fenton. Esta característica espectral dos policarboxilatos é interessante no caso de utilização da luz solar, pois a radiação visível compreende a maior parte do espectro solar (NOGUEIRA; MODÉ, 2002).

Além disso, a utilização de complexos orgânicos de ferro na degradação de contaminantes por reações foto-Fenton permite uma ampliação da faixa de operação do pH para valores próximos à neutralidade (NOGUEIRA et al., 2007).

A adição de oxalato e a presença de radiação UV-visível ao reagente Fenton apresentam uma variedade de efeitos. A reação de Fe(II)-complexos de oxalato com H₂O₂ é mais rápida do que a reação correspondente baseada em Fe²⁺ (aq). A presença do ligante oxalato aumenta a solubilidade do ferro, diminuindo a formação de precipitados e possibilitando tornar o processo efetivo, em uma faixa de pH mais ampla do que no processo Fenton. Além disso, a utilização de tris(oxalato) ferrato(III) é mais vantajosa que outras fontes de ferro, porque este suprime a absorção de radiação por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos, favorecendo assim maior geração de Fe²⁺ que levará à maior obtenção de radicais hidroxila, por exemplo (APLIN; FEITZ; WAIT, 2001).

A fotólise do tris(oxalato) ferrato(III) gera Fe^{2+} e CO₂, em meio ácido, segundo as eq. (3), (4) e (5):

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + hv \to [Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{-\bullet}$$
(3)

$$C_2O_4^{\bullet} + [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + 2CO_2$$
 (4)

$$C_2O_4^{-\bullet} + O_2 \to O_2^{-\bullet} + 2CO_2$$
 (5)

O Fe²⁺ foto-gerado é consumido na reação de Fenton, tornando o processo cíclico. A fotólise do tris(oxalato) ferrato(III) também gera Fe(II)-oxalatos que reagem rapidamente com H_2O_2 gerando radicais hidroxila, conforme pode ser observado na eq.(6).

$$Fe(II)-C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow Fe(III)(C_2O_4)^+ + HO^* + OH^-$$
 (6)

Quando o radical hidroxila ataca o composto alvo (poluente), há a formação de outros radicais, como pode ser observado na eq. (7) que, na ausência de tris(oxalato) ferrato(III), reagiriam com o oxigênio, formando o radical hidroperoxila, conforme a eq. (8), menos oxidante que o radical hidroxila. Na presença de tris(oxalato) ferrato(III) há geração continua de Fe²⁺, conforme a eq. (9), que reage rapidamente com o peróxido de hidrogênio, pela reação de Fenton representada na eq. (1), e impede a formação de outros radicais de menor potencial oxidante.

$$\bullet OH + HROH \rightarrow \bullet ROH + H_2O \tag{7}$$

$$\bullet \mathsf{ROH} + \mathsf{O}_2 \to \mathsf{RO} + \mathsf{HO}_2 \bullet \tag{8}$$

•ROH +
$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow RO + Fe^{2+} + 2C_2O_4^{2-} + HC_2O_4^{-}$$
 (9)

O uso da irradiação solar no sistema tris(oxalato) ferrato(III)/H₂O₂ é muito promissor, visto que altas taxas de degradação podem ser obtidas (GARCIA; MEDRANO; ESPARZA, 2009). Além disso, o baixo custo da utilização da energia solar pode ser muito proveitoso em países como o Brasil, onde a energia solar é abundante.

2.5 Coletores Solares

Os reatores que têm sido empregados na descontaminação fotocatalítica de águas residuais usando radiação solar podem ser classificados em três grupos, quanto à forma como o efluente a ser tratado circula através do reator (vaso agitado, filme descendente ou tubular) e em três grupos, quanto ao modo como o catalisador é aplicado (em solução, suspensão ou imobilizado).

A configuração específica necessária para coletores solares com aplicação fotoquímica se assemelha muito àquela necessária em aplicações térmicas, no entanto, para tal aplicação, o fator térmico é irrelevante e a quantidade de radiação útil coletada é importantíssima (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003). Em conseqüência disso, os sistemas fotoquímicos e reatores têm historicamente seguido *designs* convencionais de coletores solares térmicos. Por outro lado, a construção de sistemas voltados para processos fotoquímicos diverge da utilizada para processos térmicos, pelos seguintes fatos:

- Em processos fotoquímicos, o fluido deve estar continuamente exposto à radiação solar ultravioleta (UV-visível). Sendo assim, o reator deve ser transparente, pelo menos à faixa de comprimento de onda de operação;
- Como a temperatura em geral não possui papel significativo no processo fotoquímico (já que as energias de ativação envolvidas são muito baixas), não há necessidade de isolamento térmico do sistema.

Um dos aspectos mais importantes na construção de reatores solares é a decisão de qual tipo de coletor utilizar, os concentradores ou não concentradores de radiação. Tradicionalmente, os diferentes sistemas de coletores solares são classificados em função do grau de concentração atingida por eles. O fator de concentração (FC) pode ser definido como a razão entre a área de abertura do coletor e a área do reator em que a radiação solar incide.

2.5.1 Coletores Cilíndrico-Parabólicos simples (PTC – *Parabolic Trough Collector*)

Estes são coletores com um ou dois eixos de rotação para acompanhar o movimento aparente do Sol. Cada coletor solar tem um refletor parabólico linear que foca a radiação direta do Sol em um receptor linear localizado no eixo focal do

coletor cilíndrico-parabólico. Por exemplo, o coletor pode seguir o Sol de leste para oeste ao longo do dia, para garantir que este esteja permanentemente focado no receptor linear.

Os coletores com mecanismos de seguimento solar são classificados de acordo com a forma como seguem o movimento aparente do Sol:

- Os coletores com um eixo de rotação e foco linear podem seguir o Sol apenas acompanhando sua altura acima do horizonte;
- Nos coletores com dois eixos de rotação e foco pontual (pratos parabólicos, centrais de torre com heliostatos e fornos solares) os raios solares estão sempre perpendiculares à superfície do coletor.

2.5.2 Coletores Solares Não Concentradores

Reatores com coletores solares não concentradores possuem uma boa vantagem frente a reatores concentradores, uma vez que os primeiros são capazes de utilizar a parcela difusa da radiação solar, em adição à componente direta da mesma (isto é, permitem utilizar a radiação solar global).

Coletores solares não concentradores são em geral mais baratos do que PTCs, pois não possuem peças motoras e nem dispositivos de rastreamento solar. Como não concentram a radiação incidente, sua eficiência não é reduzida por fatores associados à reflexão, concentração e rastreamento solar. Além disso, a área requerida para sua instalação também é menor, uma vez que eles são estáticos e não projetam sombras sobre os demais coletores.

A partir de contínuos esforços de se projetarem coletores sem rastreamento solar de dimensões reduzidas, diversos coletores voltados para processos fotoquímicos têm sido desenvolvidos, entre eles: coletores de escoamento descendente em placa plana, coletores de filme descendente, coletores de placa plana pressurizados, coletores tubulares e tanques solares rasos.

2.5.3 Coletores Parabólicos Compostos (CPC)

Os coletores parabólicos compostos (CPCs) são coletores estáticos com uma superfície refletora, cujo projeto permite que praticamente toda a radiação incidente sobre a área de abertura (não apenas radiação direta, mas também difusa) seja coletada e aproveitada pelo processo, no reator.

A radiação refletida pelo CPC é distribuída ao redor da parte posterior do fotorreator tubular e, como conseqüência, tem-se que a maior parte da circunferência do reator é iluminada. Como resultado disto, a radiação incidente no reator é muito similar àquela de um fotorreator não concentrador.

O nome coletor parabólico composto deriva do fato de que o CPC é composto por dois segmentos de espelhos parabólicos com diferentes pontos focais, como pode ser observado na Figura 2. O ponto focal da parábola A (FA) reside na parábola B, enquanto que o ponto focal da parábola B (FB) reside na parábola A. As duas superfícies parabólicas são simétricas no que diz respeito à reflexão através do eixo do CPC (GARG; PRAKASH, 2006).



Figura 2 – Estrutura básica do reator CPC (GARG; PRAKASH, 2006).

Os ângulos que os eixos das parábolas A e B fazem com o eixo do CPC definem o ângulo de recepção do CPC. A luz com um ângulo de incidência inferior à metade do ângulo de recepção será refletida através da abertura receptora (Figura 3a). A luz com um ângulo de incidência superior à metade do ângulo de recepção não será refletida para a abertura refletora, mas para fora da abertura do CPC, conforme pode ser visto na Figura 3b.



Figura 3 – Reflexão da luz. a) Ângulo de incidência menor que o ângulo de recepção; b) Ângulo de incidência maior que o ângulo de recepção (GARG; PRAKASH, 2006).

Segundo Stine e Harrigan (1985) a frequência de ajustamento da inclinação depende da taxa de concentração e do ângulo de recepção. Coletores com ângulos de recepção maiores precisarão de poucos ajustes ao longo do ano. Os valores usuais do semi-ângulo de aceitação estão entre 60-90°, reduzindo os erros da superfície refletora e do alinhamento dos tubos com o refletor.

A taxa de concentração geométrica de um CPC é relacionada ao ângulo de recepção por:

$$CR_s = \frac{1}{\sin\left(\frac{1}{2}\theta_{recep}\right)} \tag{10}$$

Em que θ_{recep} é o ângulo de recepção do CPC.

As principais vantagens dos coletores CPC são: ausência de evaporação de compostos voláteis, ausência estruturas para seguimento solar, ausência de superaquecimento, potencial para o uso de radiação solar difusa, fácil instalação e manutenção, baixo custo, propriedades à prova de intempéries, ausência de contaminação do reagente e alta eficiência óptica. Com as vantagens de sistemas não concentradores e concentradores e nenhuma das suas maiores desvantagens, os coletores do tipo CPC são considerados a melhor opção para processos solares (DUARTE et al., 2005)

2.6 Processos oxidativos avançados para tratamento de 2,4-diclorofenol

Segundo Nogueira et al. (2007), a presença de altas concentrações de sequestradores de radicais hidroxila, como alguns álcoois e íons carbonato, pode diminuir a eficiência da reação de Fenton. Na presença de altas concentrações de sulfato, fosfato e terc-butanol, a degradação de 2,4-D é mais rápida quando se utiliza o sistema baseado em tris(oxalato) ferrato III (FeOx)/H₂O₂/UV-visível que quando se utiliza Fe³⁺/H₂O₂/UV.

Comparando a degradação pelos procesos Fenton e foto-Fenton de uma solução de diclorofenol, Iglesias (2002), observou que enquanto no processo Fenton apenas uma pequena degradação do diclorofenol foi observada, mineralização de 78% foi alcançada pelo processo foto-Fenton, nas seguintes condições: 10 mg L⁻¹ de H₂O₂, 10 mg L⁻¹ de Fe(II), lâmpada de luz negra de 36 W.

Momani, Sans e Esplugas (2004) compararam a fotodegradação do diclorofenol por meio de diferentes POAs (UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton). No estudo, o processo foto-Fenton mostrou melhor capacidade para a degradação de diclorofenol, quando comparado aos demais processos. Partindo de uma solução de 100 mg L⁻¹ de DCP, o poluente foi completamente removido após 60 minutos, utilizando 75 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de Fe(II). Com isso, os autores concluíram que o processo foto-Fenton pode ser empregado com sucesso para a degradação do diclorofenol.

A eficiência do processo foto-Fenton na foto-degradação de ácido dicloroacético e de 2,4-DCF foi avaliada por Nogueira e Guimarães (2000), utilizando lâmpadas de luz negra e luz solar como fonte de radiação. O pH ótimo observado foi de 2,5-2,8. A eficiência de descloração dos compostos estudados aumentou com o incremento das concentrações de H₂O₂ e Fe(II). A porcentagem de descloração foi de 61% com radiação solar e de 65% usando radiação artificial.

Nogueira e MODÉ (2002) estudaram a influência da vazão de alimentação em um reator fotoquímico, com irradiação artificial, na fotodegradação de 2,4-DCF, obtendo menores porcentagens de remoção de TOC com o aumento da vazão de alimentação. A degradação de clorofenóis misturados (4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6triclorofenol e pentaclorofenol), com concentrações iniciais de 50 e 100 mg L⁻¹, foi estudada por Essam et al. (2007), mediante processos oxidativos envolvendo TiO_2/UV , TiO_2/H_2O_2 , $TiO_2/H_2O_2/UV$, sendo este último seguido de um tratamento biológico em que se obteve remoção completa do produto de partida e mais de 98% de remoção de cloro orgânico.

Cardeña (2009) estudou a degradação de 2,4-diclorofenol e pentaclorofenol em solução aquosa por meio de processo foto-Fenton em um reator fotoquímico em regime de batelada, com recirculação e admissão contínua de peróxido. Os resultados dos experimentos realizados com 2,4-DCF evidenciaram degradação gradativa, com remoções de TOC superiores a 99% após uma hora de tratamento, além da remoção de toxicidade, mesmo para altas concentrações iniciais do poluente.

Luna (2005), no intuito de verificar a influência de parâmetros como a salinidade, concentração de ferro e peróxido, realizou experimentos em um reator anular. Todos os experimentos foram feitos em pH 3. Os processos que não envolviam radiação ultravioleta, íons de ferro e peróxido de hidrogênio conjuntamente, apresentaram remoção de carbono no intervalo de 14-28%, enquanto no processo foto-Fenton remoção de 73% da carga orgânica foi obtida. Segundo Nogueira, Trovó e Modé (2002) a alta eficiência do processo foto-Fenton foi demonstrada em dias ensolarados, em que apenas 10 minutos de exposição foram suficientes para degradar completamente o carbono orgânico de uma solução de ácido dicloroacético (DCA) 1,0 mmol L⁻¹, na presença de 0,8 mmol L⁻¹ de FeOx e 6,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ usando frascos de vidro âmbar para simular reatores em batelada tipo tanque com profundidade de 4,5 cm de solução. A fotodegradação de uma solução de DCF mostrou uma menor taxa de remoção de TOC do que a observada para o DCA, alcançando 90% após 35 minutos de irradiação.

Safarzadeh, Bolton e Cater (1997) compararam o processo UVvisível/FeOx/H₂O₂ aos processos UV/H₂O₂ e UV-visível/ Fe(II)/H₂O₂ para o tratamento de efluentes industriais contendo diversos compostos orgânicos. Os resultados indicaram que o processo UV-visível/FeOx/H₂O₂ apresenta eficiência muito maior (cerca de 3 a 30 vezes) que à dos demais processos. Kwan e Chu (2003) investigaram a oxidação do herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) por diferentes processos catalisados por íons ferro, com e sem a presença de radiação ultravioleta e oxalato. Foram investigados os seguintes processos: apenas radiação UV, Fe(II)/H₂O₂, Fe(II)/ H₂O₂/UV, FeOx/H₂O₂, FeOx/H₂O₂/UV, Fe(III)/ H₂O₂,Fe(III)/ H₂O₂/UV, Fe(X)/H₂O₂, FeOx/H₂O₂/UV, Fe(III)/H₂O₂,Fe(III)/H₂O₂/UV. Os autores concluíram que se a reação é iniciada por FeOx em vez de Fe(II) ou Fe(III), maiores valores da taxas de degradação são obtidas, como resultado da maior sensibilidade à luz dos complexos de ferro. Foi constatado também que a concentração inicial de peróxido de hidrogênio apresentou grande influência sobre o processo.

Garcia, Medrano e Hesparza (2009) estudaram o desempenho de processos oxidativos irradiados pelo Sol para o tratamento de efluentes fenólicos sintéticos com concentrações na faixa de 180-733 mg L⁻¹, utilizando FeOx e H₂O₂ em um reator com coletores CPC com diferentes volumes e sob diferentes condições experimentais. A mineralização total foi obtida nas seguintes condições: H_2O_2 /fenol=5,5, oxalato/fenol=1,5 e oxalato/Fe(III)=15, com um tempo de reação de 90 minutos energia acumulada de 1600 kJ L⁻¹.

Experimentos em laboratório usando as tecnologias UV, H₂O₂/UV, Fe(III)/UV e foto-Fenton foram realizadas por Bayarri et al. (2007), assim como experimentos em planta solar piloto (O₃/Fe(II) e fotocatálise heterogênea), para estudar a degradação de 2,4-DCF com concentração inicial de 100 mg L⁻¹, sendo o processo foto-Fenton mais vantajoso tanto em laboratório, como em planta piloto.

Segundo Nogueira e Guimarães (1999), um dos aspectos mais promissores da utilização do tris(oxalato) ferrato(III) para catalisar a fotodegradação de contaminantes orgânicos é a utilização da luz solar no processo, pois pode torná-lo economicamente viável. Alguns esforços já foram feitos neste sentido utilizando dióxido de titânio. Porém, a sua eficiência tem sido limitada pelo seu baixo rendimento quântico, devido à absorção limitada do TiO₂ (até 390 nm), que corresponde a apenas cerca de 3% da energia solar total disponível, é à alta taxa de recombinação de espécies carregadas fotogeradas no semi-condutor (elétrons nas bandas de condução e de valência). No caso do tris(oxalato) ferrato(III), cerca de 18% da radiação solar podem ser absorvidos pelo complexo.
2.7 Redes Neurais Artificiais

Devido à complexidade do processo estudado, a identificação de efeitos de variáveis controladas e não controladas sobre o desempenho do processo fotooxidativo irradiado pelo Sol foi baseada no ajuste de modelos de redes neurais artificiais (RNA). Segundo Basheera e Hajmeerb (2000) as RNAs são ferramentas computacionais que encontraram ampla aceitação para solucionar problemas complexos de modelagem do mundo real. As RNA podem ser definidas como estruturas de compostas por elementos processamento densamente interconectados (chamados neurônios artificiais ou nós), capazes de realizar cálculos macicamente paralelos para processamento de dados e representação do conhecimento. Embora as RNAs sejam baseadas em modelos biológicos, a ideia não é replicar o funcionamento de tais sistemas, mas fazer uso do que é conhecido sobre a funcionalidade das redes biológicas para resolver problemas complexos. A atratividade das RNAs vem das características marcantes de processamento de informação do sistema nervoso humano, tais como, a não-linearidade, a tolerância a ruídos e falhas, o alto paralelismo, a robustez, a capacidade de aprendizagem para lidar com informações imprecisas e difusas, e sua capacidade de generalizar (Jain et al., 1996). Modelos artificiais que possuem tais características são desejáveis, porque (i) a não-linearidade permite melhor ajuste aos dados; (ii) a tolerância a ruídos fornece uma previsão rigorosa na presença de dados aleatórios e erros de medição; (iii) o alto paralelismo implica em processamento rápido; (iv) o aprendizado e adaptabilidade permite ao sistema atualizar (modificar) a sua estrutura interna em resposta às mudanças do ambiente; e (v) a generalização permite a aplicação do modelo aos dados não aprendidos.

A capacidade de aprender é uma característica peculiar pertencente a sistemas inteligentes, biológicos ou não. Em sistemas artificiais, o aprendizado é visto como o processo da atualização da representação interna do sistema em resposta a estímulos externos, para que ele possa realizar uma tarefa específica. A aprendizagem das RNAs é realizada iterativamente conforme a rede é apresentada a exemplos de treinamento, similar à maneira segundo a qual se aprende com a experiência.

O sucesso da modelagem via redes neurais depende do conhecimento das principais variáveis do processo, sendo necessária uma base de dados que contenha todas as informações do processo. No treinamento da rede neural, valores conhecidos de entradas e saídas são fornecidos à rede, sendo determinado um conjunto de pesos otimizados que minimizam o erro entre os valores calculados das saídas e valores medidos. O treinamento é finalizado quando um erro médio quadrático aceitável for obtido ou se certo número de iterações pré-fixadas for atingido. É importante ressaltar que o sobre treinamento (*overtraining*) pode levar a rede a piorar sua capacidade de predição. Na validação da rede, as saídas obtidas pela RNA (resultados calculados) são comparadas com os resultados experimentais, de modo a verificar se o modelo está prevendo, de maneira satisfatória, o comportamento obtido experimentalmente, segundo um critério de tolerância adotado (RIBEIRO, 2009).

As entradas são ponderadas pelos pesos W_{ij} que são inspirados na força da conexão sináptica. Para um neurônio *i*, localizado numa camada *j* de uma rede, a informação recebida S_i é uma soma ponderada das entradas X_i pelos pesos W_{ij} :

$$S_{j} = \sum_{i=1}^{n} W_{ij} \cdot X_{i} + W_{n+1,j}$$
(11)

A saída d neurônio O_i é então calculada a partir da expressão:

$$O = f(S) \tag{12}$$

Em que $f(S_i)$ é uma função ativadora, que pode ser sigmoidal.

$$f(z) = \frac{1}{1 - e^{-z}}$$
(13)

Para a vasta maioria dos problemas práticos um único neurônio não é suficiente, logo, utilizam-se neurônios interconectados, sendo que a decisão de como interconectar os neurônios é uma das mais importantes a se tomar em um projeto de uma rede neural artificial. No tocante de como os neurônios se interligam, é conveniente ressaltar a utilização de camadas intermediárias (ou ocultas) que permite às RNAs implementar superfícies de decisão mais complexas. O número de camadas intermediárias e de neurônios geralmente é obtido por tentativa e erro, sendo a experiência a principal heurística do projetista da RNA.

Todavia, deve se levar em consideração que com um número muito pequeno de neurônios a rede pode não ter recursos suficientes para aprender. Além disso, a utilização de um número muito grande de neurônios e conexões pode fazer a rede perder sua capacidade preditiva.

De acordo com Basheera e Hajmeerb (2000) a decisão entre utilizar RNAs ou as técnicas estatísticas tradicionais (por exemplo, análise de variância e modelos de superfície de resposta) para interpretação de dados experimentais e avaliação de efeitos de variáveis depende do problema a ser resolvido. Para a modelagem de dados considerando aproximação de funções simples, as técnicas clássicas baseadas na análise estatísticas devem ser analisadas em primeiro lugar, e RNAs podem então ser empregadas se maior precisão for necessária.

As RNAs podem ser classificadas de muitas maneiras diferentes de acordo com um ou mais das suas respectivas características. De maneira geral, a classificação de RNAs pode ser baseada em (i) a função que a RNA é projetada para exercer (por exemplo, padrão de associação); (ii) o grau (parcial/integral) de conectividade dos neurônios na rede; (iii) a direção do fluxo de informações dentro da rede (recorrentes e não recorrentes); (iv) o tipo de algoritmo de aprendizado, o que representa um conjunto de equações sistemáticas que utilizam as saídas obtidas a partir da rede, juntamente com uma medida de desempenho arbitrária para atualizar a estrutura interna do RNA; (v) a regra de aprendizagem (isto é, o "motor" do algoritmo de aprendizado); e (vi) o grau de supervisão do aprendizado necessário para o treinamento da RNA. Um grande número de redes novas, ou de modificações das já existentes, está sendo constantemente desenvolvido, sendo que as redes retropropagação (*backpropagation*) são o tipo mais utilizado.

Segundo Kemp, Zaradic e Hansen (2007) para a interpretação dos modelos de RNA, uma forma de avaliar como os parâmetros contribuem para a produção do modelo é essencial. O método HIPR (*Holdback Input Randomization Method*) utiliza a aleatoriedade dos parâmetros de entrada para determinar em qual proporção cada variável de entrada contribui para a capacidade preditiva do modelo de RNA. Uma das principais vantagens da utilização deste método em relação aos outros é que os resultados podem ser obtidos sem fazer suposições sobre a arquitetura do modelo de RNA utilizado. Esses resultados também servem para ilustrar o conteúdo de consistência e de informação dos modelos RNA. O procedimento do método HIPR pode ser resumido como segue:

(1) Otimização do modelo de RNA;

(2) Utilização do conjunto de dados de teste para determinar a importância relativa das variáveis de entrada:

- Simular as saídas da rede neural sequencialmente para cada observação, mas substituindo os valores de uma das variáveis de entrada por valores aleatórios uniformemente distribuídos no domínio da variável;
- Calcular o erro quadrático médio entre valores calculados e medidos de cada saída da rede neural;
- Repetir o procedimento para cada variável de entrada, substituindo o valor original por valores aleatórios distribuidos uniformemente.

Os valores de erro quadrático médio do conjunto de dados com um determinado parâmetro aleatório em relação ao erro quadrático médio dos dados originais refletem a importância relativa desse parâmetro de entrada para a previsão da RNA. Se um parâmetro não contribui para a capacidade de previsão da RNA, o erro quadrático médio dos dados ao acaso será próximo ao erro quadrático médio do conjunto de dados original. Se um parâmetro contribui fortemente para a capacidade de previsão da RNA, o erro quadrático médio do conjunto de dados original. Se um parâmetro contribui fortemente para a capacidade de previsão da RNA, o erro quadrático médio do conjunto de dados em que este parâmetro é aleatório será maior do que o erro quadrático médio do conjunto de dados original.

O fato da radiação solar ser uma variável não controlada, assim como a natureza complexa de alguns sistemas de reações, têm levado à utilização de modelos empíricos, baseados em redes neurais (Nascimento et al., 1994; Oliveros et al., 1997; Göb et al., 2001), para estudos de aumento de escala, projeto e otimização de reatores fotoquímicos solares.

Ribeiro (2009) estudou o processo foto-Fenton com a utilização de luz solar como fonte de fótons em um reator CPC ligado a um tanque agitado equipado com lâmpadas elétricas. Os dados experimentais foram utilizados no ajuste de modelos matemáticos empíricos baseados em redes neurais para a simulação da taxa de remoção de COD em função das condições experimentais. Este modelo foi combinado com balanços de massa, que permitem simular o desempenho do reator para diferentes valores das variáveis operacionais e de projeto. Os resulatdos das simulações do modelo mostraram boa concordância com os dado experimentais para a maioria dos casos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O reator fotoquímico CPC

Para o estudo da reação fotoquímica de degradação do diclorofenol foi utilizado um reator fotoquímico solar com espelhos parabólicos compostos (CPC). Este consiste em dez espelhos refletores parabólicos lineares compostos e não concentradores de radiação solar (*FC*=1,0), confeccionados em alumínio polido, cada qual com superfície refletora de 0,196 m², contendo em seu eixo focal um tubo de vidro borossilicato *Duran*[®] (diâmetro interno, 29,2 mm; espessura, 1,4 mm; comprimento, 1,4 m; volume irradiado total, 10 L) (Figura 4).

Os tubos são conectados em série. As características do CPC são: abertura, 91,7 mm; semi-ângulo de recepção, 90°; superfície refletora total, 1,96 m². O conjunto é montado numa plataforma fixa com inclinação regulável. O reator é alimentado a partir de um tanque em PVC de 20 L.

As tubulações e conexões são todas em PVC de ½ polegada. A circulação entre o tanque e o reator é feita por bomba centrífuga de ¼ hp (*Dancor*, modelo 10733103). A vazão é ajustada por meio de válvula agulha em aço inox 316 (*Demaval*, modelo TCU) e indicada por um rotâmetro (*Applitech*), sendo que a vazão de recirculação utilizada em todos os experimento foi de 300 L h⁻¹. As amostras são retiradas por uma válvula na tubulação à saída da bomba. Em todos os experimentos foi utilizado um volume total de 20 L de solução aquosa.

O reator pode ser configurado para operar com os 10 tubos em série ou dividido em dois, podendo operar dois experimentos independentes com 5 tubos. Neste trabalho foi utilizada a configuração com 5 tubos. O reator foi operado em regime semi-batelada (com alimentação de solução de H₂O₂), com recirculação de líquido à vazão indicada no parágrafo anterior e alimentação da solução de peróxido de hidrogênio à vazão de 11 mL min⁻¹.



Figura 4 – Vista frontal do reator CPC e representação esquemática do equipamento.

3.2 Medidor de processo multiparamétrico

A medição da temperatura, pH e oxigênio dissolvido (OD) foi realizada por meio de um medidor de processo multiparamétrico (*WTW*, modelo MIQ/S 184 XT-H3) para até 12 sensores, para monitoramento *on-line* dos parâmetros (Figura 5). Para a medição de OD e pH foram utilizadas sondas digitais *WTW* (modelos TriOxmatic 700 IQ SensoLyt 700 IQ, respectivamente).



Figura 5 – Sistema de medida multiparamétrico (*WTW*, IQ 184 XT-H3): caixa metálica com painel e sensores inseridos no tanque à esquerda.

3.3 Radiômetros

Um radiômetro (piranômetro) (*Kipp & Zonen*, modelo CMP3) foi usado para medida da radiação solar global no intervalo 310-2800 nm (Figura 6a). Acoplado a um anel de sombreamento regulável (*Kipp & Zonen*, modelo CM 121B), um segundo piranômetro CMP3 foi usado para medida da radiação solar difusa, mantendo-se permanentemente uma sombra sobre o detector (Figura 6b). A diferença entre esses valores fornece a componente direta da radiação solar. Os piranômetros são conectados a um sistema de aquisição de dados (*data logger*) (*Campbell Scientific*, modelo CR1000), para armazenagem de medidas de radiação global e difusa em intervalos de tempo pré-determinados de 5 minutos.



Figura 6 – (a) Piranômetro (*Kipp & Zonen*, modelo CMP3). (b) Piranômetro acoplado a anel de sombreamento (Kipp & Zonen, modelo CM 121B).

3.4 Espectrorradiômetro UV-visível

Durante os experimentos foi utilizado um espectroradiômetro (*Luzchem Research*, modelo SPR-02), para medida do espectro solar nos instantes de amostragem. Os espectros são gerados em (mW m⁻² nm⁻¹) em função do comprimento de onda em (nm). O sensor (módulo integrador de radiação UV-visível) é incorporado ao próprio módulo de controle, que contém um espectrômetro baseado em um sistema de malha de diodos, permitindo medidas entre 235-850 nm, além de componentes ópticos que otimizam a detecção na região do UV. A radiação não detectada é pequena (por exemplo, <0,05% em 600 nm, <0,1% em 435 nm e <0,1% em 250 nm). O equipamento opera conjuntamente com um computador portátil por meio de um cabo USB.



Figura 7 – Espectroradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02).

3.5 Análise de carbono orgânico total

A análise de carbono orgânico total (TOC) é realizada pelo equipamento *Shimadzu* (modelo TOC-5000A), que quantifica as frações de carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC), contidas nas amostras. A diferença entre essas medidas fornece como resultado a concentração de carbono presente no líquido na forma de compostos orgânicos.



Figura 8 – Equipamento TOC 5000A (Shimadzu).

3.6 Reagentes utilizados

Foram utilizados os seguintes reagentes: 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) $(C_6H_4Cl_2O)$ (99,0% m/m, *Sigma-Aldrich*); solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (29% m/m, *Synth*); tris(oxalato) ferrato(III) (identificado no texto como FeOx), preparado neste trabalho, conforme a metodologia de HATCHARD e PARKER (1956) a partir de oxalato de potássio (K₂C₂O₄.H₂O, 99% m/m, *Sigma-Aldrich*) e

nitrato férrico nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O, 98% m/m, *Vetec*); solução inibidora contendo hidróxido de sódio (NaOH 97% m/m, *F. Maia*), (Na₂SO₃ 96% m/m, *Nuclear*) e (KI 99,5% m/m, *Casa Americana*). Essa solução (à concentração de 0,1 mol L⁻¹ de cada reagente) foi adicionada às amostras destinadas à análise de TOC, a fim de interromper a reação, como explicado a seguir; soluções aquosas de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 mol L⁻¹ e de hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L⁻¹, para correção de pH.

3.7 Solução inibidora

A solução inibidora, descrita no item anterior, tem a função de precipitar os íons Fe(II) e Fe(III) na forma dos respectivos hidróxidos, além de degradar o peróxido de hidrogênio residual por reação com sulfito e iodeto. As reações envolvidas são:

$$Fe^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2}$$
(14)

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3}$$
(15)

$$H_2O_2 + 2I + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$
 (16)

$$H_2O_2 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$
(17)

3.8 Procedimento para realização dos experimentos

Em linhas gerais, a metodologia empregada nos experimentos compreendeu:

- Limpeza e cobertura dos refletores e tubos;
- Carregamento do sistema com um volume de água da rede filtrada usando filtro de carvão ativado;
- Transferência da solução de 2,4-diclorofenol para o tanque;
- Acionamento da bomba e ajuste de vazão para 300 L h⁻¹;
- Ajuste do pH do sistema para 3, utilizando solução aquosa de H₂SO₄;

- Tomada da amostra inicial e adição do tris(oxalato) ferrato(III) ao sistema;
- Acionamento do cronômetro e da bomba peristáltica dosadora de peróxido de hidrogênio e retirada da cobertura do reator solar, simultaneamente;
- Tomada das amostras em tempos de reação pré-definidos, anotação das leituras de pH, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e temperatura fornecidas pelo medidor multiparamétrico;
- Descarga e limpeza do equipamento.

3.9 Planejamento Doehlert

Os experimentos foram realizados segundo um planejamento baseado na matriz uniforme equirradial Doehlert (BEZERRA, 2003). O número total de pontos experimentais do planejamento é igual a k^2+k+pc , em que k é o número de fatores (variáveis independentes estudadas) e pc é o número de experimentos no ponto central (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis independentes (fatores):

- U₁: Área de coleta de fótons, que corresponde à irradiância efetiva;
- U₂: Concentração inicial de peróxido de hidrogênio equivalente (H₂O₂);
- U₃: Concentração inicial de tris(oxalato) ferrato(III);
- U₄: Concentração inicial de 2,4-diclorofenol (com base no valor de TOC₀).

Cada coletor possui área de 0,196 m², de modo que multiplicando-se esse valor pelo número de tubos expostos é obtida a área de incidência de fótons para cada experimento. A concentração de peróxido de hidrogênio equivalente se refere àquela que seria obtida caso todo o peróxido fosse adicionado ao tanque no início da reação; no entanto, a solução de peróxido de hidrogênio foi dosada ao longo do experimento a uma vazão de 11 mL min⁻¹. Uma importante propriedade do planejamento Doehlert diz respeito ao número de níveis de valores em que cada fator foi avaliado. No caso em estudo, com quatro variáveis, os números de níveis foram: 5 (para a área de coleta de fótons), 7 (para a concentração de peróxido de hidrogênio equivalente), 7 (para a concentração de tris(oxalato) ferrato(III)) e 3 (para a concentração inicial de 2,4-diclorofenol). Os intervalos de variação foram selecionados com base em artigos de diversos autores, escolhendo-se assim, as

concentrações iniciais máximas e mínimas das variáveis U_2 , U_3 e U_4 . Os valores reais das variáveis podem ser calculados pela eq. (18).

$$U_i = U_{oi} + X_i \Delta U_i \tag{18}$$

Em que:

$$U_o = \frac{U_{i\max} + U_{i\min}}{2} \tag{19}$$

$$\Delta U = \frac{U_{i\,\text{max}} - U_{i\,\text{min}}}{2} \tag{20}$$

Os valores de U_i e X_i referem-se aos valores reais e codificados das variáveis estudadas, respectivamente. Os valores de X_i são pré-estabelecidos para o plajamento Doehlert. Obteve-se assim a Tabela 2:

Variável	Unidade	Valor mínimo	Valor máximo	U,	ΔU
U ₁	-	1	5	3	2
U_2	mmol L ⁻¹	9,9	130	69,95	60,05
U_3	mmol L ⁻¹	0,2	1,8	1	0,8
U_4	mgC L ⁻¹	21	520	270,5	249,5

Tabela 2 - Concentrações máximas e mínimas das variáveis.

As condições experimentais utilizadas no trabalho estão apresentadas na Tabela 3, onde o experimento E1 representa o ponto central do planejamento e os experimentos E22, E23 são as repetições desse ponto.

Exp.	Área de	[H ₂ O ₂]	[FeOx]	TOC₀	
	coleta de	$(mmol 1^{-1})$	(mmol L ⁻¹)	nominal	
	(m ²)			(mgC L⁻¹)	
E1	0,588 (0)	70,0 (0)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E2	0,980 (1)	70,0 (0)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E3	0,784 (0,5)	121,9 (0,866)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E4	0,784 (0,5)	87,3 (0,289)	1,65 (0,817)	270,5 (0)	
E5	0,784 (0,5)	87,3 (0,289)	1,16 (0,204)	467,9 (0,791)	
E6	0,196 (-1)	70,0 (0)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E7	0,392 (-0,5)	17,9 (-0,866)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E8	0,392 (-0,5)	52,6 (-0,289)	0,35 (-0,817)	270,5 (0)	
E9	0,392 (-0,5)	52,6 (-0,289)	0,84 (-0,204)	73,1 (-0,791)	
E10	0,784 (0,5)	17,9 (-0,866)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E11	0,784 (0,5)	52,6 (-0,289)	0,35 (-0,817)	270,5 (0)	
E12	0,784 (0,5)	52,6 (-0,289)	0,84 (-0,204)	73,1 (-0,791)	
E13	0,392 (-0,5)	121,9 (0,866)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E14	0,588 (0)	104,6 (0,577)	0,35 (-0,817)	270,5 (0)	
E15	0,588 (0)	104,6 (0,577)	0,84 (-0,204)	73,1 (-0,791)	
E16	0,392 (-0,5)	87,3 (0,289)	1,65 (0,817)	270,5 (0)	
E17	0,588 (0)	35,3 (-0,577)	1,65 (0,817)	270,5 (0)	
E18	0,588 (0)	70,0 (0)	1,49 (0,613)	73,1(-0,791)	
E19	0,392 (-0,5)	87,3 (0,289)	1,16 (0,204)	467,9 (0,791)	
E20	0,588 (0)	35,3 (-0,557)	1,16 (0,204)	467,9 (0,791)	
E21	0,588 (0)	70,0 (0)	0,51 (-0,613)	467,9 (0,791)	
E22	0,588 (0)	70,0 (0)	1,0 (0)	270,5 (0)	
E23	0,588 (0)	70,0 (0)	1,0 (0)	270,5 (0)	

Tabela 3 – Matriz Doehlert com valores experimentais (os valores codificados correspondentes das variáveis independentes estão entre parênteses).

3.10 Tratamento dos dados

Os cálculos da energia acumulada foram realizados a partir da integração dos valores de radiação solar direta, global e difusa (obtidos pelos radiômetros) ao longo do tempo em que foi realizado o experimento.

O Software Statgraphics Plus 3.0 foi utilizado para análise estatística, sendo que em tais análises os dados de energia global acumulada em kJ m⁻² foram multiplicados pela área de incidência de fótons, utilizando-se a energia solar global acumulada efetiva.

Foi adotada a metodologia e os algoritmos desenvolvidos no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos-Laboratório de Simluação e Controle de Processos (CESQ-LSCP) para ajuste do modelo de redes neurais e para cálculo da taxa de remoção de TOC. A avaliação da importância relativa das variáveis independentes consideradas no modelo foi baseada no método HIPR ("Holdback Input Randomization Method"), proposto por Kemp, Zaradic e Hansen (2007).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao longo dos experimentos, o pH foi mantido no valor de 3,05±0,96. A temperatura média inicial do líquido no reator foi de 31,1°C±6,8, com elevação média ao longo dos experimentos de 12,2°C±7,6. Nas próximas seções segue a análise das variáveis medidas durante os experimentos.

4.1 Análise dos valores de concentração de oxigênio dissolvido (OD)

De maneira geral, a variação da concentração de OD apresentou um comportamento similar nos experimentos realizados. Inicialmente, foram observados valores de 7,6 \pm 3,3 mg O₂ L⁻¹, ou seja, próximos à saturação do gás em água para as condições de temperatura e pressão (atmosférica em São Paulo) em que a solução no tanque se encontra. Com o início da reação, no entanto, os valores começam a diminuir. Devido às reações com radicais hidroxila (•OH), resultantes da decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na reação foto-Fenton, é iniciada a oxidação do 2,4-DCF e de seus subprodutos, gerando radicais peroxila (ROO•), a partir do consumo de moléculas de O_2 em solução, o que explica a redução observada nos valores de OD. Quando os compostos em solução já se encontram em seu estado de oxidação máximo, o valor de OD assume um comportamento crescente, pois o peróxido continua sendo dosado ao tanque e decompõe-se, pela ação dos radicais hidroxila gerados, em H₂O e O₂. Os valores de OD muito elevados (superiores a 10 mg O_2 L⁻¹), obtidos em alguns experimentos, podem também ser explicados pelo acúmulo de bolhas de O2 na membrana do sensor TriOxmatic 700 IQ, falseando as medidas. Na seção 4.3 serão apresentados e discutidos os gráficos de concentração de OD em função do tempo obtidos nos experimentos.

4.2 Análise das medidas de energia global acumulada

Mesmo em dias com características similares (céu aberto) há diferenças por vezes muito significativas na energia radiante acumulada. Como exemplo dessas diferenças, no experimento E18 obtiveram-se os maiores valores de energia solar

global acumulada deste trabalho e, no experimento E4, obtiveram-se os menores valores, sendo que, após 120 minutos a energia acumulada no primeiro era de 7030 kJ m⁻² e, no segundo, 2654 kJ/m², o que equivale a uma diferença bastante significativa de 4376 kJ m⁻² (os gráficos de energia global acumulada de todos os experimentos encontram-se na seção 4.3). O experimento E4 foi realizado em um período do dia diferente dos demais experimentos. Enquanto todos os experimentos foram iniciados entre 11h30 e 12h05, o experimento E4 foi iniciado às 14h20, logo um valor menor de energia acumulada era esperado. Além disso, o experimento E4 foi realizado no inverno e o E18, na primavera.

Os espectros integrados na faixa de comprimento de onda entre 280 e 500 nm, considerada de interesse para a reação foto-Fenton catalisada por tris(oxalato) ferrato(III), foram comparados com as medidas radiométricas de irradiância global em função do tempo de exposição. Com base nas medidas realizadas, constatouse que a radiação na referida faixa de interesse foi, em média, igual a 21% da irradiação total incidente nos coletores do reator, para o período em que foram realizados os experimentos. Os gráficos de irradiância global (W m⁻²) construídos com os dados radiométricos integrados entre 310 e 2800 nm, bem como os gráficos dos dados espectrorradiométricos (W m⁻²), integrados entre 280 e 500 nm, encontram-se no Anexo A.

4.3 Análise dos resultados de TOC

As condições experimentais estão na Tabela 4, sendo que os valores codificados das variáveis estão entre parênteses. Foi necessário realizar a análise individual das curvas de TOC em função do tempo para cada caso e eventualmente anômalos, desconsiderar alguns pontos evidentemente com base no comportamento e evolução dos resultados em função do tempo e em evidências experimentais, ou em alguns casos a repetição completa de experimentos. Vale ressaltar que foram encontradas dificuldades em obter valores de TOC₀ exatamente iguais aos calculados pelo projeto experimental adotado, devido à dificuldade de dissolução do 2,4-DCF, de modo que na Tabela 4 são apresentados os valores de TOC_0 reais obtidos em cada experimento. No início de todos os experimentos (t=0) foram utilizados 20 L de solução aquosa, sendo que o volume irradiado por passagem variou em cada experimento.

Exp.	Área de coleta de fótons	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	[FeOx] (mmol L ⁻¹)	TOC₀ real (mgC ⁻¹)	
	(m²)				
E1	0,588 (0)	70,0 (0)	1,0 (0)	164,2 (-0,379)	
E2	0,980 (1)	70,0 (0)	1,0 (0)	230,0 (0,143)	
E3	0,784 (0,5)	121,9 (0,866)	1,0 (0)	210,0 (-0,016)	
E4	0,784 (0,5)	87,3 (0,289)	1,65 (0,817)	265,1 (0,421)	
E5	0,784 (0,5)	87,3 (0,289)	1,16 (0,204)	277,6 (0,521)	
E6	0,196 (-1)	70,0 (0)	1,0 (0)	149,6 (-0,495)	
E7	0,392 (-0,5)	17,9 (-0,866)	1,0 (0)	210,0 (-0,016)	
E8	0,392 (-0,5)	52,6 (-0,289)	0,35 (-0,817)	272,0 (0,476)	
E9	0,392 (-0,5)	52,6 (-0,289)	0,84 (-0,204)	95,1 (-0,928)	
E10	0,784 (0,5)	17,9 (-0,866)	1,0 (0)	223,0 (0,087)	
E11	0,784 (0,5)	52,6 (-0,289)	0,35 (-0,817)	203,0 (-0,071)	
E12	0,784 (0,5)	52,6 (-0,289)	0,84 (-0,204)	103,7 (-0,860)	
E13	0,392 (-0,5)	121,9 (0,866)	1,0 (0)	220,0 (0,063)	
E14	0,588 (0)	104,6 (0,577)	0,35 (-0,817)	190,0 (-0,175)	
E15	0,588 (0)	104,6 (0,577)	0,84 (-0,204)	86,0 (-1)	
E16	0,392 (-0,5)	87,3 (0,289)	1,65 (0,817)	254,0 (0,333)	
E17	0,588 (0)	35,3 (-0,577)	1,65 (0,817)	260,0 (0,381)	
E18	0,588 (0)	70,0 (0)	1,49 (0,613)	90,9 (-0,961)	
E19	0,392 (-0,5)	87,3 (0,289)	1,16 (0,204)	338,0 (1)	
E20	0,588 (0)	35,3 (-0,557)	1,16 (0,204)	289,0 (0,611)	
E21	0,588 (0)	70,0 (0)	0,51 (-0,613)	275,5 (0,504)	
E22	0,588 (0)	70,0 (0)	1,0 (0)	165,5 (-0,369)	
E23	0,588 (0)	70,0 (0)	1,0 (0)	163,2 (-0,387)	

Tabela 4 – Condições dos experimentos de degradação de 2,4-DCF em solução aquosa por meio do processo foto-Fenton usando tris(oxalato) ferrato(III) no reator fotoquímico CPC irradiado pelo Sol (os valores codificados correspondentes das variáveis independentes estão entre parênteses).

Os valores de energia global acumulada multiplicada pela área para todos os experimentos, bem como os resultados de porcentagem de remoção de TOC, TOC removida e taxa máxima de remoção de TOC para os tempos de 30, 60 e 120 minutos, são apresentados na Tabela 5.

Exp.	Energia Global Acumulada multiplicada pela área (kJ) *		Remoção porcentual de TOC (%)		TOC Removido (mgC L ⁻¹)			máxima de remoção de TOC (mgC L ⁻¹ min ⁻¹) **		
-	30 min	60 min	120 min	30 min	60 min	120 min	30 min	60 min	120 min	
E1	695	1440	2965	19,3	55,8	91,1	31,7	91,7	149,6	3,21
E2	1262	2562	5079	31,2	70,3	92,3	71,7	161,7	212,4	4,06
E3	967	1964	3580	26,5	62,2	90,4	55,6	130,6	189,8	3,19
E4	708	1306	2081	30,0	59,7	85,0	79,5	158,3	225,4	3,23
E5	789	1639	3020	32,6	56,6	86,1	90,6	157,2	239,0	2,99
E6	284	562	1062	20,6	43,1	83,4	30,8	64,5	124,7	1,16
E7	464	909	1711	8,9	18,2	21,1	18,6	38,2	44,3	0,71
E8	334	863	1689	4,2	26,7	52,5	11,4	72,5	142,7	2,42
E9	634	1223	2237	48,9	82,0	86,8	46,4	77,9	82,5	1,92
E10	941	1816	3422	9,5	28,6	34,6	21,3	63,7	77,2	0,97
E11	855	1574	2900	21,2	43,9	67,4	43,0	89,2	136,9	1,63
E12	1436	2769	5214	76,22	85,4	99,8	79,0	88,5	103,5	4,71
E13	552	1122	2265	28,0	38,4	76,0	61,5	84,5	167,2	2,59
E14	826	1655	3195	25,7	34,7	66,1	48,8	66,0	125,6	1,29
E15	733	1394	2287	38,05	70,0	80,2	32,7	60,2	69,0	1,89
E16	610	1208	2299	24,0	45,3	52,9	60,9	115,0	134,4	2,96
E17	726	1441	2723	33,5	50,6	74,8	87,1	131,5	194,4	3,04
E18	1118	2183	4134	25,8	62,6	80,0	23,5	56,9	72,8	0,95
E19	479	944	1808	10,4	14,2	18,6	35,0	48,0	63,0	1,01
E20	856	1681	3165	4,3	8,2	38,3	12,4	23,8	110,8	1,08
E21	591	1095	1820	9,3	21,5	35,6	25,7	59,3	98,2	2,10
E22	1075	2113	4077	25,3	60,6	93,0	41,9	100,3	153,9	1,79
E23	929	1845	3176	12.6	63.7	91.7	20.6	104.4	149.7	3.88

Tabela 5 – Energia Global acumulada e resultados dos experimentos de degradação de 2,4-DCF em solução aquosa por meio do processo foto-Fenton usando tris(oxalato) ferrato(III) no reator fotoquímico CPC irradiado pelo Sol.

*obtida a partir dos dados de irradiância global integrados no intervalo de 0 a t, para t= 30, 60 e 120 minutos.

**calculada a partir do ajuste polinomial dos dados de TOC em função do tempo.

Para uma análise preliminar dos resultados, os experimentos foram agrupados em pares de forma a compará-los, quando possível, conforme o planejamento experimental realizado (cf. Tabelas 3 e 4). Nos gráficos das Figuras 9-15 foram feitas comparações de experimentos realizados com áreas de

Taxa

incidência de fótons e valores reais de TOC₀ distintos, porém concentração de tris(oxalato) ferrato (III) (FeOx) e concentração de H₂O₂ iguais. Os gráficos da Figura 9 comparam os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente, obtidos nos experimentos E1 e E2. Tais experimentos apresentavam concentrações equivalentes (c.f. definido no item 3.9) intermediárias de peróxido de hidrogênio equivalente ($[H_2O_2]=70$ mmol L⁻¹) e de tris(oxalato) ferrato(III) ([FeOx]=1 mmol L⁻¹). Após 60 minutos, a porcentagem de remoção de TOC do experimento E2 já era superior a 70%. No experimento E2 houve maior remoção absoluta de TOC do que a observada no experimento E1, sendo que no primeiro foram removidos 212,4 mgC L⁻¹ e no segundo, 149,6 mgC L⁻ ¹, após 120 minutos de exposição; no entanto, esses experimentos apresentaram porcentagens de remoção de TOC após 120 minutos muito próximas, sendo estas, respectivamente, de 92,3% e 91,1%. Deve-se considerar o maior valor de TOC_0 do experimento E2 em relação ao experimento E1. A razão entre a energia acumulada global e a massa de carbono removida em 120 minutos foi de 0,99 kJ mgC⁻¹ para o experimento E1 e 1,19 kJ mgC⁻¹ para o experimento E2, sendo considerado o volume de 20 L para tal cálculo. No experimento E2, realizado sob condições favoráveis de exposição à luz solar e concentrações relativas de reagentes, foi possível obter mineralização considerável do 2,4-DCF, atingido praticamente valores residuais de TOC já em 90 minutos de tratamento. Observa-se também na Figura 9 que o perfil de irradiância solar global ao longo do tempo durante o experimento E2 foi mais uniforme, ao contrário do experimento E1, que esteva sujeito à passagem de nuvens.

Nesses experimentos, os valores de OD diminuíram a partir da saturação encontrada no tempo *t*=0, voltando a crescer por volta dos 15 minutos de tratamento, o que está associado à rápida remoção de TOC. Ressalta-se que valores de OD acima da saturação, observados posteriormente, devem-se ao acúmulo de bolhas de oxigênio nucleadas na superfície da membrana do sensor TriOxmatic 700 IQ. Logo, a maior remoção de TOC observada no experimento E2, pode ser explicada principalmente pelo aumento da área irradiada, já que no experimento E1 ela era de 0,588 m² e no E2, de 0,980 m² e as curvas do gráfico de energia global acumulada foram quase coincidentes. Multiplicando os valores de energia global acumulada pela área de incidência, chega-se a um valor de energia acumulada após 120 minutos de 5079 kJ para o experimento E2 e de 2965 kJ para

o experimento E1, o que equivale a uma diferença significativa de cerca de 2114 kJ, ou seja, a energia acumulada no experimento E2 foi quase o dobro do valor encontrado no experimento E1.



Figura 9 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E1 (TOC₀=164,2 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=69,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²); E2 (TOC₀=230,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=69,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 5 coletores; área irradiada 0,98 m²).

Os gráficos da Figura 10 fazem uma comparação entre os resultados obtidos para os experimentos E3 e E13, realizados com concentração intermediária de [FeOx]=1 mmol L^{-1} e a concentração mais elevada de peróxido ([H₂O₂]=121,9 mmol L⁻¹). Observando o gráfico de TOC/TOC₀, ambos os experimentos apresentaram comportamento similar no início, entretanto, é possível notar que no experimento E3 a porcentagem de remoção em 120 minutos foi maior do que no experimento E13, sendo que no primeiro esse valor foi equivalente a 90,4% e no segundo 76,0%, com remoção absoluta após 120 minutos de, respectivamente, 189,8 mgC L⁻¹ e 167,2 mgC L⁻¹. Após 60 minutos a porcentagem de remoção de TOC no experimento E3 já era de 62%. Os experimentos apresentaram valores bem próximos de TOC₀ (210,0 mgC L⁻¹ para o experimento E3 e 220,0 mgC L⁻¹ para o experimento E13), o que facilita a comparação entre eles. A taxa máxima de remoção de TOC do experimento E3 foi de 3,19 mgC L⁻¹ min⁻¹ enguanto a do experimento E13 foi de 2,59 mgC L⁻¹ min⁻¹. O experimento E13 apresentou maior energia global acumulada após 120 minutos (5779 kJ m⁻², contra 4566 kJ m⁻² do experimento E3), no entanto, a área irradiado do experimento E3 (0.784 m²) foi maior que a do experimento E13 (0,392 m²), multiplicando tais valores chega-se a uma energia global acumulada após 120 minutos de 3580 kJ para o experimento E3 e de 2265 kJ para o experimento E13, o que mostra que a área irradiada apresentou grande influência sobre o desempenho de cada experimento. Nos dois experimentos os valores de OD apresentaram comportamento semelhante ao dos experimentos analisados anteriormente.



Figura 10 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E3 (TOC₀=210,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=121,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E13 (TOC₀=220,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=121,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).

Os gráficos da Figura 11 comparam os resultados obtidos nos experimentos E5 e E19. Tais experimentos foram realizados com $[H_2O_2]=87,3$ mmol L⁻¹ e [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹. Pela análise das curvas de TOC/TOC₀ constata-se que o experimento E5 apresentou desempenho significativamente superior em termos de porcentagem de remoção de TOC em comparação com o experimento E19, sendo as remoções porcentuais de TOC após 120 minutos iguais a 86,1% e 18,6%, respectivamente, sendo as correspondentes remoções absolutas de TOC de 239 mgC L⁻¹ para o experimento E5 e 63,0 mgC L⁻¹ para o experimento E19. Esse fato pode ser enfatizado pelas taxas máximas de remoção de TOC, visto que no experimento E5 ela foi de 2,99 mgC L⁻¹ min⁻¹, enquanto no experimento E19, de 1,01 mgC L⁻¹ min⁻¹. O pior desempenho do experimento E19 pode ser explicado por alguns fatores: inicialmente é preciso destacar que o valor de TOC₀ do experimento E5 era de 277,6 mgC L⁻¹ e do experimento E19, de 338,0 mgC L⁻¹, o que equivale a uma diferença de ca. 60 mgC L^{-1} , ou seja a TOC₀ do experimento E19 era 21,8% maior que a do experimento E5. Somado a isso, está o fato do experimento E5 apresentar uma área de coleta de fótons maior que o experimento E19, com valores de 0,784 m² e 0,392 m², respectivamente. Além disso, apesar do experimento E19 ter apresentado valor de energia global acumulada após 120 minutos maior que o experimento E5 (4611 kJ m⁻² para o primeiro e 3852 kJ m⁻² para o segundo), quando tal valor é multiplicado pela área de incidência são obtidos valores de 3020 kJ para o experimento E5 e 1808 kJ para o experimento E19, de onde se conclui, mais uma vez, que a área de coleta de fótons apresentou forte influência sobre a remoção de TOC.

A razão entre a energia global acumulada e a massa de carbono removida em 120 minutos foi de 0,63 kJ mgC⁻¹ para o experimento E5 e de 1,43 kJ mgC⁻¹ para o experimento E19. Com relação à curva de OD, valores muito baixos de concentração de oxigênio dissolvido foram encontrados para o experimento E19, o que está associado à baixa taxa de remoção de carbono e ao maior valor de TOC₀. Em relação ao experimento E5 a curva apresenta o mesmo comportamento dos experimentos anteriores. É importante destacar que o experimento E19 apresentou o pior desempenho entre todos os experimentos estudados, tal fato pode ser explicado pelo valor de energia acumulada após 120 minutos de 1808 kJ, quarto menor valor entre todos os experimentos estudados, associado ao fato desse experimento ter apresentado o maior valor de TOC₀ deste trabalho. É possível que a aeração não tenha sido eficiente no experimento E19, limitando o fornecimento de oxigênio e retardando a cadeia de oxidação por meio de radicais peroxila.



Figura 11 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E5 ($TOC_0=277.6 \text{ mgC } L^{-1}$; [H_2O_2]=87,3 mmol L^{-1} ; [FeOx]=1,16 mmol L^{-1} ; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E19 ($TOC_0=338.0 \text{ mgC } L^{-1}$; [H_2O_2]=87,3 mmol L^{-1} ; [FeOx]=1,16 mmol L^{-1} ; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).

Os gráficos da Figura 12 comparam resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente, obtidos nos experimentos E4 e E16. Tais experimentos foram realizados com [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹ e $[H_2O_2]=87,3$ mmol L⁻¹. O gráfico de TOC/TOC₀ indica maior porcentagem de remoção de TOC (85,0%) obtida no experimento E4 após 120 minutos, em comparação com o experimento E16 (52,9%), com remoções absolutas de 225,4 mgC L⁻¹ e de 134,4 mgC L⁻¹, respectivamente. Em relação a TOC₀ o experimento E4 apresentou um valor ligeiramente maior de 265,1 mgC L⁻¹ contra 254,0 mgC L⁻¹ do experimento E16. As taxas máximas de remoção de TOC foram de 3,23 mgC L⁻¹ min⁻¹ para o experimento E4 e de 2,96 mgC L⁻¹ min⁻¹ para o experimento E16. O experimento E16 apresentou um valor de energia global acumulada em 120 minutos de 5865 kJ m⁻² e o experimento E4, de 2654 kJ m⁻², o que equivale a menos da metade do valor encontrado no experimento E16. Nota-se ainda na Figura 12 que a irradiância solar global no experimento E4 foi sempre bastante inferior à observada no experimento E16, ambos transcorridos com céu aberto, sem nuvens. No entanto, isso foi compensado pela menor área irradiada do experimento E16 (0,392 m² contra 0,784 m² do E4), o que fez com que a energia global acumulada recebida no experimento E4 fosse de 2081 kJ enquanto no experimento E16 esse valor foi de 2299 kJ, o que explica os perfis similares para os valores de energia acumulada (kJ). Dessa forma, na comparação entre esses dois experimentos foi verificado comportamento diferente do destacado em todas outras comparações, já que experimento E16 apresentou menor remoção de TOC do que o experimento E4.



Figura 12 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E4 (TOC₀=265,1 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E16 (TOC₀=254,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).

A Figura 13 compara os resultados obtidos nos experimentos E7 e E10. Tais experimentos apresentavam uma concentração intermediária de FeOx, de 1,0 mmol L^{-1} e a mais baixa concentração de peróxido utilizada ([H₂O₂]=17,9 mmol L^{-1}). As curvas de OD, TOC/TOC₀, e os perfis de irradiância solar global de tais experimentos apresentaram comportamentos bastante semelhantes, sendo que no experimento E10 foi obtida porcentagem de remoção de TOC em 120 minutos maior do que a do experimento E7, com valores, respectivamente de, 34,6% e 21,1%. O desempenho limitado desses experimentos pode ser explicado pela baixa concentração de peróxido de hidrogênio. Ambos apresentaram valores de TOC₀ relativamente próximos (210,0 mgC L⁻¹ no experimento E7 e 223,0 mgC L⁻¹ no experimento E10). As remoções de TOC após 120 minutos foram de, respectivamente, 44,3 mgC L⁻¹ e 77,2 mgC L⁻¹. O valor de energia global acumulada encontrado nos experimentos E10 e E7 foram idênticos (4365 kJ m⁻²), já que os perfis de irradiância global ao longo do tempo, característicos de céu aberto, foram praticamente coincidentes nos dois experimentos, apesar da discreta presença de nuvens no experimento E10. No entanto a área irradiada do primeiro era o dobro da área irradiada do segundo, o que possibilitou que o experimento E10 apresentasse desempenho levemente superior. Em relação às curvas de OD em função do tempo os experimentos apresentaram comportamento bastante parecido, segundo o qual a concentração de OD cai rapidamente a um valor próximo a zero, o que pode estar relacionado à baixa concentração de peróxido de hidrogênio equivalente utilizada nesses experimentos, limitando a remoção de TOC, visto que, é importante garantir a solução aquosa saturada com O_2 para manter o mecanismo de oxidação em cadeia pelo qual os radicais peroxila são gerados e degradados, levando à possível mineralização dos compostos orgânicos.



Figura 13 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E7 (TOC₀=210 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E10 (TOC₀=223 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).

A Figura 14 compara os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente obtidos nos experimentos E9 e E12. Tais experimentos apresentavam [FeOx]=0,84 mmol L^{-1} e [H₂O₂]=52,6 mmol L^{-1} . Pelo gráfico de TOC/TOC₀ é possível notar que o experimento E12 apresentou rápida remoção de TOC, com porcentagem de remoção de TOC após 120 minutos superior à do experimento E9, sendo que no primeiro a remoção de TOC foi quase total (99,8%) e no segundo, de (86,8%). Após 15 minutos a porcentagem de remoção de TOC do experimento E12 já era de 54%, e após 60 minutos de 85%, quase o mesmo valor encontrado no experimento E9 após 120 minutos. A remoção absoluta de TOC no experimento E9 após 120 minutos foi de 82,5 mgC L⁻¹ e no experimento E12 de 103,5 mgC L⁻¹, sendo que o TOC₀ no experimento E9 foi de 95,1 mgC L⁻¹ e no experimento E12 de 103,7 mgC L⁻¹. A taxa máxima de remoção de TOC obtida no experimento E9 foi de 1,92 mgC L⁻¹ min⁻¹ e no experimento E12 de 4,71 mgC L⁻¹ min⁻¹. A área de coleta de fótons do experimento E12 foi o dobro da utilizada no experimento E9; além disso, o valor da energia global acumulada após 120 minutos no experimento E12 (6650 kJ m⁻²) foi superior ao valor observado no experimento E9 (5707 kJ m⁻²), o que pode explicar o desempenho superior encontrado experimento E12. Neste, obteve-se o melhor desempenho entre todos os experimentos realizados, como consegüência do alto valor de energia global acumulada associada à maior área de coleta de fótons, o que permitiu atingir energia global acumulada após 120 minutos de 5214 kJ. É interessante observar que o melhor desempenho do experimento E12 ocorreu mesmo com importante passagem periódica de nuvens, como indicam os perfis de irradiância solar global observados na Figura 14. Isso se deve às particularidades dos coletores solares CPC, que permitem aproveitar as componentes direta e difusa da radiação solar incidente na superfície.



Figura 14 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E9 (TOC₀=95,1 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E12(TOC₀=103,7 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).

Os gráficos da Figura 15 comparam os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente, obtidos nos experimentos E8 e E11. Tais experimentos apresentavam baixa concentração de FeOx (0.35 mmol L⁻¹) e concentração de peróxido de hidrogênio equivalente $([H_2O_2])$ de 52,6 mmol L⁻¹. O experimento E11 apresentou desempenho superior ao do experimento E8, sendo que no primeiro foi obtida porcentagem de remoção de 67,4% e no segundo de 52,5%. O experimento E8 apresentou um valor de TOC₀ cerca de 34% maior que o experimento E11, sendo que a razão entre a energia global acumulada e a massa de carbono removida foi de 0,59 kJ mgC⁻¹ para o experimento E8 e de 1,06 kJ mgC⁻¹ para o experimento E11. A área de coleta de fótons do experimento E8 era a metade da área de coleta do experimento E11, o que mostra novamente que tal fator exerce forte influência sobre o processo. Como mostra a Figura 15, em ambos os experimentos os perfis de irradiância solar global foram irregulares (em particular no experimento E11), devido à passagem periódica de nuvens. Ainda que o valor de energia global acumulada por unidade de área no experimento E8 (4308 kJ m⁻²) tenha sido maior que o valor encontrado no experimento E11 (3699 kJ m⁻²), o fato de haver uma maior área de coleta no experimento E11, compensou essa diferença, de modo que o valor de energia global acumulada após 120 minutos no experimento E8 foi de 1689 kJ e no experimento E11 de 2900 kJ. No caso do experimento E8, a mineralização parcial do 2,4-DCF associa-se à evolução da concentração de OD observada. Devido a problemas no equipamento de medição, não foi possível obter o gráfico de OD para o experimento E11.



Figura 15 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E8 (TOC₀=272,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E11 (TOC₀=203,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²). *Devido a falhas no equipamento não foi possível obter a curva de concentração de OD para o experimento E11.

Nas Figuras 16 e 17 comparam-se pares de experimentos realizados com concentração de H₂O₂ distintas, porém com concentrações de FeOx e áreas de coleta de fótons iguais. A Figura 16 sumariza os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente, obtidos nos experimentos E3 e E10. Tais experimentos apresentavam concentração intermediária de FeOx (1,0 mmol L⁻¹) e área de incidência de fótons de 0,784 m². Em termos de porcentagem de remoção de TOC, bem como de taxa de remoção de TOC, o experimento E3 apresentou desempenho bastante superior ao do experimento E10, para os quais os valores de TOC₀ foram relativamente próximos, isto é, 210,0 mgC L⁻¹ para o experimento E3 e 223,0 mgC L⁻¹ para o experimento E10. A remoção absoluta de TOC após 120 minutos no experimento E3 foi de 189,8 mgC L^{-1} (90,4%) e no experimento E10 foi de apenas 77,2 mgC L^{-1} (34,6%). Os experimentos foram realizados com mesma área de coleta de fótons e a diferença de energia global acumulada entre eles foi de apenas 201 kJ m⁻², já que os perfis de irradiância global são praticamente coincidentes, apesar da influência de nebulosidades (Figura 16). Dessa forma, as curvas de energia global acumulada obtidas nesses experimentos foram praticamente coincidentes, o que evidencia que a grande diferença em termos de remoção de TOC observada nos dois experimentos está diretamente relacionada à concentração de peróxido de hidrogênio equivalente (121,9 mmol L⁻¹ em E3 e 17,9 mmol L⁻¹ em E10). Tal fato foi evidenciado pelo gráfico de concentração de OD, que no caso do experimento E10 não apresentou um crescimento significativo ao longo do tempo, mantendo-se próxima a zero na maior parte do tempo; já no caso do experimento E3 a concentração de OD mostrou crescimento após cerca de 60 minutos, sendo que ao final de 120 minutos o valor da concentração de oxigênio dissolvido era de 21,5 mgO₂ L⁻¹, valor que pode ser explicado pelo acúmulo de bolhas na superfície da membrana do sensor.



Figura 16 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E3 (TOC₀=210 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=121,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E10 (TOC₀=223,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).

A Figura 17 compara os resultados obtidos para os experimentos E7 e E13, realizados com concentração intermediária de FeOx (1,0 mmol L⁻¹) e área de incidência de fótons de 0,392 m². O experimento E13 apresentou melhor desempenho, sendo as remoções porcentuais de TOC após 120 minutos iguais a 21,1% no experimento E7 e 76,0% no experimento E13. Ambos apresentaram valores de TOC₀ bem próximos, sendo as remoções absolutas de TOC iguais a 44,3 mgC L⁻¹ no experimento E7 e 167,2 mgC L⁻¹ no experimento E13. Como no caso anterior, o desempenho muito superior apresentado pelo experimento E13 é explicado pela maior concentração de peróxido de hidrogênio equivalente utilizada nesse experimento; neste caso, porém, observa-se que o perfil de irradiância solar da Figura 17 indica que as condições do céu foram substancialmente mais favoráveis no experimento E13, mesmo ambos tendo sido realizados na ausência de nuvens. Vale acrescentar que os experimentos E13 e E7 foram realizados com o maior e o menor valor de $[H_2O_2]$, respectivamente. Em relação ao gráfico de concentração de OD, constata-se novamente a grande influência da concentração de peróxido de hidrogênio equivalente, visto que na curva do experimento E7 foram encontrados muitos valores próximos a zero, enquanto, para o experimento E13, no tempo de 120 minutos a concentração de OD era de 19,4 mgO₂ L⁻¹, o que novamente pode ser explicado pelo acúmulo de bolhas na superfície do sensor.



Figura 17 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E7 (TOC₀=210,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=17,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E13 (TOC₀=220,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=121,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).

Nos gráficos das Figuras 18-24 comparam-se pares de experimentos realizados com concentrações de FeOx distintas, porém mesma concentração de H_2O_2 e área de coleta de fótons. A Figura 18 compara os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente obtidos nos experimentos E1 e E18, realizados com concentração intermediária de peróxido de hidrogênio equivalente ($[H_2O_2]=70$ mmol L⁻¹) e área de incidência de fótons de 0,588 m². No experimento E1 a porcentagem de remoção de TOC foi maior que a do experimento E18, sendo obtidos após 120 minutos valores de 91,1% para o experimento E1 e de 80,0% para o experimento E18. Os valores de energia global acumulada nos experimentos E1 e E18 foram iguais a 2965 kJ e 4134 kJ, respectivamente; o perfil de irradiância global observado no experimento E18 indica condição do céu mais favorável, isenta de nuvens, ao contrário da observada no experimento E1. A taxa máxima de remoção de TOC do experimento E1 foi de 3,21 mgC L^{-1} min⁻¹ e a do experimento E18 foi de 0,95 mgC L^{-1} min⁻¹. Deve-se observar, porém, que os valores de TOC₀ desses experimentos são significativamente diferentes, o que dificulta a comparação direta entre os mesmos. A razão entre energia global acumulada e massa de carbono removida após 120 minutos foi de 0,99 kJ mgC⁻¹ para o experimento E1 e de 2,84 kJ mgC⁻¹ para o experimento E18. Para tais experimentos os valores de OD diminuem a partir da saturação inicial, atingindo valores próximos a zero por volta de 15 minutos de tratamento para o experimento E1 e 30 minutos para o experimento E18, aumentando em seguida, o que está associado à rápida remoção de TOC.


Figura 18 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E1 (TOC₀=164,2 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=69,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²); E18 (TOC₀=90,9 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=69,9 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,49 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).

tempo (minutos)

Os gráficos da Figura 19 comparam os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente obtidos nos experimentos E4 e E5, realizados com concentração de peróxido de hidrogênio equivalente de 87,3 mmol L⁻¹ e área de incidência de fótons de 0,784 m². As curvas de TOC/TOC₀ desses experimentos foram praticamente coincidentes, indicando porcentagens de remoção de TOC após 120 minutos de 85,0% no experimento E4 e de 86,1% no experimento E5, com remoções absolutas de TOC iguais a 225,4 mgC L⁻¹ e 239,0 mgC L⁻¹, respectivamente; deve-se observar que os valores de TOC₀ para esses experimentos foram bem próximos. No experimento E4 foi observado valor de energia global acumulada após 120 minutos de 2081 kJ, enquanto no experimento E5 esse valor foi de 3020 kJ, ou seja, 939 kJ superior, o que ocorreu mesmo sendo o perfil de irradiância solar global muito irregular (Figura 19). No entanto a concentração de FeOx no experimento E4 (1,65 mmol L^{-1}) foi superior à do experimento E5 (1,16 mmol L^{-1}), o que parece ter compensado os efeitos da energia global acumulada, proporcionando resultados bastante semelhantes para ambos os experimentos.





Figura 19 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E4 (TOC₀=265,1 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²); E5 (TOC₀=277,6 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 4 coletores; área irradiada 0,784 m²).

A Figura 20 compara os resultados obtidos nos experimentos E16 e E19, realizados com concentração de peróxido de hidrogênio equivalente de 87,3 mmol L⁻¹ e área de incidência de fótons de 0,392 m². Pela análise do gráfico de TOC/TOC₀ nota-se que o experimento E16 apresentou melhor desempenho, com porcentagem de remoção de TOC após 120 minutos de 52,9% e remoção absoluta de TOC de 134,4 mgC L⁻¹, enquanto o experimento E19 apresentou 18,6% de remoção de TOC (pior resultado entre todos experimentos), com remoção absoluta de 63,0 mgC L⁻¹. O pior desempenho encontrado no experimento E19 pode ser justificado por uma série de fatores, entre eles está o menor valor da energia global acumulada, o elevado valor de TOC₀ (maior valor entre todos os experimentos), além da menor concentração de FeOx. O valor de TOC₀ desses experimentos foi bastante distinto (254,0 mgC L⁻¹ no experimento E16 e 338,0 no experimento E19). A relação entre a energia global acumulada e a remoção de carbono em 120 minutos foi de 0,86 kJ mgC⁻¹ para o experimento E16 e de 1,43 kJ mgC⁻¹ para o experimento E19. A energia global acumulada em 120 minutos obtida no experimento E19 foi 491 kJ menor que a observada no experimento E16; o perfil de irradiância solar indica condição de exposição mais favorável no experimento E16. Os baixos valores de concentração de OD observados para o experimento E19 refletem justamente os baixos valores de remoção de TOC obtidos, e estão relacionados ao elevado valor de TOC₀.





Figura 20 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E16 (TOC₀=254,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E19 (TOC₀=338,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=87,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).

A Figura 21 compara os resultados obtidos nos experimentos E8 e E9, realizados com concentração de peróxido de hidrogênio equivalente de 52,6 mmol L⁻¹ e área de incidência de fótons de 0,392 m². Os gráficos de TOC/TOC₀ indicam que o experimento E9 apresentou melhor desempenho, sendo as porcentagens remoção de TOC iguais a 52,5% e 86,8%, respectivamente. No entanto, o valor de TOC₀ desses experimentos foi bastante diferente (272,0 mgC L⁻¹ em E8 e 95,1 mgC L⁻¹ em E9). A Figura 21 indica também céu mais aberto e irradiância global maior ao longo de todo o tempo no experimento E9. A relação entre a energia global acumulada e a remoção de carbono em 120 minutos foi de 0,59 kJ mgC⁻¹ para o experimento E8 e de 1,35 kJ mgC⁻¹ para o experimento E9. Diversos fatores podem justificar o pior desempenho do experimento E8, além do maior valor de TOC₀; tal experimento apresentou menor valor de energia global acumulada em 120 minutos, além de menor concentração de FeOx (0,35 mmol L⁻¹, contra 0,84 mmol L⁻¹ no experimento E9).





Figura 21 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E8 (TOC₀=272,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²); E9 (TOC₀=95,1 mgC L⁻¹; $[H_2O_2]=52,6$ mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 2 coletores; área irradiada 0,392 m²).

Os gráficos da Figura 22 permitem comparar os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente obtidos nos experimentos E11 e E12, realizados com concentração de peróxido de hidrogênio equivalente de 52,6 mmol L⁻¹ e área de incidência de fótons de 0,784 m². Para esses experimentos, podem ser extraídas conclusões bastante semelhantes às dos dois experimentos discutidos anteriormente (experimentos E8 e E9). As porcentagens de remoção de TOC obtidas nos experimentos E11 e E12 foram superiores às dos experimentos anteriores, devido ao valor mais elevado de área de coleta de fótons. Com base no gráfico de TOC/TOC₀ é possível constatar que o experimento E12 apresentou o melhor desempenho, com porcentagem remoção de TOC de 99,8%, contra 67,4% obtida no experimento E11. Os valores de TOC_0 desses dois experimentos foram bastante diferentes (203,0 mgC L⁻¹ e 103,7 mgC L⁻¹ ¹, respectivamente). A razão entre a energia global acumulada e a massa de carbono removida em 120 minutos foi de 1,06 kJ mgC⁻¹ para o experimento E11 e de 2,52 kJ mgC⁻¹ para o experimento E12. Diversos fatores podem justificar o pior desempenho do experimento E11: além do maior valor de TOC₀, tal experimento apresentou valor de energia global acumulada em 120 minutos significativamente menor, além de ter sido realizado com menor concentração de FeOx. A Figura 22 indica também que ambos os experimentos foram influenciados por nebulosidades, e que esse feito foi claramente mais importante no experimento E11.







Figura 22 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E11 (TOC₀=203,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35mmol L⁻¹; 4 coletores); E12 (TOC₀=103,7 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 4 coletores). *Devido a falhas no equipamento não foi possível obter a curva de concentração de OD para o experimento E11.

A Figura 23 compara os resultados obtidos para os experimentos E14 e E15, realizados com concentração de peróxido de hidrogênio equivalente de 104,6 mmol L^{-1} e área de coleta de fótons de 0,588 m². No experimento E15 foi obtida maior porcentagem de remoção de TOC; no entanto, a remoção absoluta de TOC no experimento E14 foi superior à obtida em E15. Novamente, houve diferença muito significativa com relação ao valor de TOC₀ em tais experimentos, o que dificulta a realização da comparação direta. O experimento E14 apresentou TOC₀ de 190,0 mgC L⁻¹ e o E15, de 86,0 mgC L⁻¹. Por outro lado, a razão entre a energia global acumulada e a massa de carbono removida em 120 minutos de exposição ao Sol foi de 1,27 kJ mgC⁻¹ para o experimento E14 e de 1,66 kJ mgC⁻¹ para o experimento E15. Apesar da maior porcentagem de remoção de TOC do experimento E15, em termos absolutos, nesse experimento houve uma redução de TOC menor que no experimento E15, sendo a diferença de 56,6 mgC L⁻¹. Deve-se observar que o experimento E14 foi realizado com menor concentração de FeOx, maior valor de TOC₀ e energia global acumulada bastante superior àquele encontrado no experimento E15; no caso deste último fator, a diferença entre eles foi de 908 kJ. Em ambos os casos a Figura 23 indica que a condição de céu aberto foi observada, porém no experimento E14 a irradiância solar global foi maior e mais uniforme ao longo de todo o tempo.





Figura 23 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E14 (TOC₀=190,0mgC L⁻¹; [H₂O₂]=104,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,35 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²); E15 (TOC₀=86,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=104,6 mmol L⁻¹; [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).

Finalmente, os gráficos da Figura 24 comparam os resultados de TOC/TOC₀, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e energia solar incidente, obtidos nos experimentos E17 e E20. Esses experimentos foram realizados em condições de céu aberto sem nuvens (cf. perfis de irradiância solar global, Figura 24), com concentração de peróxido de hidrogênio equivalente de 35,3 mmol L⁻¹ e área de incidência de fótons de 0,588 m². Pelas curvas de TOC/TOC₀ fica evidente que o experimento E17 apresentou maior porcentagem de remoção de TOC que a observada no experimento E20. Os valores de TOC₀ foram iguais a 289 mgC L⁻¹ (E20) e 260,0 mgC L⁻¹ (E17), ou seja, cerca de 11% maior no experimento E20. O melhor desempenho obtido no experimento E17 pode ser justificado pelo maior valor de concentração inicial de FeOx. Ainda que o valor de energia global do experimento E20 tenha sido pouco superior, a maior concentração de FeOx e o menor valor de TOC₀ do experimento E17 parecem ter compensado esse fato.





Figura 24 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições: E17 (TOC₀=260,0 mgC L⁻¹; [H₂O₂]=35,3 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,65 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²); E20 (TOC₀=289,0 mgC L⁻¹; $[H_2O_2]=35,3$ mmol L⁻¹; [FeOx]=1,16 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).

Foram realizados três experimentos no ponto central do planejamento Doehlert ($[H_2O_2]=70,0 \text{ mmol } L^{-1}$; $[FeOx]=1 \text{ mmol } L^{-1}$; sem irradiação), para verificar a reprodutibilidade experimental. Os resultados são apresentados na Figura 25. Considera-se satisfatória a reprodutibilidade, com desvio padrão médio igual a 4,56 mq C L⁻¹, como pode ser observado na Figura 26. Os valores elevados de remoção porcentual de TOC após 120 minutos são resultado da alta irradiância durante os experimentos, embora também deva ter ocorrido influência dos valores mais baixos de TOC inicial real. É claro que os efeitos combinados de $[H_2O_2]$ e [FeOx], nos níveis em que foram usados, também contribuíram para esse desempenho. Entre essas repetições, o experimento E22 foi o que apresentou condições mais favoráveis de exposição ao Sol, como indicam os perfis de irradiância solar global ao longo do tempo (Figura 25). Pode-se dizer que, nas condições do ponto central, importantes diferenças da irradiância em cada caso não afetaram as apreciavelmente a remoção de TOC o que, porém, não deve se reproduzir sob outras condições de [H₂O₂], [FeOx], TOC₀ e número de coletores expostos, como sugerem as análises apresentadas anteriormente.



Figura 25 – Evolução de TOC/TOC₀, concentração de OD, energia solar global acumulada e irradiância global em função do tempo para as condições do ponto central([H₂O₂]=70,0 mmol L⁻¹; [FeOx]=1,0 mmol L⁻¹; 3 coletores; área irradiada 0,588 m²).



Figura 26 - Média e desvio padrão para as repetições no ponto central.

4.4 Experimento Fenton

Foi realizado um experimento baseado na reação de Fenton térmica (sem irradiação solar), nas condições do ponto central do planejamento experimental $([H_2O_2]=70.0 \text{ mmol } L^{-1}; [FeOx]=1 \text{ mmol } L^{-1})$, no qual a remoção porcentual de TOC após 120 minutos foi somente 31,1%, valor muito inferior ao encontrado no processo foto-Fenton, no qual, a média da porcentagem de remoção de TOC após 120 minutos encontrada nas três repetições no ponto central foi de 92%, conforme pode ser observado na Figura 27. Esse comportamento era esperado, visto que o processo foto-Fenton é mais eficiente que o Fenton, pois a fotorredução do Fe³⁺ a Fe²⁺ recupera íons ferrosos e gera mais radicais hidroxila. Alguns estudos têm mostrado que a absorção do 2,4-DCF em solução aquosa é mínima acima de 300 nm, o que dificulta a utilização da irradiação solar unicamente para degradar tal composto, visto que da radiação solar incidente no topo da atmosfera, cerca de 9% estão na faixa do ultravioleta (100-400nm), 41% na faixa do visível (400-800 nm) e 50% na faixa do infravermelho (acima de 800nm). Por exemplo, em experimentos realizados na ausência de oxidante e de Fe(II), utilizando apenas irradiação artificial, Momani, Sans e Esplugas (2004) obtiveram remoção do poluente inferior a 5% após 70 minutos de reação em sistema irradiado (300-400 nm), sem adição de quaisquer outros reagentes. Resultado similar foi obtido por BAYARRI et al. (2007), para os quais o TOC permaneceu praticamente constante sob irradiação UV.



Figura 27 – TOC em função do tempo para os experimentos Fenton e foto-Fenton no ponto central.

4.5 Análise estatística dos efeitos das variáveis

Apresenta-se a seguir a análise estatística dos resultados discutidos anteriormente, sumarizados na Tabela 5. São analisados os efeitos das variáveis independentes e controladas $[H_2O_2]$, [FeOx] e TOC₀ (valor real) conforme o projeto experimental Doehlert. O pH foi mantido constante em 3,05±0,96 e, assim como a temperatura, não foi incluído na análise estatística. Por outro lado, incluiu-se nessa análise o efeito da irradiação solar (variável independente não controlada), através do número de coletores expostos (isto é, da área total de coleta exposta ao Sol) ou da energia solar global acumulada, em diferentes tempos de exposição (30, 60 e 120 minutos), multiplicada pela área irradiada em cada experimento. Para a análise, todas as variáveis foram normalizadas no intervalo [-1, +1], sendo os valores normalizados representados por X_1 (concentração de H₂O₂), X_2 (concentração de FeOx), X_3 (TOC₀) e X_4 (área total de coleta de fótons ou energia global acumulada total). As respostas (Y) foram a porcentagem de remoção de TOC e a remoção absoluta TOC (em mgC L^{-1}) para os tempos de 30, 60 e 120 minutos, além da taxa máxima de remoção TOC (em mgC L⁻¹ min⁻¹). As respostas Y foram relacionadas aos fatores X_i com base em um modelo de discriminação simples, dado pela Equação 21:

$$Y = b_0 + \sum_{i} b_i X_i + \sum_{i} \sum_{j} b_{ij} X_i X_j$$
(21)

em que b_0 é o valor médio das respostas medidas, b_i é o efeito principal da variável X_i e b_{ij} é o efeito da interação entre as variáveis X_i e X_j . As análises foram realizadas utilizando-se o *software* Statgraphics Plus v. 3.0.

4.5.1 Efeito da radiação solar em termos da área total de coleta de fótons

As Figuras 28-34 apresentam os resultados da análise estatística quando se considera o efeito da radiação solar (variável normalizada *X*₄) em termos da área total de coleta de fótons, já que os experimentos foram realizados com número diferente de tubos coletores expostos; em outras palavras, essa opção representa o efeito da variação do volume irradiado. A hipótese para essa opção é a equivalência entre os perfis de irradiância solar global para dias diferentes. Como apresentado anteriormente, essa hipótese é muito frágil, já que houve diferenças importantes nos padrões de irradiância solar global correspondentes aos experimentos realizados, o que se reflete nos históricos da energia global acumulada em função do tempo, também já discutidos. Em que pese essa aproximação, a análise estatística foi realizada a fim de servir como base de comparação frente a outras abordagens do efeito dessa variável não controlada.

A Figura 28 apresenta o diagrama de Pareto para a porcentagem de remoção de TOC após 30 minutos de irradiação, no qual as linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo ($t_{v=12, \alpha=0.025}$ = 2,179). O coeficiente de determinação R^2 =0,7121 indica que o modelo (Equação 21) explica pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 6,9% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 4,9%; os resíduos são distribuídos com média igual a 6,09×10⁻⁶ % A análise de variância (ANOVA) indica efeitos significativos correspondentes à variável X_3 (TOC₀) (p=0,0014 e F=17,1) e à interação entre [FeOX] e o TOC₀ (X_2X_3) (p=0,0338 e F=5,74), com 95% de confiança. Nota-se que a variável X_4 (área total de coleta de fótons) apresentou efeito muito próximo da significância estatística, com p=0,1111 e F=2,96. O mesmo ocorre para a interação entre [H₂O₂] e TOC₀ (p=0,0697 e F=3,97) (X_1X_3). A variável TOC₀ apresentou efeito negativo, concordando com as análises feitas na seção 4.3, indicando que quanto

maior o valor inicial de TOC, menor a porcentagem de remoção de TOC. Apesar de não apresentarem significância estatística, tanto a concentração H₂O₂, quanto a de FeOx e a energia acumulada apresentaram efeitos positivos sobre a porcentagem de remoção de TOC após 30 minutos de exposição ao Sol; como esperado, o efeito de [H₂O₂] (X_1) é maior. Por sua vez, tanto as interações X_1X_3 e X_2X_3 sugerem efeito favorável sobre a remoção porcentual de TOC após 30 minutos quando se utilizam as maiores concentrações de H₂O₂ e de FeOx nos casos em que os valores iniciais de TOC são maiores, o que pode ser observado, por exemplo, nos experimentos E4, E5, E16 e E19.



Figura 28 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 30 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: área total de coleta de fótons.

A Figura 29 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção de TOC após 30 minutos de irradiação (mgC L⁻¹). O coeficiente de determinação R^2 =0,6955 indica que o modelo explica pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 10,7 mgC L⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 7,8 mgC L⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a 1,0×10⁻⁵ mgC L⁻¹. A ANOVA indica efeito significativo

positivo do número de coletores (X_4) (p=0,0253 e F=6,52), com 95% de confiança; esse efeito era esperado, indicando que quanto maior o número de coletores expostos maior a mineralização do poluente, isto é, maior remoção absoluta de TOC. Como no caso da resposta anterior, as interações X_1X_3 e X_2X_3 também apresentaram efeitos positivos próximos da significância estatística.



Figura 29 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 30 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: área total de coleta de fótons.

A Figura 30 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 60 minutos de irradiação. O coeficiente de determinação R^2 =0,7545 indica que o modelo (Equação 21) explica pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 8,1% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 7,0%; os resíduos são distribuídos com média igual a 8,70×10⁻⁶ %. A ANOVA indica efeito significativo negativo da variável X_3 (TOC₀) (*p*=0,0006 e *F*=21,35) e positivo da variável X_4 (área total de coleta de fótons), com 95% de confiança. Esse resultado vai ao encontro da discussão apresentada na seção 4.3 quanto aos efeitos dessas variáveis, as quais, de fato foram as que apresentaram maior influência sobre os históricos do TOC em função do tempo para o cojunto de experimentos realizados.

Comparativamente, os efeitos das demais variáveis e interações foram positivos, com valor pouco importante e não apresentaram significância estatística.



Figura 30 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 60 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideramse 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: área total de coleta de fótons.

A Figura 31 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção de TOC após 60 minutos de irradiação (mgC L⁻¹). O coeficiente de determinação R^2 =0,6893 indica que o modelo explica pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 16,7 mgC L⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 13,1 mgC L⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a 8,69×10⁻⁶ mgC L⁻¹. A ANOVA indica efeito positivo significativo, com 95% de confiança, apenas para a variável X₄ (área total exposta ao Sol), com *p*=0,0054 e *F*=11,47. Os efeitos das demais variáveis e interações também foram positivos, porém não apresentaram significância estatística. Neste caso, o efeito do TOC₀ (X₃) foi positivo, ao contrário do observado anteriormente (Figura 31), no qual se tratava da porcentagem de remoção de TOC. De fato, uma pequena porcentagem de remoção de TOC em experimentos com elevados valores

de TOC₀ pode, eventualmente, representar elevada quantidade total removida em valor absoluto (mgC L⁻¹).



Figura 31 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 60 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: área total de coleta de fótons.

A Figura 32 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 120 minutos de irradiação. O coeficiente de determinação R^2 =0,6900 indica que o modelo (Equação 21) explica pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 11,5% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 6,9%; os resíduos são distribuídos com média igual a 4,35×10⁻⁶ %. A ANOVA indica efeitos significativos com 95% de confiança para as variáveis X_3 (TOC₀), com p=0,0069 e F=10,58, e área total de coleta de fótons (X_4), com p=0,0453 e F=4,99. O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio equivalente (X_1) ficou muito próximo da significância estatística (p=0,0549 e F=4,52), sendo positivo, como esperado, e novamente superior ao efeito de [FeOX] (X_2). De maneira geral, no intervalo de concentrações estudado, quanto maior a concentração de H₂O₂, maior foi a porcentagem de remoção de TOC observada, já que é importante garantir a

geração de radicais hidroxila e a saturação da solução aquosa com oxigênio dissolvido (resultante da decomposição do peróxido) para manter o mecanismo de oxidação em cadeia pelo qual os radicais orgânicos peroxila são gerados e degradados, levando à eventual mineralização dos compostos orgânicos. Os valores dos demais efeitos e interações foram menos importantes.



Figura 32 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 120 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideramse 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: área total de coleta de fótons.

A Figura 33 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção de TOC após 120 minutos de irradiação (mgC L⁻¹). O coeficiente de determinação R^2 =0,5513 indica que o modelo explica insatisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos é 31,4 mgC L⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 20,0 mgC L⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a 6,09×10⁻⁵ mgC L⁻¹. A ANOVA indica efeito significativo, com 95% de confiança, apenas para a variável X_4 (área dos coletores), com *p*=0,0469 e *F*=4,90. As variáveis [H₂O₂] (*X*₁) e TOC₀ (*X*₃) apresentaram efeitos positivos importantes, como esperado; o mesmo ocorreu com a interação *X*₃X₄, sugerindo o aumento da extensão da mineralização do poluente quanto se aumenta o número de coletores expostos à radiação solar, principalmente quando o TOC₀ foi utilizado em seus maiores valores, como discutido anteriormente.



Figura 33 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 120 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: área total de coleta de fótons.

Finalmente, a Figura 34 apresenta o diagrama de Pareto para a taxa máxima de remoção de TOC (mgC L⁻¹ min⁻¹), calculada a partir das curvas de TOC em função do tempo para cada experimento. O coeficiente de determinação R^2 =0,4352 indica que o modelo explica pouco a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimental. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 0,737 mgC L⁻¹ min⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 0,393 mgC L⁻¹ min⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a $6,96 \times 10^{-7}$ mgC L⁻¹ min⁻¹. A ANOVA não indicou efeitos estatisticamente significativos das variáveis estudadas com 95% de confiança. De qualquer modo, a análise sugere que a variável X_4 (área total de coleta de fótons), com *p*=0,0652 e *F*=4,12, apresenta maior efeito entre as variáveis estudadas quanto à resposta, sendo o mesmo positivo, como esperado. Nota-se que o efeito de X_3 é negativo, isto é, vários experimentos realizados com TOC inicial

maior apresentaram menor taxa de remoção de TOC (cf. experimentos E8, E19 e E20, por exemplo).



Figura 34 – Diagrama de Pareto para a resposta taxa máxima de remoção de TOC (mgC L⁻¹ min⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: área total de coleta de fótons.

4.5.2 Efeito da radiação solar em termos da energia solar global acumulada

As análises estatísticas discutidas na seção 4.5.1, baseadas no número de coletores solares expostos, ou seja, na área total de coleta de fótons e na hipótese de similaridade de perfis de irradiância para os diferentes experimentos, permitiram confirmar tendências quanto aos efeitos das principais variáveis independentes estudadas com base no modelo linear de discriminação, porém com coeficientes de determinação muito inferiores à unidade. Uma alternativa consiste em avaliar a contribuição efetiva da radiação solar em cada experimento (variável X_4) com base na energia solar global acumulada em diferentes tempos de exposição (30, 60 e 120 minutos), multiplicada pela área irradiada em cada experimento (Figuras 9-25). Os resultados baseados nessa abordagem são detalhados a seguir.

A Figura 35 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 30 minutos de irradiação. O coeficiente de determinação R^2 =0,7807 indica que o modelo (Equação 21) explica pobremente a variabilidade dos

resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 5,9% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 4,4%; os resíduos são distribuídos com média igual a 1,65×10⁻⁶%. A ANOVA indica que os efeitos da variável X_3 (TOC₀) e da interação entre as variáveis [FeOx] e TOC₀ (X_2X_3) são significativos com 95% de confiança (p=0,0026 e F=14,31; p=0,0108 e F=9,08, respectivamente); como anteriormente, o efeito de X_3 é negativo e o de X_2X_3 , positivo. De modo geral, os efeitos das variáveis foram muito similares aos observados na Figura 28, que também se refere à remoção porcentual de TOC em 30 minutos, porém considerando o número de coletores como a variável X_4 . Notase, porém, que na Figura 35 o efeito da [H₂O₂] aparece mais acentuado.



Figura 35 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 30 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: energia solar global acumulada em 30 minutos multiplicada pela área irradiada.

A Figura 36 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção de TOC após 30 minutos de irradiação (mgC L⁻¹). O coeficiente de determinação R^2 =0,6300 indica que o modelo explica insatisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados

da resposta) é 11,6 mgC L⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 8,8 mgC L⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a 3,04×10⁻⁶ mgC L⁻¹. A ANOVA indica que os efeitos das variáveis principais não apresentaram significância estatística com 95% de confiança.



Figura 36 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 30 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: energia solar global acumulada em 30 minutos multiplicada pela área irradiada.

A Figura 37 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC após 60 minutos de irradiação. O coeficiente de determinação R^2 =0,8430 indica que o modelo (Equação 21) explica razoavelmente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 6,4% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 5,7%; os resíduos são distribuídos com média igual a 4,34×10⁻⁶ %. A ANOVA indica que os efeitos das variáveis energia acumulada (X_4) (p=0,0019 e F=15,76), TOC₀ (X_3) (p=0,0009 e F=19,36) e concentração de FeOx (X_2) (p=0,0150 e F=8,05), bem como das interações X_2X_4 e X_2X_3 (p=0,0127 e F=8,57; p=0,0050 e F=11,72, respectivamente) são estatisticamente significativos com 95% de confiança, e que o efeito da variável concentração de H₂O₂ (X_1) ficou próximo da significância

estatística. Todos os efeitos foram positivos, com exceção do efeito da variável X_3 (TOC₀). Neste caso, porém, o efeito de [FeOx] mostrou-se superior ao de [H₂O₂].



Figura 37 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção porcentual de TOC em 60 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: energia solar global acumulada em 60 minutos multiplicada pela área irradiada.

A Figura 38 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção de TOC após 60 minutos de irradiação. O coeficiente de determinação R^2 =0,6610 indica que o modelo (Equação 21) explica pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos é 16,4 mgC L⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 14,9 mgC L⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a 8,7×10⁻⁶ mgC L⁻¹. A ANOVA indica que todos os efeitos foram positivos, embora apenas o efeito da variável energia acumulada (*X*₄) tenha sido significativo com 95% de confiança (*p*=0,0058 e *F*=11,21), e que o efeito da variável concentração de H₂O₂ (*X*₁) ficou muito próxima da significância estatística.



Figura 38 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 60 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: energia solar global acumulada em 60 minutos multiplicada pela área irradiada.

A Figura 39 apresenta o diagrama de Pareto para a porcentagem de remoção de TOC após 120 minutos de irradiação. O coeficiente de determinação R^2 =0,6664 indica que o modelo (Equação 21) explica muito pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos é 11,7% e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 7,5%; os resíduos são distribuídos com média igual a 6,18×10⁻¹⁶ %. A ANOVA indica que o efeito positivo da variável energia acumulada (*X*₄) é significativo com 95% de confiança (*p*=0,0283 e *F*=6,21). Já os efeitos das variáveis *X*₃ (TOC₀) (negativo) e *X*₁ ([H₂O₂]) (positivo) ficaram muito próximos da significância estatística; novamente, o efeito de [H₂O₂] é superior ao da concentração de tris(oxalato) ferrato III. De modo geral, estes resultados são muito similares aos da Figura 32, baseada na área de coleta de fótons.



Figura 39 – Diagrama de Pareto para a resposta porcentagem de remoção de TOC em 120 minutos para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo.
Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: energia solar global acumulada em 120 minutos multiplicada pela área irradiada.

A Figura 40 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção de TOC após 120 minutos de irradiação (mgC L⁻¹). O coeficiente de determinação R^2 =0,4697 indica que o modelo (Equação 21) explica muito pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos é 33,5 mgC L⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 22,8 mgC L⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a 4,78×10⁻⁵ mgC L⁻¹. A ANOVA indica que os efeitos das variáveis principais não apresentaram significância estatística com 95% de confiança, embora os efeitos das variáveis X_3 (TOC₀) e X_4 (energia acumulada) tenham se aproximado da mesma. Ambos positivos, assim como o da concentração de peróxido de hidrogênio equivalente (variável X_1), são consistentes com o esperado para essa resposta.



Figura 40 – Diagrama de Pareto para a resposta remoção de TOC em 120 minutos (mgC L⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: energia solar global acumulada em 120 minutos multiplicada pela área irradiada.

Finalmente, a Figura 41 apresenta o diagrama de Pareto para a taxa máxima de remoção de TOC (mgC L⁻¹ min⁻¹). O coeficiente de determinação R^2 =0,4202 indica que o modelo (Equação 21) explica muito pobremente a variabilidade dos resultados experimentais, considerados o domínio e o erro experimentais. A média dos resíduos absolutos (módulo da diferença entre os valores observados e calculados da resposta) é 0,723 mgC L⁻¹ min⁻¹ e o desvio-padrão dos resíduos absolutos, 0,441 mgC L⁻¹ min⁻¹; os resíduos são distribuídos com média igual a 8,26×10⁻⁷ mgC L⁻¹ min⁻¹. A ANOVA indica que os efeitos das variáveis principais não apresentaram significância estatística com 95% de confiança. De qualquer modo, a análise sugere que a variável X_4 (energia solar global acumulada) apresenta maior efeito entre as variáveis estudadas quanto à resposta, sendo o mesmo positivo, como esperado. Da mesma forma, os efeitos das variáveis X_1 ([H₂O₂]) e X_2 ([FeOX]) são positivos, sendo o primeiro mais importante que o segundo, como observado na maior parte das análises anteriores.



Figura 41 – Diagrama de Pareto para a resposta taxa de remoção de TOC em 120 minutos (mgC L⁻¹ min⁻¹) para os experimentos de degradação de 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton. As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 12 graus de liberdade (*t*=2,179). *X*₁: [H₂O₂]; *X*₂: FeOx; *X*₃: TOC₀; *X*₄: energia solar global acumulada em 120 minutos multiplicada pela área irradiada.

De maneira geral, as análises apresentadas nas seções 4.5.1 e 4.5.2 confirmam que as variáveis que exerceram maior influência sobre a mineralização do 2,4-DCF (avaliada em termos das remoções porcentual e absoluta de TOC, bem como da taxa máxima de remoção de TOC), foram o TOC₀ e a energia radiante (expressa em termos do número de coletores ou da energia solar global acumulada multiplicada pela área de coleta de fótons), o que reforça as constatações feitas na seção 4.3 a partir de comparações diretas dos experimentos. Da mesma forma, e como também concluído na seção 4.3, as concentrações de H₂O₂ e FeOx apresentaram efeitos positivos quanto a todas as respostas analisadas, sendo o efeito de [H₂O₂] maior que o de [FeOx], já que a velocidade da reação térmica de Fenton tende a aumentar com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio equivalente. Entretanto, espécies de ferro e o peróxido não reagem somente para formar radicais hidroxila, mas também são sequestradores desses radicais, logo, altas quantidades de peróxido de hidrogênio em solução podem resultar um efeito indesejado. Não houve diferenças importantes quanto aos resultados da análise estatística em função da escolha da variável para expressar o efeito da radiação solar global (X_4) (número de coletores ou energia global acumulada efetiva em cada

experimento). Os valores dos coeficientes de determinação R^2 foram sempre muito inferiores à unidade, indicando que o modelo dado pela Equação 21 deve ser considerado com cuidado quanto à discriminação dos efeitos das variáveis principais sendo, porém, inapropriado para predição de valores das respostas analisadas. Nesse sentido, nota-se que os valores de R^2 foram particularmente baixos para o caso da taxa máxima de remoção de TOC. De qualquer forma, para as duas abordagens utilizadas o efeito positivo importante da variável X_4 foi sempre evidenciado, seguido do efeito do TOC₀ (X_3) e, na maior parte dos casos, dos efeitos da concentração de peróxido de hidrogênio equivalente (X_1) e da concentração de tris(oxalato) ferrato III (FeOx) (X_2), nessa ordem. Ressalta-se que mesmo a introdução de termos quadráticos no modelo dado pela equação 21 não modificam substancialmente a análise estatística, resultando em valores de R² similares aos obtidos com o modelo simples.

4.6 Modelagem do processo de degradação do 2,4-diclorofenol utilizando redes neurais

A modelagem matemática do processo de remoção de TOC em POAs fotoquímicos é difícil devido à complexidade das reações envolvidas e do campo de radiação. No caso do processo foto-Fenton estudado neste trabalho a dificuldade é maior já que o sistema complexo de reações químicas envolve espécies oxidantes e as espécies orgânicas radicalares formadas a partir da oxidação em cadeia, absorção de fótons por diferentes espécies em solução aquosa, reações que dependem da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido etc.

Como discutido anteriormente, a análise estatística dos resultados experimentais obtidos no estudo da degradação do 2,4-DCF por meio do processo foto-Fenton catalisado por tris(oxalato) ferrato III, baseada em modelos lineares simples, é dificultada devido à variação da irradiância solar global observada nos experimentos. Além disso, a análise estatística não permitiu avaliar a influência de algumas variáveis sobre o processo, tal como a temperatura. Dessa forma, optou-se pela utilização de modelagem via redes neurais artificiais (RN) para o processos estudado.

Toda a modelagem foi feita utilizando-se os programas de preparacão de dados, ajuste e simulação de redes neurais elaborados no CESQ/DEQ-EPUSP (Nascimento, Giudici e Guardani, 2000). 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 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 apresentas em quatro conjuntos formados pelos valores experimentais e calculados (LS/LS, TS/LS, LS/TS e TS/TS). Previamente foi necessário determinar o número mais conveniente de apresentações à rede e a relação entre o número de dados do LS e TS. Os resultados são apresentados já considerando os melhores valores obtidos para esses dois fatores.

4.6.1 Modelagem da Taxa de Remoção de TOC com o Tempo

Foi realizada a modelagem da taxa de remoção de TOC utilizando redes neurais, com as seguintes variáveis de entrada: concentração inicial de H_2O_2 equivalente (mmol L⁻¹); concentração de inicial FeOx (mmol L⁻¹); TOC₀ (mgC L⁻¹); potência solar global irradiada efetiva efetiva (W), a cada 5 minutos; temperatura (°C), a cada 5 minutos; TOC em função do tempo (mgC L⁻¹), cujos valores a cada 5 minutos foram obtidos diretamente a partir de ajustes polinomiais dos dados experimentais de TOC. Todos os valores foram normalizados no intervalo [-1, +1]. A variável de saída dessa rede corresponde à taxa de remoção de TOC (- r_{TOC}) em função do tempo (mgC L⁻¹ min⁻¹). A Figura 42 ilustra esquematicamente a rede neural utilizada.



Figura 42 – Representação esquemática da rede neural usada na modelagem do processo com as variáveis de entrada e saída.

Os dados experimentais foram divididos em um conjunto para ajuste das redes neurais (treinamento) e um conjunto de teste, para validação. Foram usadas 10000 apresentações do conjunto de dados de ajuste aos modelos, mantendo-se o número de dados do conjunto de ajuste (LS) igual a cerca de 3 vezes o número de dados para validação (TS). Variando-se o número de neurônios da camada oculta obtiveram-se os resultados para os resíduos do erros quadráticos médios apresentados na Figura 43 e os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e angular apresentados nas Figuras 44 e 45.



Figura 43 – Resíduos quadráticos médios em função do número de neurônios (10000 apresentações e LS/TS=3).



Figura 44 – (a) Coeficientes de determinação (R²) e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos gerados considerando os dados do LS versus a taxa de remoção de TOC experimental com base nos dados do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).


Figura 45 – (a) Coeficientes de determinação (R²) e angular em função do número de neurônios. (b) Taxa de remoção de TOC calculada com os pesos gerados considerando os dados do TS versus a taxa de remoção de TOC experimental com base nos dados do TS (9 neurônios, 10000 apresentações e LS/TS=3).

A escolha do modelo mais conveniente 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) baseado nos dados LS e do TS devem ser os menores possíveis;
- b) O valor do coeficiente de determinação (R²) da reta ajustada aos pontos em um gráfico que compara valores calculados e experimentais deve ser próximo da unidade;
- c) O coeficiente angular dessa mesma reta deve ser próximo à unidade.

Com base nesses critérios e na 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 RN com 9 neurônios, para a qual foram obtidos os pesos das variáveis (Tabela 6), na qual: X_1 = concentração de H_2O_2 ; X_2 = concentração de FeOx; X_3 =TOC₀; X_4 = irradiância instantânea; X_5 = temperatura; X_6 = TOC em função do tempo. A escolha de 9 e não 10 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.

			W 1				W ₂
Neurônios	X 1	X ₂	X ₃	X 4	X 5	X ₆	
1	-4,052	-13,189	-1,647	1,183	3,000	1,263	0,556
2	-9,821	10,373	-14,140	-15,167	9,927	6,016	0,322
3	-6,429	6,485	18,961	3,321	-20,749	-4,636	0,133
4	-3,256	5,534	4,658	2,030	-6,969	-1,234	0,855
5	-4,585	-1,031	-0,159	2,834	3,498	-14,122	0,239
6	-29,771	11,814	9,834	10,217	0,696	-13,956	0,164
7	16,414	20,857	-8,576	2,161	-12,091	-14,386	0,168
8	-11,235	4,104	17,068	2,635	-10,415	-12,555	0,741
9	9,569	-7,609	-2,813	-6,006	-0,393	-6,030	0,437

Tabela 6 – Pesos da rede neural ajustada – W_1 : pesos entre a camada de entrada e a camada oculta; W_2 : pesos entre a camada oculta e a camada de saída (9 neurônios; 10000 apresentações).

Os resultados anteriores mostram que a técnica de redes neurais utilizada permitiu obter um modelo cinético empírico para a taxa de remoção de TOC (- r_{TOC}) no processo de degradação de 2,4-DCF por meio da reação foto-Fenton catalisada por tris(oxalato) ferrato III em reator solar CPC. O modelo obtido ajusta satisfatoriamente os resultados experimentais e pode ser usado para previsão de valores de $-r_{TOC}$ para diferentes valores das variáveis de entrada da rede neural. Assim, esse modelo pode ser convenientemente acoplado a balanços de massa com a finalidade de simular o desempenho do processo foto-oxidativo para diferentes condições das variáveis estudadas.

A Figura 46 apresenta a soma dos valores absolutos dos pesos associados a cada variável de entrada do modelo de redes neurais; trata-se de um critério para avaliar a importância relativa das variáveis de entrada. No domínio das condições experimentais estudado, as variáveis TOC₀, $[H_2O_2]$ e [FeOx] apresentaram os efeitos mais importantes sobre a taxa de remoção deTOC (- r_{TOC}), sendo o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio equivalente o mais importante, como esperado; o efeito da irradiação solar, embora menor que os das variáveis

anteriores, também é evidente. Nesse caso, porém, deve-se ressaltar que os maiores desvios entre valores experimentais e calculados de $-r_{TOC}$ foram observados para dias nublados, o que se deve ao fato de terem sido utilizados relativamente poucos dados correspondendo a essa situação no treinamento do modelo de RN, o que explica o menor peso dessa variável, ao contrário do observado pela comparação direta dos experimentos e pela análise estatística. Finalmente, é interessante observar o efeito importante da temperatura, não evidenciado pela análise estatística discutida anteriormente, e que pode estar relacionado às reações térmicas que ocorrem no sistema, e possivelmente a seu efeito sobre a concentração de oxigênio dissolvido e à decomposição do peróxido de hidrogênio. Esse efeito pode dever-se também ao eventual aumento da volatilização de 2,4-DCF com o aumento da temperatura.



Figura 46 – Resultados do ajuste de redes neurais para a taxa de remoção de TOC. Importância relativa dos efeitos das variáveis avaliado a partir das somas dos valores absolutos dos pesos associados a cada variável de entrada da rede neural.

Buscou-se uma forma mais sistemática para avaliação da importância relativa dos efeitos das variáveis de processo consideradas no modelo em relação à taxa de remoção de TOC (- r_{TOC}), baseado no método HIPR (*Holdback Input Randomization Method*), proposto por Kemp, Zaradic e Hansen (2007). Como discutido anteriormente, este método baseia-se na comparação do erro causado em cada saída do modelo por perturbações aleatórias impostas a cada uma das variáveis de entrada. Para isso, utiliza-se a base de dados original e o modelo de rede neural ajustado a esses dados. Aplicam-se perturbações aleatórias em cada variável de entrada, mantendo-se as demais variáveis com seus valores reais medidos. O erro

entre o valor de cada saída calculado pela rede neural e os valores medidos, causado pela aplicação de tais perturbações, é o critério de avaliação da importância relativa das variáveis de entrada. As perturbações aleatórias são aplicadas a cada variável de entrada isoladamente e para todas as observações do conjunto de dados. Os valores do erro quadrático médio referentes às perturbações nas variáveis de entrada são comparados e constituem o critério de avaliação da importância relativa das variáveis de entrada em relação a cada saída da rede. Neste trabalho, o procedimento foi repetido 1000 vezes para cada variável de entrada. A Figura 47 apresenta os resultados na forma dos erros quadráticos referentes às variáveis de entrada do modelo de redes neurais para $-r_{TOC}$ para o processo foto-Fenton. De modo geral, a tendência quanto aos efeitos relativos das variáveis concorda aproximadamente com aqueles apresentados na Figura 46, baseados na soma dos valores absolutos dos pesos associados a cada variável. Neste caso, porém, o efeito de [FeOx] destacou-se entre os efeitos de [H₂O₂] e TOC₀, e o efeito da temperatura ficou mais evidenciado.



Figura 47 – Resultados do ajuste de redes neurais para a taxa de remoção de TOC. Importância relativa dos efeitos das variáveis avaliado conforme o método HIPR (*Holdback Input Randomization Method*).

5 CONCLUSÕES

O trabalho mostra a viabilidade da aplicação do processo foto-Fenton para a degradação de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) em matrizes aquosas, no domínio das condições experimentais estudadas segundo o planejamento Doehlert. A eficiência do processo foto-Fenton solar catalisado por tris(oxalato) ferrato(III) para a degradação do 2,4-diclorofenol foi comprovada, visto que valores de até 99,8% de remoção de TOC, com remoção absoluta de 212,4 mg C L⁻¹, foram obtidos em apenas 90 minutos de tratamento, para a seguinte condição: 4 tubos expostos, TOC₀=73,1 mg C L⁻¹, [H₂O₂]=52,6 mmol L⁻¹ e [FeOx]=0,84 mmol L⁻¹.

A comparação entre os experimentos discutidos na Seção 4,3, e as análises estatísticas realizadas com o Software Statgraphics na Seção 4.4, apontam para uma forte influência da concentração de H₂O₂ e, principalmente, da área de coleta de fótons sobre o processo de oxidação. A concentração inicial de poluente, avaliada a partir do valor de TOC₀, também apresentou efeito importante quanto à oxidação do poluente e remoção de TOC. Foram também evidenciados efeitos compensadores entre o número de coletores utilizados, os padrões de irradiância (e logo de energia radiante acumulada) durante o dia e a concentração inicial de peróxido. As particularidades das reações fotocatalíticas, em particular a regeneração do fotocatalisador promovida pela radiação solar, podem explicar a menor influência da concentração de tris(oxalato) ferrato(III) observada. Com relação às análises estatísticas baseadas em um modelo simples, constatou-se que os valores dos coeficientes de determinação R^2 foram sempre muito inferiores à unidade, indicando que o modelo deve ser considerado com cuidado quanto à discriminação dos efeitos das variáveis principais sendo, porém, inapropriado para predição de valores das respostas analisadas. Além disso, a análise estatística não permitiu avaliar a influência de alguns fatores sobre o processo, tal como a temperatura, relacionada às reações térmicas que ocorrem no sistema, possivelmente à concentração de oxigênio dissolvido e à decomposição do peróxido de hidrogênio.

As medidas espectrorradiométricas realizadas para alguns experimentos mostraram que a radiação incidente na faixa de interesse para o processo foto-Fenton mediado por tris(oxalato) ferrato(III) (280-500 nm) é, em média, igual a 21% da irradiação total incidente nos coletores do reator, para o local e período em que foram realizadas as medidas. Esse valor é superior ao considerado para o processo fotocatalítico heterogêneo utilizando TiO₂, para o qual é avaliado em apenas 6%, já que a absorção do TiO₂ é limitada até 387 nm. Por outro lado, as medidas de oxigênio dissolvido em função do tempo indicaram excesso de peróxido de hidrogênio em alguns experimentos, de modo que essa variável pode ser ajustada, reavaliando-se a taxa de alimentação de solução de H₂O₂ ao reator. O excesso de peróxido de hidrogênio na solução aquosa, por vezes pode ter contribuído para o efeito de sequestro de radicais hidroxila.

A partir dos dados experimentais, obteve-se um modelo de redes neurais, o qual pode ser usado para previsão da taxa de remoção de TOC em função do tempo, para diferentes valores das variáveis de processo estudadas, controladas e não controladas, dentro do domínio experimental considerado. Assim, o modelo pode ser convenientemente acoplado a balanços de massa com a finalidade de simular o desempenho do processo foto-oxidativo.

Utilizando-se a soma dos valores absolutos dos pesos associados a cada variável de entrada do modelo de redes neurais como critério para avaliar a importância relativa das variáveis de entrada, as variáveis TOC_0 , $[H_2O_2]$ e [FeOx] apresentaram os efeitos mais importantes sobre a taxa de remoção de TOC, sendo o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio equivalente o mais importante, como esperado; ao contrário do observado a partir da comparação direta dos experimentos e pela análise estatística, o efeito da irradiância solar global não foi evidenciado, devido ao fato de não terem sido realizados experimentos suficientes em dias nublados. Já com a utilização do método HIPR para a avaliação da importância relativa dos efeitos das variáveis de processo, os resultados concordam aproximadamente com os da metodologia anterior, no entanto, o efeito de [FeOx] destacou-se entre os efeitos de [H₂O₂] e TOC₀, e o efeito da temperatura ficou mais evidenciado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APLIN, R.; FEITZ, A.J.; WAITE, T.D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science** and **Technology**, v. 44, p. 23-30, 2001.

BASHEERA. I.A.; HAJMEERB, M. Artificial neural networks: Fundamentals, computing, design, and application. **Journal of Microbiological Methods**, v. 43, p. 3-31, 2000.

BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; MALDONADO, M.I.; GIMÉNEZ, I.; ESPLUGAS, S. Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, p. 60-67, 2007.

BEZERRA, M.A. Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama. 2003. 95 p. Tese (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

BLANCO, G.J.; FERNÁNDEZ, I.P.; MALATO, R.S. Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, p. 4-15, 2007.

CARDEÑA, U.M.J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-Fenton**. 2009. 107 p. Tese (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CARNEIRO, P.A.; NOGUEIRA, R.P.; ZANONI, M.V.B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 127-132, 2007.

DUARTE, E.T.F.M.; XAVIER, T.P.; SOUZA, D.R.; MIRANDA, J.A.; MACHADO, A.E.H.; JUNG, C.; OLIVEIRA, L.; SATTLER, C. Construction and performance studies of CPC type photochemical reactor. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, 2005.

ESSAM, T.; AMIN, M.A.; TAYEB, E.O.; MATTIASSON, B.; GUIEYSSE, B. Solarbased detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. **Water Research**, v. 41, 2007. GALVEZ, J.B.; RODRIGUEZ, S.M. Solar detoxification. Almeria: UNESCO, 2003.

GARCIA, D.P.; MEDRANO, R.V; ESPARZA, M.H. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. **Solar Energy**, v. 83, p. 306-315, 2009.

GARG, H.P.; PRAKASH, J. **Solar Energy**: **Fundamentals and Applications**. 1st. ed. New York: Tata Mgraw Hill, 2006.

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 Science and Technology**, v. 44, p. 339-345, 2001.

HATCHARD, C.G.; PARKER, C.A. A new sensitive chemical actiometer II: Potassium ferrioxalate as a standard chemical actiometer. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 235, p. 518-536, 1956.

IGLESIAS, S.C. Degradation and biodegradability enhancement of 2,4dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. 2002. Tese (Doutorado) - Faculdade de Química, Universidade de Barcelona, Barcelona, 2002.

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

KWAN, C.Y.; CHU, W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. **Water Research**, v. 37, p. 4405-4412, 2003.

KUO, W.S.; LIN, I.T. Biodegradability of chlorophenol wastewater enhanced by solar photo-Fenton process. **Water Science and Technology**, v. 59, p. 973-978, 2009.

LUNA, A.J. **Degradação fotoquímica do fenol, 2,4-diclorofenol e ácido 2,4diclorofenoxiacético em meio de alta salinidade**. 2005. 160 p. Tese (Doutorado) -Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MOMANI, F.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 107, p. 123-129, 2004.

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

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

NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, W.F. Photodegradation of water contaminants using potassium ferrioxalate. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 4, p. 1-4, 1999.

NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARAES, J.R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/ H_2O_2 system. **Water Research**, v. 34, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R.F.O.; MODÉ, D.F. Photodegradation of phenol and chlorophenols by photofenton process mediated by ferrioxalate. **Eclética Química**, v. 27, p.169-185, 2002.

NOGUEIRA, R.P; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G., MODÉ, D.F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 48, p. 385-391, 2002.

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

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air**: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts. Wiley-VCH, 2003.

QUINA, F.H.; NEUMANN. M.G. A fotoquímica no Brasil. **Química Nova**, v. 25, p 34-38, 2002.

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

SAFARZADH, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, p. 787-798, 1997.

STINE, W.B.; HARRIGAN, R.W. **Solar Energy Systems Design**. New York: John Wiley and Sons, 1985.

TAUCHERT, E. **Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

ANEXO A – Gráficos de irradiância em função do tempo

A linha vermelha representa os dados do radiômetro integrados entre 310 e 2800 nm (eixo principal) e a linha azul, as medidas obtidas com o espectrorradiômetro integradas entre 280 e 500 nm (eixo secundário). O espectrorradiômetro apresentou defeito durante a realização do experimento E12, portanto, o gráfico de tal experimento não será apresentado.











ANEXO B – Gráficos de temperatura em função do tempo















