

Degradação de corante *Reactive Black 5* via processo foto-Fenton em reator PTC com modelagem e otimização utilizando RNA

F. F. S. Dias¹; R. J. Lira¹; O. Chiavone-Filho²; F. O. Carvalho³; J. G. Pacheco^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química/LaTecLim/UFPE, 50670-901, Recife-PE, Brasil

²Departamento de Engenharia Química /FOTEQ/UFRN, 59072-970, Recife-RN, Brasil

³Departamento de Engenharia Química /LASSOP/UFAL, 57072-970, Maceió-AL, Brasil

geraldoufpe@gmail.com

(Recebido em 14 de fevereiro de 2013; aceito em 09 de outubro de 2013)

A indústria têxtil gera uma grande quantidade de efluentes contaminados com corantes, especialmente os do tipo azo como o remazol preto B (reactive black 5 – RB5). Se não forem tratados, estes efluentes causam prejuízo estético e danos ao meio ambiente e à saúde humana. O tratamento biológico convencional não é eficiente para este tipo de composto. Processos oxidativos avançados têm sido aplicados para degradar efluentes contendo corantes refratários ao tratamento biológico. O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do corante remazol preto-B utilizando o processo de oxidação avançada foto-Fenton com radiação UV-A, visando o reuso de água e redução dos custos de produção. Foi realizado um planejamento experimental (2^3) utilizando o H_2O_2 , Fe^{2+} e o corante RB5 como variáveis independentes e a conversão de carbono orgânico total (TOC) como a variável resposta. Foi desenvolvido um modelo de redes neurais artificiais (RNA) com a utilização do software Statistica 8.0 que possibilitou a modelagem e a otimização do processo. Foi obtida na condição otimizada a proporção de concentração molar inicial de $[H_2O_2]_o : [Fe^{2+}]_o : [RB5]_o$ igual a 119:19:1 para o reator PTC com radiação UV-A de luz negra após 90 min de reação, obtendo-se conversão máxima de TOC igual a 90%. Foram realizados testes experimentais nas condições otimizadas obtendo 90% de conversão de TOC mostrando o bom desempenho do modelo empírico de redes neurais artificiais para a predição e otimização do processo foto-Fenton.

Palavras-chave: Corante, Indústria têxtil, foto-Fenton, Reator PTC, RNA.

Degradation of Reactive Black 5 dye by photo-Fenton process in a PTC reactor with modeling and optimization using ANN

The textile industry generates a large amount of effluents containing dyes, especially azo-dyes such as reactive black 5 (RB5). If left untreated, these effluents cause damage to the environment and human health. The conventional biological treatment is not efficient for this kind of compound. Advanced oxidation processes have been applied to degrade effluents containing dyes refractory to biological treatment. The objective of this work was to study the degradation of the dye Remazol Black-B using the process of photo-Fenton advanced oxidation with UV-A, targeting the water reuse and reduction of production costs. An experimental factorial design (2^3) was carried out using H_2O_2 , Fe^{2+} and RB5 dye as independent variables and the conversion of total organic carbon (TOC) as the response variable. An artificial neural network (ANN) model was developed using the Statistica 8.0 software for process optimization. The optimum condition was obtained with molar concentration ratio of $[H_2O_2]_o : [Fe^{2+}]_o : [RB5]_o$ equal to 119:19:1 for PTC reactor with black light lamp after 90 minutes of reaction. Experimental test was conducted under optimized conditions, obtaining 90% conversion of TOC showing the good performance of the empirical ANN model for the prediction and optimization of process.

Keywords: Dye, Textile industry, foto-Fenton, PTC reactor, ANN,

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados em diversas indústrias importantes, especialmente têxtil, papel e de alimentos, gerando efluentes fortemente coloridos que causam prejuízo estético e danos ao meio

ambiente e à saúde humana^{1,2}. Anualmente são produzidas 800.000 toneladas de corantes em todo o mundo, sendo 50% do tipo azo corantes, como o reativo remazol preto-B. Estima-se que cerca de 15% dos corantes sintéticos da indústria têxtil são perdidos durante sua manufatura ou na utilização nos processos industriais^{1,2,3}.

Cerca de 160 m³ de água são gastos por tonelada de fibra no processo de beneficiamento têxtil, em operações como branqueamento, mercerização, tingimento e lavagem. Assim torna-se importante o tratamento de efluentes, não apenas para atender às imposições legais, mas também para possibilitar o reuso de água com a consequente diminuição de seu consumo, redução da geração de efluentes e dos custos de produção.

Contudo, o tratamento convencional de efluentes oriundos da indústria têxtil é comprometido pela presença de corantes recalcitrantes para os processos biológicos, especialmente na presença de corantes do tipo azo⁵. Devido à complexidade e biorresistência característica do efluente têxtil, a eficiência do tratamento e particularmente a descoloração normalmente requer a combinação de diversas tecnologias, tais como métodos físicos (adsorção sobre carvão ativado, coagulação e floculação seguido por sedimentação), químicos (degradação oxidativa por peróxido, cloro ou ozônio) e biológicos (anaeróbio e/ou aeróbio)⁶.

Por ser uma técnica que não é um tratamento baseado em transferência do contaminante de uma fase para outra e por degradar não seletivamente os contaminantes, inclusive os recalcitrantes, os processos oxidativos avançados (POA's) tem se consolidado como uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais^{2,3}. Estes processos se baseiam na formação de radicais hidroxila de alto poder oxidante⁷.

Dois processos oxidativos muito utilizados que envolvem a decomposição catalítica espontânea de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em meio ácido em presença de íons ferrosos (Fe²⁺) são Fenton e foto-Fenton^{1,2,3,7,8}. A aplicação bem sucedida do processo de Fenton para a degradação de variados contaminantes orgânicos depende da produção de radicais hidroxilas •OH sob condições ácidas do íon ferroso quando reage com H₂O₂⁹. O sistema Fenton representa uma alternativa simples e eficiente para descoloração de corantes reativos, no entanto, sua capacidade de mineralização é baixa, sendo este potencializado com a aplicação de radiação UV-Visível, denominando-se processo foto-Fenton. Este processo representa uma alternativa promissora para implementação de sistemas de tratamento de efluentes em grande escala, podendo inclusive considerar o uso de radiação solar^{8,9,10,11,12,13,14}. Estudos foram realizados por Kusic *et al.*⁸ para a degradação dos corantes C.I. Reactive Blue 49 e 137 com os processos oxidativos do tipo Fe²⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂, Fe⁰/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/Fe³⁺/H₂O₂ ou UV/Fe⁰/H₂O₂ em um reator fotoquímico em batelada, obtendo-se maior eficiência para a reação foto-Fenton UV/Fe²⁺/H₂O₂. Pliego *et al.*¹⁰ investigaram a aplicação do processo Fenton em reator de alta pressão para o tratamento de um efluente industrial altamente poluído, resultante da limpeza numa central elétrica, uma redução da DQO acima de 90% foi alcançada com quase 85% de mineralização e uma melhoria dramática da biodegradabilidade. Nitoi *et al.*¹¹ realizaram testes de degradação de lindano (γ -HCH) utilizando a reação de foto-Fenton em reator anular obtendo a remoção de carbono orgânico total, com eficiência de 95% em 2 h de irradiação. De la Cruz *et al.*¹² investigaram a degradação de 22 micropoluentes selecionados em um efluente de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) municipal em escala piloto utilizando fotólise (UV₂₅₄), UV-peróxido (UV₂₅₄ + H₂O₂) ou foto-Fenton (UV₂₅₄ + H₂O₂ + Fe²⁺) em reator Wedeco, obtendo taxas de remoção superiores a 80% para a maior parte das taxas de fluxos testadas em processo foto-Fenton.

Apesar dos Processos Avançados de Oxidação serem muito estudados e apresentarem resultados promissores ainda são poucos os estudos de aplicação real para o tratamento de efluentes industriais em grande escala. Possivelmente, o emprego destes processos em escala industrial está limitado pela necessidade de criar um modelo do processo que permita projetar e otimizar o sistema de tratamento de efluentes. A modelagem fenomenológica do tratamento de efluentes através de processos POA's é muito complexa devido ao uso de equações de balanço de energia radiante, à distribuição espacial da radiação absorvida, à transferência de massa e aos mecanismos de degradação fotoquímicos ou fotocatalíticos envolvendo espécies de radicais¹⁵. Para soluções desse tipo de problema complexo, os modelos matemáticos empíricos de redes

neurais artificiais (RNA) têm sido utilizadas com sucesso em diversas áreas, como por exemplo, em engenharia, medicina e marketing¹⁶. O uso da tecnologia de processos oxidativos apresenta alguns contratempos, como por exemplo, a dificuldade na sua instalação ou estruturação devido a emissão de raios nocivos, principalmente em grande escala. Porém o baixo custo da aplicação de técnica do tipo foto-Fenton vem ganhando competitividade em diversas aplicações.¹⁷

No estudo de modelagem realizado por Aleboyeh *et al.*¹⁵ sobre a degradação (descolorização) do corante C.I. Acid Orange 7 através do processo oxidativo UV/H₂O₂, em reator anular com lâmpada de 15 W, obteve-se alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0,996$) entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo de RNA com quatro variáveis na camada de entrada (concentração inicial de corante, concentração inicial de peróxido de hidrogênio, pH e tempo), 8 neurônios na camada oculta e uma variável na camada de saída (grau de descoloração). Salari *et al.*¹⁸ estudaram a degradação do éter metil terc-butílico com técnica UV/H₂O₂, em fotorreator em batelada com lâmpada de 30 W UV-C. O processo foi modelado via RNA, obtendo-se coeficiente de correlação de 0,998, tendo como variáveis de entrada o tempo, pH e concentrações iniciais de éter e peróxido de hidrogênio. Outro estudo de modelagem de RNA foi realizado por Durán *et al.*¹⁹ para prever a influência do pH, temperatura e das concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio, ferro e corante Reactive Blue 4 na descoloração e mineralização do corante, utilizando processo foto-Fenton.

Estudos recentes de degradação de corante *Reactive Black 5* (RB5) utilizando POA's são encontrados na literatura aplicando técnicas como Fenton e Fenton-like em reator de batelada, Fenton assistido por ultrassom em reator de batelada²¹, Fenton-like em reator de vidro com agitação magnética, utilizando cinzas de casca de arroz como catalisador²², oxidação eletroquímica com eletrodos cobertos de óxido de metais de transição²³ e nanopartículas de dióxido de titânio magnética para fotocatalise em reator Heraeus²⁴. No entanto, a utilização de técnica foto-Fenton em reator com coletor parabólico (PTC) utilizando lâmpadas não foi estudada. Não tem sido encontrado na literatura estudos de degradação de corantes têxteis em reatores tubulares parabólicos, especialmente com lâmpadas que permite o uso na ausência de luz solar. Visando aplicação industrial, esses reatores precisam ser modelados a partir de dados experimentais para ter suas condições de operação otimizadas para cada contaminante e processo de tratamento específico.

O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do corante remazol preto-B em um reator tubular com coletores parabólicos (PTC) com características de aplicação industrial, utilizando processo foto-Fenton com radiação de lâmpadas UV-A. O processo foi modelado e otimizado via redes neurais artificiais (RNA) para maximizar a conversão de carbono orgânico total (TOC), com identificação das melhores condições de operação em relação ao tempo de reação e às concentrações iniciais de H₂O₂, Fe²⁺ e corante RB5.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e métodos de análise

Foi utilizado como efluente uma solução modelo de corante remazol preto B 133% (DyStar) (C.I. Reactive Black 5 – RB5 (C₂₆H₂₁O₁₉N₅S₆Na₄), P.M.=986, C.I. 20505, CAS 17095-24-8. Os reagentes utilizados durante o experimento foram: peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂) Vetec (≥30%, P.M.= 34,02), ácido sulfúrico (H₂SO₄)F. Maia (95 – 98%), sulfito de sódio (Na₂SO₃) P.A. ACS (≥98%, P.M.=126,04), iodeto de potássio (KI) P.A. Nuclear (99,0 – 101,5%, P.M.=166,0), hidróxido de sódio (NaOH) Merck (≥99%, P.M.=40,0) e sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) P.A. – ACS Dinâmica. Foi preparada uma solução inibidora com concentração de 0,1M de Na₂SO₃, 0,1M de KI e 0,1 M de NaOH. A solução inibidora foi utilizada para cessar a reação nas amostras nos tempos predeterminados de coleta através do consumo de peróxido de hidrogênio pelas espécies redutoras presentes, como também, pela precipitação do ferro. A remoção do ferro precipitado foi feita por filtração utilizando membrana filtrante Millipore de 0,45µm.

Utilizou-se sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como fonte de íons ferroso (Fe^{2+}), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para formação in-situ de radicais hidroxila e corante RB5 para preparação de efluente sintético. O pH foi controlado entre 2,5–3,0 com ácido sulfúrico (H_2SO_4), e hidróxido de sódio (NaOH) quando necessário.

Foi utilizado um espectrofotômetro biochrom da série Libra S12 para análise de cor e um MULTI N/C 3100 ANALYTIC JENA para mensurar o carbono orgânico total (TOC) das amostras. O pH foi monitorado usando um pHmetro Tecnal Tec-3MP com leitor de temperatura.

2.2 Reator

Foi utilizado um reator PTC (*Parabolic-Trough Concentrators*) confeccionado utilizando quatro calhas parabólicas revestidas com alumínio refletivo para melhor aproveitamento da luz e tubos de quartzo localizados no foco da parábola. Foram posicionadas quatro calhas com lâmpadas Philips de luz negra (UVA, 315-400nm) de 40W cada na parte superior, como pode ser visto na Figura 1. Utilizou-se ainda um tanque com 8 litros de solução sintética de corante RB5 que foi recirculada pelo sistema com vazão de 6 L min^{-1} .

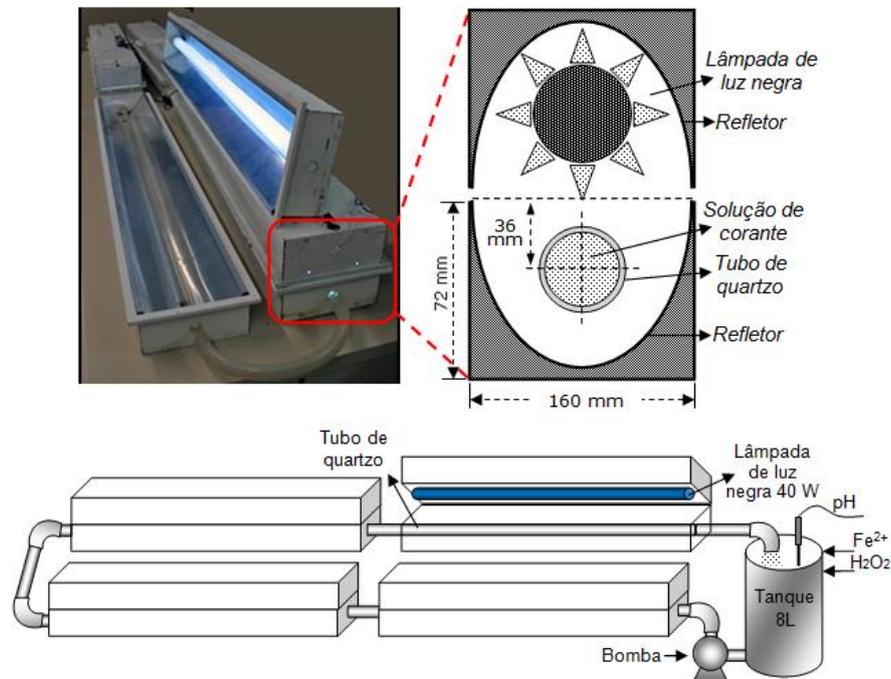


Figura 1: Reator PTC com lâmpadas de luz negra utilizado na degradação de corante RB5.

2.3 Procedimentos

Para realização dos testes foi feito um planejamento experimental fatorial de 2^3 com delineamento composto central rotacional (DCCR) (Tabela 1). Foi utilizado como variáveis independentes o tempo e as concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} e RB5. Os testes foram realizados em 2 horas de reação com amostras coletadas nos tempos de 0 (antes de iniciar a reação), 1, 3, 6, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Foram coletadas 50 mL de amostra para cada tempo e adicionado 2 mL de solução inibidora em cada uma para cessar a reação e precipitação do ferro. As amostras foram filtradas para remover o precipitado de ferro, acidificadas com ácido sulfúrico e armazenadas em frascos de 50 mL âmbar, sendo armazenada em ambiente refrigerado para conservação.

Foi realizado teste de actinometria no reator PTC com lâmpada de luz negra. A técnica de actinometria é um processo químico que permite medir a intensidade de radiações e foi

observada a formação de íons Fe^{2+} de $3 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ L}^{-1}$, sendo obtido uma incidência de fótons igual a $4,5 \times 10^{18} \text{ fótons s}^{-1}$.

Tabela 1: Planejamento experimental 2^3 (DCCR) para os testes PTC com lâmpada de luz negra.

Ensaio	Variáveis		
	H_2O_2 (mg L^{-1})	Fe^{2+} (mg L^{-1})	RB5 (mg L^{-1})
1	24 (-1)	5,6 (-1)	15 (-1)
2	350 (1)	5,6 (-1)	15 (-1)
3	24 (-1)	117 (1)	15 (-1)
4	350 (1)	117 (1)	15 (-1)
5	24 (-1)	5,6 (-1)	99 (1)
6	350 (1)	5,6 (-1)	99 (1)
7	24 (-1)	117 (1)	99 (1)
8	350 (1)	117 (1)	99 (1)
9	105,5 (-1/2)	61,3 (0)	57 (0)
10	268,5 (1/2)	61,3 (0)	57 (0)
11	187 (0)	33,5 (-1/2)	57 (0)
12	187 (0)	89,2 (1/2)	57 (0)
13	187 (0)	61,3 (0)	36 (-1/2)
14	187 (0)	61,3 (0)	78 (1/2)
15	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
16	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)
17	187 (0)	61,3 (0)	57 (0)

2.4 Redes neurais artificiais (RNA)

Para a construção da RNA foram utilizadas as redes Perceptron Multicamadas (MLP) sendo do tipo *Feedforward*, cujo processamento da informação se dá no sentido progressivo, através das ligações sinápticas entre os neurônios das camadas adjacentes. Estas são muito utilizadas com o algoritmo de aprendizagem conhecido como *Backpropagation* para redes de múltiplas camadas. Na Figura 2 estão representados os principais elementos de uma “típica” RNA *Feedforward*, sendo que X_i representa as variáveis de entrada, W_{ij} representa os pesos e $f(U_j)$ a função de ativação (logística ou exponencial).

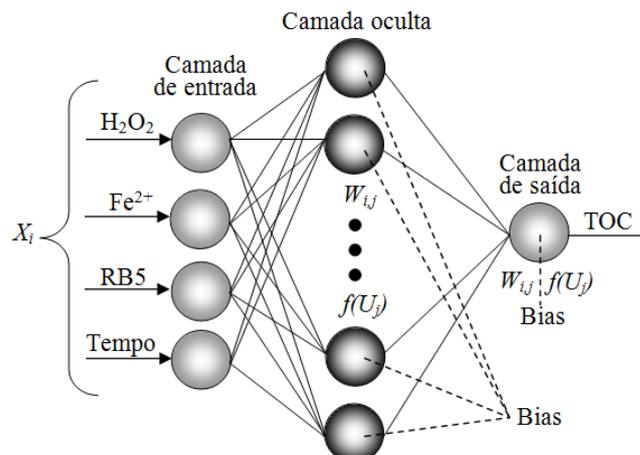


Figura 2: Esquema da estrutura da rede neural artificial (RNA). X_i representa as variáveis de entrada, W_{ij} representa os pesos e $f(U_j)$ a função de ativação (logística ou exponencial).

Foi utilizado o programa computacional Statistica 8.0, versão teste, para a modelagem de redes neurais artificiais. As condições ótimas de operação foram determinadas observando as curvas de máxima conversão de TOC. A variável alvo (variável de saída) foi a conversão de TOC, calculada de acordo com a Equação 1.

$$\text{Conversão de TOC: } ConvTOC = 1 - \frac{TOC}{TOC_o} \quad (1)$$

TOC – carbono orgânico total instantâneo
 TOC_o – Carbono orgânico total inicial

As variáveis de entrada são o tempo em minutos e as concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} e RB5 em $mg L^{-1}$. No método de amostragem foi optado pela escolha randômica dos dados de treinamento (aprendizado), teste e validação, o qual os dados são escolhidos aleatoriamente, utilizando 136 dados experimentais, sendo 65% dos dados para o treinamento, 20% para o teste e 15% para a validação. O treinamento ou aprendizado serve para a RNA “aprender” as relações que regem um determinado sistema através de informações do próprio processo, semelhante ao treinamento a que é submetido o cérebro humano durante a vida, resultando em modelos empíricos, sendo que, os pesos (W_{ij}) funcionam como parâmetros que são estimados no processo de treinamento da rede. O teste servirá para verificação da capacidade preditiva do modelo, ou seja, para validar o modelo. Estes dados foram selecionados de forma que o conjunto de teste está contido no conjunto de treinamento, já que a rede neural, como um modelo empírico, só pode prever o comportamento do processo no domínio no qual ela foi desenvolvida. E a validação serve para a verificação da capacidade preditiva da RNA para pontos fora do conjunto de treinamento, e a partir daí chegar a melhor configuração de rede.

As redes neurais artificiais utilizadas na modelagem do reator PTC foram desenvolvidas e testadas com o programa computacional Statistica 8.0. Para tanto foi escolhido no menu a opção *Automated Neural Network* para criar novos modelos de redes neurais a partir de um conjunto de dados. O tipo de análise escolhida foi a de regressão, que geralmente é relacionado com a previsão de uma ou mais variáveis contínuas com um conjunto de dados de entrada.

O tipo de RNA escolhida foi Perceptron Multi-Camadas (MLP), treinadas com o algoritmo *backpropagation*, que realimentam os dados de saída para minimização dos erros, utilizando a função de ativação exponencial negativa (e^{-U}). Cada conexão da RNA de entrada e saída de dados é feita por parâmetros chamados de pesos W_{ij} e bias B_j , o qual determina o efeito da variável de entrada X_i no neurônio j da camada oculta (ver Figura 2). Para cada variável de entrada X_i foi utilizada a função de ativação da Equação 2, utilizada tanto na camada oculta como na camada de saída, sendo U_j a combinação linear entre os dados de entrada e os parâmetros de pesos, somado com as bias relacionadas a cada neurônio (Equação 3).

$$f(U_j) = e^{-U_j} \quad (2)$$

$$U_j = \sum_i^n W_{ij} \cdot X_i + B_j \quad (3)$$

Assim a atividade de cada neurônio é dada pela Equação 3 e a conversão de TOC ($ConvTOC = 1 - TOC/TOC_o$) é calculada utilizando-se a Equação 4, sendo W_j e B os pesos e bia da camada de saída, respectivamente. Sendo as saídas dos neurônios da camada oculta ($f(U_j)$) igual às entradas para o cálculo do neurônio da camada de saída. O detalhamento do mecanismo matemático e aplicação de RNA pode ser visto em Braga *et al*²⁵.

$$ConvTOC = e^{-\sum_j^m W_j \cdot f(U_j) + B} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Modelagem do Reator PTC com lâmpada de luz negra

No reator PTC com lâmpada de luz negra os modelos de RNA foram construídos com 4 a 11 neurônios na camada oculta (NHL) da rede e o erro quadrático médio (EQM) de cada modelo foi calculado. Na Figura 3 pode ser observado que o menor EQM se dá com o modelo de 6 neurônios na camada oculta, sendo portanto o modelo de RNA selecionado para representar o processo de degradação do corante RB5 com técnica foto-Fenton.

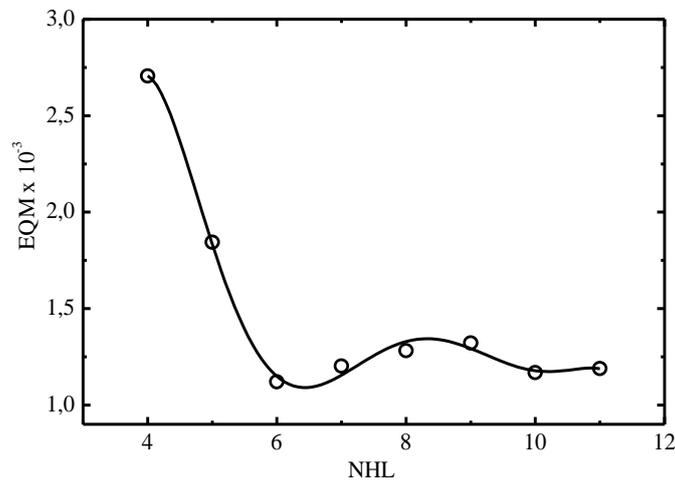


Figura 3: Erro quadrático médio (EQM) com relação ao número de neurônios na camada oculta (NHL) para os dados do reator PTC-Lâmpada.

Os parâmetros estimados (pesos e bias) neste modelo, para cada neurônio e cada variável do processo, são apresentados na Tabela 2. A simulação da variável de saída (conversão de TOC) foi feita com o uso dos parâmetros da Tabela 2 e as Equações 2, 3 e 4.

Tabela 2: Parâmetros ajustados da RNA a partir dos dados experimentais do reator PTC-Lâmpada.

Neurônio	W_{ij}				Bias B_i	W_i	
	Variáveis					Neurônio	Peso
	H_2O_2	Fe^{2+}	RB5	Tempo			
1	-0,2510	1,4208	-0,3766	-0,1733	0,7748	1	-1,2420
2	-0,2809	-3,2938	-0,8790	-0,1882	2,5199	2	-1,7792
3	-1,2055	-2,5201	0,3722	-2,0340	1,9299	3	3,5107
4	-0,5637	-2,4138	-6,8893	0,6270	1,1127	4	-0,9667
5	-3,3291	0,4325	-0,5130	0,3254	0,7675	5	2,0228
6	-4,0625	-3,0694	0,1615	-0,4418	1,4415	6	-0,5509
						Bias B	-1,4114

Na Figura 4 é observado o gráfico de paridade que compara o valor calculado pelo modelo e o valor experimental de conversão de TOC. O coeficiente de correlação (R^2) dos valores calculados vs. experimental para o conjunto de treinamento foi igual a 0,9862 e para o teste e validação foram 0,9755 e 0,9790, respectivamente. Foram utilizadas duas linhas para avaliar a predição, uma é o ajuste perfeito (Calculado = Experimental) no qual todos os dados de um modelo ideal devem ficar. O outro é a linha que melhor ajusta aos dados do gráfico de dispersão com a equação $y=a.x+b$, sendo este obtido com análise de regressão baseado nos erros mínimos quadráticos. Para o gráfico da Figura 4 o coeficiente de correlação (R^2) para o melhor ajuste linear foi igual a 0,9786. Assim sendo, com os valores de R^2 acima de 0,97, foi observada uma boa predição dos resultados experimentais.

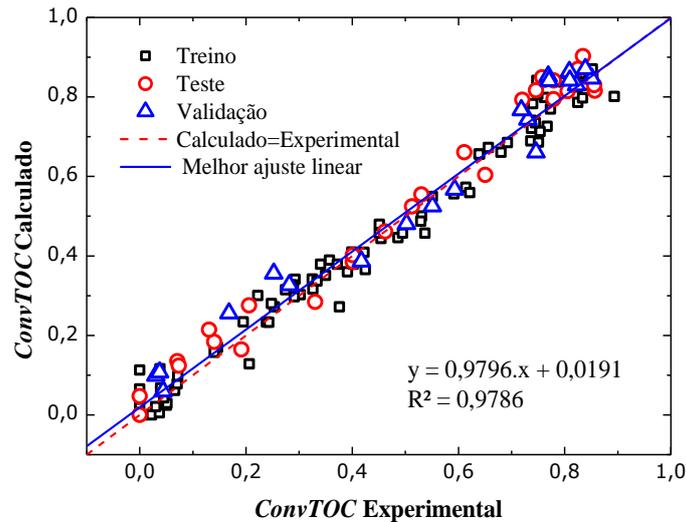


Figura 4: Gráfico de paridade dos valores de conversão de TOC calculados vs. valores experimentais para o modelo de RNA ajustado para os dados do reator PTC com lâmpada.

A distribuição dos erros (err_m) foi calculada através da diferença entre os valores experimentais e os valores correspondentes calculados pelo modelo (RNA), conforme a Equação 6.

$$err_m = ConvTOCexp_m - ConvTOCcalc_m \quad (6)$$

Sendo m o número do ensaio, $ConvTOCexp_m$ o valor experimental da conversão de TOC e $ConvTOCcalc_m$ o valor calculado da conversão de TOC via RNA. Na Figura 5 é observado que a distribuição dos erros está entre os valores $-0,1$ e $0,1$ e seguem um padrão aleatório, indicando que o modelo é adequado para prever a variável de saída.

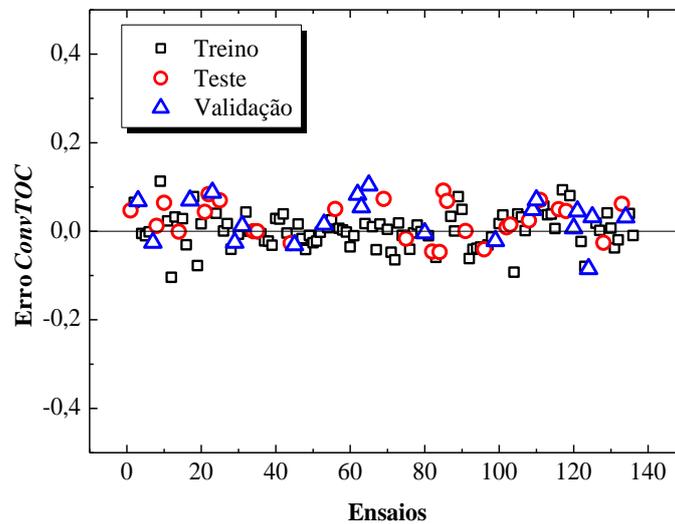


Figura 5: Distribuição dos resíduos da conversão de TOC em relação diferenças entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo (RNA).

Na Figura 6 são observadas as respostas para conversão de TOC experimentais e o calculado pelo modelo de RNA. É visto que os valores calculados se aproximam bem dos valores experimentais, podendo ser confirmado pelo R^2 e pelo teste de validação.

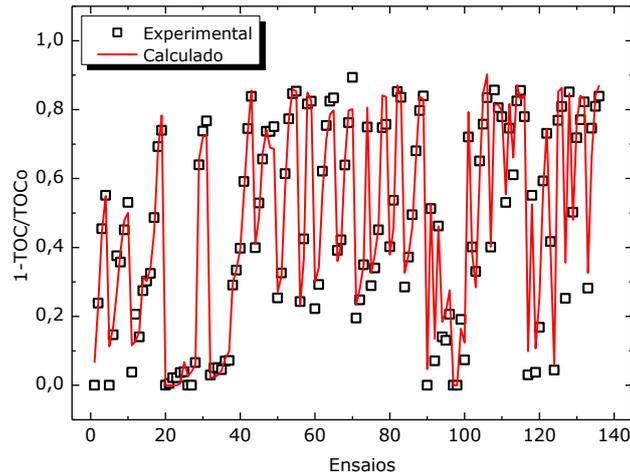


Figura 6: Respostas para conversão de TOC experimentais (\square) e o calculado (---) pelo modelo de RNA para reator PTC.

O ponto ótimo para a conversão de TOC foi encontrado construindo-se a superfície de resposta através da simulação do modelo da RNA para as condições dos parâmetros da Tabela 2. Na Figura 7 (A) é observada a máxima conversão de TOC com a concentração de RB5 igual a 55 mg L^{-1} . A concentração inicial de íon ferroso (Fe^{2+}) para a máxima conversão de TOC ocorre no valor igual a 60 mg L^{-1} , como pode ser observado na Figura 7 (B). Pode ser observado na Figura 7 (C) que a máxima conversão de TOC ocorre em concentração para peróxido de hidrogênio igual a 225 mg L^{-1} . Nos três gráficos de superfície de resposta (Figuras 7) a conversão máxima de TOC foi atingida em um tempo mínimo de 90 minutos de reação, obtendo-se uma proporção otimizada de concentração molar inicial de $[\text{H}_2\text{O}_2]_o : [\text{Fe}^{2+}]_o : [\text{RB5}]_o$ igual a 119:19:1 respectivamente.

Foi realizado um teste experimental na condição otimizada pelo modelo de RNA, obtendo-se uma máxima conversão de TOC de 90% em um tempo de 90 minutos de reação. O valor predito pelo modelo de RNA nesta condição foi igual a 90%. As condições otimizadas de reação variam de acordo com o composto a ser degradado e com o sistema reacional. Tamimi *et al.* utilizaram um reator agitado em batelada com processo foto-Fenton atingindo degradação máxima de 100% em 30 minutos do material orgânico (MO) metomil numa proporção molar $[\text{H}_2\text{O}_2]_o : [\text{Fe}^{2+}]_o : [\text{MO}]_o$ igual a 8,1:4:1. Galy *et al.*²⁷, utilizando reator cilíndrico para reação foto-Fenton, observaram degradação máxima de 99,8% de p-clorofenol em uma proporção molar $[\text{H}_2\text{O}_2]_o : [\text{Fe}^{2+}]_o : [\text{MO}]_o$ de 38,5:1,3:1.

As condições otimizadas demonstram que existe uma quantidade ideal de material orgânico presente na solução e as concentrações iniciais de íons ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Concentrações de Fe^{2+} ou de H_2O_2 , elevadas ou baixas, podem levar a reações paralelas indesejáveis ou baixa oxidação do material orgânico. Sendo que haverá uma quantidade radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formada adequada para cada sistema, como pode ser observado em diversos trabalhos da literatura^{20,21,22,23,24,28,29,30}.

3.2 Efeito da concentração inicial de H_2O_2

Para análise do efeito do peróxido de hidrogênio observa-se na Figura 7 (C) que em baixa concentração de H_2O_2 há menor conversão de TOC. Isso é devido à baixa formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados. O mesmo ocorre para altas concentrações de H_2O_2 , caindo o rendimento de conversão de TOC, porém agora devido ao excesso de geração de radicais hidroxila na partida do processo, pois quantidades excessivas de radicais livres podem provocar reações paralelas indesejáveis com o peróxido de hidrogênio (Equação 7) tendo efeito negativo no processo^{14,27,28}.

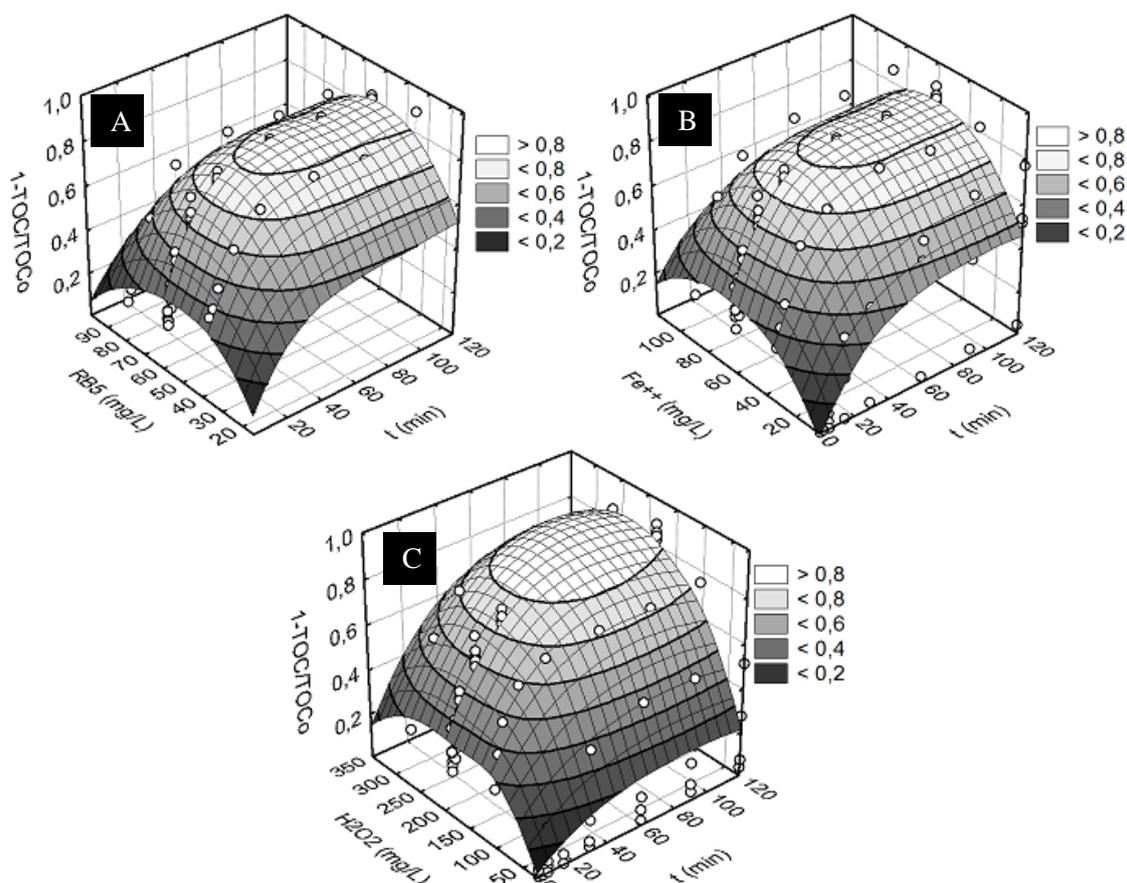


Figura 7: Superfície de resposta para a conversão de TOC em função do tempo e da concentração inicial de (A) corante RB5, (B) concentração inicial de ferro (II) e (C) H_2O_2 na determinação do ponto ótimo no reator PTC com Lâmpada de luz negra.



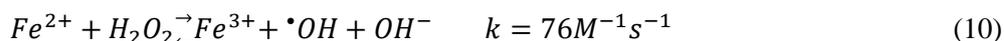
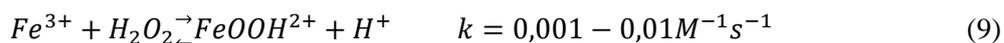
Foi observado que rapidamente ocorre a degradação de cor. Isso é devido a ação inicial e rápida do processo Fenton²⁹, no qual os radicais hidroxila atacam primeiramente as estruturas maiores e as ligações mais fracas, como a do grupo azo ($-N=N-$), pois possui dupla ligação que são mais fáceis de serem quebradas²⁷. A degradação do corante e de sua cor, medido por espectrofotometria UV-vis foi de 96% em cinco minutos de reação.

3.3 Efeito da concentração inicial de Fe^{2+}

O efeito da concentração inicial de íons ferroso no processo pode ser visto na Figura 7 (B). Para altas concentrações de íons ferrosos ocorre baixa conversão de TOC provavelmente devido à reação de íons ferrosos em excesso com radicais hidroxila ($\cdot OH$) (Equação 8), tendo como produto o íon hidroxila e o íon férrico^{29,30}.



As espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa existem como aquo-complexos, sendo apresentadas sem as águas de hidratação para simplificação das equações²⁸. No caso de concentrações baixas de Fe^{2+} no meio, também há um baixo rendimento de conversão de TOC, causada pela reação de decomposição mais lenta do peróxido de hidrogênio e da reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 9) que é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 10)²⁸.



3.4 Efeito da concentração inicial de corante RB5

Observa-se na Figura 7 (A) que para as concentrações altas de corante ocorre menor mineralização do material orgânico, o que pode ser justificado pela cor escura do corante, dificultando a foto-redução do íon férrico devido a absorção de luz pelo corante^{7,28,30}. E para a baixa concentração de corante também ocorre baixa eficiência de conversão de TOC, pois nessas condições podem ocorrer o favorecimento das reações indesejadas do excesso de radical hidroxila com o peróxido de hidrogênio (Equação 7). Pode ocorrer também a reação do Fe^{2+} com o excesso de radical hidroxila (Equação 8), retardando assim o processo de degradação do corante^{28,31}.

4. CONCLUSÃO

O processo de oxidação avançada com a técnica foto-Fenton aplicada ao efluente modelo de corante RB5 utilizando reator tubular com coletores parabólicos (PTC) com radiação UVA promoveu a rápida degradação do corante com remoção total da cor. O processo foi modelado via redes neurais artificiais (RNA) para prever a conversão de TOC. A partir deste modelo, foram obtidas as condições otimizadas de reação na concentração molar inicial de $[H_2O_2]_o : [Fe^{2+}]_o : [RB5]_o$ igual a 119:19:1, após 90 minutos de reação. Foram realizados testes experimentais nestas condições otimizadas, obtendo-se 90% de conversão de TOC. Estes resultados mostram que o processo foto-Fenton em reator tubular PTC com lâmpada apresentou eficiência de 90% de mineralização do corante têxtil, apresentando perspectiva de utilização em tratamento de efluente real da indústria têxtil na ausência de radiação solar em período chuvoso ou noturno.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro e CAPES/Procad Proc. 0213055. Ao Laboratório FOTEQ da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pela disponibilização de infraestrutura, e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Estudos do Meio Ambiente (INCT-EMA).

-
1. Sun J-H.; Sun S-P.; Wang G-L.; Qiao L-P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes Pigment*, v. 74, p. 647-652, 2007.
 2. Zhou M.; He J. Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: Wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation-A comparative study, *Electrochim Acta*, v. 53, p. 1902-1910, 2007.
 3. Banerjee P.; Das Gupta S.; De S. Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration, *J Hazard Mater*, v. 140, p. 95-103, 2007.
 4. Zanella G.; Scharf M.; Vieira G. A.; Peralta-Zamora P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso, *Quim. Nova*, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, 2010.
 5. Spagni A.; Grilli S.; Casu S.; Mattioli D. Treatment of a simulated textile wastewater containing the azo-dye reactive orange 16 in an anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor, *International Biodeterior & Biodegrad*, v. 64, p. 676-681, 2010.
 6. Pekakis P. A.; Xekoukoulotakis N. P.; Mantzavinos D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis, *Water Res*, v. 40, p. 1276-1286, 2006.

7. Lucas S. L.; Peres J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigment*, v. 71, p. 23-244, 2006.
8. Kusic H.; Koprivanac N.; Horvat S.; Bakija S.; Bozic A. L. Modeling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes, *Chem Eng J*, v. 155, p. 144-154, 2009.
9. Weng C-H.; Lin Y-T.; Yuan H-M. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound, *Sep Purif Technol*, v. 117, p. 75-82, 2013.
10. Pliego G.; Zazo J. A.; Casas J. A.; Rodriguez J. J. Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant, *J Hazard Mater*, v. 252-253, p. 180-185, 2013.
11. Nitoi I.; Onescu T.; Oancea P. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process, *J Ind Eng Chem*, v. 19, p. 305-309, 2013.
12. De la Cruz N.; Esquius L.; Grandjean D.; Magnet A.; Tungler A.; de Alencastro L. F.; Pulgarín C. Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant, *Water Res*, v. 47, p. 5836-5845, 2013.
13. Kang S. F.; Liao C. H.; Po S. T. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology, *Chemosphere*, v. 41, p. 1287-1294, 2000.
14. Primo O.; Rivero M. J.; Ortiz I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates, *J Hazard Mater*, v. 153, p. 834-842, 2008.
15. Aleboye A.; Kasiri M. B.; Olya M. E.; Aleboye H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks, *Dyes Pigment*, v. 77, p. 288-294, 2008.
16. Paliwal M.; Kumar U. A. Neural networks and statistical techniques: A review of applications, *Expert Syst Appl*, v. 36, p. 2-17, 2009.
17. Khan J. A.; He X.; Khan H. M.; Shah N. S.; Dionysiou D. D. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ and UV/H₂SO₅/Fe²⁺ processes: A comparative study, *Chem Eng J*, v. 218, p. 376-383, 2013.
18. Salari, D.; Daneshvar, N.; Aghazadeh, F.; Khataee, A. R. Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert -butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ process, *J Hazard Mater*, v. B125, p. 205-210, 2005.
19. Durán, A.; Monteagudo, J. M.; Mohedano, M. Neural networks simulation of photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4, *Appl Catal B: Environ*, v. 65, p. 127-134, 2006.
20. Liu, X.; Quiu, M.; Huang, C. Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fenton-like system, *Procedia Eng*, v. 15, p. 4835-4840, 2011.
21. Weng, C-H.; Lin, Y-T.; Yuan, H-M. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound, *Sep Purif Technol*, v. 117, p. 75-82, 2013.
22. Ersöz, G. Fenton-like Oxidation of Reactive Black 5 Using Rice Husk Ash Based Catalyst, *Appl Catal B: Environ*, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2013.09.021>.
23. Soni, B. D.; Ruparelia, J. P. Decolorization and mineralization of Reactive black-5 with transition metal oxide coated electrodes by electrochemical oxidation, *Procedia Engin*, v. 51, p. 335-341, 2013.
24. Lucas, M. S.; Tavares, P. B.; Peres, J. A.; Faria, J. L.; Rocha, M.; Pereira, C.; Freire, C. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles, *Catal Today*, v. 209, p. 116-121, 2013.
25. Braga, A. P.; Carvalho, A. P. L. F.; Ludermir, T. B. *Redes Neurais Artificiais: teoria e aplicações*, 2^a Ed, Rio de Janeiro: LTC, 2007.
26. Tamimi M.; Qourzal N.; Barka N.; Assabane A.; Ait-Ichou Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Sep Purif Technol*, v. 61, p. 103-108, 2008.
27. Ghaly M. Y.; Hartel G.; Mayer R.; Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study, *Waste Management*, v. 21, p. 41-47, 2001.
28. Nogueira, R. F. B.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton, *Quim Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
29. Tokumura M.; Znad H. T.; Kawase Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics, *Water Res*, v. 42, p. 4665-4673, 2008.
30. Moncayo-Lasso A.; Pulgarin C.; Benítez N. Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor, *Water Res*, v. 42, p. 4125-4132, 2008.
31. Muruganandham, M.; Swaminathan M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes Pigment*, v. 63, p. 315-321, 2004.