

Comparación de una modelare Fenomenológica e por Redes Neuronales Artificiales para el Proceso Foto-Fenton

Airton J. Luna^{2*}, Ricardo F. F. Pontes¹, Douglas N. Silva², Osvaldo Chivavone-Filho², J. M. Pinto¹, Cláudio A. O. do Nascimento¹.

¹*Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo (USP); Av. Prof. Luciano Gualberto 380, tr. 3, Cidade Universitária, São Paulo - SP, Brazil, CEP: 05508-900 (oller@usp.br)*

²*Departamento de Engenharia Química (DEQ/CT) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN); Campus Universitário NUPEG - Lagoa Nova, Natal - RN, Brazil, CEP: 59072-970
E-mail: artluna@eq.ufrn.br*

Resumen

Los procesos avanzados de oxidación (AOPs) se han presentado en décadas pasadas como una opción viable al tratamiento biológico de las aguas residuales que contenía compuestos tóxicos tales como fenol. El AOPs tiene como desventaja un coste más alto comparado al tratamiento biológico tradicional, por lo tanto hay una necesidad para entender bien estos procesos para alcanzar un diseño rentable para la planta de tratamiento que contiene un AOP. Entre el AOPs están los procesos de Fenton y de foto-Fenton, que utilizan el ión Fe^{2+} como catalizador para la transformación del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, que por su vez oxidan los compuestos orgánicos en dióxido de carbono y agua. Por lo tanto, hay la necesidad de saber como estos compuestos van reaccionar con los intermediarios formados durante el proceso de degradación. Dos acercamientos para modelar el proceso de foto-Fenton fueran considerados: (1) un modelo de redes neuronales, donde fueran testados algunas configuraciones de numero de neuronas y iteraciones, y (2) un modelo fenomenológico, que considera la estequiometría das diversas etapas de reacciones térmicas (o oscuras) y fotoquímicas del proceso. Una comparación entonces fue hecha entre estos acercamientos que demostraban que como de bien describen el proceso de foto-Fenton y las ventajas y desventajas, así como los límites a los cuales cada modelo es conveniente.

1. Introducción

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es un herbicida sistémico ampliamente utilizado en agricultura brasileña (Vieira et al., 1999). En la forma ácida este

compuesto tiene baja solubilidad en agua, mientras en su forma comercial, un sal dimetilamínico de 2,4-D, tiene solubilidad elevada.

Diversos datos se han divulgado sobre la toxicidad de este herbicida. Hay niveles publicados de DL 50 alrededor de 100 y 500 mg/Kg por Krijgsheld y Gen (1986), y Zeep et al. (1975). El 2,4-D y sus precursores, fenol y 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), se consideran un grupo orgánico peligroso y de difícil degradación cuando ocurren en la alta concentración. La alta salinidad encontrada en esta clase de efluentes también dificulta su tratamiento biológico. Cada tonelada de 2,4-D producido genera por volta de 500 kilogramos de NaCl con la concentración de 55-65 g/l. Por lo tanto, los costes para proyectar un sistema de tratamiento convencional de las aguas residuales son aumentados fuertemente debido la necesidad de grandes diluciones.

El proceso foto-Fenton es una de las tecnologías investigadas para tratar basuras líquidas peligrosas o bio-resistentes. La eficacia del proceso foto-Fenton se ha atribuido a la reactividad del radical hidroxila (HO^{\bullet}), que puede reaccionar con varias especies contenidas en la fase líquida.

Pontes y Pinto (2002) modelaran sistemáticamente los procesos de tratamiento de aguas residuales en digestores anaerobios. Tal método es extensivo a otros procesos de tratamiento de aguas residuales, como en el caso del tratamiento de aguas residuales tóxicas pelos procesos Fenton e foto-Fenton. El primer paso do método aplicado es determinar el modelo estequiométrico para la degradación de los contaminantes de las aguas residuales. Este modelo describirá las reacciones químicas que estos contaminantes experimentan durante el tratamiento. Numa segunda etapa, el modelo cinético es desarrollado para las mismas reacciones. Finalmente, como tercera e última etapa, es

elaborado un modelo de hidráulico para los reactores utilizados en el sistema. Para el proceso foto-Fenton, el modelo debe describir como el reactor fotoquímico es irradiado por la fuente de la radiación.

Aunque el modelo fenomenológico es duro de lograr para algunos casos, o se puede incluso limitar a ciertos límites operacionales, puede ser una herramienta de gran alcance para la síntesis del proceso del tratamiento de aguas residuales. La síntesis puede establecer una topología de la red del reactor y sus condiciones del dimensión y operacionales.

El grande problema de elaborar un modelo cinético para tais sistemas reside en la complejidad natural de los procesos fotoquímicos, donde diversas reacciones pueden acontecer simultáneamente de forma secuencial y paralela, juntamente con a complejidad adicional de la inserción de parámetros fotoquímicos relevantes tais como absorvidad molar y rendimientos cuánticos. Así, las Redes Neuronales Artificiales (RNAs) surgen como una técnica relevante para o modelado de sistemas fotoquímicos pos comporta las nones idealidades de tales procesos. RNAs san frecuentemente utilizadas para el reconocimiento de padrones que seguramente están presentes en las reacciones de fotodegradación. A través de una red de múltiplas capas con conexión acíclica, variables de entrada, como las concentraciones dos reactantes, fueran relacionadas a los datos de salida, o sea, el conjunto de datos correspondientes a los resultados experimentales de Carbón Orgánico Disuelto (COD)

La utilización de las redes neuronales artificiales en el estudio de la cinética de reacciones fotoquímicas complejas es sugerido por Braun et al. (1993), Nascimento et al. (1994); Göb et al. (1999) e Oliveros et al. (1998). En estos trabajos el uso de esta técnica es fundamental para la descripción de los modelos cinéticos de las reacciones.

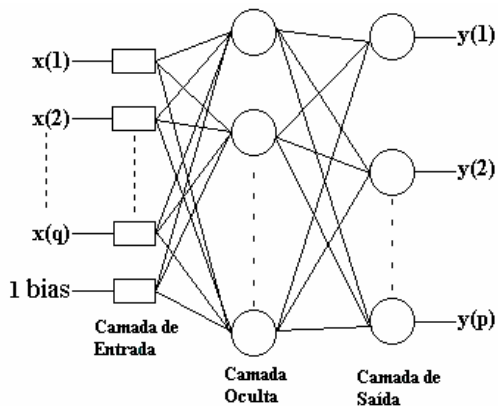


Figura 1: Estructura de una red acíclica genérica.

El suceso de un modelo basado en redes neuronales depende do conocimiento de las variables que

tienen influencia real sobre o proceso en estudio. Así, el método de planeamiento experimental puede ser un recurso mucho importante debido su capacidad de determinar o nivel de significancia das variables estudiadas.

2. Sección experimental

2.1. Reagentes y soluciones

Todos los productos químicos usados en el actual trabajo estaban en grado analítico. El fenol (>99.5%), 2,4-diclorofenol (99%) y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (98%) fueron comprados de la Sigma-Aldrich Co. Peróxido de hidrógeno (30%), cloruro de sodio, ácido sulfúrico y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fueron adquiridos de la Merck Co.

2.2. Aparato experimental

Todos los experimentos fueron realizados en un reactor anular con una lámpara de mercurio de media presión (Ace-Hanovia, modelo 7825-34) con potencia eléctrica de 450 W colocada en un pozo de inmersión encamisado de cuarzo y conectados con un tanque de recirculación también encamisado. La mezcla reactante, una solución conteniendo fenol (580 mg.L^{-1}), 2,4-DCF (1000 mg.L^{-1}) y 2,4-D (700 mg.L^{-1}), se circula a través de una bomba centrífuga colocada entre el reactor fotoquímico y el tanque revuelto. La solución del peróxido de hidrógeno fue alimentada continuamente por la bomba peristáltica durante 2h de reacción. Un diagrama esquemático del aparato usado en este trabajo es mostrado en la Figura 2.

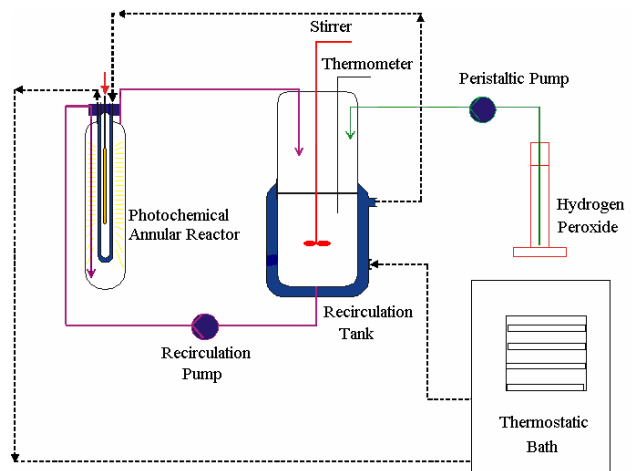


Figura 2: Aparato experimental.

2.3. Procedimiento operacional

El procedimiento operacional si consistió en la adición de 2L de la solución sintética de los contaminantes al sistema juntamente con una masa de cloruro de sodio disuelto a una concentración de 60 g/l. Ácido sulfúrico concentrado y el hidróxido del sodio fueran utilizado para establecer el pH inicial. En secuencia, la lámpara UV-Vis fue encendida y la solución de Fe²⁺ (100 ml) fue agregada al medio de la reacción. Al mismo tiempo, la bomba peristáltica fue accionada para alimentación da solución del peróxido de hidrógeno (100 ml) por 2h a una caudal de 0.83 mL/min. La temperatura fue mantenida en 30°C por un baño termostático y la mezcla de reacción fue recirculada por una bomba centrífuga. Durante la reacción, el pH fue monitoreado y las muestras de 2 ml fueron retiradas para los análisis del COD.

2.4. El modelo de red neuronal artificial

Para los modelos con redes neuronales artificiales fue usado el programa “neuro14.exe” desarrollado por los profesores Cláudio Oller Nascimento y Roberto Guardani del Centro de Ingeniería de Sistemas Químicos (CESQ) de la Escuela Politécnica de la universidad de San Pablo (EPUSP). En este programa es posible variar la cantidad de neuronas e presentaciones para encontrar la mejor configuración de la red que modele de manera eficaz el proceso de fotodegradación.

2.5. El modelo fenomenológico

De acuerdo con el esquema de reacciones propuesto por Kim y Vogelpohl (1998) y los modelos cinéticos presentados por Alnaizy y Akgerman (2000), Andreozzi et al. (2000) y Kang et al. (2002), la estructura siguiente fueron desarrollados para los procesos de Fenton y de foto-Fenton, presentado en la figura 3.

La Tabla 1 presenta las reacciones que ocurren durante la fotodegradación, con los valores medios respectivos de las constantes cinéticas (k_n) para las reacciones irreversibles y las constantes de equilibrio K_n para las reacciones reversibles a 25°C.

Tabla 1 - Reacciones para los procesos Fenton y Foto-Fenton (valores para el k_n en M⁻¹s⁻¹ a menos que esté sea indicado de otra manera)

Reacción	k _n / K _n
(1) $Fe(OH)^{2+} - hv \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}$	Item 3.1
(2) $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$	2x10 ⁻³ (a)
(3) $Fe(HO_2)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$	2,7x10 ³ s ⁻¹ (a)

(4) $Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons Fe^{2+} + H^+ + O_2$	3,3x10 ⁵ (a)
(5) $Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + O_2$	5x10 ⁷ (a)
(6) $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{\bullet}$	53 (a)
(7) $H_2O_2 - hv \rightarrow 2HO^{\bullet}$	Item 3.1
(8) $HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^{\bullet} + H_2O$	3,3x10 ⁷ (a)
(9) $HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightleftharpoons HO^{\bullet} + H_2O + O_2$	0,5 (b)
(10) $2HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	8,3x10 ⁵ (a)
(11) $HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	8,0x10 ⁹ (b)
(12) $Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^{\bullet}$	3,2x10 ⁸ (a)
(13) $Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons Fe(HO_2)^{2+}$	1,2x10 ⁶ (a)
(14) $Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + H^+ \rightleftharpoons Fe(HO_2)^{2+}$	1x10 ⁷ (a)
(15) $HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons H^{\bullet} + O_2^{\bullet-}$	1,58x10 ⁵ s ⁻¹ 3,3x10 ⁵ (a)
(16) $Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + H_2O_2$	1,2x10 ⁶ (a)
(17) $Fe^{2+} + 2H^+ + O_2^{\bullet-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + H_2O_2$	1x10 ⁷ (c)
(18) $2HO^{\bullet} \rightleftharpoons H_2O_2$	4,2x10 ⁹ (c)
(19) $HO^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightleftharpoons OH^{\bullet} + O_2$	1x10 ¹⁰ (c)
(20) $HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	9,7x10 ⁷ (c)
(21) $SO_4^{\bullet-} + HO^{\bullet} + H^+ \rightleftharpoons H_2O + SO_4^{2-}$	1,19x10 ⁶ (a)
(22) $HO^{\bullet} + (Cl)Phenol \rightleftharpoons (Cl)DHCD$	6,6x10 ⁹ (a)
(23) $(Cl)DHCD^{\bullet} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + (Cl)Benzodiols$	7000 (c)
(24) $(Cl)DHCD^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightleftharpoons THB + Cl^{\bullet}$	2x10 ¹⁰ (c)
(25) $(Cl)Benzodiols + Fe^{3+} \rightleftharpoons$	1
$(Cl)Semiquinones^{\bullet} + Fe^{2+}$	24 (c)
(26) $Fe^{3+} + THB \rightleftharpoons Fe^{2+} + 1,5Ác.Fum. + 2,5H_2$	10 (c)
(27) $(Cl)Benzodiols + HO^{\bullet} \rightleftharpoons THCD^{\bullet} + Cl^{\bullet}$	7x10 ⁹ (c)
(28) $(Cl)Semiquinones^{\bullet} + Fe^{3+} \rightleftharpoons$	1000
$(Cl)Benzoquinones + Fe^{2+}$	10,8 (c)
(29) $Fe^{3+} + THCD^{\bullet} \rightleftharpoons Fe^{2+} + THB$	7000 (c)
(30) $(Cl)Benzoquinones + HO^{\bullet} \rightleftharpoons Ác.Muc. + Cl^{\bullet}$	1,2x10 ⁹ (c)
(31) $HO^{\bullet} + THB + H_2O \rightleftharpoons Ác.Fum. + Ác.Ox. + 4,5H_2$	4x10 ¹⁰ (c)
(32) $HO^{\bullet} + Ác.Muc./Fum./Ox. \rightleftharpoons$	5x10 ⁸ (c)
$(Ác.Fum. + Ox.)/Ác.Fum./Ox.$	
(33) $Fe^{3+} + Ác.Muc./Fum./Ox. \rightleftharpoons$	10 (c)
$Fe^{2+} + H^+ + Ác.Muc./Fum./Ox.$	
(34) $Fe^{3+} + Ác.Fum./Ox. \rightleftharpoons Fe(III)\text{-organocomplexes}$	1 (c)
(35) $HO^{\bullet} + Ác.Fum./Ox. \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$	2,23x10 ⁴ s ⁻¹ (b)
(36) $Fe^{3+} + OH^{\bullet} \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+}$	6,5x10 ¹¹ M ⁻¹ (a)
(37) $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe(HO_2)^{2+} + H^+$	3,65x10 ⁻³ (a)
(38) $Fe(OH)^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe(OH)(HO_2)^{2+} + H^+$	2,0x10 ⁻⁴ (a)
(39) $FeSO_4 \rightleftharpoons Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	5,01x10 ⁻³ M (a)
(40) $2,4-D + HO^{\bullet} \rightleftharpoons (Cl)Phenol + CH_2OHCOOH$	1x10 ¹⁰ (a)
(41) $CH_2OHCOOH + HO^{\bullet} \rightleftharpoons CHOCOHOH$	1,7x10 ⁷ (a)
(42) $CHOCOHOH + HO^{\bullet} \rightleftharpoons Ác.Ox.$	1,7x10 ⁷ (a)

Sobrescritos: a. Andreozzi et al. (2000); b. Alnaizy y Akgerman (2000); c. Kang et al. (2002). Las reacciones (26), (31), (32) y (33) fueron alteradas del modelo original por Kang et al. (2002). Las constantes cinéticas para las reacciones (40) a (42) fueron obtenidas del sitio de Internet siguiente: www.rcdc.nd.edu/Solnkin2/. DHCD = radical di-hydroxi-cyclohexa-di-enil; THB = tri-hydroxi-benzene; THCD = radical di-hydroxi-cyclohexa-di-enil; Ác.Muc. = ácido muconico; Ác.Fum = ácido fumarico/maleico; Ác.Ox. = ácid oxálico; 2,4-D = 2,4-dichlorofenoxiacetic.

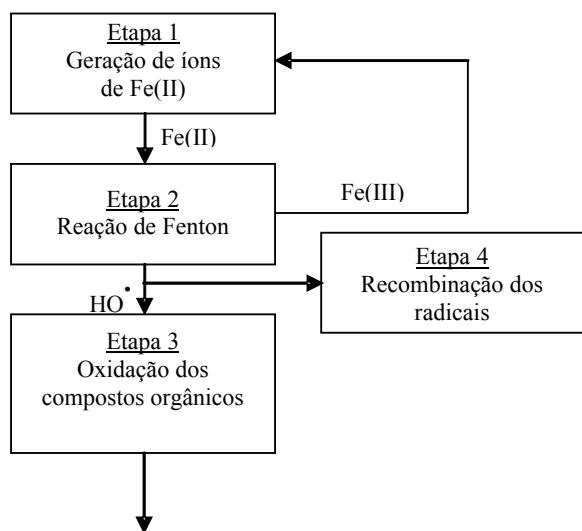


Figura 3:- Fluxograma de Processos Fenton e Foto-Fenton.

Las velocidades de reacción r_n para las reacciones "oscuras" (independiente de la radiación UV) pela siguiente ecuación:

$$r_n = k_n \prod_j C_j^{v_{j,n}} \quad \forall n \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde C_j es la concentración molar del compuesto j , y $v_{j,n}$ el coeficiente estequiométrico de la reacción n .

Las reacciones (15), (25) y (28) son las únicas reversibles aunque valores de las constantes cinéticas de la reacción reversa son significativos. Por lo tanto, es necesario también calcular las velocidades de las reacciones reversas. As otras reacciones reversibles se asumen como estando en estado termodinámico de equilibrio. Por lo tanto, las concentraciones implicadas de los compuestos deben obedecer la siguiente ecuación:

$$K_n = \frac{\prod_{j=\text{produtos}} C_j^{v_{j,n}}}{\prod_{i=\text{reatentes}} C_i^{v_{i,n}}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Por lo tanto, para el proceso de Fenton, las velocidades de reacción para cada uno componen se dan como:

$$R_j = \sum_n v_{j,n} \cdot r_n \quad (\text{Ec. 3})$$

La expresión de la velocidad r_n para una reacción homogénea fotoquímica en un medio homogéneo irradiado con luz policromática es función de la longitud

de onda λ y puede ser expreso usando la ecuación constitutiva de Beer-Lambert (Andreozzi et al., 2000):

$$r_n = \sum_{\lambda} r_{n,\lambda} = - \frac{1}{V} \sum_{\lambda} \phi_{j,\lambda}^p \cdot I_{\lambda}^0 \cdot (1 - e^{-D}). f_j \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde $\phi_{j,\lambda}^p$ es el rendimiento cuántico primario del reactante j en la longitud de onda λ ; I_{λ}^0 es la intensidad de la radiación en la longitud de onda λ ; el f_j es la fracción de la radiación absorbida por el compuesto j ; y V es el volumen del reactor.

La densidad óptica D del medio combina contribuciones de cada compuesto absorbente para cada longitud de onda de la radiación emitida por la fuente, o sea:

$$D = 2,303 \cdot b \cdot \sum_j \sum_{\lambda} \varepsilon_{j,\lambda} \cdot C_j \quad (\text{Ec. 5})$$

Los valores de absorptividad dos compuestos implicados fueron obtenidos de Alnaizy y Akgermann (2000), Andreozzi et al. (2000), y los sitios de Internet omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/abs_html/phenol.html and www.h2o2.com/intro/properties/radiation.html.

Los datos de irradiancia espectral de la lámpara de vapor de mercurio de media presión con potencia eléctrica de 450W se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2 - Datos de la actinometría para la lámpara del mercurio (Luna, 2005)

Spectral Band	Wavelength (nm)	Radiated power (W)	Irradiance (W.m ⁻²)
UVC	222,4	3,7	1,4
	232,0	1,5	0,6
	236,0	2,3	0,9
	238,0	2,3	0,9
	240,0	1,9	0,7
	248,2	2,3	0,9
	253,7	5,8	2,2
	257,1	1,5	0,6
	265,2	4,0	1,5
	270,0	1,0	0,4
	275,3	0,7	0,3
	280,4	2,4	0,9
UVB	289,4	1,6	0,6
	296,7	4,3	1,7
	302,5	7,2	2,8
	313,0	13,2	5,1
	334,1	2,4	0,9
	366,0	25,6	9,8
Visible	404,5	11,0	4,2
	435,8	20,2	7,8
	546,1	24,5	9,4
	578,0	20,0	7,7

Para cuantificar la calidad tratada de las aguas residuales, fue utilizada la medida de COD (carbón orgánico disuelto), que se puede calcular por la expresión siguiente (Van Haandel y Marais, 1999):

$$COD_j = \frac{12x}{(12x + y + 16z + 35,5w)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde las letras x, y, z e w representan el número de átomos de carbón, hidrógeno, oxígeno e cloro presentes en la molécula del compuesto.

2.6. Análisis

El carbón orgánico disuelto (COD) fue determinado usando un equipo de la Shimadzu (modelo 5000A). Los datos experimentales fueron analizados estadísticamente pelo programa de computadora STATISTICA (versión 5.5).

3. Resultados y discusión

En vista de se conocer las variables que de facto influyen el proceso de fotodegradación un planeamiento experimental 2^3 fue realizado, siendo 8 experimentos que correspondían a los límites del dominio cúbico y de 3 puntos centrales. El proyecto de experimentos fue considerado según la tabla 3

Tabla 3 – Nivel codificado de las variables en los experimentos

Niveis	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	pH
(-)	0.5	200	7.0
(+)	2.5	400	9.0
central	1.5	300	8.0

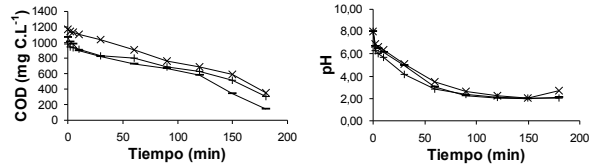
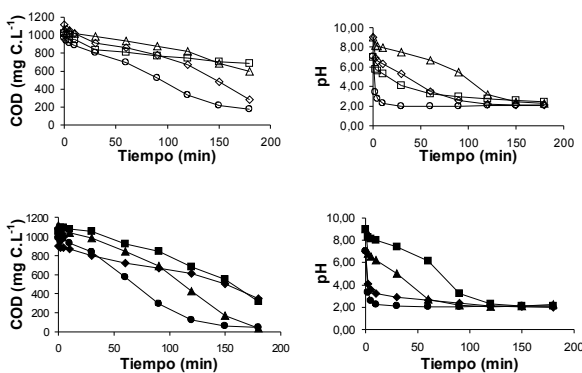


Figura 4: Resultados de los experimentos de fotodegradación.

2.7. Teste del modelo fenomenológico

La simulación del modelo fenomenológico fue hecha con la hipótesis siguiente: (1) el pH se guarda para la duración de la reacción en el valor de 3.0; (2) allí no es ninguna dispersión ligera dentro del reactor; (3) las paredes del reactor son ópticamente inertes; (4) estado pseudo-constante para la formación de los radicales del hydroxil, del peroxy y del oxy; y (5) según modelo de Kang et al. (2002), los clorofenoles tienen degradación similar al fenol, y, así, era considerado que las aguas residuales contuvieron solamente el fenol, a pesar de contener también el dichlorophenol y 2,4-D.

Las condiciones iniciales para la simulación eran las siguientes: Caso 1. Concentración inicial para Fe²⁺ de 2 mM, concentración inicial "equivalente" para el fenol de 17.8 mM. Ambo el reactor como el tanque tenía volúmenes de 1.0 L y la longitud de trayectoria óptica del reactor es 1.5 centímetros. Caso 2. Concentración inicial para Fe²⁺ de 2.5 mM, concentración inicial "equivalente" para el fenol de 15.4 mM. El reactor tenía volúmenes de 1.0 L, el tanque tenía volúmenes de 1.5 L y la longitud de trayectoria óptica del reactor es 1.5 centímetros. Por lo tanto, los equilibrios totales globales en el tanque, y la concentración del peróxido sobre las primeras 2 horas en el tanque se dan cerca:

$$\frac{dV_{tq}}{dt} = F_{po} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\frac{dC_{po,tq}}{dt} = \frac{F_{rec}}{V_{tq}} (C_{po,rf} - C_{po,tq}) + F_{po} - R_{po,tq} \quad (\text{Ec. 8})$$

La figura 5 muestra los niveles medidos y calculados del TOC para el Caso 1 y la figura 6 muestra los resultados para el caso 4. Las simulaciones fueron hechas usando *MATLAB* icon el integrador *ODE23T* que soluciona EDAs (ecuaciones diferenciales algebraicas) moderado *stiff*.

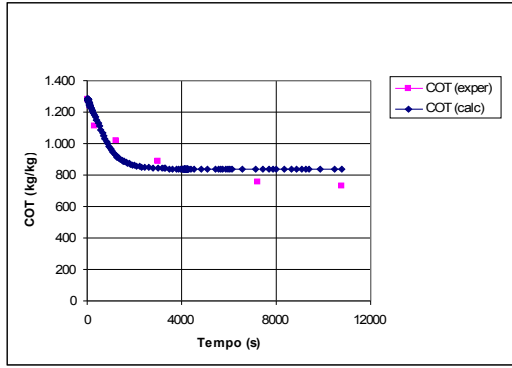


Figura 5 - Resultados simulados y experimentales para Caso 1.

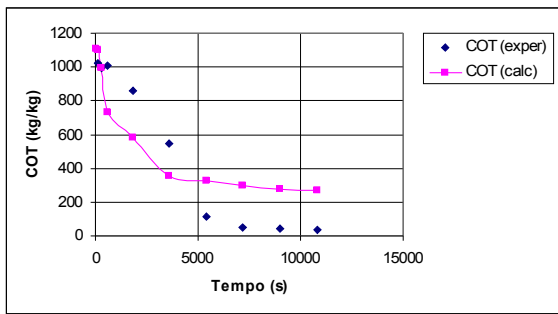


Figura 6 - Resultados simulados y experimentales para Caso 1.

2.8. Teste del modelo de redes neuronales

De los datos presentados como curvas de COD (figura 4) fue seleccionado aleatoriamente dos conjuntos: el primero, un conjunto de aprendizaje, fue utilizado para entrenar la red; este procedimiento permite a la red calcular el pesos e verificar el mismos con un conjunto de datos obtenido en un mismo conjunto de experimentos. El segundo, un conjunto de prueba, embregado para testar la eficacia del modelo.

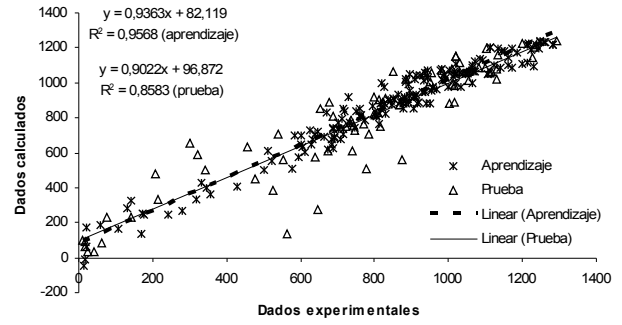


Figura 7: resultados de COD experimental versus valores calculados (10 nervios e 30000 iteraciones).

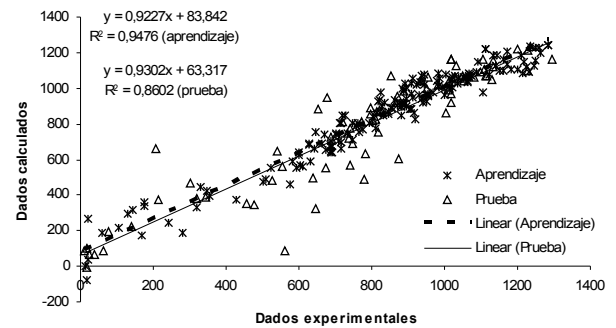


Figura 8: resultados de COD experimental versus valores calculados (10 nervios e 10000 iteraciones).

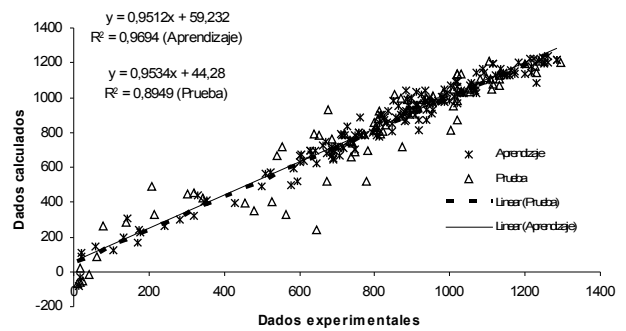


Figura 9: resultados de COD experimental versus valores calculados (10 nervios e 100000 iteraciones).

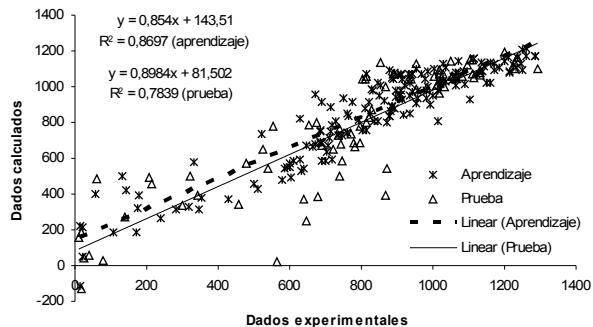


Figura 10: resultados de COD experimental versus valores calculados (8 nervios e 30000 iteraciones).

En las Figuras 7, 8, 9 e 10 están presentados la comparación entre algunas de las configuraciones estudiadas en este trabajo. Puede se ver que con un aumento en las cantidades de iteraciones (presentaciones) la calidad del modelo non admite considerable mejora en los datos calculados. En la figura 10 puede se ver que el modelo con 8 neuronas presenta una mejor calidad en relación a lo modelo con 10 neuronas. El modelo con una mayor cantidad de neuronas presenta una mayor cantidad de parámetros en la red, facilitando la obtención de el modelo. Los modelos de redes neuronales artificiales consiguen representar el proceso de foto degradación, con buena precisión. La principal ventaja es la velocidad de respuesta de los modelos matemáticos en relación a los modelos fenomenológicos y el facto de las redes presentaren la capacidad de “aprender” con nuevos datos obtenidos en nuevos experimentos y datos de proceso. La desventajas consisten en la limitación del modelo a el área de inclusión de los datos, una vez que estos san la base de aprendizaje de los modelos.

4. Conclusiones

Los resultados observados muestran que el modelo de redes fui mas eficaz para se modelar reacciones de elevada complejidad. Posiblemente, un grande numero de etapas químicas non fueran consideradas para efecto de simplicidad del modelo. A pesar del modelo por redes neuronales ser de aplicabilidad limitada (apenas dentro del dominio de los parámetros operacionales estudiados), puede ser utilizado para hacer previsiones confiables y mucho útiles para los proyectos de un sistema fotoquímico similar.

5. Referencias

Alnaizy, R.; Akgerman, A. Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. *Advances in Env. Res.*, v. 4, p. 233-244, 2000.

Andreozzi, R.; D’Apuzzo, A.; Marotta, R. A Kinetic Model for the Degradation of Benzothiazole by Fe³⁺-Photo-Assisted Fenton Process in a Completely Mixed Batch Reactor. *J. Haz. Mat.*, v. B80, p. 241-257, 2000.

Braun, A. M.; Jakob, B.; Oliveros, E.; Nascimento, C. A. O., 1993. Up-Scaling Photochemical Reactions. *Advances in Photochemistry* 18, 253-313.

Göb, S.; Oliveros, E.; Bossmann, S.H.; Straub, M.; Braun, A.M.; Guardani, R.; Nascimento, C.A.O., 1999. Modeling the kinetics of a photochemical water treatment process by means of artificial neural networks. *Chem. Eng. Proc.* 38, 373-382.

Kang, N.; Lee, D. S.; Yoon, J. Kinetic Modeling of Fenton Oxidation of Phenol and Monochlorophenols. *Chemosphere*, v. 47, p. 915-924, 2002.

Kim, S. M.; Vogelpohl, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. *Chem.Eng.Tech.*, v. 21, p. 187-191, 1998.

Krijgsheld, K. R.; van der Gen, A. 1986. Assessment of the impact of the emission of certain organochlorine compounds on the aquatic environment. Part 1. Monochlorophenols and 2,4-dichlorophenol. *Chemosphere* 15 (7), 825-860.

LUNA, A. J. Degradação Fotoquímica do Fenol, 2,4-Diclorofenol e Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético em Meio de Alta Salinidade. Tese de Doutorado. EPUSP, 2005.

Nascimento, C.A.O.; Oliveros, E.; Braun, A.M., 1994. Neural network modelling for photochemical processes, *Chem. Eng. Processing* 33, 319-324.

Oliveros, E.; Benoit-Marquie, F.; Puech-Costes, E.; Murette, M.T.; Nascimento, C.A.O., 1998. Neural Network Modeling of the Photocatalytic Degradation of 2,4- dihydroxybenzoic Acid in Aqueous Solution, *Analisis* 26, 326-332.

PONTES, R. F. F. P. Modelagem e Síntese Ótima de Tratamento de Efluentes em Rede de Digestores Anaeróbios. Dissertação de Mestrado. EPUSP, 2002.

Van Haandel, A., Marais, G. O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado – Teoria e Aplicações para Projetos e Operação. Campina Grande, PB: Epgraf, 1999.

Vieira, E. M.; Prado, A. G. S.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O. Monitoring of the Harmful Concentrations of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) in Soils with and without Organic Matter *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, 12(4), 485.

Zeep, R. G.; Wolfe, N. L.; Gordon N. L.; Baughman, G. L. Dynamics of 2,4-D Esters in Surface Waters, Hydrolysis, Photolysis and Vaporization. Environ. Sci. Technol. 1975, 9, 1144.