

AIRTON JOSÉ DE LUNA

**DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DO FENOL, 2,4-  
DICLOROFENOL E ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO  
EM MEIO DE ALTA SALINIDADE**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.

São Paulo  
2004

AIRTON JOSÉ DE LUNA

**DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DO FENOL, 2,4-  
DICLOROFENOL E ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO  
EM MEIO DE ALTA SALINIDADE**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientador:  
Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do  
Nascimento

Co-orientador:  
Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

São Paulo  
2004

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento por ter me recebido como orientando no grupo de Fotoquímica do DEQ/POLI/USP e pelos debates imprescindíveis à realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho pelas sugestões que deram relevância ao presente estudo, além da receptividade e presteza durante minha permanência em Natal/RN.

Aos Professores Dr. Henio Normando de Souza Melo, Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo e Dra. Gorete Ribeiro de Macedo que abriram seus laboratórios para realização das análises de TOC e HPLC, tão importantes para o desenvolvimento experimental desta tese.

Aos professores do Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco, pois sem eles nada disso teria sido realizado.

Aos bolsistas de Iniciação Científica Lívia Carolina Pedroso Ramos, Huganisa Dantas de Araujo e Syllos S. da Silva pelo apoio na execução dos experimentos e pela amizade.

Às Técnicas de Química Denise e Mirian pelo ótimo desempenho na condução dos experimentos no Laboratório de Fotoquímica do CESQ/USP.

Ao INPE pelos dados de irradiação solar fornecidos.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo financiamento do trabalho.

À CAPES, que através do projeto PROCAD permitiu a integração de estudantes e professores dos departamentos de Engenharia Química da USP e da UFRN.

Aos meus amigos do LSCP-CESQ e FOTEQ por todos os momentos de discussões, alegrias e tristezas.

Aos amigos que garimpei em São Paulo, diamantes verdadeiros, que hoje brilham cravados na parede de minha memória.

Agradeço a todos que, de alguma forma, me ajudaram a caminhar pois ninguém é alguém sem apoio. Todos nós somos colchas de retalhos. A base é a nossa contribuição, os retalhos são doados pelos outros.

*Às minhas filhas Pamela e Bárbara que, mesmo sem saber, no dia-a-dia, me ensinam a ser pai. À Silmara Lídia Marton, que trouxe música e poesia à minha vida.*

*Meu caminho tem sido  
tortuoso e pedregoso mas Deus, na  
sua infinita bondade, me sustenta.*

## RESUMO

Efluentes líquidos industriais, por vezes, requerem uma grande diluição antes de serem tratados por métodos convencionais biológicos. Esse problema tem sido solucionado através do uso de Processos Avançados de Oxidação (POAs), em particular o processo Foto-Fenton. Nesse trabalho, uma solução aquosa contendo fenol, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) (580, 700 e 1000 mg/L, respectivamente), e alta concentração de sal ( $[\text{NaCl}] = 60 \text{ g/L}$ ), foi tratada pelo processo Foto-Fenton. Dois sistemas foram usados na oxidação total destes compostos: (a) Reator Anular de Fluxo Ascendente com lâmpada UV-Hg e; (b) Reator Solar de Filme Descendente. Experimentos com o reator solar foram realizados parte na cidade de São Paulo (sudeste do Brasil, latitude 23,62 S) e parte na cidade de Natal (Nordeste do Brasil, latitude 5,92 S), que apresenta uma alta incidência solar.

A combinação de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quando irradiada pela luz UV e visível, age como uma fonte de radicais hidroxila, uma das mais ativas espécies oxidantes em fase aquosa ( $\text{OH}^\bullet/\text{OH}^-$ ,  $E^\circ = 2,7 \text{ V}$ ; Buxton et al., 1988). Embora o íon cloreto seja conhecido como eliminador de radicais hidroxila, os compostos orgânicos do efluente modelo foram eficientemente degradados. O processo foi investigado com respeito a influência de parâmetros tais como  $\text{Fe}^{2+}$  (0,5 a 2,5 mM),  $\text{Fe}^{3+}$  (1 a 2,5 mM)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (200 a 740 mM) e pH (3 a 10). As concentrações de fenol, 2,4-DCF e 2,4-D foram monitoradas por HPLC. A análise das concentrações dos poluentes permite comparações com os perfis de TOC em cada reação. A eficiência do processo tem sido relacionada à formação do íon ferrioxalato ( $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ). A geração desse íon-complexo durante o processo de degradação total tem sido relacionado ao deslocamento da banda de absorção do meio reagente para as regiões UVA e visível. Esse fenômeno coincide com o aumento da velocidade de remoção do carbono contido no meio líquido. Os resultados experimentais demonstraram a viabilidade do processo Foto-Fenton com irradiação solar para a oxidação total do fenol e compostos dele derivados.

## ABSTRACT

The high salinity of industrial liquid wastes sometimes requires substantial dilution of the raw effluent before it can be treated by conventional biological methods. This problem has been solved by the use of Advanced Oxidation Processes (AOPs), in particular the photo-Fenton process. In this work, a saline-containing aqueous solution ( $[\text{NaCl}] = 60 \text{ g/L}$ ) of phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4D), 2,4-dichlorophenol (2,4DCP) (580, 700 and 1000 mg/L, respectively) was treated by the photo-Fenton process. Two systems were used to the total oxidation of these compounds: (a) Rising Flow Annular Reactor with a UV-Hg Lamp and; (b) Falling Film Solar Reactor. Experiments with the solar reactor were carried out part in city of São Paulo (Southeast of Brazil, latitude 23.62 S) and part in the city of Natal (Northeast of Brazil, latitude 5.92 S) which presents a high solar incidence.

The combination of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , when irradiated by UV and visible light, serves as a source of hydroxyl radical, one of the most active oxidant species known in aqueous solution ( $\text{OH}^\bullet/\text{OH}^-$ ,  $E^\circ = 2.7 \text{ V}$ ; Buxton et al., 1988). Despite the fact that the chloride ion is known to be a  $\text{OH}^\bullet$ -scavenger, the organic components of this model effluent were efficiently degraded. The process was investigated with respect to the influence of parameters such as  $\text{Fe}^{2+}$  (0,5–2,5 mM),  $\text{Fe}^{3+}$  (1–2,5 mM),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (200–740 mM) and pH (3–10). The concentration of phenol, 2,4-DCF and 2,4-D was monitored by HPLC. The analysis of the concentration of the pollutants allows comparison with the profiles of TOC in each reaction. The efficiency of the process has been related to the formation of ferrioxalate ion ( $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ). The generation of this complex-ion during the reaction has been attributed to dislocation of the absorption band to UVA and visible region. This phenomenon coincides with a rising of the carbon removal rate. The experimental results demonstrated the feasibility of the photo-Fenton process with solar irradiation to the abatement of the compounds derived from phenol.

## ÍNDICE ANALÍTICO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2. ASPECTOS TEÓRICOS .....	20
2.1 Sistema Solar.....	21
2.2 Terra-Sol: Alguns Ângulos Básicos .....	23
2.3 A Radiação Solar.....	25
2.4 Irradiância Espectral.....	27
2.5 As Leis da Fotoquímica.....	30
2.6 Velocidade das Reações Fotoquímicas .....	31
2.7 Intensidade Específica de Radiação .....	33
2.8 Equação de Lambert-Beer .....	34
2.9 Ocorrência, Propriedades e Aplicações do Fenol .....	37
2.10 Mecanismos Propostos para Degradação do Fenol .....	39
2.11 Modelo de Degradação do Fenol com Polimerização .....	42
2.12 Modelo de Degradação do 2,4-D.....	45
2.13 O Processo Foto-Fenton .....	50
2.14 Efeito do pH.....	51
2.15 Efeito do Cloreto .....	52
CAPÍTULO 3. DISPOSITIVOS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS .....	54
3.1 Reator Anular de Fluxo Ascendente.....	55
3.2 Reator Agitado por Recirculação .....	56
3.3 Reator Solar de Filme Descendente .....	57
3.4 Análise do Carbono Orgânico Contido na Fase Líquida .....	59
3.5 Análise Cromatográfica dos Poluentes.....	60
3.5.1 Preparação da amostra.....	62
3.5.2 Preparação da fase móvel .....	62
3.6 Análise do Peróxido de Hidrogênio .....	63
3.7 Análise do Íon Ferroso .....	64
3.8 Análise da Coeficiente de Absorção total ( $\alpha$ ) .....	65
3.9 Cálculo da Taxa de Fótons Absorvidos Pelo Meio em Reação .....	65
3.10 Descrição de Operação com Reator Fotoquímico Anular .....	69
3.11 Descrição de Operação com Reator Fotoquímico Solar .....	70
CAPÍTULO 4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE DE RESULTADOS –	
Reator Anular de Fluxo Ascendente .....	72
4.1 Efeito Sinérgico da Combinação UV-Fe-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	75
4.2 Efeito do Íon Cloreto Sobre o Processo de Fotodegradação em Meio Ácido.....	76



4.3	Estudo da Influências do Ferro, Peróxido e Cloreto em Reações Iniciadas em pH Ácido ....	77
4.4	Efeito do pH Inicial da Solução.....	80
4.5	Estudo das influências do $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ sobre o Processo de Fotodegradação Iniciado em Meio Alcalino.....	84
4.6	Estudo da Influência do Ferro, Peróxido e pH .....	87
4.7	Trocando $\text{Fe}^{2+}$ por $\text{Fe}^{3+}$ .....	93
4.8	Fotodecomposição do Peróxido de Hidrogênio.....	95
<b>CAPÍTULO 5. DESCRIÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE DE RESULTADOS –</b>		
<b>Reator Solar de Filme Descendente .....</b>		<b>102</b>
5.1	Efeito da Mudança da Fonte de Radiação .....	104
5.2	Fotodegradação dos Poluentes no Reator Solar de Fluxo Descendente .....	106
5.3	Determinação do coeficiente de Absorção Total e Cálculo Taxa de Fótons .....	113
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO.....</b>		<b>118</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>121</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Classificação dos Processos de Oxidação Avançados conforme oxidante, catalisador e condições operacionais .....	16
Figura 2.1: A revolução da terra em torno do sol. ....	22
Figura 2.2: Posição da terra em relação a luz do sol no inverno solístico .....	22
Figura 2.3: Localizando um ponto P pela latitude, ângulo horário e declinação do sol. ....	23
Figura 2.4: Representação esquemática dos ângulos zenital ( $\psi$ ), altitude ( $\beta$ ) e azimutal ( $\gamma$ ) relativos a um ponto P na superfície terrestre. ....	24
Figura 2.5: Curva acima da densidade espectral (irradiância ( $W.m^{-2}$ ) por unidade de comprimento de onda: $w.m^{-2}.micron^{-1}$ (Ciência Hoje). ....	26
Figura 2.6: Gráfico demonstrativo da altura da camada de ozônio e perfis de temperatura e umidade, medidos em Barra de Maxaranguape/RN. ....	30
Figura 2.7: Ângulo sólido .....	34
Figura 2.8: Formula estrutural plana do fenol. ....	37
Figura 2.9: Fluxograma esquemático do processo produtivo do herbicida 2,4-D. ....	39
Figura 2.10: Mecanismo proposto para oxidação do fenol (Devlin e Harris, 1984) .....	41
Figura 2.11: Principais vias de oxidação do fenol com formação de polímeros. ....	42
Figura 2.12: Modelo de fotoelettron degradação do 2,4-D (Brillas et al., 2000). ....	46
Figura 2.14: Reações de desaparecimento do radical hidroxila ( $HO\bullet$ ). ....	51
Figura 2.14: Esquema das prováveis reações entre o $Cl^-$ e $HO^*$ (Pignatello, 1992). ....	53
Figura 3.1: Disposição esquemática do sistema iluminado artificialmente. ....	55
Figura 3.2: Dispositivo experimental utilizado na fotodecomposição do peróxido de hidrogênio. ....	56
Figura 3.3: Reator solar de filme descendente. Em ordem: (1) Reator Solar de Filme Descendente; (2) Tanque de recirculação; (3) Bomba centrífuga; (4) Bomba peristáltica de alimentação da solução de peróxido; (5) Torneira de amostragem; (6) Reservatório (proveta) alimentação da solução de peróxido; (7) Parafuso regulador da inclinação. ....	58
Figura 3.4: Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu modelo TOC-5000A. ....	59
Figura 3.5: Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (Shimadzu modelo modelo FCV-10AL VP). ....	61
Figura 3.6: Cromatograma na tela do computador demonstrando a excelente resolução dos picos dos poluentes contidos no efluente sintético. Picos na ordem: fenol, 2,4D e 2,4-DCF, respectivamente. ....	62
Figura 4.1: Fórmulas estruturais dos poluentes oxidados pelo processo foto-Fenton. ....	73
Figura 4.2: Experimentos de fotodegradação dos poluentes realizados no reator anular. Em ordem: (X) Fotólise dos poluentes ( $NaCl = 0$ ; $Fe^{2+} = 0$ ; $H_2O_2 = 0$ ); ( $\Delta$ ) processo UV/ $H_2O_2$ em meio salino ( $NaCl = 60 g.L^{-1}$ ; $Fe = 0$ ; $H_2O_2 = 740 mM$ ); ( $\square$ ) Experimento em meio salino contendo apenas íons ferro e luz UV ( $NaCl = 60 g.L^{-1}$ ; $Fe^{2+} = 2,5 mM$ ; $H_2O_2 = 0$ ); ( $\diamond$ ) Processo foto-Fenton em presença em meio salino ( $NaCl = 60 g.L^{-1}$ ; $Fe = 2 mM$ ; $H_2O_2 = 740 mM$ ). ....	75
Figura 4.3: Experimentos de fotodegradação dos poluentes realizados com $Fe^{2+}$ (1 mM), $H_2O_2$ (300 mM) e $pH_0 = 3$ para verificação do efeito da presença ou ausência de sal. ( $\Delta$ ) Em presença de $NaCl$ ( $60 g.L^{-1}$ ); ( $\diamond$ ) Em ausência de sal. ....	77
Figura 4.4: Perfis de TOC relativos ao primeiro projeto de experimentos. Em ordem: (a) pontos extremos do domínio estudado; (b) pontos centrais. Condições operacionais: ( $\square$ ) $30 g.L^{-1}$ , 1 mM, 200 mM; ( $\Delta$ ) $30 g.L^{-1}$ , 2 mM, 300 mM; ( $\diamond$ ) $60 g.L^{-1}$ , 2 mM, 200 mM; ( $\circ$ ) $60 g.L^{-1}$ , 1 mM, 300 mM; ( $\blacksquare$ , $\blacktriangle$ , $\blacklozenge$ ) $45 g.L^{-1}$ , 1,5 mM, 250 mM. ....	78
Figura 4.5: Gráfico demonstrativo dos efeitos de peróxido, ferro e $NaCl$ sobre a remoção do carbono orgânico contido na fase líquida (calculados para o tempo de reação de 60 min). ....	79
Figura 4.6: (a) experimentos iniciados em $pH = 3$ , com $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$ nas respectivas concentrações de ( $\square$ ) 2,0 mM e 200 mM, e ( $\diamond$ ) 2,0 mM e 740 mM; (b) experimentos iniciados em $pH = 9$ , com $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$ nas concentrações de ( $\blacklozenge$ ) 2,0 mM e 740 mM, ( $\blacktriangle$ ) 2,0 mM e 650 mM (+), e 2,0 mM e 300 mM. ....	81
Figura 4.7: Experimentos de fotodegradação do fenol e derivados (a, b) e $pH$ (c, d) realizados em meio salino ( $NaCl$ , $60 g.L^{-1}$ ) em presença de $Fe^{2+}$ (2,5 mM). Em ordem: (a, c) $H_2O_2$ (200 mM), ( $\square$ ) $pH_0 = 7$ e ( $\Delta$ ) $pH_0 = 9$ ; (b, d) $H_2O_2$ (400 mM), ( $\blacksquare$ ) $pH_0 = 7$ e ( $\blacktriangle$ ) $pH_0 = 9$ . ....	82

Figura 4.8: Distribuição espectral da lâmpada vapor de mercúrio de média pressão Ace-Hanovia com potência elétrica nominal de 450 W. ....	83
Figura 4.9: Curvas de TOC residual e pH relativas ao 2º planejamento fatorial . Em ordem: (a) pontos extremos do domínio estudado; (b) pontos centrais. Condições ( $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$ ): (□) 2,5 mM, 400 mM; (Δ) 2,5 mM, 200 mM; (◇) 1,5 mM, 400 mM; (○) 1,5 mM, 200 mM; (■, ▲, ◆) 2 mM, 300 mM. ....	85
Figura 4.10: Gráfico demonstrativo dos efeitos de ferro e peróxido sobre a remoção do TOC medida aos 120 min de reação. ....	87
Figura 4.11: Curvas de TOC residual e pH referentes ao 3º planejamento experimental. Em ordem os valores de $Fe^{2+}$ , $H_2O_2$ e pH: (□) 0,5 mM, 200 mM, 7; (Δ) 0,5 mM, 200 mM, 9; (◇) 2,5 mM, 200 mM, 9; (○) 2,5 mM, 200 mM, 7; (■) 0,5 mM, 400 mM, 9; (▲) 2,5 mM, 400 mM, 9; (◆) 0,5 mM, 400 mM, 7; ( ) 2,5 mM, 400 mM, 7; (+ -) 1,5 mM, 300 mM, 8. ....	89
Figura 4.12: Diagrama Pareto relativo aos efeitos de peróxido, ferro e pH, e suas combinações, sobre a remoção do TOC medida com 120 min de reação. ....	90
Figura 4.13: Superfície de resposta obtida a partir de um modelo polinomial linear. Este modelo relaciona a remoção do TOC com os valores codificados das variáveis $Fe^{2+}$ e peróxido, mantendo a variável pH no ponto central (pH = 8). ....	91
Figura 4.14: Gráfico cúbico dos valores médios preditos pelo modelo estatístico linear para a variável remoção. ....	92
Figura 4.15: Perfis residuais de carbono de duas reações realizadas em iguais condições operacionais, sendo: (Δ) com ajuste do pH anterior à adição da solução de $FeSO_4$ , e (□) com ajuste de pH posterior à adição da solução de $FeSO_4$ . ....	93
Figura 4.16: Perfis residuais de carbono de duas reações realizadas nas mesmas condições, sendo: (□) com solução de $Fe^{2+}$ e; (Δ) com solução de $Fe^{3+}$ , ....	94
Figura 4.17: Curvas de fotodecomposição do peróxido. Experimentos realizados: (◇) na ausência de luz UV, ferro e NaCl; (□) apenas na presença NaCl; (○) apenas na presença de luz UV; (Δ) com luz UV e NaCl, sem ferro; ( ) com luz UV e ferro, sem NaCl; (■) Com luz UV, ferro e NaCl. ....	97
Figura 4.18: Curvas de decomposição Foto-Fenton do $H_2O_2$ realizadas com 630 mM de $H_2O_2$ . Variáveis estudadas: (□) $Fe^{3+}$ (1,0 mM), T (20 °C); (◇) $Fe^{3+}$ (2,5 mM), T (50 °C); (Δ) $Fe^{3+}$ (1,0 mM), T (50 °C); (○) $Fe^{3+}$ (2,5 mM), T (20 °C). ....	99
Figura 4.19: Curvas de decomposição Foto-Fenton do $H_2O_2$ realizadas com 230 mM de $H_2O_2$ . Variáveis estudadas: (□) $Fe^{3+}$ (2,5 mM), T (20 °C); (◇) $Fe^{3+}$ (1,0 mM), T (20 °C); (Δ) $Fe^{3+}$ (1,0 mM), T (50 °C); (○) $Fe^{3+}$ (2,5 mM), T (50 °C). ....	99
Figura 4.20: Curvas de decomposição Foto-Fenton do $H_2O_2$ realizadas no ponto central. Condições iniciais: $Fe^{3+}$ (1,75 mM), $H_2O_2$ (430 mM) e T (35 °C) ....	100
Figura 4.21: Diagrama de Pareto relativo a decomposição do $H_2O_2$ pelo processo Foto-Fenton. ....	101
Figura 5.1: Amostras da fotodegradação do 2,4-D e precursores apresentando a variação de cor ocorrida durante o processo de tratamento. Condições de operação: NaCl = 60 g.L <sup>-1</sup> ; Fe = 2,5 mM; $H_2O_2$ = 400 mM; pH <sub>0</sub> = 7. ....	104
Figura 5.2: Perfis de pH e TOC medidos para duas reações realizadas nas seguintes condições iniciais: pH <sub>0</sub> = 10, $Fe^{2+}$ (2,5 mM), NaCl (60 g.L <sup>-1</sup> ), $H_2O_2$ (400 mM). (□) injeção de HCl aos 120 min e (Δ) sem acidificação. ....	105
Figura 5.3: Perfis comparativos de TOC e pH para uma reação realizada com NaCl = 60 g.L <sup>-1</sup> ; $Fe^{2+}$ = 2 mM, $H_2O_2$ = 300 mM, pH <sub>0</sub> = 9 e irradiada artificialmente. ....	106
Figura 5.4: Perfis de degradação dos poluentes e pH obtidos no reator solar. Experimentos nas mesmas condições experimentais com exceção do pH. (□) pH <sub>0</sub> = 10, (◇) pH <sub>0</sub> = 7 e (Δ) pH <sub>0</sub> = 6. ....	107
Figura 5.5: Curvas comparativas de radiação global para o dia 16/04/2004 (a) e 28/04/2004 (b). Dados experimentais: (■) medidos na latitude 5,49 S. Dados simulados: (○) latitude 5 S; (+) latitude 6 S. ....	108
Figura 5.6: Perfis de TOC residual e pH referentes ao planejamento experimental realizado no RSFD. Em ordem os valores de $Fe^{3+}$ , $H_2O_2$ e pH: (□) 2,5 mM, 225 mM, 5; (Δ) 2,5 mM, 200 mM, 7; (◇) 1 mM, 200 mM, 5; (○) 1 mM, 200 mM, 7; (■) 2,5 mM, 449 mM, 5; (▲) 2,5 mM, 449 mM, 9; (◆) 1 mM, 449 mM, 5; ( ) 1 mM, 449 mM, 7. ....	109
Figura 5.7: Perfis de TOC e pH do ponto central. Valores de $Fe^{3+}$ , $H_2O_2$ e pH: 1,75 mM, 337 mM, 6. ....	110

<i>Figura 5.8: Diagrama de Pareto para análise dos efeitos do <math>Fe^{3+}</math>, <math>H_2O_2</math> e pH sobre a fotodegradação dos poluentes no RSFD calculados para 120 min de reação.</i>	111
<i>Figura 5.9: Gráfico cúbico dos resultados previstos pelo modelo estatístico polinomial e intervalos de confiança. Intervalos de confiança de 95% mostrados entre parenteses.</i>	112
<i>Figura 5.10: Curvas de (□) TOC, (◇) fenol, (△) 2,4-DCF e (○) 2,4-D calculados em termos do conteúdo de carbono para uma reação de fotodegradação realizada com <math>Fe^{3+} = 1</math> mM; <math>H_2O_2=225</math> mM e pH=7 no RSFD.</i>	113
<i>Figura 5.11: Curvas de absorção total da mistura em contraste com a transmitância do vidro (—). Medidas de absorção realizadas nos respectivos tempos de reação: (□) 2 min; (◇) 10 min; (△) 90 min; (■) 180 min; (▲) 210 min. Experimento típico realizado com <math>Fe^{3+}</math> (2,5 mM), <math>H_2O_2</math> (225 mM) e com pH inicial igual a 7.</i>	114
<i>Figura 5.12: Curvas de carbono com o tempo de um experimento típico realizado com <math>Fe^{3+} = 2,5</math> mM, <math>H_2O_2 = 225</math> mM e <math>pH_0 = 7</math>. A inclinação dos perfis de carbono aumenta significativamente após 60 minutos de reação quando a mistura passa a absorver próximo ao visível.</i>	115
<i>Figura 5.13: Taxa de fótons absorvidos pelo sistema em dois experimentos típicos nas respectivas condições iniciais de <math>Fe^{3+}</math>, <math>H_2O_2</math> e pH: (□) 1,75 mM, 337 mM, 6,0 mM; (△) 2,5 mM, 225 mM, 7,0.</i>	116
<i>Figura 5.14: Demonstrando a tendência de crescimento entre a velocidade de remoção (<math>R_{pol}</math>) e taxa de fótons absorvidos (<math>Pa</math>).</i>	117

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores de Albedo de Superfície .....	28
Tabela 3.1: Condições de Operação do Equipamento de HPLC. ....	61
Tabela 4.1: Planejamento fatorial fracionário realizado com pH inicial ácido ( $\text{pH}_0 = 3$ ) para avaliação dos efeitos do NaCl, $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	78
Tabela 4.2: Resultados de remoção do carbono orgânico contido na fase líquida no 1º Planejamento fatorial fracionário. ....	78
Tabela 4.3: Planejamento fatorial $2^2$ realizado com pH inicial alcalino ( $\text{pH}_0 \cong 9-10$ ) para avaliação dos efeitos do $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	85
Tabela 4.4: Resultados de remoção do carbono orgânico do 2º Planejamento fatorial .....	86
Tabela 4.5: Planejamento experimental $2^3$ para avaliação dos efeitos do $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ e pH.....	88
Tabela 4.6: Resultados de remoção do carbono orgânico do 3º Planejamento fatorial .....	90
Tabela 4.7: Sistema investigado em relação à fotodecomposição do peróxido de hidrogênio. ....	96
Tabela 4.8: Planejamento experimental $2^3$ relativo a fotodecomposição do $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	98
Tabela 5.1: Planejamento de experimentos para fotodegradação do fenol e derivados no RSFD. ....	109
Tabela 5.2: Resultados de remoção do TOC no RSFD. ....	110

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO**

## INTRODUÇÃO

A indústria de transformação no Brasil, como em todo o mundo, gera enormes quantidades de produtos para atender às necessidades da sociedade moderna e comumente esta elevada produção tem conseqüências diretas e indiretas sobre o meio ambiente.

Desde a revolução industrial, muita ênfase tem sido dada à produção. Com a *Conferência Para o Meio Ambiente* realizada em Estocolmo (1972), foi difundido o conceito de desenvolvimento sustentável, atualmente freqüente nos meios de comunicação de massa. Desde então, muito da produção científica mundial tem sido direcionada à preservação do meio ambiente, através da remoção de compostos orgânicos tóxicos ou de difícil degradação, freqüentemente encontrados em efluentes industriais.

Atualmente, devido a esforços de ambientalistas, isoladamente, e da sociedade civil organizada, de forma mais abrangente, as normas reguladoras para emissão de poluentes têm se tornado mais rigorosas, estimulando a modernização de indústrias com respeito ao tratamento de efluentes e a qualidade dos seus produtos. Desta forma, conceitos tais como produção limpa, desenvolvimento sustentável e remediação passaram a ser um modismo importante e salutar.

A despeito da grande quantidade de lodo gerada, que também causa um certo impacto ambiental, a maior parte dos efluentes líquidos gerados pode ser tratada por métodos convencionais biológicos (lodos-ativados, filtro biológico, etc). Entretanto, em alguns casos se faz necessário lançar mão de métodos alternativos de tratamento, que crescentemente vêm sendo investigados em todo o mundo. Essas técnicas podem ser reunidas no grupo dos Processos de Oxidação Avançados (AOP, do inglês: *Advanced Oxidation Processes*), termo que atualmente vem sendo relacionado a todos os processos que visam oxidar total ou parcialmente um poluente sem ação de bio-agentes e, que tem como principais oxidantes, o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) e Hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). Historicamente, o termo AOP foi relacionado a processos fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos. A partir de trabalhos como o que foi publicado por Rivas et al. (1998), que estudou a degradação do fenol considerando um mecanismo com geração do radical hidroxila, outros sistemas alternativos de

tratamento, tais como, Wet Air Oxidation (WAO), Catalyzed Wet Oxidation (CWO) e Supercritical Water Oxidation (SCWO) foram incluídos neste grupo (Legube et al., 2002). Uma descrição esquemática dos POA é apresentada na Fig. 1.1.

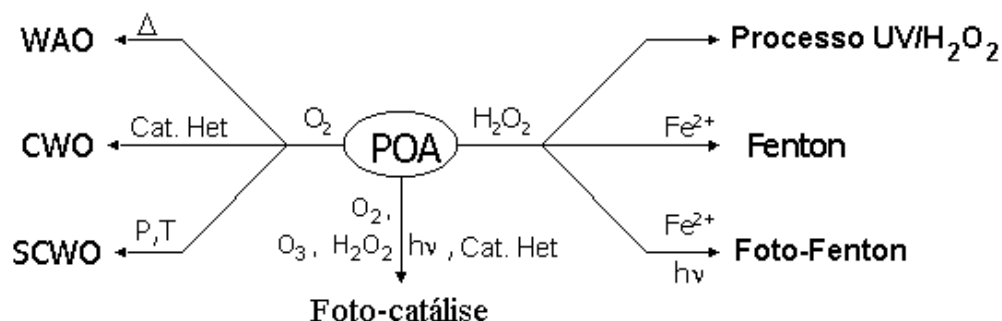


Figura 1.1: Classificação dos Processos de Oxidação Avançados conforme oxidante, catalisador e condições operacionais

Os diversos sistemas que compõem o grupo dos POA se distinguem basicamente conforme o oxidante e catalisador utilizado. Em geral, os processos em que o oxigênio molecular é empregado trabalham a temperaturas mais elevadas e, por vezes, é necessário o uso de altas pressões. A Oxidação Úmida com Ar (WAO), Oxidação Úmida Supercrítica (SCWO) e Oxidação Úmida Catalisada (CWO) são técnicas de oxidação, em fase líquida, que envolvem o contato entre o poluente e oxigênio do ar dissolvido no líquido.

Na Oxidação Úmida, o oxigênio borbulhado na fase líquida, em condições especiais de temperatura e pressão, gera radicais hidroxila e hidroperoxila que reagem com a matéria orgânica através de um mecanismo radicalar que forma  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , além de alguns compostos recalcitrantes. A oxidação supercrítica caracteriza-se por operar em condições acima do ponto crítico da água ( $T_c = 374,1 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 22,1 \text{ Mpa}$ ). Esse método conduz a uma completa e rápida oxidação dos compostos orgânicos, porém seu inconveniente é o de apresentar alto custo de operação e uma natureza extremamente corrosiva da água supercrítica. A oxidação úmida catalítica consiste no contato entre o poluente e o oxigênio dissolvido em presença de um catalisador. Essa técnica apresenta resultados satisfatórios, pois a depender do



catalisador utilizado, a temperatura e pressão de operação podem ser minimizadas (Kolaczowski et al., 1999).

Processos de oxidação fotocatalisados têm tido especial atenção da comunidade científica mundial por se realizarem em condições bem mais brandas do que os processos de oxidação via oxigênio molecular. Destes, o processo foto-Fenton tem demonstrado maior aplicabilidade, principalmente por sua facilidade de operação e por dispensar a separação do catalisador no final do processo quando este é utilizado em baixas concentrações.

Historicamente, o nome do processo (foto-Fenton) advém da reação descoberta por Fenton acrescida da ação da luz, num intervalo de comprimento de onda que vai do ultravioleta (UV) ao visível (Vis). Fenton percebeu que *“quando o ácido tartárico em solução aquosa interage com certos agentes oxidantes em presença de traços de um sal ferroso, a solução obtida dá uma bela cor violeta quando álcalis são a ela adicionados. Excesso do sal ferroso ou do agente oxidante inibe ou destrói o efeito”* (Fenton, 1894). O que Fenton descreveu em seu artigo foi posteriormente interpretado por Haber e Weiss (1949). Segundo estes pesquisadores, um mecanismo de oxidação é desencadeado quando o Fe(II) é oxidado a Fe(III), e isto leva à formação do radical hidroxila (HO•). Desde então, este radical livre tem sido considerado como o principal oxidante dos POAs devido ao seu elevado potencial padrão de redução 2,7 V (Buxton et al., 1988).

Processos de oxidação que empregam catalisadores homogêneos tais como os íons ferro são, em geral, mais eficientes que os processos contendo catalisadores heterogêneos. Entretanto, em alguns casos, a catálise heterogênea tem sido preferida porque a separação do catalisador não requer nada mais além de decantação. Quando os níveis de ferro utilizados são muito elevados, faz-se necessária a neutralização do efluente tratado para separação deste íon no final do tratamento. Segundo a resolução do CONAMA nº 20, *“Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam aos índices relacionados no Artigo 21 desta resolução”*. O CONAMA admite uma concentração limite de ferro solúvel para emissão de 15 mg/L, e de 0,05 mg/L para organo-clorados, pesticidas e solventes.

Grande parte das investigações realizadas em Processos Avançados de Oxidação tem como principal objetivo a eliminação total dos compostos orgânicos, formando água e dióxido de carbono como produtos finais. Todavia, esses processos também têm sido utilizados simplesmente para redução da toxidez do efluente, ou para aumentar sua biodegradabilidade, ou mesmo no tratamento de lodo formado em estações de tratamento biológico.

É notória a complexidade dos processos fotoquímicos de tratamento de resíduos aquosos. A rigor, um estudo pormenorizado da fotodegradação de compostos orgânicos requer que sejam realizados balanços de massa e energia, além de um balanço fotônico, que se incorpora ao balanço material nas etapas fotoquímicas do grupo de reações que compõem o processo de foto-oxidação em estudo. Cada sistema possui peculiaridades que vão desde a geometria do campo de radiação até a grande quantidade de intermediários formados, isso sem considerar os processos de fotocatalise heterogênea que incluem o fenômeno de espalhamento da luz provocado pelas partículas dispersas do catalisador. A quantidade de intermediários gerada durante um processo de oxidação total pode inviabilizar uma investigação precisa do processo em termos de modelagem fenomenológica. Nesses casos, redes neurais artificiais e modelos cinéticos simplificados têm sido utilizados como alternativas viáveis (Oliveiros et al., 1998; Göb et al., 2001).

No presente trabalho, nós optamos por realizar o estudo teórico-experimental da fotodegradação do fenol, 2,4-diclorofenol e do ácido 2,4-diclorofenóxiacético em dois sistemas que são: (1) *Reator Anular de Fluxo Ascendente*; (2) *Reator Solar de Filme Descendente*. Um dos diferenciais deste trabalho consiste na aplicação do processo foto-Fenton ao tratamento dessa mistura fenólica (2,4-D e precursores) com elevadíssima salinidade (60 g/L em NaCl) e com pH inicial neutro e alcalino. Nosso principal objetivo foi o de remover completamente a matéria orgânica contida no efluente sintético, preparado de acordo com as concentrações médias destes compostos encontradas num efluente bruto salino de uma indústria produtora do herbicida 2,4-D. A completa remoção foi perseguida devido à elevada salinidade que inviabiliza o tratamento biológico do rejeito bruto *in natura*.

O projeto de uma estação de tratamento fotoquímico solar que vise debelar todo conteúdo orgânico de um efluente salino como esse deve considerar um leito de

secagem posto à jusante do reator fotoquímico com a finalidade de cristalizar e recuperar a massa de cloreto de sódio, evitando que um possível impacto ambiental ocorra devido à emissão da salmoura sobre o corpo hídrico receptor.

O trabalho apresenta, no segundo capítulo, uma revisão bibliográfica com informações sobre o sistema solar, em especial do sistema terra-sol, que permite prever as regiões onde teoricamente um processo de tratamento fotoquímico solar de poluentes atuaria melhor sobre a remoção da carga orgânica tóxica. Além disso, o estudo dos ângulos básicos terra-sol indica como deve ser disposto o sistema, de forma a aproveitar ao máximo a radiação solar incidente. Processos fotoquímicos não devem ser realizados sem um conhecimento preciso da natureza da luz e de sua distribuição espectral que depende da fonte de radiação utilizada. Ainda no segundo capítulo, são apresentadas informações peculiares a respeito do fenol e derivados, assim como vias de oxidação com apresentação de diversos intermediários que são formados durante o processo de degradação dos compostos aromáticos em estudo. No terceiro capítulo, Metodologia Experimental, são apresentados os sistemas de fotodegradação de poluentes e o sistema para estudo da fotodecomposição do peróxido de hidrogênio, utilizados no decorrer desta investigação científica. Todos os procedimentos experimentais para operação e métodos analíticos utilizados para quantificar as espécies químicas presentes no meio da reação foram também apresentados neste capítulo. O capítulo quatro apresenta os diversos estudos exploratórios e planejamentos experimentais realizados com o Reator Anular de Fluxo Ascendente. O capítulo cinco contém a aplicação do Reator Solar de Filme Descendente para a fotodegradação do mesmo efluente modelo. No último capítulo estão relacionadas as principais conclusões do presente estudo.

## **CAPÍTULO 2. ASPECTOS TEÓRICOS**

## ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 Sistema Solar

O Sol e os planetas que o circundam em órbitas elípticas, quase circulares, estão todos no mesmo plano, com exceção de Plutão que tem sua órbita inclinada a 17 graus em relação a este plano.

O diâmetro do Sol é estimado em 865.400 milhas e sua massa é 332.000 vezes maior que a da Terra. Observações sobre o comportamento do Sol têm demonstrado que este possui um movimento rotacional em torno do seu eixo, mas não como um corpo sólido. Acredita-se que a fusão nuclear dos átomos que compõem a “superfície” solar libera uma energia tal que seus núcleos e elétrons coexistem sem se ligar, compondo desta forma um quarto estado da matéria, chamado plasma.

O planeta Terra é aproximadamente esférico com um diâmetro de cerca de 7.900 milhas. No movimento de rotação, a Terra faz um giro completo em 24 horas.

Sabe-se que no sistema solar, a Terra e os demais planetas se movem em torno do Sol em órbitas elípticas de baixa excentricidade. O movimento de translação é completado em 365,25 dias numa órbita quase circular em torno do Sol. Por outro lado, o sol encontra-se levemente deslocado do centro da órbita terrestre. A distância média entre a Terra e o Sol é de 92.900.000 milhas. Em torno do dia 1º de janeiro, a terra se encontra mais próxima do Sol, enquanto que próximo a 1º de julho 3,3 % mais distante. Como a intensidade da radiação incidente na atmosfera varia inversamente com o quadrado da distância Terra-Sol, a Terra recebe em torno de 7 % a mais de radiação em janeiro do que em julho. O eixo de rotação da Terra é deslocado a 23,5 graus com respeito ao plano que contém a órbita da Terra. Essa medida angular juntamente com os movimentos de rotação e translação da Terra são levados em conta quando se necessita fazer uma previsão da distribuição da radiação solar sobre a superfície terrestre.

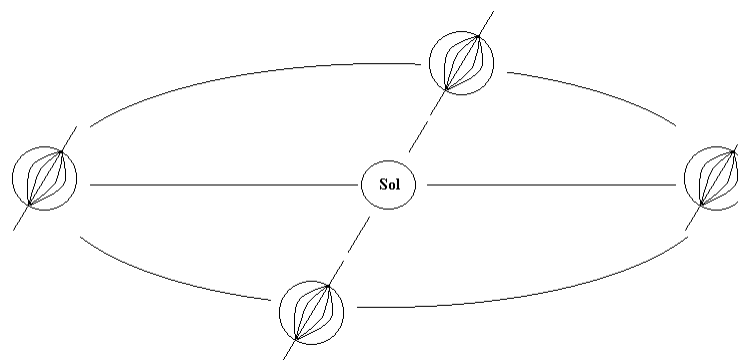


Figura 2.1: A revolução da terra em torno do sol.

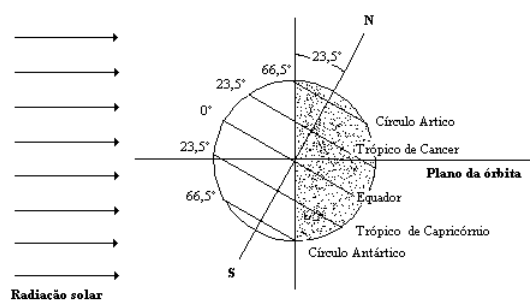


Figura 2.2: Posição da terra em relação a luz do sol no inverno solístico

A Fig. 2.1 é uma representação da Terra em sua órbita ao redor do Sol. Nos equinócios da primavera e do outono (22 de março e 22 de setembro, aproximadamente), o dia e a noite possuem o mesmo número de horas; o mesmo não acontece nos demais dias do ano. O inverno solístico representado na Fig. 2.2 mostra a inclinação do eixo da Terra ( $23,5^\circ$ ) com respeito ao plano de sua órbita. Através de uma relação geométrica vê-se que o mesmo ângulo é formado entre os planos de rotação e translação da terra. Por esta razão, foi estabelecido que os ângulos expressos como latitude tivessem como ponto de partida o plano de rotação do planeta. A intersecção deste plano imaginário com a superfície terrestre forma a linha do equador ( $0^\circ$ ). Os trópicos de Câncer e Capricórnio (latitude de  $23,5^\circ$  ao norte e ao sul) delimitam uma área de clima tropical onde está inserido o Brasil. As áreas compreendidas entre as latitudes de  $23,5-66,5^\circ$  ao norte e ao sul são zonas

temperadas, enquanto que acima de  $66,5^\circ$  (norte ou sul) estão as zonas frias onde, pelo menos um dia no ano, o Sol não surge acima da linha do horizonte.

## 2.2 Terra-Sol: Alguns Ângulos Básicos

Um ponto P qualquer pode ser localizado sobre a superfície terrestre se são conhecidos a latitude ( $l$ ), o ângulo horário ( $h$ ) e a declinação do sol ( $d$ ). Estes ângulos fundamentais são apresentados na Fig. 2.3 para localizar um ponto P sobre o hemisfério norte.

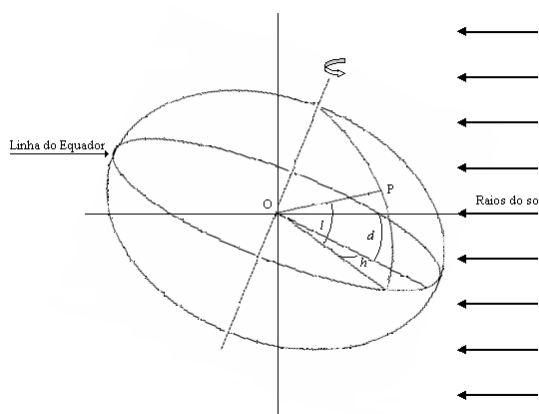


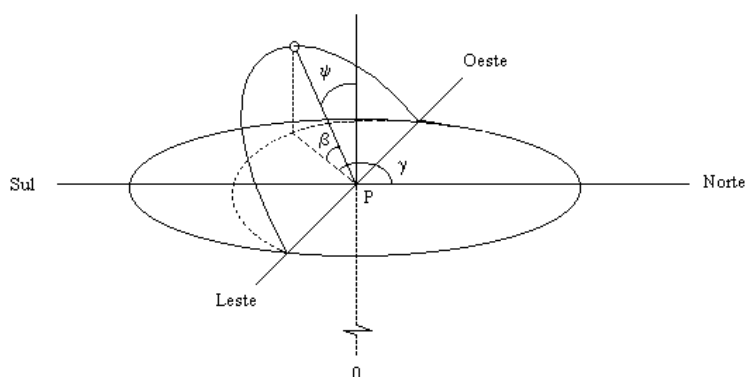
Figura 2.3: Localizando um ponto P pela latitude, ângulo horário e declinação do sol.

A latitude  $l$  é a distância angular de P com respeito ao plano equatorial. O ângulo horário  $h$  é a medida angular realizada entre a projeção de  $\overline{OP}$  no plano equatorial e a projeção de uma linha imaginária que liga os centros da Terra e do Sol. Assim, ao meio dia solar temos o ângulo horário igual a zero. Cada ângulo horário corresponde a  $360/24$  ou 15 graus de ângulo horário. A declinação solar  $d$  é a medida angular entre a linha imaginária que liga o centro da Terra e do Sol em relação ao plano equatorial. A declinação varia durante o ano de  $-23,5^\circ$  a  $23,5^\circ$  e apresenta valor zero nos dias que correspondem aos equinócios do outono e primavera.

Além dos três ângulos básicos apresentados acima, que são a latitude, o ângulo horário e a declinação do Sol, algumas outras medidas angulares são também úteis em cálculos de radiação solar. Estas são o ângulo zenital ( $\psi$ ), o ângulo de

altitude ( $\beta$ ) e o ângulo azimutal ( $\gamma$ ). Além destes, o ângulo de incidência da luz solar ( $\theta$ ) e o ângulo azimutal parede-solar ( $\alpha$ ) podem ser empregados para uma orientação particular na superfície do planeta. Todos estes ângulos podem ser derivados dos ângulos básicos.

Um sistema fictício, no qual o Sol e os demais planetas giram em torno da Terra, tem sido muito útil para localização geográfica. Para um observador na superfície da Terra, o Sol parece se mover no céu seguindo uma órbita circular de um horizonte para o outro.



*Figura 2.4: Representação esquemática dos ângulos zenital ( $\psi$ ), altitude ( $\beta$ ) e azimutal ( $\gamma$ ) relativos a um ponto P na superfície terrestre.*

A Fig. 2.4 apresenta, esquematicamente, os ângulos:

- Zenital ( $\psi$ ), formado entre segmento de reta que representa o raio de Sol ( $\overline{OP}$ ) e a normal ao plano, onde está contido o observador P;
- o ângulo da altitude ( $\beta$ ), formado entre  $\overline{OP}$  e sua projeção no plano que contém P; e,
- azimutal ( $\gamma$ ), correspondente ao ângulo formado entre o norte e a projeção de  $\overline{OP}$ .

Este grupo de medidas angulares é de uma maior praticidade, pois os ângulos são facilmente mensurados.



## 2.3 A Radiação Solar

O Sol tem sido considerado como fonte primária da maior parte da energia contida no planeta Terra. Exceto a fonte de energia nuclear, todas as outras fontes de energia tais como hidrelétrica, combustível, eólica, etc, podem ser consideradas como fontes secundárias e derivadas da energia do Sol. A absorção da energia solar tem consequência direta sobre o clima terrestre. Assim, o ambiente térmico de uma região é resultado da influência da radiação solar combinada com efeitos meteorológicos. Outros efeitos físicos como relevo, correntes oceânicas, proximidade ou não de grandes massas de água e ventos podem gerar microclimas distintos em uma dada região.

Países de extensão continental, como é o caso do Brasil, experimentam grande variação climática. Isto é fruto dos fatores climáticos, aliados à intensidade de radiação que varia segundo a latitude em toda sua extensão territorial. Cidades como São Paulo (situada no sudeste brasileiro; latitude 23,62S) e Natal (situada no nordeste, latitude 5,92S) são exemplos claros de como o clima pode ser influenciado pela latitude, ou seja, pela intensidade da radiação incidente. A cidade do Natal, como assim é chamada, apresenta de 10 a 11 meses do ano ensolarados e pouco nublados, enquanto que São Paulo é comumente nublada, com períodos de chuva no verão e um clima frio e seco no inverno. Quanto mais próximo dos pólos da terra, mais fina se torna a camada de ozônio. Contudo, isto não significa que a fração da radiação ultravioleta seja maior em São Paulo do que em Natal. Na verdade, a espessa camada de aerossóis que cobre toda cidade também contribui para a absorção de fótons de baixo comprimento de onda e esta combinação de fatores faz com que irradiância na região do UV seja menor em São Paulo do que em Natal, por exemplo. Fatores como estes devem ser levados em conta na elaboração de tecnologias que visam a utilização da radiação solar como fonte energética.

A emissão solar, fora da atmosfera terrestre, se assemelha à emissão de um corpo negro a 5770 K (Halliday e Hesnick, vol 4). Da radiação que atinge a estratosfera, uma parte é absorvida pela camada de ozônio, outra parte é absorvida pela umidade ou por gases como CO<sub>2</sub>, e uma terceira parte é dispersa por aerossóis, micro-partículas dispersas na atmosfera. A radiação que efetivamente atinge a

superfície tem uma componente direta e outra difusa, sendo esta dispersão provocada pela cobertura de nuvens e os aerossóis.

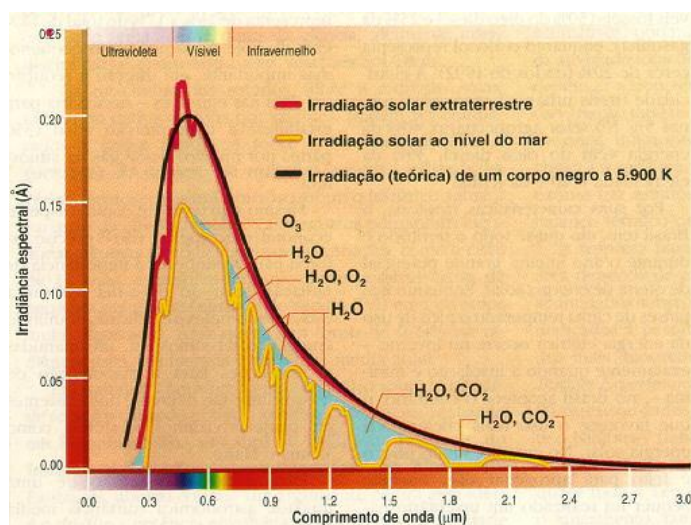


Figura 2.5: Curva acima da densidade espectral (irradiação ( $W.m^{-2}$ ) por unidade de comprimento de onda:  $w.m^{-2}.micron^{-1}$ ) (Ciência Hoje).

A Fig 2.5 compara as curvas de densidade espectral do que chega no topo da estratosfera (irradiação solar extraterrestre) com o que chega à superfície da Terra (irradiação ao nível do mar) e a emissão do corpo negro a 5900 K. Nesta figura, igualmente se percebe a importância da camada de ozônio na absorção da banda de 0,2-0,4 microns, correspondente à radiação ultravioleta. Absorções significativas também são observadas na faixa de 0,4-0,7 microns, correspondente ao visível e de 0,7 acima, que representa a radiação infravermelha.

Grande parte da radiação que chega à superfície da Terra é na região do visível, devido a absorções que acontecem na estratosfera pelo ozônio e em toda atmosfera, pelo oxigênio e umidade, além do espalhamento provocado pelos aerossóis. Embora a radiação solar difusa em dias claros seja usualmente pequena quando comparada a radiação direta, esta não deve ser negligenciada nos cálculos de engenharia. Em dias nublados, apenas a radiação solar difusa consegue atingir o solo.

## 2.4 Irradiância Espectral

A luz que o Sol irradia é de natureza contínua. Apesar das absorções ocorridas no percurso dos raios solares, esta radiação chega à superfície na forma de bandas contínuas, principalmente na região do visível, a qual pode ter utilidade fotoquímica.

Os dados de radiação global (direta + difusa) são de grande importância no estudo das reações fotoquímicas pois, de fato, é esta radiação que atinge o reator fotoquímico. Reatores fotoquímicos tubulares com refletores parabólicos aproveitam principalmente a radiação direta. Isto decorre do fato de que os concentradores parabólicos convergem a radiação direta que atinge perpendicularmente o reator em direção ao foco da parábola, onde está o tubo de quartzo por onde passa a mistura reacional.

Dados de radiação global podem ser determinados através de um espectralradiômetro, que é um tipo de radiômetro capaz de medir a potência irradiada em intervalos de comprimento de onda. Estes dispositivos são mais úteis para aplicações fotoquímicas devido à natureza discreta da absorção de meios reativos homogêneos. Os fótons que efetivamente atuam numa dada reação primária fotoquímica têm energia correspondente ao salto energético que põe determinada substância reagente no estado excitado subsequente.

O espectro solar normal a uma superfície plana também pode ser obtido através de simulação, por modelos que consideram variáveis como: localização, hora solar, temperatura, umidade relativa do ar, altura da camada de ozônio, visibilidade atmosférica, albedo de superfície e de espalhamento. A Temperatura e Umidade podem ser obtidas no *site* do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia, ([http://www.inmet.gov.br/prev\\_clima\\_tempo/modelo/mbar/meteogramas.html](http://www.inmet.gov.br/prev_clima_tempo/modelo/mbar/meteogramas.html))). Este instituto disponibiliza dados simulados pelo Modelo Brasileiro de Alta Resolução (MBAR), desenvolvido pela Deutscher Wetterdienst (DWD), que é o Serviço Meteorológico Alemão. O modelo utiliza uma grade com espaçamento horizontal de 25 km, 301 pontos na direção Leste-Oeste, 301 pontos de direção Norte-Sul e 30 camadas na vertical. As variáveis disponibilizadas são: chuva, vento, altura geopotencial, pressão reduzida ao nível médio do mar, temperatura, cobertura de

nuvens na forma de meteogramas (gráficos que mostram a evolução temporal de parâmetros meteorológicos) para diversas localidades no Brasil.

Os demais termos empregados na simulação da distribuição espectral da radiação solar podem ser assim definidos:

- **Localização:** corresponde à latitude onde se deseja prever os dados de irradiação.
- **Hora solar:** é a medida de tempo que leva em consideração as medidas angulares entre o sol e o observador. Para converter a hora oficial em hora solar, é necessário fazer duas correções. A primeira é uma correção constante devido à diferença entre a longitude do observador e a longitude do meridiano onde se estabelece a hora oficial. A segunda correção é devido à pequena excentricidade da órbita da Terra e ao fato do eixo de rotação da Terra ser inclinado em relação ao plano da órbita. Esta segunda correção pode variar até cerca de 16 minutos. Usando a hora solar, o dia se distribui sempre de forma simétrica em torno do meio-dia. O meio-dia solar é o momento em que o Sol cruza o meridiano local do observador. O tempo transcorrido entre a alvorada e o meio-dia solar, e entre o meio-dia e pôr-do-sol é o mesmo. No presente trabalho, a hora solar foi calculada pelo programa de computador EfeCalc (Efemérides Astronômicas) produzido no Observatório Astronômico da Universidade de Coimbra.
- **Albedo de superfície:** É a fração da radiação incidente que é refletida pelo solo da região onde se pretende determinar o espectro. A Tab. 1 apresenta alguns valores de albedo de superfície em função do ambiente no qual se pretende simular a distribuição de radiação.

**Tabela 2.1: Valores de Albedo de Superfície.**

Solo comum – terra seca	0,2
Terra preta seca	0,13
Terra preta úmida	0,08
Gramma	0,15-0,30
Asfalto novo	0,09

Areia branca	0,6
Areia molhada	0,09
Neve fresca	0,8
Telha de barro (vermelha)	0,33
Telha de cimento–amianto nova	0,39
Telha de cimento–amianto velha	0,25
Tijolo vermelho	0,32
Tinta branca	0,8

- **Albedo de espalhamento:** é a fração da luz incidente que é espalhada por pequenas partículas na atmosfera como poeira e aerossóis. Usualmente, os valores estão entre 0,7 e 1,0. Para áreas industriais ou urbanas, é comum usar o valor 0,6 e para áreas agrícolas o valor 0,9.

O Grupo de Estudos Térmicos e Energéticos do Laboratório de Energia Solar do GESTE da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) elaborou o programa de computador ESPECTRO que se presta à simulação da distribuição espectral (<http://www.solar.ufrgs.br/>). Neste software, são gerados os espectros solares da radiação direta e difusa sobre um plano horizontal a partir dos dados atmosféricos especificados nos ítems (a) – (f) conceituados acima. O programa também calcula a integral sobre esta curva de distribuição espectral, informando a radiação total incidente em  $W/m^2$ .

No presente trabalho, os dados de entrada utilizados no programa ESPECTRO foram colhidos do INPE, que realiza sistematicamente o monitoramento das condições atmosféricas da cidade do Natal, além de estimativa da altura média da camada de ozônio e visibilidade atmosférica. Um estudo pormenorizado dos perfis de ozônio, aerossol e umidade relativa do ar, realizado entre 1995 e 1999, foi publicado por Rosen et al. (2004). A Fig. 2.6 apresenta os perfis de ozônio, aerossol e umidade relativa do ar, obtidos na localidade de Barra de Maxaranguape (Latitude 5.49 Sul), que fica a 58 Km de Natal, no dia 01/07/2004.

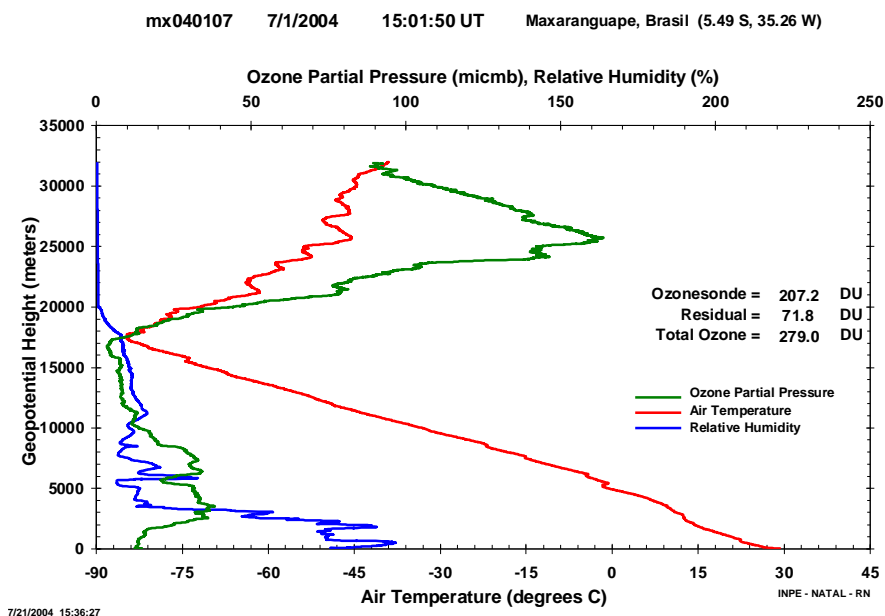


Figura 2.6: Gráfico demonstrativo da altura da camada de ozônio e perfis de temperatura e umidade, medidos em Barra de Maxaranguape/RN.

A altura da camada de ozônio corresponde à distância entre a região de maior pressão parcial de ozônio e o nível do mar. Na Fig. 2.6 verifica-se que a camada de ozônio (região de maior pressão parcial de ozônio) se encontra a uma altura aproximada de 26 Km.

Apesar dos dados de temperatura e umidade relativa variarem diariamente ao nível do mar, a altura da camada de ozônio altera muito pouco durante o ano. Todavia, a espessura desta camada altera sazonalmente.

## 2.5 As Leis da Fotoquímica

No início do século XIX, Grotthus e Draper observaram que nem toda luz que incidia num determinado meio podia provocar alterações químicas. Assim ficou definida a lei de Grotthus-Draper:

*“Somente a luz absorvida pelo sistema pode causar mudança química”*

Uma segunda lei foi enunciada por Stark em 1908 e reformulada por Einstein em 1912. A lei de Stark-Einstein pode ser definida como:

*“A absorção de luz pela molécula é um processo de um quantum, ou seja, cada processo primário de uma molécula se deve a absorção de um fóton de energia específica”*

Pela segunda lei, a somatória de todos os rendimentos quânticos dos processos primários deve ser igual a 1. A validade da segunda lei depende do curto tempo de vida dos estados excitados e da quantidade de radiação absorvida. Em sistemas comuns, existe uma baixa concentração de moléculas excitadas e, portanto, a probabilidade de absorção de um segundo fóton é baixa.

## **2.6 Velocidade das Reações Fotoquímicas**

Para expressar a velocidade de uma reação fotoquímica, se faz necessária a distinção entre as etapas fotoquimicamente ativadas daquelas termicamente ativadas. As etapas que ocorrem devido à ação da temperatura e pressão do ambiente devem ser tratadas pelas metodologias convencionais aplicadas no estudo de reatores químicos.

A velocidade das etapas ativadas por uma luz monocromática é proporcional à taxa de fótons absorvidos ( $P_a$ ) por unidade de volume de reação, numa propriedade conhecida como Velocidade Volumétrica Local de Absorção de Energia (em inglês: Local Volumetric Rate of Energy Absorption, LVREA).

A avaliação da LVREA é realizada, primeiramente, através de um balanço de energia radiante no estado estacionário. Em seguida, deve ser incorporado o modelo da fonte de radiação, que depende intrinsecamente do tipo e geometria da fonte, e uma equação constitutiva no termo de absorção, tal como a lei de Lambert-Beer (alfano et al., 1981).

As reações fotoquímicas podem ser ativadas ou não por fotossensibilizadores. Nas reações fotossensibilizadas, uma espécie absorvente atua como agente de

transferência de energia, reage e, em seguida, é restaurada. Sua concentração não varia com o tempo. Se as outras espécies presentes não absorvem, o campo de radiação é independente do andamento da reação, ou seja, não há variação da absorção de energia durante a reação. Já as reações que não são ativadas por fotossensibilizadores são caracterizadas por uma contínua alteração da absorvância do meio. A espécie absorvente reage e sua concentração muda conforme o andamento da reação. É de se esperar que os efeitos de atenuação no campo de radiação possam ser relacionados à distribuição espacial e temporal da concentração da espécie absorvente. Neste caso, duas possibilidades podem ser aventadas:

- No caso de um reator bem agitado com fonte de luz artificial, no qual não haja grandes variações das condições operacionais, o processo de atenuação é função unicamente do tempo.
- No caso de um reator em que a hipótese de mistura perfeita não possa ser assumida, ou seja, quando a homogeneização é deficitária no volume irradiado, a dificuldade de relacionar o andamento da reação e a absorção de energia é muito elevada.

A velocidade de uma reação fotoquímica, em meios cujos únicos reagentes são os fótons e a substância absorvedora, está relacionada à quantidade de fótons absorvida (LVREA) através de uma constante de proporcionalidade que é chamada de rendimento quântico.

$$R_i = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \Phi_{\lambda} e^a \quad (\text{Eq 2.1})$$

Nesta equação,  $e^a$  corresponde à medida da velocidade volumétrica local de absorção de energia (LVREA)

A definição do rendimento quântico ( $\Phi_{\lambda}$ ) depende da natureza do processo considerado. No caso de processos primários, que seriam os processos de absorção fotônica e subsequente ação química, a absorção corresponde à promoção de um estado excitado e conseqüente dissociação da molécula absorvente. Em algumas



aplicações práticas, uma definição mais independente de rendimento quântico pode ser considerada. Neste caso, o rendimento quântico global pode ser útil, sem todavia ser representativo das propriedades cinéticas da molécula absorvedora. Sua definição é:

$$\Phi_{\text{global}\lambda} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas de um dado reagente decomposto}}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \quad (\text{Eq 2.2})$$

Esta propriedade pode indicar a natureza do mecanismo de reação. Se  $\Phi_{\text{global}\lambda}$  é grande, temos um indício de um mecanismo em cadeia; se é pequeno, desativação e recombinação são sugeridas, embora outras possibilidades devam ser consideradas. Embora o rendimento quântico primário seja limitado a um valor máximo igual a um, o rendimento quântico global pode atingir valores muito elevados.

## 2.7 Intensidade Específica de Radiação

O conceito de *intensidade específica de radiação* está relacionado à troca de energia entre superfícies. Desta forma, a intensidade específica pode ser definida como a quantidade de energia de comprimento de onda  $\lambda$  ( $d\psi_\lambda$ ), saindo de uma superfície de área normal à direção do raio  $dA_e$  com direção  $\theta_e$ , por unidade de ângulo sólido e por unidade de tempo.

$$I_\lambda = \frac{1}{f(\theta, \Phi)} \frac{d\psi_\lambda}{d\omega_e} \quad (\text{Eq 2.3})$$

A função  $f(\theta, \Phi)$  depende da fonte. Quando a emissão é independente da direção de propagação, esta é chamada de isotrópica ou difusa ( $f(\theta, \Phi) = 1$ ). A emissão também pode variar em todo hemisfério pela lei do cosseno e, neste caso, ( $f(\theta, \Phi) = \cos \theta_e$ ). Quando as características da fonte não permitem uma aproximação como emissão difusa ou pela lei do cosseno,  $f(\theta, \Phi)$  tem que ser especificado.

O ângulo sólido (Fig. 2.7) é calculado como a razão entre a projeção da área emissora de radiação, perpendicular à direção de propagação, e o quadrado da menor distância entre a área emissora e um ponto irradiado P.

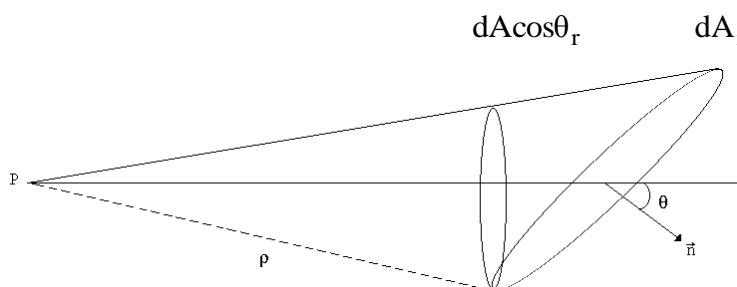


Figura 2.7: Ângulo sólido

Desta forma,

$$d\omega_e = \frac{dA_r \cos\theta_r}{\rho^2} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

A unidade do ângulo sólido é o stereradiano.

## 2.8 Equação de Lambert-Beer

Em um meio absorvente homogêneo, a variação da intensidade de radiação com respeito ao percurso ótico da luz monocromática  $\left(\frac{dI_\lambda}{d\ell}\right)$  é diretamente proporcional à intensidade  $I_\lambda$ , com uma constante de proporcionalidade  $\mu_\lambda$  denominada de coeficiente de atenuação.

$$\frac{dI_\lambda}{d\ell} = -\mu_\lambda I_\lambda \quad (\text{Eq. 2.5})$$

A equação 2.5 pode também ser derivada da teoria molecular. A integração da Eq. 2.5 levando em conta a condição inicial de  $I_\lambda = I_{\lambda,0}$  para  $\ell = 0$  chega a:

$$\frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda,0}} = e^{-\mu_{\lambda} \ell} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Também foi verificado que o coeficiente de atenuação é uma função linear da concentração da espécie absorvente, com isso:

$$\frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda,0}} = \frac{P_a}{P_{a,0}} = e^{-\mu_{\lambda} \ell} = e^{-\varepsilon_{\lambda} C \ell} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

na qual:

- $\varepsilon_{\lambda}$  corresponde ao coeficiente de absorção molar ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ );
- $C$  representa a concentração da espécie que absorve luz;
- $\ell$  é o percurso ótico da luz no meio absorvente; e,
- $P_a$  é a taxa de fótons absorvidos.

O correspondente ao coeficiente de absorção molar ( $\varepsilon_{\lambda}$ ) pode ser definido como a probabilidade de absorção de um quanta de energia por uma molécula da substância absorvedora para um certo comprimento de onda.

A intensidade específica  $I_{\lambda}$  não muda com a distância se o meio for totalmente transparente, ou seja, quando o meio é isento de substâncias absorventes, ou mesmo isento de sólidos, não há reflexão ou absorção de luz. Num meio homogêneo, quando há absorção de luz, esta se dá segundo a lei de Lambert-Beer.

Sabe-se que quando uma reação fotoquímica acontece, sem o uso de fotossensibilizador, o coeficiente de atenuação varia continuamente, e isto se deve à diminuição da concentração da substância reagente. Quando um grupo de substâncias absorvedoras está presente, o coeficiente de atenuação  $\mu_{\lambda}$  obtido reflete a combinação linear de todos os coeficientes das substâncias contidas no meio, ou seja,

$$\mu_{\lambda} = \sum_i \mu_{i,\lambda} = \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} C_i \quad (\text{Eq. 2.8})$$

As equações 2.7 e 2.8 são rigorosamente válidas apenas para soluções diluídas. O intervalo de validade destas equações pode ser verificado experimentalmente pelo estudo da variação de  $\mu_\lambda$  com a concentração por meio de um espectrofotômetro. Assim procedendo, verifica-se que  $\mu_\lambda$  tem uma relação linear apenas dentro de um certo intervalo de concentração da substância absorvedora.

A aplicação do coeficiente de atenuação em sistemas heterogêneos deve ser considerada como uma avaliação preliminar. De fato, neste tipo de sistema acontecem fenômenos como a reflexão e espalhamento da radiação. Este tipo de problema pode ser abordado considerando-se uma atenuação efetiva ou modelando o sistema de forma a prever a dissipação da energia que a fase heterogênea provoca. É evidente que a elaboração de um modelo, considerando estes fenômenos, é de um grau de dificuldade consideravelmente maior (Alfano et al., 1986).

Em literatura pertinente são encontradas algumas correlações para fotocatalise em meio heterogêneo. A primeira delas foi proposta por Otake et al. (1981).

$$\mu_{\text{ef},\lambda} = \mu_\lambda(1 - \varepsilon_G) + kA_S \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Onde:

$\mu_\lambda \Rightarrow$  Coeficiente de atenuação da fase líquida;

$\varepsilon_G \Rightarrow$  Retenção gasosa da fase dispersa;

$k \Rightarrow$  Coeficiente empírico que depende das propriedades óticas do sistema;

$A_S \Rightarrow$  Área superficial específica.

A Eq. 2.9 é uma simples expressão empírica que leva em conta os efeitos de absorção produzidos pela fase líquida e os efeitos de reflexão, refração e transmissão provocados pela fase gasosa.

Outra correlação foi proposta por Yokota et al. (1981). Nesta correlação, a atenuação efetiva  $\mu_{\text{ef},\lambda}$  passa a ser uma função da retenção gasosa  $\varepsilon_G$  e do diâmetro da bolha  $d_b$ . Assim,

$$\mu_{\text{ef},\lambda} = \mu_{\lambda}(1 + h\varepsilon_G) \text{ com } h = \left(\frac{3,6}{d_b}\right)^{0,66} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

$d_b$  é dado em mm, enquanto  $\mu_{\lambda}$  e  $\mu_{\text{ef},\lambda}$  são dados em  $\text{m}^{-1}$ .

As correlações apresentadas nas equações 2.9 e 2.10 podem ser usadas no caso de  $\mu_{\lambda}$  ser menor que  $40 \text{ m}^{-1}$ . Em sistemas onde  $\mu_{\lambda}$  observado é superior, o efeito da dispersão da radiação devido às bolhas presentes pode normalmente ser negligenciado e a lei de Lambert-Beer utilizada sem maiores ressalvas.

## 2.9 Ocorrência, Propriedades e Aplicações do Fenol

O primeiro dos poluentes, tratado fotoquimicamente neste trabalho, é o fenol (CAS 108-95-2). O fenol é um sólido incolor a temperatura ambiente, cristalino, com ponto de fusão de  $41^{\circ}\text{C}$  e ponto de ebulição de  $182^{\circ}\text{C}$ , sendo solúvel em etanol e parcialmente solúvel em água ( $92,8 \text{ g/L}$ ). Sua fórmula estrutural plana é mostrada na Fig. 2.8:

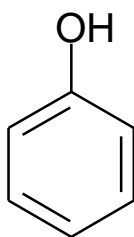


Figura 2.8: Fórmula estrutural plana do fenol

Seu grau de ionização lhe confere características de ácido, por isso é também conhecido como ácido fênico ou ácido carbólico. Reage com bases fortes formando o ânion fenolato ou fenóxido, bem mais solúvel em água do que sua forma molecular.

Embora sintetizado industrialmente, o fenol também é encontrado naturalmente no Líquido da Castanha do Caju (LCC), em dejetos de animais e outros materiais orgânicos.

É o mais simples membro da classe dos hidroxil-benzenos. Todos os derivados que possuem um grupo hidroxil ligado a um anel aromático são genericamente chamados de fenóis.

A produção mundial de fenol gera a cada ano recursos na ordem de bilhões de dólares. A maior parte do que é produzido é destinada à fabricação de plásticos, entretanto é também usado na síntese de caprolactama, um precursor para o nylon 6 e outras fibras sintéticas. O fenol também é importante na fabricação de baquelite (uma resina de fenol-formol), drogas, corantes, desinfetantes, inseticidas, herbicidas e explosivos. As manufaturas que usam o fenol como matéria-prima, via de regra, o apresentam em seus efluentes.

Por conta de sua ação biocida, o fenol pode inibir processos biológicos de tratamento e, conseqüentemente, prejudicar a eficiência de biodegradação. A máxima concentração de alimentação em estações de tratamento biológico de esgoto sanitário varia de 1-2 mg/L. Atualmente, resíduos fenólicos aquosos ou são diluídos e enviados para tratamento biológico ou são incinerados a um custo aproximado de 167 US\$/ton (Araña et al., 2001).

O fenol tem sido bastante usado como poluente modelo na avaliação de sistemas alternativos de tratamento. Isto se deve a características como a elevada toxicidade; fácil detecção através de técnicas como a Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) e por ser de fácil tratamento frente a Processos de Oxidação Avançada. Contudo, neste trabalho, o fenol e o 2,4-diclorofenol (CAS 120-83-2) foram escolhidos por que compõem, juntamente com o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (CAS 94-75-7) e NaCl, os efluentes líquidos de agroindústrias produtoras do herbicida 2,4-D.

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, conhecido comercialmente como 2,4-D, é um herbicida bastante utilizado no controle de ervas daninhas de folha larga, geralmente presentes em cultivos de cana-de-açúcar e milho. Este defensivo agrícola é produzido a partir da condensação em meio alcalino entre o ácido monocloroacético (MCA) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCF). A Fig. 2.9 apresenta o processo produtivo do herbicida 2,4-D com ênfase na formação do efluente bruto salino contendo o 2,4-D e precursores.

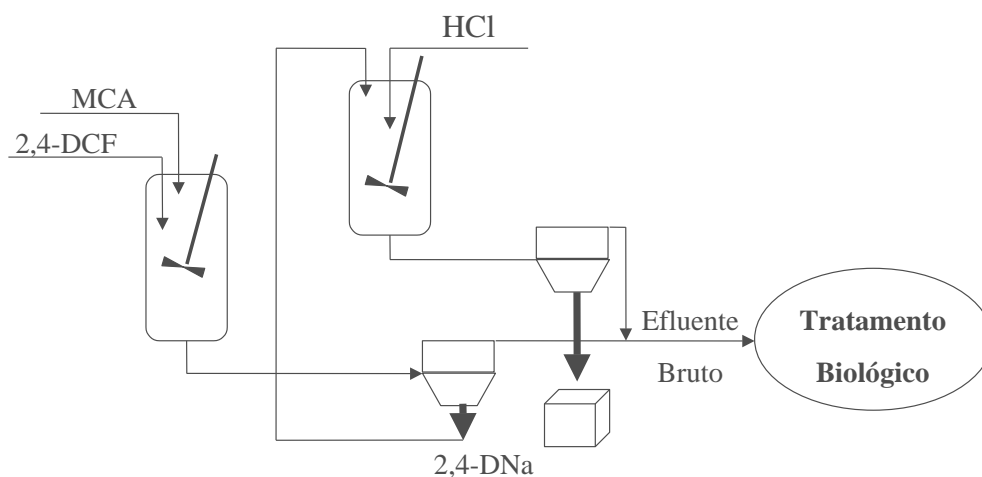


Figura 2.9: Fluxograma esquemático do processo produtivo do herbicida 2,4-D.

A reação de condensação do 2,4-D é realizada com um pequeno excesso de 2,4-DCF para garantir a completa conversão do MCA. As águas-mães das centrífugas das etapas de condensação e acidificação do 2,4-D sódico (2,4-DNa) são reunidas e destinadas ao tratamento biológico. Este efluente líquido é composto de uma mistura altamente salina ( $\cong 60$  g/L de NaCl) contendo basicamente fenol (500-600 mg/L), 2,4-DCF (800-1200 mg/L) e 2,4-D (600-800 mg/L).

## 2.10 Mecanismos Propostos para Degradação do Fenol

Muitos pesquisadores têm proposto mecanismos para oxidação total do fenol em fase líquida (Otha et al., 1980; Pintar e Levec, 1992; Hamoudi et al., 1999; Sobcznski, et al., 2004). Certamente, um dos modelos mais detalhados foi publicado por Devlin e Harris (1984). Trabalhando à pressão (206,9 MPa) e temperatura (150–225 °C) elevadas, eles observaram a existência de alguns intermediários na oxidação úmida do fenol e verificaram que alguns dos produtos intermediários não eram identificados dependendo da relação estequiométrica oxigênio/carga orgânica utilizada. Assim, eles propuseram ser o oxigênio capaz de três diferentes tipos de reações de oxidação em fase líquida:

- Substituição no anel aromático formando a hidroquinona, o catecol e as respectivas quinonas (para e orto);
- Atacar diretamente as duplas ligações para formar compostos carbonílicos; e,
- Em oxidando álcoois e grupos carbonílicos, formar ácidos carboxílicos.

Compostos intermediários aromáticos, fenóis diídricos e quinonas não foram observados sob condições de excesso de oxigênio. No entanto, sob condições próximas a razão estequiométrica (fenol/oxigênio = 1) e em excesso de fenol, estes intermediários foram detectados.

Intermediários alifáticos, tais como os ácidos malêico e acrílico, e produtos finais como os ácidos fórmico e acético foram verificados nas três razões molares de fenol/oxigênio utilizadas.

A Fig. 2.10 a seguir apresenta as prováveis rotas seguidas pela oxidação total do fenol em meio líquido.



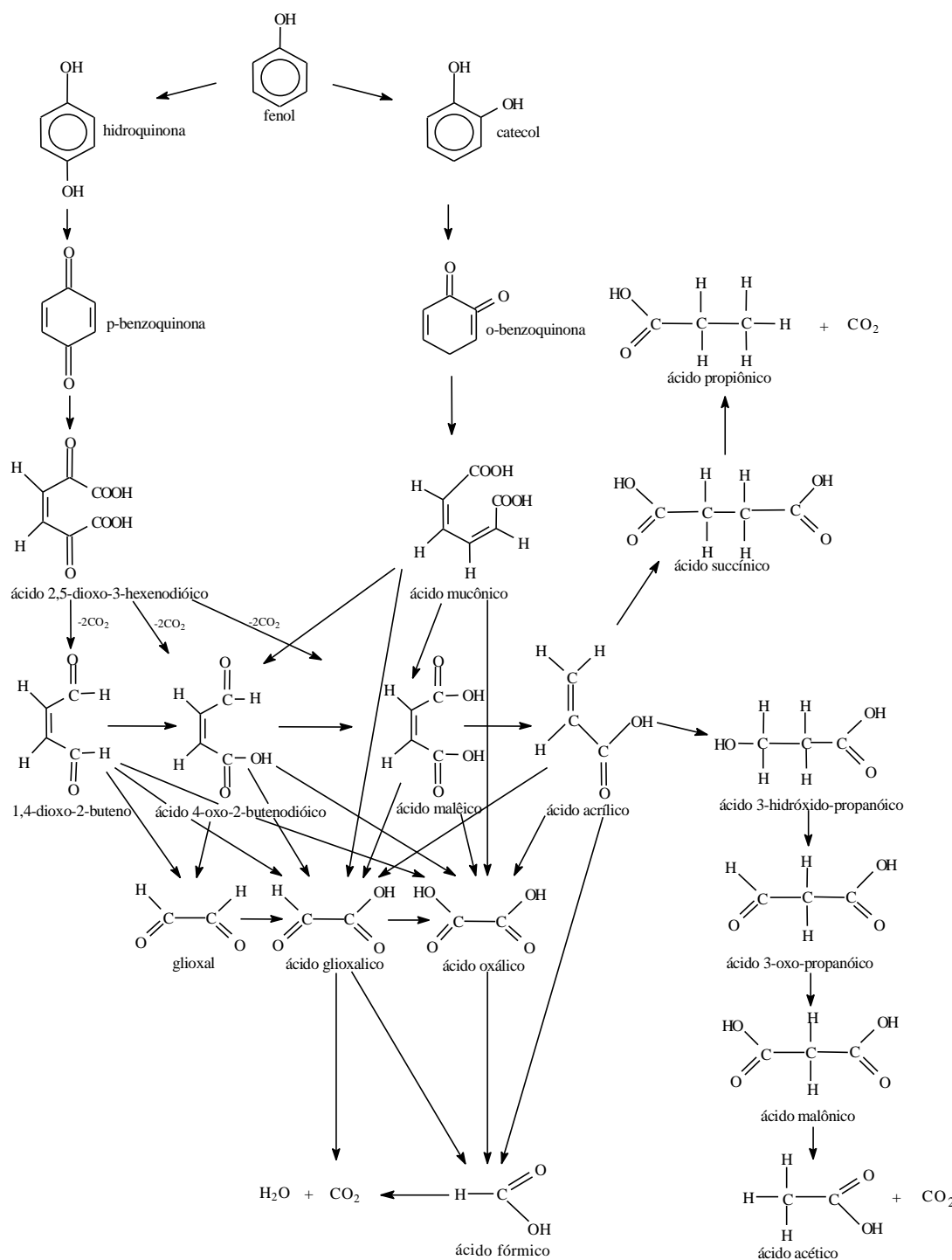


Figura 2.10: Mecanismo proposto para oxidação do fenol (Devlin e Harris, 1984)

Segundo Devlin e Harris, a concentração de hidroquinona atinge durante a reação um valor máximo próximo a 30%, enquanto que a formação de catecol não ultrapassa a 8%. Isso indica que quando a quantidade de fenol é igual ou superior a

de oxigênio ( $\text{fenol}/\text{oxigênio} \geq 1$ ), o caminho preferencial observado na reação de oxidação do fenol é o da formação da hidroquinona.

Em ambos os casos, excesso de oxigênio ou excesso de fenol, a conversão do fenol é aproximadamente a mesma. No entanto, os compostos aromáticos intermediários encontrados como hidroquinonas e quinonas não foram observados em condições de excesso de oxigênio.

## 2.11 Modelo de Degradação do Fenol com Polimerização

Pintar e Levec (1992) efetuaram a oxidação úmida catalisada do fenol em um reator slurry. Em uma típica corrida, após uma hora de reação, 22% do carbono foi convertido em  $\text{CO}_2$ , 18% permaneceu em fase aquosa, 47% foi encontrado como polímero na superfície do catalisador e o restante aderido às paredes internas do reator. Acredita-se que a formação de polímeros se deve à (1) oxidação do fenol via intermediários a glioxal cujas moléculas polimerizam entre si e (2) consumação do fenol através de uma co-polimerização com o glioxal. O esquema apresentado na Fig. 2.11 ilustra a degradação do fenol com formação de  $\text{CO}_2$  e polímeros:

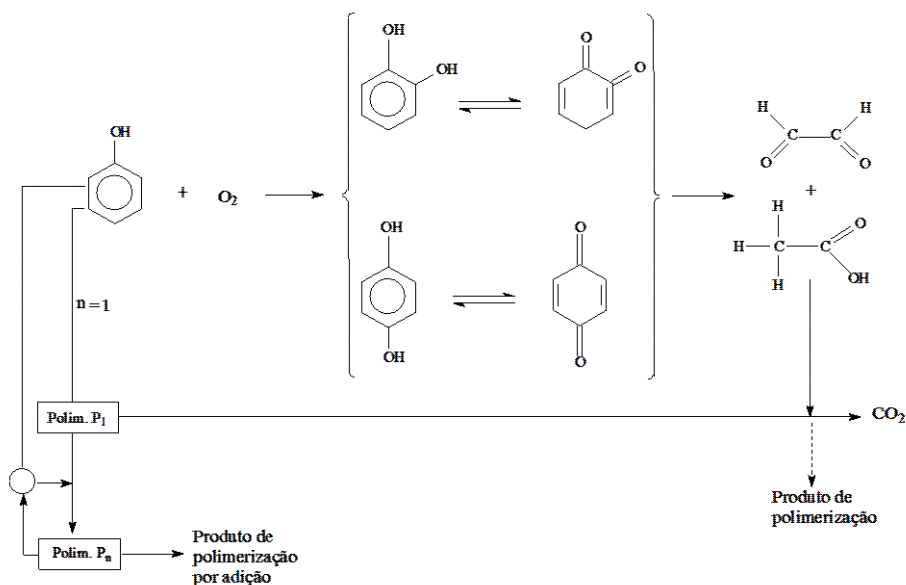


Figura 2.11: Principais vias de oxidação do fenol com formação de polímeros.

Este tipo de reação também ocorre em sistemas fotocatalisados. No presente trabalho, dependendo das condições de operação, ocorre a formação de um precipitado em meio ácido que acreditamos se deva à geração de produtos poliméricos.

Araña et al. (2001) verificaram que na degradação do fenol pelo processo foto-Fenton, em soluções altamente concentradas, ocorre a formação de produtos poliméricos semelhante a taninos (substâncias adstringentes obtidas pela combinação do fenol com açúcares e comuns em vinhos e frutas verdes). Segundo os autores, o decréscimo na atividade da reação foto-Fenton pode estar relacionado à formação dos complexos pirogaloil-Fe<sup>3+</sup> e catecol-Fe<sup>3+</sup> que, ao serem gerados reduzem a concentração de Fe(III) livre na fase aquosa. Nas condições estudadas, estes organo-complexos podem produzir os pseudo-taninos. A formação de “taninos” também inibe a completa mineralização do fenol por conta do ataque do radical hidroxila que produzirá etapas de condensação e aumento da cadeia polimérica. Este fato limita a aplicabilidade do processo para mineralização de resíduos fenólicos altamente concentrados. Todavia, a precipitação de taninos permite sua separação da solução por filtração convencional, e isto significa redução da carga orgânica correspondente. Outra possibilidade de aplicação do processo foto-Fenton, nas condições investigadas, seria como pré-tratamento de uma estação biológica, já que os polímeros obtidos se comportam como taninos, inclusive quanto à biodegradabilidade. Estas observações têm sido provadas a partir da identificação de produtos primários da fotodegradação, catecol e hidroquinona. O catecol é considerado por estes pesquisadores como sendo o responsável pela primeira etapa na formação dos taninos.

A cinética da degradação fotocatalítica heterogênea do fenol foi também estudada por Curcó et al. (1996), empregando TiO<sub>2</sub> como catalisador e oxigênio como agente oxidante. Neste estudo, eles propuseram que a equação da velocidade de consumo de fenol poderia ser expressa em função da concentração do fenol e da radiação que entra no sistema por unidade de tempo.

$$r = k_0 f(C) f'(F_e) \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Na Eq. 2.11,  $k_0$  é a constante cinética cujas unidades dependem de  $f(C)$  e  $f'(F_e)$  é a função do fluxo fotônico que entra no sistema por unidade de tempo.

Estes autores estudaram a dependência da velocidade de reação com respeito ao fluxo fotônico absorvido. Dois tipos de dependências foram estudados: se a velocidade de reação se relaciona linearmente com a radiação absorvida pelo sistema, ou se esta dependência se dá com a raiz quadrada da radiação absorvida.

Eles constataram que a velocidade de degradação do fenol é proporcional à raiz quadrada do fluxo fotônico que entra no reator, e que a reação é de primeira ordem com respeito ao fenol.

Um sistema composto por vários reatores parabólicos conectados em série foi utilizado para realizar os experimentos. Devido à geometria do sistema, eles precisaram calcular o fator de eficiência ( $\Phi_{ef}$ ), e isto foi obtido por actinometria. Este parâmetro está relacionado às características do sistema tais como a geometria e posição em relação ao Sol. Os pesquisadores empregaram o oxalato de urânio como actinômetro para calcular  $\Phi_{ef}$ , relacionando a velocidade de consumo deste composto à taxa de fótons absorvidos como segue:

$$\frac{dC_{AC}}{dt} = - \frac{\Phi_{ef} S_{mod} n_{mod}}{V_T N h c} W_T(t) \sum_{\lambda=300}^{\lambda=546} \lambda f_{\lambda} [1 - \exp(-\alpha y_L)] I_{\lambda} \Phi_{\lambda} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Cujos termos são:

- $\Phi_{ef}$  – Fator de eficiência do sistema;
- $S_{mod}$  – Área da seção reta de um concentrador ( $m^2$ );
- $n_{mod}$  – Número de concentradores;
- $V_T$  – Volume do total do sistema ( $m^3$ );
- $N$  – Número de Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ );
- $h$  – Constante de Plank ( $6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ );
- $c$  – Velocidade da luz ( $m \cdot \text{s}^{-1}$ );
- $W_T(t)$  – Irradiância total (direta + difusa) medida em pontos discretos durante o tempo de reação ( $W/m^2$ );
- $f_{\lambda}$  – Fração média da radiação incidente no comprimento de onda  $\lambda$ ;

- $\alpha_\lambda$  – Coeficiente de absorção do meio líquido;
- $Y_L$  – Percurso ótico correspondente ao diâmetro do reator tubular;
- $T_\lambda$  – Transmitância da parede do tubo para cada  $\lambda$ ;
- $\Phi_\lambda$  – Rendimento quântico do actinômetro (ácido oxálico) medido para cada comprimento de onda.

Para realizar a integração analítica da Eq. 2.12, os autores consideraram que todos os termos dentro da somatória são independentes do tempo. A equação obtida foi, portanto,

$$C_{AC}(t) = C_{AC,0} - \frac{\Phi_{ef} S_{mod} n_{mod}}{V_T N h c} W_T \sum_{\lambda=300}^{\lambda=546} \lambda f_\lambda [1 - \exp(-\alpha_\lambda Y_L)] T_\lambda \Phi_\lambda \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Entretanto,  $\alpha_\lambda$  pode ter uma dependência temporal uma vez que a concentração do actinômetro pode variar com o tempo. De fato, considerando que a medida da eficiência seja realizada nos primeiros minutos de reação,  $\alpha_\lambda$  não varia de forma significativa, validando a equação obtida.

## 2.12 Modelo de Degradação do 2,4-D

Um dos defensivos agrícolas mais estudados em todo o mundo é o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Pignatello, 1992; Sanches et al., 1996; Cabrera et al., 1997; Müller et al., 1998; Piera et al., 2000; Alfano et al., 2001; Wang e Lemley, 2001; Lee et al., 2003). Este interesse se deve à sua larga aplicação no plantio de cana-de-açúcar e milho. Um mecanismo relativo ao processo de fotoelétron-degradação do 2,4-D foi publicado por Brillas et al. (2000) (Fig. 2.12).

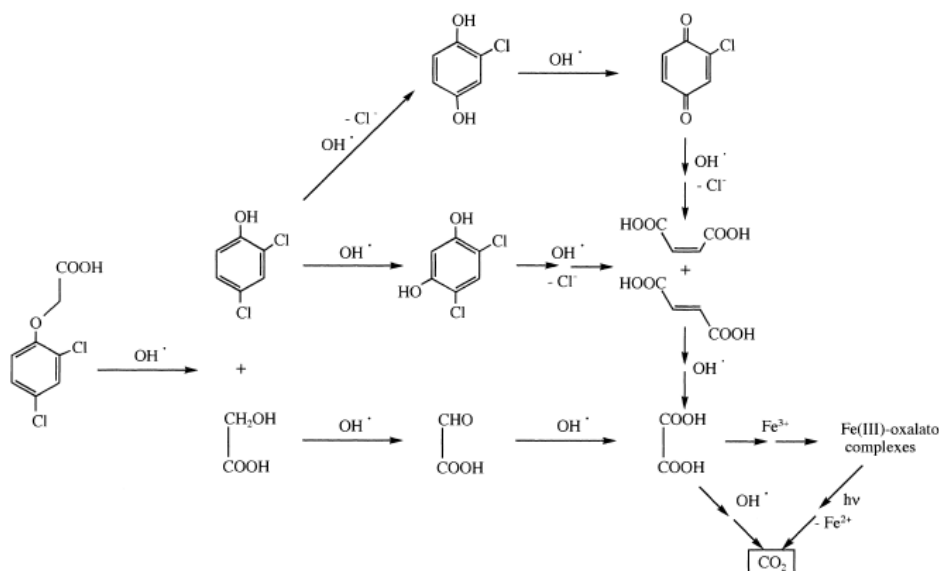


Figura 2.12: Modelo de fotoeletron degradação do 2,4-D (Brillas et al., 2000)

É interessante notar que muitos dos intermediários formados na mineralização do 2,4-D são os mesmos encontrados na degradação fenol. De fato, as oxidações totais de compostos aromáticos costumam se dar por vias comuns entre si, com formação de intermediários e produtos finais semelhantes.

Um dos intermediários mais importantes na fotodegradação do 2,4-D e de compostos aromáticos é o ácido oxálico (ver Figuras 2.10, 2.11 e 2.12). Este intermediário, formado durante o processo de foto-oxidação, é capaz de complexar fortemente os íons Fe(III), tornando-os mais susceptíveis a redução fotocatalisada por deslocamento da banda de absorção em direção ao visível. Isto promove um maior aproveitamento da radiação incidente, principalmente no caso de reatores solares cuja potência irradiada é pouco significativa abaixo de 300 nm (Fig. 2.5). Segundo Jeong e Yoon (2004), a presença do íon complexo ferrioxalato ( $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ) estimula reações foto-irradiadas por formação do ânion-radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  que age por duas vias: (1) reduzindo o ferrioxalato a Fe(II) (R 58 e R 59); (2) atuando na formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ*, dependendo das concentrações de ferrioxalato e oxigênio envolvidos no processo de tratamento.

Barb et al. (1951) propuseram um mecanismo para decomposição do peróxido de hidrogênio, e este foi aplicado por Lee et al. (2003) no estudo da decomposição térmica do 2,4-D na presença da mistura  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Eles assumiram a

hipótese de pseudo-estado estacionário para a formação do radical hidroxila e hidroperoxila. Isto permitiu considerar que a reação aconteceria entre o 2,4-D e o radical hidroxila na concentração fixa do estado estacionário. Esta modelagem simples permite a previsão precisa do perfil de degradação do 2,4-D dentro de limites da razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  entre 50 e 500.

O processo de decomposição fotoquímica do 2,4-D, em solução aquosa, foi estudado por Cabrera et al. (1997), para obter a cinética de decomposição, utilizando apenas a ação de uma luz monocromática de 243,7 nm. Os experimentos foram realizados em um reator bem misturado e irradiado a partir do fundo por meio de uma lâmpada tubular com potência nominal de 15 W posta no foco de um refletor parabólico. Os resultados foram analisados em termos de uma expressão cinética simples. Efeitos da radiação absorvida foram devidamente quantificados por meio de um modelo unidimensional. Esta abordagem incorpora os coeficientes de absorção molar em relação ao 2,4-D ( $\alpha_{D,\lambda}$ ) e produtos ( $\alpha_{T,\lambda}$ ). Estes coeficientes são dependentes da concentração de 2,4-D. Segundo os autores, a radiação incidente na base do reator, em  $y = 0$ , pode ser precisamente avaliada através de medidas actinométricas. Assim, uma solução de Ferrioxalato de potássio (0,02 M) foi usada como actinômetro num reator em batelada, de acordo com as condições de operação relatadas por Murov (1973), e um balanço de massa com respeito a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  foi realizado como segue:

$$\frac{dC_P}{dt} = \Phi_P \frac{A_{irr} G_{w,\lambda}}{V_L} \frac{\alpha_{A,\lambda}}{\alpha_{A,\lambda} + \alpha_{P,\lambda}} \{1 - \exp[-(\alpha_{A,\lambda} + \alpha_{P,\lambda})y_L]\} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

$G_{w,\lambda}$  – Radiação incidente na base do reator ( $\text{W}/\text{m}^2$ );

$A$  – Reagente,  $\text{Fe}^{3+}$ ;

$A_{irr}$  – Area irradiada;

$P$  – Produto da reação,  $\text{Fe}^{2+}$ ;

$\Phi$  – Rendimento quântico ( $\text{mol.einstein}^{-1}$ );

$\alpha$  – Coeficiente de absorção molar ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ).

A Eq. 2.14 representa a velocidade de formação do produto ( $\text{Fe}^{2+}$ ) em função da altura da fase líquida do reator. A radiação incidente na base do reator foi calculada considerando que em  $y_L = 0$ , no início da reação,  $K_{p,\lambda} \cong 0$  e, portanto,

$$\frac{dC_P}{dt} = \Phi_P \frac{A_{\text{irr}} G_{w,\lambda}}{V_L} = m_P^0 \quad (\text{Eq. 2.15})$$

ou seja, a velocidade de formação de  $\text{Fe}^{2+}$  é constante. A Eq. 2.15 é válida para os primeiros minutos de reação porque em  $t = 0$ ,  $\alpha_{A,\lambda} \gg \alpha_{P,\lambda}$ . Rearranjando a equação Eq. 2.15, temos

$$G_{w,\lambda} = \left( \frac{V_L}{\Phi_P A_{\text{irr}}} \right) \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{C_P - C_P^0}{t - t_0} \right) \quad (\text{Eq. 2.16})$$

A medida actinométrica da radiação incidente na base do reator permite calcular a *Velocidade Volumétrica Local de Absorção de Energia (LVREA)* como uma função da altura do reator.

$$e_\lambda^a(y) = \alpha_{2,4D,\lambda} G_{w,\lambda} \exp(-\alpha_{T,\lambda} y) \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Os autores realizaram também o balanço de massa em relação ao 2,4-D, considerando que o reator opera sob as seguintes condições: (1) perfeitamente agitado e (2) regime isotérmico.

$$\frac{dC_{2,4D}(t)}{dt} = \frac{V_{\text{irr}}}{V_L} \langle R_{2,4D}(y,t) \rangle_{y_L} \quad \text{com condição inicial } C_{2,4D}(t=0) = C_{2,4D}^0 \quad (\text{Eq. 2.18})$$

$R_{2,4D,\lambda}$  – Velocidade de desaparecimento do 2,4-D ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A velocidade de reação média é definida como



$$\langle R_{2,4D}(y,t) \rangle_{y_L} = \frac{1}{y_L} \int_0^{y_L} R_{2,4D}(y,t) dy \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Os autores propuseram o seguinte modelo para descrever a velocidade de reação local:

$$R_{2,4D,y}(y,t) = -\phi_{2,4D,y} [e_{\lambda}^a(y,t)]^n [C_{2,4D}(t)]^m \quad (\text{Eq. 2.20})$$

$m, n$  – Ordens de reação com respeito ao 2,4-D e taxa de fótons absorvidos.

Combinando-se as Equações 2.17, 2.19 e 2.20 chega-se à:

$$\langle R_{2,4D}(y,t) \rangle_{y_L} = -\phi_{2,4D,\lambda} \frac{1}{y_L} \int_0^{y_L} \{ \alpha_{2,4D,\lambda}(t) G_{w,\lambda} \exp[-\alpha_{T,\lambda}(t) y] \}^n [C_{2,4D}(t)]^m dy \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Substituindo a velocidade média de reação (Eq. 2.21) na equação do balanço (Eq. 2.18)

$$\frac{dC_{2,4D}(t)}{dt} = -\frac{A_{irr}}{V_L} \phi_{2,4D,\lambda} (G_{w,\lambda})^n (\alpha_{2,4D,\lambda}(t))^n [C_{2,4D}(t)]^m \int_0^{y_L} \{ \exp[-\alpha_{T,\lambda}(t) y] \}^n dy \quad (\text{Eq. 2.22})$$

A Integral contida na Eq. 2.22 foi resolvida e a expressão da velocidade obtida foi

$$\frac{dC_{2,4D}(t)}{dt} = -\frac{A_{irr}}{V_L} \phi_{2,4D,\lambda} (G_{w,\lambda})^n \left( \frac{\alpha_{2,4D,\lambda}(t)}{\alpha_{T,\lambda}(t)} \right)^n [C_{2,4D}(t)]^m \{ 1 - \exp[-n \alpha_{T,\lambda}(t) y_L] \} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

A equação diferencial obtida (Eq. 2.23) foi então integrada, considerando a condição inicial apresentada na Eq. 2.18. Os valores de  $\alpha_{2,4D,\lambda}(t)$  e  $\alpha_{T,\lambda}(t)$  foram quantificados por espectrofotometria. A equação matemática do modelo fenomenológico obtida foi capaz de prever com precisão o comportamento da fotólise direta do herbicida 2,4-D.

### 2.13 O Processo Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é um dos Processos de Oxidação Avançado (POA) mais empregado para tratamento de resíduos aquosos contendo produtos tóxicos ou de difícil degradação (Pignatello, 1992; Giménez et al., 1999; Moraes et al. 2004). Efetivamente, o processo consiste na mineralização dos compostos orgânicos presentes com formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O fato dos intermediários formados serem, em geral, menos tóxicos que o poluente tratado, tem motivado pesquisas para aplicação desta tecnologia como pré-tratamento de diversos resíduos industriais. O processo foto-Fenton pode ser representado basicamente pelas seguintes equações:



A reação R 2.1 é conhecida como reação Fenton (em homenagem ao cientista Fenton, 1894) e ocorre mesmo na ausência de luz. O íon Fe(III) produzido pela reação R 2.1 sofre hidrólise formando o íon-complexo Fe(OH)<sup>2+</sup> que tem uma ação preponderante sobre a formação de radicais hidroxila no meio da reação. A reação R 2.2 é chamada de redução fotocatalítica do Fe(III) com rendimento quântico de 0,21 mol.einstein<sup>-1</sup>. A reação 2.2 não é a única via de redução do Fe(III) a Fe(II). Na verdade, diversas outras reações térmicas contribuem paralelamente para redução do íon férrico, contudo, no processo foto-Fenton a reação R 2.2 é mais significativa. Agindo conjuntamente, as reações R 2.1 e R 2.2 funcionam como uma fonte de radical hidroxila, que tem sido considerado por diversos pesquisadores (Buxton et al., 1988) como a principal espécie oxidante presente no meio reacional (OH<sup>•</sup>/OH<sup>-</sup>, E° = 2,7 V).

À primeira vista, o processo foto-Fenton parece perfeito para promover a degradação de compostos orgânicos em meio líquido. Não obstante, a alta atividade do radical HO<sup>•</sup> é responsável por algumas reações indesejáveis que efetivamente provocam a decomposição do peróxido e, conseqüentemente, a perda de capacidade

de oxidação da mistura. O radical hidroxila também pode ser eliminado por algumas reações com os íons presentes em solução (Walling and Cleary, 1977; Pignatello, 1992). Algumas das vias de desaparecimento do radical hidroxila são apresentadas no esquema mostrado na Fig. 2.13:

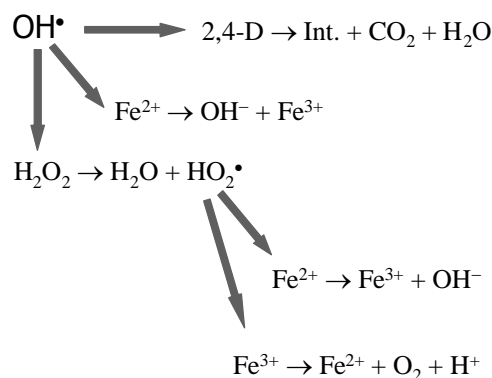


Figura 2.13: Reações de desaparecimento do radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ).

Como é notório na Fig. 2.13, o radical hidroxila é consumido em reações paralelas levando decomposição térmica e fotocatalítica do peróxido de hidrogênio. O radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), formado no processo de decomposição do peróxido igualmente atua no processo de oxidação de produtos carbonáceos. Contudo, o potencial de redução deste radical é inferior ao do radical hidroxila (1.8 V; Ormad et al., 2001; Buxton et al., 1988), e isto é um indicativo de que sua ação seja menos eficiente sobre a oxidação dos compostos orgânicos. Acredita-se que o radical hidroperoxila também seja responsável pela evolução de oxigênio molecular durante o processo de degradação, e isto novamente representa uma perda de poder oxidante da mistura.

## 2.14 Efeito do pH

Tem sido verificado que durante a oxidação total de compostos aromáticos, ocorre a formação de ácidos orgânicos refratários que se acumulam reduzindo o pH do meio. Ku e Hsieh (1992) estudaram o efeito do pH sobre a oxidação do 2,4-

dichlorophenol (2,4-DCP) usando o  $\text{TiO}_2$  como foto-catalisador. Eles verificaram que, em meio alcalino, a reação se dá de forma mais rápida do que em meio neutro ou ácido. Além disso, uma menor concentração de intermediários foi obtida, e isto foi atribuído a uma possível alteração da distribuição da reatividade na superfície de catalisador.

Luna (2001) estudou o processo de Oxidação Úmida Catalisada do fenol realizado com um catalisador heterogêneo de  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$  (7:3) em um reator a leito de lama, bem agitado e fechado para fase líquida e gasosa (oxigênio psi), iniciando a  $\text{pH} = 8$  e  $\text{pH} = 6$ . Neste trabalho foi constatado um aumento da velocidade de degradação e conversão final na reação realizada com  $\text{pH}$  inicial mais elevado.

Trabalhando com  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  no tratamento de 2,4-D, Sánchez et al. (1996) observaram que a conversão aumenta com o incremento de  $\text{pH}$ . Porém, os melhores resultados foram observados em  $\text{pH} = 8$ , perto do ponto de carga zero do  $\text{ZnO}$  ( $\text{pH} = 8.3$ ) e no  $\text{pH} = 11.9$ . Os autores acreditam que uma tendência crescente da porcentagem de fotodegradação em  $\text{pH}$  alcalino pode estar relacionada a uma concentração mais elevada deste radical na superfície de catalisador.

## 2.15 Efeito do Cloreto

A presença de sais inorgânicos é muito comum nos resíduos aquosos de diversas indústrias, principalmente quando a síntese destes produtos ocorre através de reações do tipo ácido-base, ou mesmo por condensação em meio alcalino, como é na produção do herbicida 2,4-D. De acordo com Bhatkhande et al. (2001), algumas espécies iônicas reagem com o radical hidroxila eliminando-o.



O clorofórmio e outras moléculas orgânicas foram oxidados fotoquimicamente numa suspensão aquosa de  $\text{TiO}_2$  por Kormann et al. (1991). Eles observaram que, em

baixos valores de pH, a eficiência fotônica do catalisador na presença  $\text{Cl}^-$  torna-se substancialmente reduzida. Porém, em pH elevado, a taxa de reação não foi prejudicada na presença do íon de cloreto.

No esquema de reações apresentado na Fig. 2.14, Pignatello (1992) propõe os prováveis mecanismos de reação do íon cloreto que prejudicam o processo foto-Fenton. As constantes de velocidade:  $k_1 = 1,3 \times 10^8 \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$ ,  $k_2 = 5,9 \times 10^9 \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$ ,  $k_3 = 9,0 \times 10^4 \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$ , e  $k_4 = 1,4 \times 10^7 \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$ , foram obtidas de Kiwi et al. (2000).

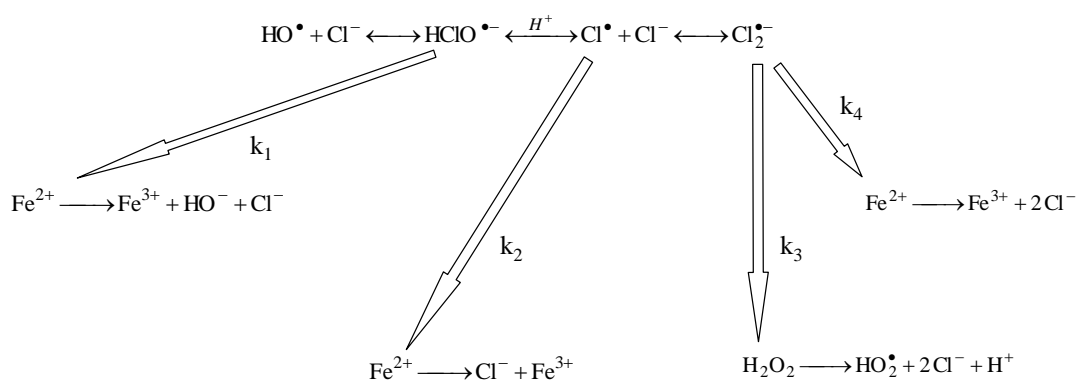


Figura 2.14: Esquema das prováveis reações entre o  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HO}^\bullet$  (Pignatello, 1992).

Segundo Pignatello, o íon cloreto provoca o desaparecimento do radical hidroxila no meio, que reage com  $\text{Cl}^-$  em competição com 2,4-D. Este pesquisador realizou experimentos de decomposição térmica e fotoquímica do 2,4-D e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na presença e ausência de cloreto; e observou que, semelhante à degradação do herbicida, a decomposição do peróxido de hidrogênio fôra acelerada por irradiação UV-Vis. Por outro lado, o cloreto foi verificado como apenas levemente danoso ao processo de fotodecomposição do peróxido, enquanto que prejudica fortemente a transformação do 2,4-D. De acordo com Pignatello, isto é um indicativo de que o ligante cloreto tem um efeito mínimo sobre a reatividade do Fe(III), e que a inibição da conversão do 2,4-D se dá principalmente por desaparecimento do radical hidroxila.

Tais informações proporcionam uma contribuição ao desenvolvimento de projetos de sistemas destinados a tratar resíduos biorresistentes, permitindo estabelecer as condições ideais necessárias de maneira a formar os constituintes que direcionam o processo a atingir o grau de oxidação química necessário para converter os compostos orgânicos em moléculas biodegradáveis.

## **CAPÍTULO 3. DISPOSITIVOS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS**

## DISPOSITIVOS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

### 3.1 Reator Anular de Fluxo Ascendente

O estudo do processo da fotodegradação do fenol foi realizado em batelada alimentada utilizando três sistemas distintos. O primeiro deles é composto de um *Reator Anular de Fluxo Ascendente* (1,0 L) construído em vidro de borossilicado com poço de quartzo e iluminado a partir do centro por uma lâmpada de mercúrio de média pressão (HANOVIA, modelo 7825-34, 450 W), que emite energia radiante fortemente na região do ultravioleta. O conjunto lâmpada-reator foi acoplado a um tanque de recirculação (1,5 L), encamisado e agitado axialmente. O sistema em questão pode ser visualizado na Fig. 3.1.

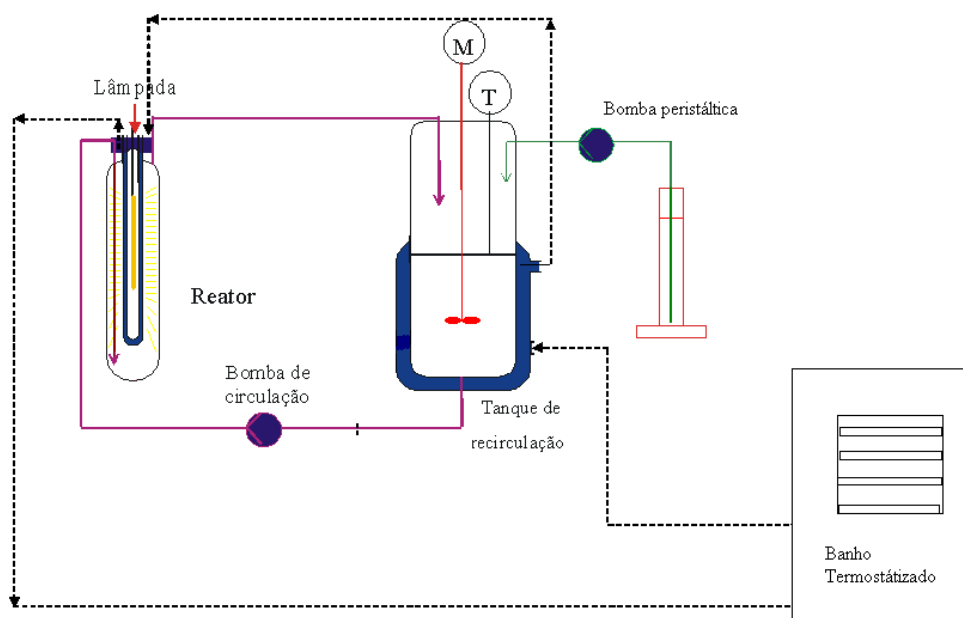


Figura 3.1: Disposição esquemática do sistema iluminado artificialmente.

As reações foram desenvolvidas para degradação fotoquímica de uma mistura contendo fenol ( $580 \text{ mg.L}^{-1}$ ), 2,4-diclorofenol ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e o ácido 2,4-diclorofenoxiacético ( $700 \text{ mg.L}^{-1}$ ), pela adição de peróxido de hidrogênio (200-400 mM), em presença de íons Fe(II) (1-2,5 mM). Os experimentos foram executados isotermicamente com o auxílio de um banho termostático (Marca TECNAL, Modelo

TE-1842) mantido à 30 °C. O meio líquido em reação foi circulado entre o reator e o tanque por uma bomba centrífuga de ½ CV (Marca DANCOR Modelo CP4R) com vazão de 1,5 L.s<sup>-1</sup>, enquanto o peróxido foi dosado continuamente por uma bomba peristáltica (Marca MILAN, Modelo 204) a uma vazão de 0,83 mL.min<sup>-1</sup> durante as duas primeiras horas de reação.

### 3.2 Reator Agitado por Recirculação

O segundo sistema montado (Fig. 3.2) foi empregado para o estudo da fotodecomposição do peróxido de hidrogênio (230-630 mM) na presença de Fe(III) (1,0-2,5 mM). O reator foi iluminado axialmente por lâmpada UV de vapor de mercúrio (Marca HANGZHOU ELC, 400W). Neste sistema, o tanque de circulação do dispositivo experimental, apresentado no esquema mostrado na Fig. 3.1, foi transformado em reator. Esta mudança permitiu estabelecer um controle mais eficaz da temperatura do sistema em 30 °C, importante devido à exotermia da reação de fotodecomposição do peróxido.

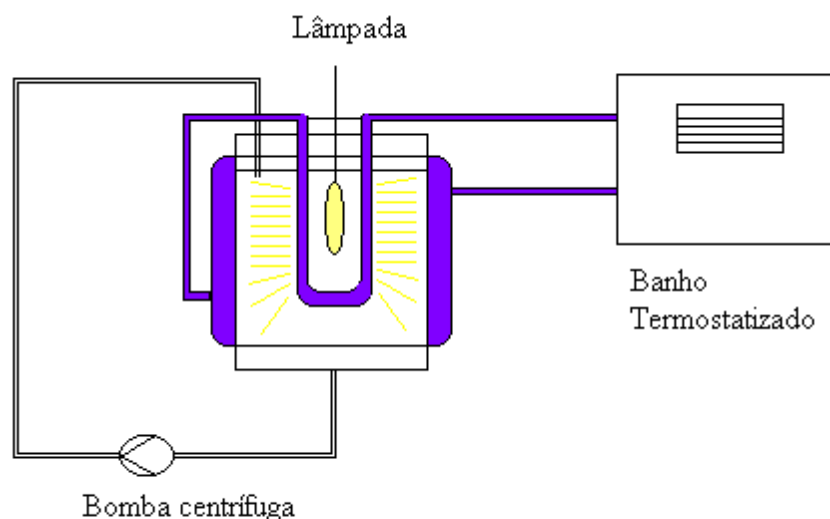


Figura 3.2: Dispositivo experimental utilizado na fotodecomposição do peróxido de hidrogênio.



Neste sistema, a solução de peróxido, adicionada no início da reação, é recirculada pela mesma bomba centrífuga do dispositivo anterior. O volume de recirculação pode ser desprezado em função do volume total, pois representa menos que 5% do volume total. Isto, aliado a uma recirculação vigorosa, permitiu considerar o reator como perfeitamente agitado.

### **3.3 Reator Solar de Filme Descendente**

O terceiro sistema (Fig. 3.3) é um Reator Solar de Filme Descendente (Falling Film Solar Reactor). Trata-se de um dispositivo composto em um plano inclinado em aço inox 305, no qual a mistura da reação escoava de maneira turbulenta devido à ação da gravidade associada ao fluxo líquido imposto pela bomba centrífuga de 0,5 CV (Marca DANCOR modelo). Um tanque de recirculação de polipropileno de 15 L, juntamente com as tubulações silicone que interligam reator e tanque, contém a maior parte do volume total do sistema. As tomadas de amostras foram realizadas com o auxílio de uma torneira de amostragem conectada à descarga da bomba de recirculação.

O ângulo de inclinação do reator foi ajustado pelo parafuso regulador, visto na Fig. 3.3. A concentração inicial dos poluentes e o ângulo de inclinação, estabelecido em 16 graus, foram mantidos fixos para todas as reações.

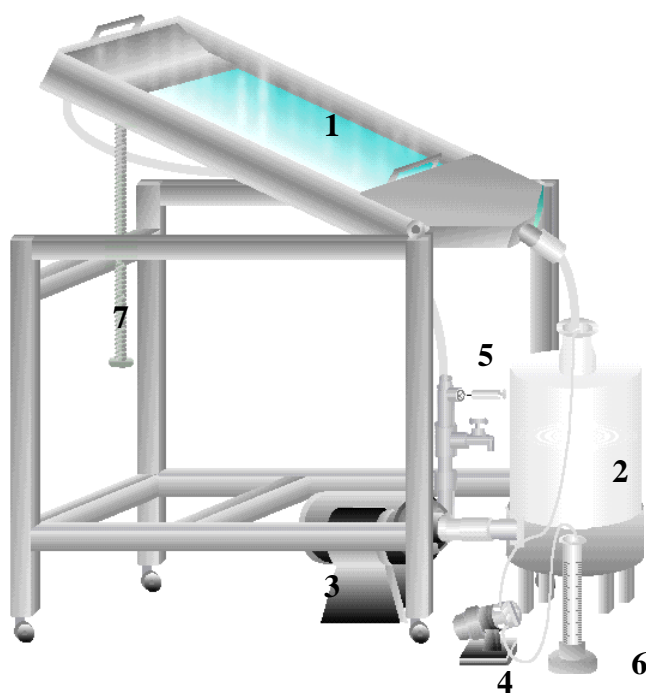


Figura 3.3: Reator solar de filme descendente. Em ordem: (1) Reator Solar de Filme Descendente; (2) Tanque de recirculação; (3) Bomba centrífuga; (4) Bomba peristáltica de alimentação da solução de peróxido; (5) Torneira de amostragem; (6) Reservatório (proveta) alimentação da solução de peróxido; (7) Parafuso regulador da inclinação.

As reações foram desenvolvidas partindo do mesmo efluente sintético, ou seja, uma mistura contendo fenol ( $580 \text{ mg.L}^{-1}$ ), 2,4-diclorofenol ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e o ácido 2,4-diclorofenoxiacético ( $700 \text{ mg.L}^{-1}$ ), adicionada de uma só vez no início do experimento. O conteúdo de Fe(III) foi estabelecido desde o início da reação através de uma solução do sal de sulfato férrico, enquanto que 500 mL de uma solução de peróxido com concentrações de 225 a 449 mM foi adicionada ao sistema através de uma bomba peristáltica durante as duas primeiras horas de reação a uma vazão de  $4,16 \text{ mL.s}^{-1}$ .

Os valores de pH e temperatura foram monitorados durante a reação. Além disto, foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (TOC, *Total Organic Carbon*), Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), e Fe(II) por espectrofotometria.

### 3.4 Análise do Carbono Orgânico Contido na Fase Líquida

A reação de fotodegradação da solução contendo o fenol, 2,4-DCF e 2,4-D foi acompanhada pela análise de Carbono Orgânico Total (TOC), como uma medida da carga orgânica contida no meio líquido (ver Fig. 3.4). A medida de TOC no tempo dá uma clara perspectiva sobre o andamento da reação.



Figura 3.4: Analisador de Carbono Orgânico Total, Shimadzu modelo TOC-5000A.

As amostras de 1 mL da mistura reagente são tomadas e a estas são adicionados 2 mL de um reagente inibidor preparado a partir das soluções de NaSO<sub>3</sub>, KI e NaOH, cada uma com concentração de 0,1 M. A solução inibidora tem a função de precipitar o Fe(II) e Fe(III) na forma dos respectivos hidróxidos, além de eliminar todo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por reação com o sulfito e iodeto. As reações de eliminação do peróxido de hidrogênio são:





As reações R. 3.1- R. 3.3 atuam em conjunto na eliminação do residual de peróxido contido na amostra líquida colhida para análise de TOC. Este procedimento impede que o carbono orgânico seja oxidado pelo residual de peróxido de hidrogênio contido na amostra.

Depois de adicionada a solução inibidora, a amostra é diluída com água destilada a um volume total de 7 mL, e filtrada para tubos de ensaio por intermédio de uma unidade filtrante (MILLIPORE, GV MILLEX com membrana DURAPORE de porosidade 0,22  $\mu\text{m}$ ), adaptada na ponta de uma seringa hipodérmica de polipropileno semitransparente de 10 mL, para retenção dos precipitados de ferro.

O equipamento analisador de TOC (Shimadzu modelo 5000A) quantifica as frações de carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC), contidas nas amostras filtradas da reação. A diferença entre estas medidas tem como resultado a concentração de carbono presente no líquido na forma de compostos orgânicos. A maior parte do IC não é quantificado diretamente devido à evolução do  $\text{CO}_2$ . Na verdade, o equipamento mede apenas o carbono inorgânico, devido aos carbonatos e bicarbonatos dissolvidos acumulados no processo.

### 3.5 Análise Cromatográfica dos Poluentes

O Fenol, 2,4-diclorofenol e o ácido 2,4-diclorofenoxiacético foram quantificados por HPLC. O método de obtenção da fase móvel foi gentilmente cedido pela Indústria Agroquímica S.A. (INAGRO), situada no município de Igarassú-PE. Esta indústria foi produtora do herbicida 2,4-D entre 1989 e 1999. O método baseia-se na separação dos componentes por partição provocada pela afinidade distinta destes orgânicos com a fase estacionária da coluna.



Figura 3.5: Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (Shimadzu modelo modelo FCV-10AL VP).

O cromatógrafo utilizado na análise das amostras (Shimadzu modelo FCV-10AL VP) é composto por uma bomba alternativa de duplo pistão, um detector do tipo UV/Vis e uma coluna RP –18 da WATERS de 25 cm de comprimento (Fig. 3.5). As concentrações do fenol e derivados foram calculadas pelo método do padrão externo. Como fase móvel, foi empregada uma mistura de acetonitrila (grau HPLC, marca CRQ), ácido fosfórico (marca CRQ) e o hidróxido de sódio (CRQ). As concentrações foram determinadas a partir das curvas de calibração previamente construídas com os padrões primários de Fenol (marca MERCK); e 2,4-DCF, 2,4-D, Hidroquinona e Catecol da SIGMA-ALDRICH. As análises cromatográficas do fenol e derivados foram realizadas nas condições apresentadas na Tabela 3.1:

**Tabela 3.1: Condições de Operação do Equipamento de HPLC.**

Vazão da fase móvel	0,8 mL/min
Temperatura do forno	40 °C
Comprimento de onda de leitura (0,0-3,2 min)	277 nm
Comprimento de onda de leitura (3,2-8,0 min)	269 nm
Comprimento de onda de leitura (8,0-12,0 min)	282 nm
Volume injetado	20 µL

### 3.5.1 Preparação da amostra

A preparação da amostra para a análise cromatográfica dos poluentes é feita tomando-se 1 mL da amostra, alcalinizando com 3 gotas de NaOH (0,5 M) e diluindo-se até 10 mL em frasco âmbar. Em seguida, a amostra diluída é filtrada para um tubo de ensaio e analisada em seguida. No caso de não disponibilidade imediata do equipamento de HPLC, acondiciona-se a amostra refrigerada sem congelamento.

### 3.5.2 Preparação da fase móvel

A fase móvel utilizada é uma solução acetonitrila/tampão de fosfato com pH igual a 2,95. Esta fase móvel propicia uma boa separação dos componentes orgânicos estudados, e isto se reflete na boa resolução que pode ser visualizada na Fig. 3.6.



*Figura 3.6: Cromatograma na tela do computador demonstrando a excelente resolução dos picos dos poluentes contidos no efluente sintético. Picos na ordem: fenol, 2,4D e 2,4-DCF, respectivamente.*

Seguem as soluções:

**Solução 1:** Pesar 12,0 g de NaOH e dissolver com água destilada e deionizada, depois completar até 1000 mL em balão volumétrico.

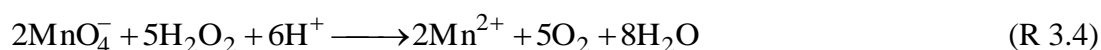
**Solução 2:** Tomar 600 mL da solução 1 em proveta graduada, em seguida transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar com acetronitrila grau HPLC. Homogeneizar a solução. Em seguida, passar tudo para um béquer de 2000 mL, colocar um bastão magnético e ajustar o pH com ácido orto-fosfórico P.A. ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) até 2,95. Filtrar e degaseificar (os gases podem ser eliminados através de vácuo e agitação, por borbulhamento de hélio ou por ultra-som).

A fase móvel, assim preparada, é capaz de separar o fenol dos demais intermediários da reação, garantindo uma boa resolução e boa reprodutibilidade dos resultados. Apesar de ser bastante eficiente na separação do fenol e derivados, essa fase móvel contém um tampão de fosfato que pode sofrer alterações por ação microbiana ou mesmo cristalizar em todo sistema, caso não sejam tomados alguns cuidados para preservação das características físico-químicas que garantem sua eficácia. O ideal é que esta seja preparada em pequenos volumes e utilizada o mais rápido possível. No caso de necessidade, a solução pode ser resfriada em geladeira (5-10 °C) e utilizada no prazo máximo de 10 dias. Deve-se sempre prestar uma atenção especial aos tempos de retenção dos constituintes analisados. Em caso de alteração significativa (20%) faz-se necessário preparar uma nova solução eluente.

### 3.6 Análise do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido foi quantificado por permanganometria no estudo da fotodecomposição do peróxido de hidrogênio. Este método não deve ser empregado para o acompanhamento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na foto-oxidação dos poluentes, já que a presença de compostos orgânicos oxidáveis pode provocar resultados falsos na análise.

O princípio do método está no fato de que o íon permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) reage estequiometricamente com o peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dado pela reação R 3.4:



O método é executado tomando-se 1 mL de amostra da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta amostra é transferida para um erlenmeyer de 250 mL, contendo 50 mL de água. Em seguida são adicionados 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5), e a mistura é titulada com a solução padronizada de  $\text{KMnO}_4$  (0,02 M). A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é, assim, determinada de acordo com a equação Eq. 3.1:

$$M = \frac{(V_T - B) \cdot 0,02 \cdot \left(\frac{5}{2}\right) \cdot 1000}{V_A} \quad , \quad M [=] \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

na qual,

$V_T$  – Volume gasto na titulação (mL)

B – Volume gasto no Branco (mL)

$V_A$  – Volume da amostra (mL)

A titulação em branco é realizada da mesma forma que a titulação da amostra, com a exceção de que o volume de amostra é substituído pelo correspondente em água. Esta titulação é necessária para a verificação da coloração correspondente ao ponto de viragem, que indica o final da reação. Em geral, gasta-se uma gota da solução de  $\text{KMnO}_4$ , que corresponde a um volume aproximado de 0,05 mL.

### 3.7 Análise do Íon Ferroso

Quando a fotodegradação dos poluentes é iniciada com  $\text{Fe}^{3+}$ , inicialmente temos apenas traços de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Com o andamento da reação, ocorre de maneira crescente a formação deste íon causado pela foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$ .

O íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) foi determinado por complexação com 1,10-ortofenantrolina em meio tamponado de acetato. Na prática, 0,25 mL de amostra é adicionada a 24,75 mL de uma solução complexante que contém a 1,10-



ortofenantrolina e o tampão de acetato, preparado previamente. Esta mistura, feita em vidro âmbar coberto com papel alumínio, é posta em repouso por 90 min para garantir a completa complexação e, em seguida, lida em espectrofotômetro a 510 nm.

A solução complexante deve conter ácido acético (0,5 mol.L<sup>-1</sup>), acetato de sódio (0,5 mol.L<sup>-1</sup>) e 1,10-ortofenantrolina (0,01 mol.L<sup>-1</sup>).

### 3.8 Análise do Coeficiente de Absorção total ( $\alpha$ )

A análise em questão é realizada filtrando-se aproximadamente 10 mL da amostra da reação à temperatura ambiente e, em seguida, é feita a leitura no espectrofotômetro (marca HITACHE, modelo U-2000) com cubeta de quartzo de seção reta quadrada.

O coeficiente de absorção total foi determinado por uma varredura em espectrofotômetro de 250 a 600 nm, medindo-se a cada 10 nm a absorbância da amostra da reação. Os valores de absorbância são divididos pela medida do percurso ótico da cubeta do equipamento.

$$\alpha = \frac{\text{absorbância da amostra}}{\text{espessura da cubeta do espectrofotômetro}} = \frac{\text{ABS}}{0,01\text{ m}}, \quad \alpha [=] \text{m}^{-1} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Os resultados de  $\alpha$  obtidos são necessários ao cálculo da taxa de fótons absorvidos ( $P_a$ ) apresentada no.

### 3.9 Cálculo da Taxa de Fótons Absorvidos Pelo Meio em Reação

Partindo da Lei de Lambert-Beer, podemos dizer que quando uma luz de comprimento de onda  $\lambda$  ( $P_{0,\lambda}$ ) incide sobre um meio líquido homogêneo, uma parte é absorvida ( $\alpha_\lambda$ ), outra parte é refletida e outra transmitida ( $T_{\lambda,\lambda}$ ) (independente da influência das fronteiras do líquido ou do recipiente que o contém). Esta afirmação pode ser relacionada da seguinte forma:

$$P_{0,\lambda} = P_{a,\lambda} + P_{r,\lambda} + P_{\lambda} \quad (\text{fótons.s}^{-1} \text{ ou Einstein.s}^{-1}) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Se desconsiderarmos o termo de reflexão, podemos dizer que:

$$\frac{P_{a,\lambda}}{P_{0,\lambda}} + \frac{P_{\lambda}}{P_{0,\lambda}} = 1 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Na qual as parcelas:

$\alpha_{\lambda} = \frac{P_{a,\lambda}}{P_{0,\lambda}}$  é referente à parte da radiação absorvida pelo meio; e,

$T_{\lambda} = \frac{P_{\lambda}}{P_{0,\lambda}}$  corresponde à fração da radiação transmitida, também chamada de transmitância.

A Eq. 5.26 pode ser reescrita como:

$$P_{a,\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - T_{\lambda}) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

A lei de Lambert-Beer relaciona a transmitância de um meio homogêneo, iluminado isotropicamente, por uma luz monocromática, com os fatores:  $\epsilon_{\lambda}$  (coeficiente de absorção molar, L.mol.m<sup>-1</sup>),  $\ell$  (percurso ótico, m) e  $C$  (concentração da espécie absorvente, mol.m<sup>-3</sup>), ou seja,

$$T_{\lambda} = \frac{P_{\lambda}}{P_{0,\lambda}} = 10^{-\epsilon_{\lambda} \ell C} = e^{-\kappa_{\lambda} \ell C} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Na equação 3.6,  $\kappa_{\lambda}$  corresponde ao coeficiente neperiano de absorção molar ( $\kappa_{\lambda} = 2,303\epsilon_{\lambda}$ ).

A equação 3.6 pode ser linearizada por aplicação de logaritmo, ou seja,

$$-\log T = \varepsilon_{\lambda} \ell C = A_{\lambda} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

ou

$$-\ln T = \kappa_{\lambda} \ell C = B_{\lambda} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

$A_{\lambda}$  corresponde à densidade ótica interna, também conhecida como absorvância.  $B$  refere-se à densidade ótica neperiana. Ambas constantes são adimensionais.

A Eq. 3.7 é mais familiar, já que os espectrofotômetros costumam apresentar valores de transmitância ( $T_{\square\lambda}$ ) ou absorvância ( $A_{\lambda}$ ). As equações 3.6 e 3.7 podem ser inseridas na equação 3.5 para obter

$$P_{a,\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_{\lambda}}) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

que é a taxa de fótons absorvidos por um meio líquido sem fronteiras absorvedoras, em função da absorvância medida num comprimento de onda particular. Podemos expressar Eq. 3.9 em termos de irradiância espectral, que se trata do fluxo de radiação incidente ( $G_{0,\lambda}$ ) que atinge o meio líquido em reação de área  $A_R$  no intervalo  $(\lambda, \lambda+d\lambda)$ . Para  $P_{0,\lambda}$  dado em fótons.s<sup>-1</sup>:

$$G_{0,\lambda} = \left( \frac{hc}{\lambda} \right) \left( \frac{P_{0,\lambda}}{A_R} \right) \left( \frac{1}{d\lambda} \right) \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{foton}} \cdot \frac{\text{foton}}{\text{s.m}^2} \cdot \frac{1}{\mu\text{m}} = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \mu\text{m}} \right) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

que seria absorvida na superfície do meio reacional se não houvesse o vidro que cobre o reator. Desta forma, aplicando-se a Eq. 3.10 na Eq. 3.9, considerando a transmitância do vidro:

$$P_{a,\lambda} = \frac{A_R}{hc} G_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_\lambda}) T_{v,\lambda} \lambda \, d\lambda \quad (\text{Eq. 3.11})$$

que pode ser também expressa como:

$$P_{a,\lambda} = \frac{A_R}{Nhc} G_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_\lambda}) T_{v,\lambda} \lambda \, d\lambda \quad (\text{Eq. 3.12})$$

A equação 3.12 corresponde à taxa de radiação absorvida (em Einstein.s<sup>-1</sup>), desconsiderando qualquer reflexão no vidro que cobre o reator, caso o filme líquido tivesse a mesma espessura da cubeta do espectrofotômetro onde foram feitas as medidas de absorbância. A equação 3.12 também pode ser expressa de forma a representar a contribuição infinitesimal da taxa global de fótons absorvidos, medida em torno de  $\lambda$ , calculada para um filme irradiado com espessura  $y_L$ :

$$P_{a,\lambda} = dP_a|_\lambda = \frac{A_R}{Nhc} G_{0,\lambda} (1 - 10^{-\alpha_\lambda y_L}) T_{v,\lambda} \lambda \, d\lambda \quad (\text{Eq. 3.13})$$

que integrada sobre todo intervalo observável, resulta em:

$$P_a = \frac{A_R}{Nhc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} G_{0,\lambda} (1 - 10^{-\alpha_\lambda y_L}) T_{v,\lambda} \lambda \, d\lambda \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Nesta equação,  $\alpha_\lambda$  é o coeficiente de absorção da mistura reagente (m<sup>-1</sup>), e é dado por:

$$\alpha_\lambda = \frac{\text{absorbância da mistura}}{\text{percurso óptico da cubeta do espectrofotômetro}} = \frac{A_\lambda}{\ell} = \kappa_\lambda C = 2,303 \varepsilon C \quad (\text{Eq. 3.15})$$

$C$  é a concentração das substâncias absorvedoras de luz e  $\varepsilon$  o coeficiente de absorção molar (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). A Eq. 3.14 pode ser calculada, considerando seus termos como quantidades discretas.

$$P_a = \frac{A_R \Delta \lambda}{N h c} \sum_{\lambda_1}^{\lambda_n} G_{0,\lambda} (1 - 10^{-\alpha_{\lambda} Y_L}) T_{v,\lambda} \lambda \quad (\text{Eq. 3.16})$$

A taxa de fótons representada pela Eq. 3.16 considera que não há reflexões ou emissões significativas das superfícies internas do reator.

### 3.10 Descrição de Operação com Reator Fotoquímico Anular

Em uma primeira etapa, foi realizado um conjunto de experimentos onde as reações eram iniciadas em meio ácido (pH = 3) e com adição de uma solução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , como fonte de ferro. Posteriormente, percebemos que o processo atingia uma maior remoção de carbono quando partíamos do pH natural do efluente (este item será posteriormente discutido).

Antes, a regulagem de pH era realizada anteriormente ao início da reação. Além disto, após a lâmpada UV ser acionada e atingir o máximo de intensidade luminosa, as soluções de ferro e peróxido eram dosadas no mesmo tempo zero (a solução de ferro de uma só vez e o peróxido continuamente através da bomba peristáltica), assumido como início da reação. Este procedimento causou algumas distorções nos resultados iniciais da análise de carbono orgânico contido na fase líquida. Por exemplo, se objetivo é estudar a concentração inicial de ferro, uma sobreposição dos efeitos de concentração de íons ferro e pH ocorre devido ao fato de ser o sulfato ferroso um sal de hidrólise ácida. Esta sobreposição de efeitos será maior ou menor de acordo com a massa do  $\text{FeSO}_4$  adicionada ao sistema. Além disto, no início da reação estabelece-se uma relação molar entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , que é função da temperatura do sistema e da taxa de fótons absorvidos. Estas variantes nos induziram a modificar o procedimento de operação de forma a minimizar estas interferências. Alteramos também o tipo de sal de ferro e o momento de adicioná-lo ao meio reagente. Passamos a usar  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4) \cdot X\text{H}_2\text{O}$  (pureza de 22% em  $\text{Fe}^{3+}$ ) em substituição ao  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Atualmente, acreditamos que o procedimento de

operação mais adequado para realização do estudo deste processo deve seguir os seguintes passos:

1. Adicionar 2 L da solução dos poluentes ao sistema apresentado na Fig 3.1;
2. Acionar o banho termostaticado ajustando a temperatura inferior em 3 °C à temperatura de operação desejada. Esperar o tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja estabelecido;
3. Adicionar a solução de  $\text{Fe}^{3+}$  e ajustar o pH ao valor desejado;
4. Ligar a bomba de recirculação;
5. Acionar a lâmpada e fechar caixa de proteção contra radiação;
6. Esperar 1 a 3 minutos para que a lâmpada atinja sua potência irradiada máxima;
7. Iniciar a dosagem da solução de peróxido com a bomba peristáltica e contar o tempo, com o auxílio de um cronômetro, neste exato instante.

As amostras devem ser tomadas em tempos pré-fixados para análise de temperatura, pH,  $\text{Fe}^{2+}$ , TOC, HPLC e constante de absorção ( $\alpha$ ).

OBS: O sistema utilizado na reação de fotodecomposição do peróxido, apresentado na Fig. 3.2, deve ser operado da mesma maneira, com exceção de que não haja adição de poluentes, e o peróxido seja dosado de uma só vez no tempo zero (início da reação).

### **3.11 Descrição de Operação com Reator Fotoquímico Solar**

Para estudo do processo, as reações devem ser realizadas em dias de céu aberto onde a radiação direta é preponderante. O procedimento de operação deve seguir as seguintes etapas:

- 1) Adição de 10 L da solução sintética dos poluentes a serem degradados, a saber: fenol (580 mg/L), 2,4-D (700 mg/L) e 2,4-DCF (1000 mg/L).

- 2) A bomba centrífuga é posta a funcionar, reciclando a mistura reacional entre o tanque de recirculação e o plano inclinado que compõe o reator filme.
- 3) O cloreto de sódio (600 g) é adicionado para dar a condição de alta salinidade desejada (60 g/L). Neste ponto, são esperados 5-10 minutos para completa dissolução do sal.
- 4) Com o sal completamente dissolvido, o sulfato férrico sólido ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) é adicionado para obter a concentração inicial desejada de Fe(III), ou seja, 1, 1,75 ou 2,5 mM. Imediatamente, o reator é fechado com a tampa de vidro e coberto com um anteparo escuro para evitar a ação da luz antes do momento desejado.
- 5) A solução de peróxido de hidrogênio (200, 300 ou 400 mM) é posta a circular na bomba peristáltica para preencher a mangueira de silicone e homogeneizar, antes de ser adicionada à reação.
- 6) A solução dos poluentes que continua a circular, após a adição de Fe(III), tem o pH inicial ajustado conforme o desejado, ou seja, nos valores 5, 6 ou 7.
- 7) Com o pH ajustado, toma-se a amostra 0 (zero), que corresponde a amostra tomada no tempo 0, tempo considerado como início da reação. Neste momento, retira-se o anteparo que bloqueia os raios solares e liga-se a bomba peristáltica para dosagem do peróxido.

Este procedimento reduz oscilações nos resultados de TOC devido à organo-complexação e precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$  no início da reação.

As amostras devem ser colhidas em tempos pré-determinados para análises de TOC, HPLC, Fe(II), e constante neperiana de absorção total ( $\alpha$ ). Além disto, a temperatura e pH devem ser acompanhados durante toda a reação, sendo medidos no momento de coleta das amostras.

**CAPÍTULO 4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO E  
ANÁLISE DE RESULTADOS – Reator Anular de  
Fluxo Ascendente**

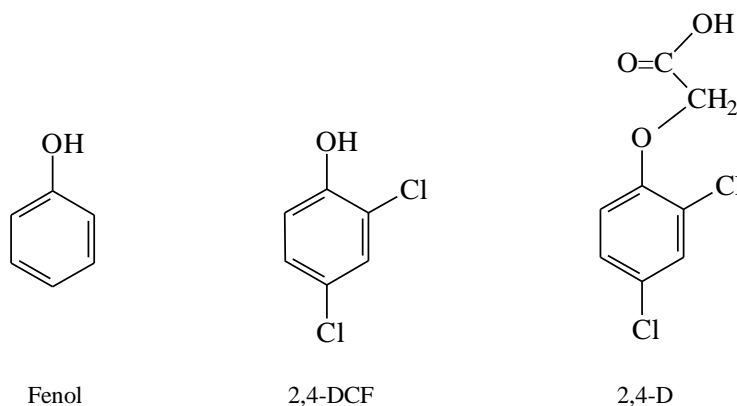


## DESCRIÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE DE RESULTADOS

### (Reator Anular de Fluxo Ascendente)

Este trabalho visa o estudo do Processo Foto-Fenton na oxidação total em fase aquosa de um efluente sintético salino composto de uma mistura de Fenol, 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) e ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Este efluente foi preparado em concentrações similares às encontradas no efluente industrial de uma indústria produtora do herbicida 2,4-D, que é o objeto de estudo da presente pesquisa.

As fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos empregados neste estudo são mostradas na Fig. 4.1.



*Figura 4.1: Fórmulas estruturais dos poluentes oxidados pelo processo foto-Fenton.*

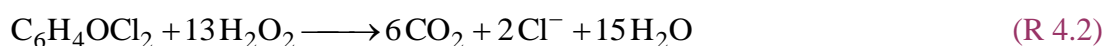
Estes compostos têm caráter biocida. A aromaticidade os torna susceptíveis ao ataque dos radicais hidroxila e hidroperoxila gerados nos processos de oxidação avançados.

Todas bateladas de fotodegradação destes poluentes foram executadas partindo das mesmas concentrações de fenol, 2,4-DCF e 2,4-D, respectivamente, 580 mg.L<sup>-1</sup>, 1000 mg.L<sup>-1</sup> e 700 mg.L<sup>-1</sup>. O efluente sintético assim preparado contém uma carga orgânica aproximada de 1200 mg C.L<sup>-1</sup> (100 mM de carbono) diluída em uma solução salina alcalina (pH = 9–10) com concentração de NaCl de até 60 g.L<sup>-1</sup> (1026 mM de cloreto). O processo em estudo foi investigado quanto à remoção do carbono orgânico contido no meio líquido calculada conforme a Eq. 4.1:

$$\text{REM} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}}{\text{TOC}_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

O termo remoção (REM) está relacionado a todo *carbono orgânico* retirado da fase líquida pela reação, quer seja devido ao processo de oxidação a formas inorgânicas do carbono ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ), quer seja por precipitação na forma de conglomerados orgânicos devido à reações poliméricas que podem ocorrer em determinadas condições operacionais.

Uma análise da estequiometria da reação foi realizada levando em consideração as seguintes reações:



A hipótese de uma estequiometria da combustão total dos poluentes levando em conta o  $\text{H}_2\text{O}_2$  como fonte de oxigênio é irreal devido às perdas decorrentes da abstração do radical hidroxila durante o processo de degradação. Contudo, estas reações permitiram calcular uma concentração teórica mínima que serviu como ponto de partida para o presente estudo. Nas reações 4.1, 4.2 e 4.3 vê-se que as razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2$ /poluente são, respectivamente, 14, 13 e 16. A partir dessas razões molares foi calculada a concentração mínima teórica de 216,8 mM necessária à completa oxidação dos compostos orgânicos em estudo. Essa concentração de peróxido representa uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}$  de 2,19.

Inicialmente, realizamos um conjunto de experimentos exploratórios (seções 4.1, 4.2 e 4.3) com a intenção de determinar qual dos processos fotoquímicos (fotólise direta, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ou foto-Fenton) seria mais eficaz para remoção da carga orgânica poluente contida no efluente sintético. A necessidade de se oxidar

completamente a matéria orgânica, deste efluente em especial, se deve ao fato de que a concentração de NaCl presente é bastante elevada ( $60 \text{ g.L}^{-1}$ ). Mesmo que a toxidez fosse eliminada por um tratamento parcial, a alta concentração de cloreto provavelmente impediria o funcionamento de uma unidade biológica convencional posta à jusante da unidade fotoquímica de tratamento. O estudo do processo foi inicialmente realizado em meio ácido ( $\text{pH} = 3$ ), como normalmente se utiliza nos sistemas Fenton e Foto-Fenton e, posteriormente, foram testadas outras condições de pH inicial (pH de 5 a 10).

#### 4.1 Efeito Sinérgico da Combinação UV-Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

No intuito de verificar a influência de parâmetros como a salinidade, concentração de ferro e peróxido, realizamos experimentos utilizando o reator anular, os quais chamamos de exploratórios ou experimentos de controle. O primeiro grupo destes experimentos avalia a importância da combinação UV-Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre o processo de fotodegradação em meio salino.

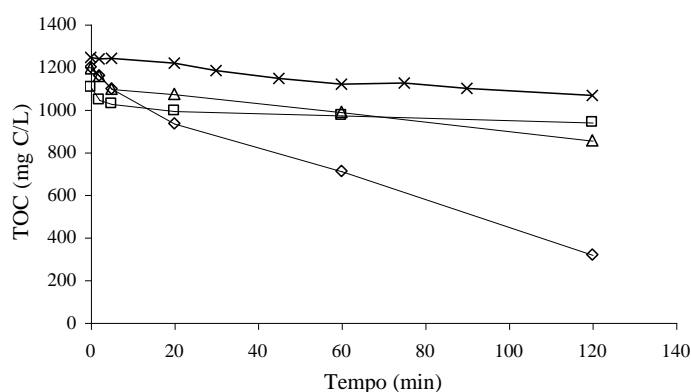


Figura 4.2: Experimentos de fotodegradação dos poluentes realizados no reator anular. Em ordem: (X) Fotólise dos poluentes ( $\text{NaCl} = 0$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 0$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0$ ); ( $\Delta$ ) processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio salino ( $\text{NaCl} = 60 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\text{Fe} = 0$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 740 \text{ mM}$ ); ( $\square$ ) Experimento em meio salino contendo apenas íons ferro e luz UV ( $\text{NaCl} = 60 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 2,5 \text{ mM}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0$ ); ( $\diamond$ ) Processo foto-Fenton em presença em meio salino ( $\text{NaCl} = 60 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\text{Fe} = 2 \text{ mM}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 740 \text{ mM}$ ).

As três curvas superiores, apresentadas na Fig. 4.2, correspondem aos processos de fotólise dos poluentes, processo UV/peróxido em meio salino e um experimento de controle realizado apenas com  $\text{Fe}^{2+}$  e luz para verificar se esta combinação seria capaz de promover a formação de radicais oxidantes que desencadeariam o processo de oxidação. Evidentemente, isto não ocorreu. Todos os experimentos foram realizados em  $\text{pH}_0 = 3$  (Anexo A). Esses processos, que não reúnem luz ultravioleta, íons ferro e peróxido num mesmo experimento, demonstram um perfil semelhante frente a degradação da mistura fenólica, com uma remoção de carbono no intervalo de 14-28 %, medidas aos 120 min de reação. Quando esses fatores são agrupados num único sistema, como no processo Foto-Fenton, a conversão da carga orgânica de 73 % é obtida, mesmo com alta concentração de cloreto. Desta forma, fica evidente que, dentre os sistemas investigados, o processo Foto-Fenton é o mais eficaz para degradação fotocatalisada dos poluentes em estudo, e que a combinação da radiação UV com  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  permite um maior aproveitamento do poder oxidante da mistura.

## **4.2 Efeito do Íon Cloreto Sobre o Processo de Fotodegradação em Meio Ácido**

O efluente bruto de uma unidade produtora do herbicida 2,4-D é bastante salino. A elevada concentração de NaCl advém do processo de condensação em meio alcalino entre o ácido monocloroacético e o 2,4-diclorofenol. A toxidez, alcalinidade e a alta concentração de cloreto fazem deste efluente um resíduo de difícil degradação biológica. Desta forma, dois experimentos foram realizados com o objetivo de verificar a influência da presença ou ausência de cloreto na fotodegradação do fenol e derivados em meio ácido. Um deles foi realizado com uma concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  (1 mM),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (300 mM),  $\text{pH}_0$  (3,0) em presença de NaCl (60  $\text{g.L}^{-1}$ ), e o outro na ausência de sal.

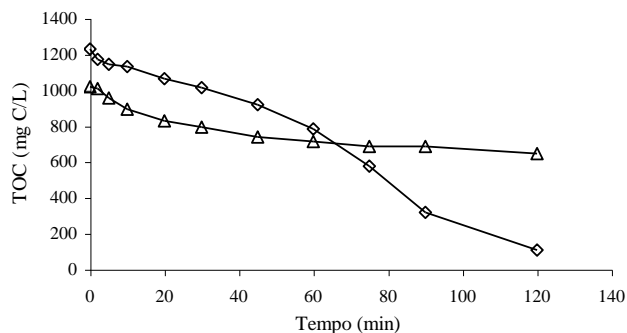


Figura 4.3: Experimentos de fotodegradação dos poluentes realizados com  $Fe^{2+}$  (1 mM),  $H_2O_2$  (300 mM) e  $pH_0 = 3$  para verificação do efeito da presença ou ausência de sal. (Δ) Em presença de NaCl ( $60 g.L^{-1}$ ); (◊) Em ausência de sal.

O comportamento observado na Fig. 4.3 mostra que tão elevada concentração de sal inibe o processo de degradação dos poluentes. A remoção final foi calculada em 48% para o experimento realizado na presença de NaCl, e de 95,6 na ausência de NaCl (Anexo B). Este comportamento está de acordo com o que foi relatado por Pignatello (1992), e Nadtochenko e Kiwi (1998).

### 4.3 Estudo da Influência do Ferro, Peróxido e Cloreto em Reações Iniciadas em pH Ácido

Concluída a fase exploratória de aplicação do processo em meio ácido ( $pH = 3$ ), resolvemos realizar um projeto fatorial fracionário de forma a determinar a influência das variáveis  $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  e NaCl sobre a conversão final obtida. Embora seja o cloreto de sódio um parâmetro fixo, haja visto que o efluente real possui cerca de 60 g/L deste sal, resolvemos estudar o seu efeito sobre o processo de fotodegradação em estudo. Os experimentos foram executados *no Reator Anular de Fluxo Ascendente* fixando-se o pH inicial em 3 e variando os níveis das outras variáveis conforme a Tabela 4.1:

**Tabela 4.1: Planejamento fatorial fracionário realizado com pH inicial ácido ( $\text{pH}_0 = 3$ ) para avaliação dos efeitos do NaCl,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .**

Níveis	[NaCl] ( $\text{g.L}^{-1}$ )	[ $\text{Fe}^{2+}$ ] (mM)	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] (mM)
(-)	30	1	200
(+)	60	2	300
Central	45	1.5	250

Ao todo, foram realizados 7 experimentos sendo 3 no ponto central. Os perfis de degradação obtidos podem ser contemplados na Fig. 4.4:

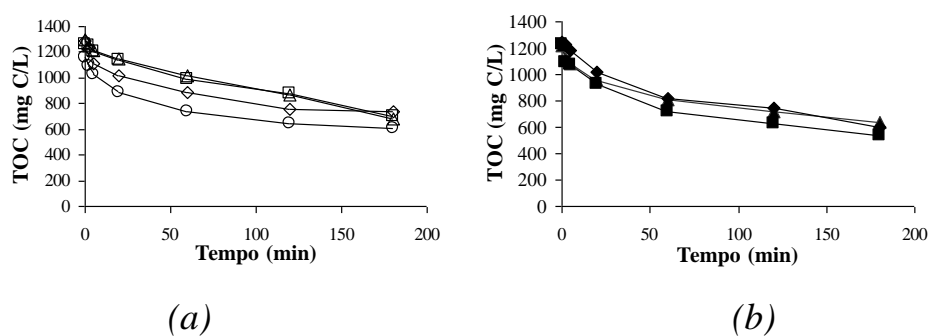


Figura 4.4: Perfis de TOC relativos ao primeiro projeto de experimentos. Em ordem: (a) pontos extremos do domínio estudado; (b) pontos centrais. Condições operacionais: ( $\square$ )  $30 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mM}$ ,  $200 \text{ mM}$ ; ( $\triangle$ )  $30 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mM}$ ,  $300 \text{ mM}$ ; ( $\diamond$ )  $60 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mM}$ ,  $200 \text{ mM}$ ; ( $\circ$ )  $60 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mM}$ ,  $300 \text{ mM}$ ; ( $\blacksquare$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ )  $45 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1,5 \text{ mM}$ ,  $250 \text{ mM}$ .

Os resultados de remoção do carbono orgânico, medidos aos 60, 120 e 180 min de reação, podem ser verificados na Tab. 4.2.

**Tabela 4.2: Resultados de remoção do carbono orgânico contido na fase líquida no 1º Planejamento fatorial fracionário.**

Variáveis Codificadas			REM (%)		
NaCl	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	60 min	120 min	180 min
-1	-1	-1	31.0	40.9	42.8
1	1	-1	21.1	30.7	44.3
1	-1	1	33.7	41.0	47.3
-1	1	1	34.1	40.2	51.9
0	0	0	21.6	32.8	47.7
0	0	0	36.4	44.3	48.0
0	0	0	41.4	48.9	56.0

Os resultados de remoção apresentados na Tab. 4.2 e as curvas apresentadas na Fig. 4.4 foram obtidas a partir dos dados de TOC que estão expostos no Anexo C. Estes valores de remoção foram analisados estatisticamente através do programa STATISTICA, para quantificação do efeito que cada variável impõe sobre a remoção do TOC. Como podemos verificar na Tab. 4.2, os valores de remoção medidos aos 180 min de reação são da ordem de 50%. As curvas de degradação mostram uma tendência assintótica horizontal. Este comportamento é confirmado pelo *Diagrama de Pareto* apresentado na Fig. 4.5.

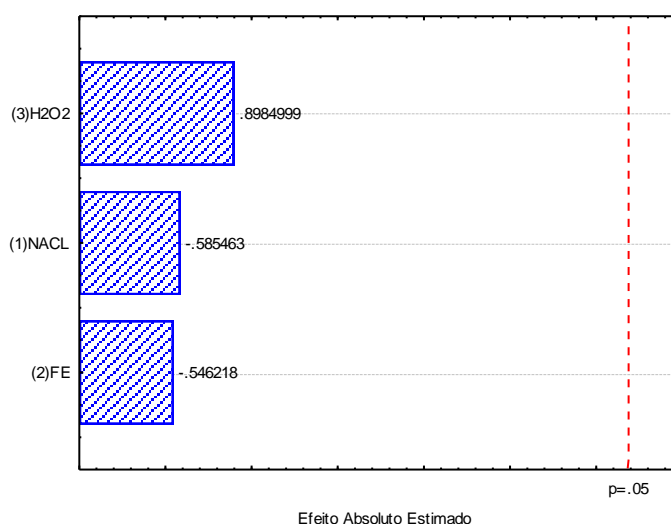


Figura 4.5: Gráfico demonstrativo dos efeitos de peróxido, ferro e NaCl sobre a remoção do carbono orgânico contido na fase líquida (calculados para o tempo de reação de 60 min).

O comprimento de cada barra apresentada no Gráfico de Pareto é proporcional ao efeito normalizado, que corresponde ao efeito estimado dividido pelo desvio-padrão (corresponde à estatística t-student para cada efeito). A quantificação dos efeitos apresentada no *Diagrama de Pareto* (Fig. 4.5) evidencia que nenhuma das variáveis teve um efeito significativo sobre a variável conversão final, dentro do domínio estudado. Neste planejamento, o cloreto de sódio foi testado em concentrações muito superiores as de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, mesmo assim, representou um dos menores efeitos observados; ou seja, a variação da concentração, dentro do intervalo de concentração de NaCl estudado, tem um efeito reduzido sobre a remoção final da carga orgânica. Contudo, a presença ou ausência deste sal na concentração de  $60 \text{ g.L}^{-1}$  tem uma grande influência sobre os perfis residuais de carbono obtidos (Seção 4.2).

Os efeitos estimados absolutos das variáveis  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sobre a remoção da matéria orgânica, foram igualmente pouco significativos. Estes resultados mostram que o planejamento foi realizado num domínio de concentrações muito distante do ideal. Como o efluente real investigado possui cloreto de sódio numa concentração aproximada de  $60 \text{ g.L}^{-1}$  e um conteúdo de carbono orgânico em torno de  $1200 \text{ mg C.L}^{-1}$  ( $100 \text{ mM}$ ), resolvemos modificar o presente estudo de forma a manter fixas estas variáveis ( $\text{TOC}_0$  e  $\text{NaCl}$ ). Estando em condições próximas ao efluente real, passamos a estudar os efeitos do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH sobre a remoção do conteúdo de carbono na fase líquida.

#### 4.4 Efeito do pH Inicial da Solução

É bem conhecido na literatura que as reações Fenton e Foto-Fenton ocorrem em meio ácido. Em meio básico os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são precipitados na forma dos respectivos hidróxidos, ferroso e férrico. Todavia, o pH natural do efluente fenólico em estudo é básico, variando entre 9 e 10. Embora sabendo que estas reações funcionam em meio ácido, resolvemos aplicar o processo de fotodegradação sobre o efluente sintético, iniciando a reação em meio alcalino. Optamos por esta via, pois não sabíamos ao certo qual seria o efeito da alta concentração do sal em meio alcalino. Desta forma, uma série de experimentos foram executados no *Reator Anular*. Inicialmente, partindo da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  levemente inferior à estequiométrica ( $200 \text{ mM}$ ), e aumentando até  $740 \text{ mM}$ , à concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $2 \text{ mM}$ . A Fig. 4.6a mostra a mudança no perfil do TOC decorrente deste aumento da concentração de peróxido. Dados experimentais são apresentados no Anexo D.



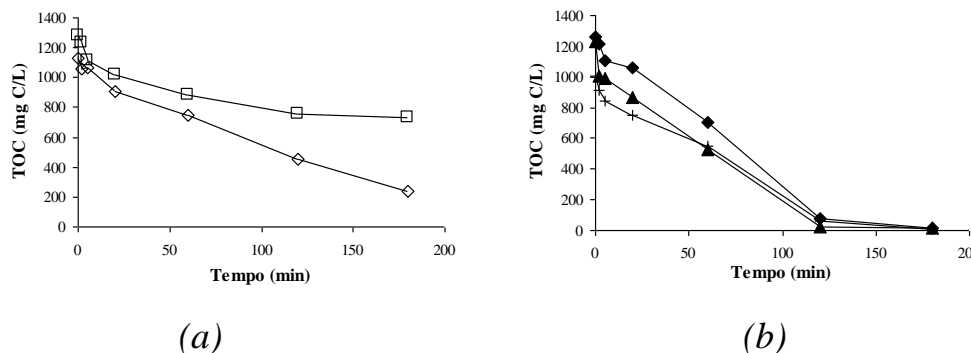


Figura 4.6: (a) experimentos iniciados em  $\text{pH} = 3$ , com  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas respectivas concentrações de (□) 2,0 mM e 200 mM, e (◇) 2,0 mM e 740 mM; (b) experimentos iniciados em  $\text{pH} = 9$ , com  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas concentrações de (◆) 2,0 mM e 740 mM, (▲) 2,0 mM e 650 mM (+), e 2,0 mM e 300 mM.

Os experimentos apresentados na Fig. 4.6a foram executados com concentração de peróxido de 200 e 740 mM, enquanto que as corridas realizadas em meio alcalino ( $\text{pH} = 9$ ), apresentados na Fig. 4.6b, foram sendo realizados nas respectivas concentrações de 740, 650 e 300 mM. Embora tenhamos utilizado as razões molares  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}$  de até 7,46, o que representa 3,41 vezes a razão estequiométrica nos experimentos iniciados em  $\text{pH}$  igual a 3 (Fig. 4.6a), a matéria orgânica não foi completamente removida do meio líquido. A elevada concentração do sal juntamente com os compostos orgânicos recalcitrantes formados continuava inibindo o processo Foto-Fenton. Desta feita, resolvemos modificar o  $\text{pH}$  inicial para 9, que é o  $\text{pH}$  original do resíduo em estudo, acompanhando a variação de  $\text{pH}$  durante todo processo. Como previsto, ocorreu a precipitação dos íons ferro e, para nossa surpresa, houve uma forte queda do  $\text{pH}$ , ocorrendo a dissolução do ferro precipitado e desencadeando assim o processo Foto-Fenton. A Fig. 4.6b mostra as curvas de TOC obtidas com  $\text{pH}$  inicial alcalino ( $\text{pH} = 9$ ). Vemos neste grupo de experimentos que, mesmo reduzindo a concentração de peróxido de 740 mM para 300 mM, a total remoção da matéria carbonácea foi obtida após 180 min de reação.

Além da precipitação dos íons ferro, outro fator é comum em reações de foto-oxidação iniciada em meio neutro ou alcalino; trata-se de uma alta velocidade de remoção no início do processo. Este comportamento pode ser interpretado como decorrente da formação de organo-complexos de ferro que precipitam nesta faixa de  $\text{pH}$ . Com a precipitação, parte dos complexos é retida pela filtração das amostras, que seguem para análise de TOC.

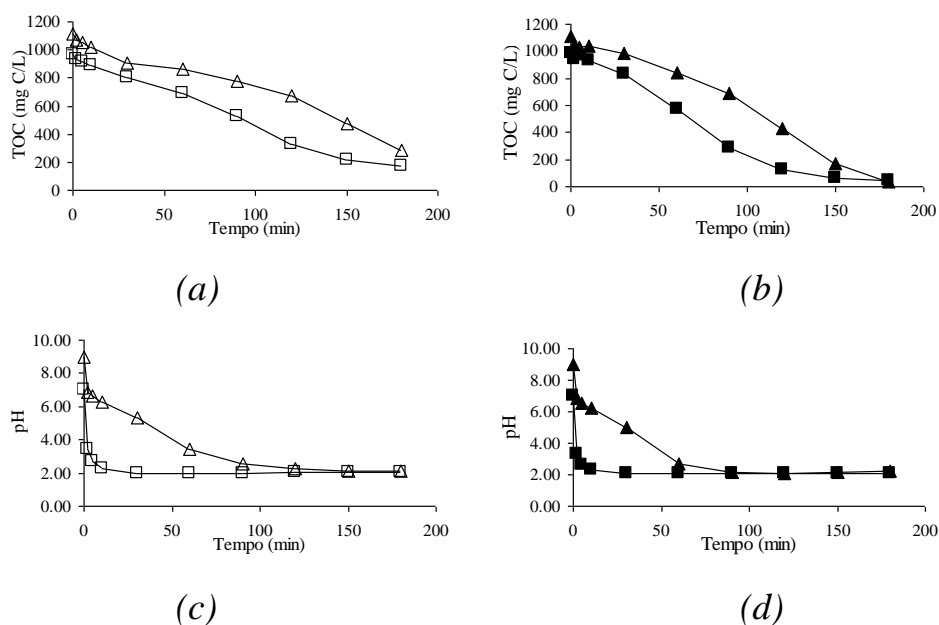


Figura 4.7: Experimentos de fotodegradação do fenol e derivados (a, b) e pH (c, d) realizados em meio salino ( $\text{NaCl}$ ,  $60 \text{ g.L}^{-1}$ ) em presença de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $2,5 \text{ mM}$ ). Em ordem: (a, c)  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $200 \text{ mM}$ ), ( $\square$ )  $\text{pH}_0 = 7$  e ( $\Delta$ )  $\text{pH}_0 = 9$ ; (b, d)  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $400 \text{ mM}$ ), ( $\blacksquare$ )  $\text{pH}_0 = 7$  e ( $\blacktriangle$ )  $\text{pH}_0 = 9$ .

Os perfis apresentados nas Figuras 4.7a e 4.7b mostram, primeiramente, que a duplicação da concentração de peróxido não significa que o dobro da matéria orgânica contida na fase líquida será consumido. Isto se deve, possivelmente, a dois fatores: (a) o primeiro deles diz respeito a autodecomposição do peróxido, que compete com a oxidação dos orgânicos e é dependente de sua própria concentração; e, (b) o segundo fator está relacionado à formação de ácidos refratários que resistem à oxidação, mesmo com a duplicação da concentração de peróxido. Esta afirmação pode ser comparada com o que foi apresentado por Devlin e Harris (1984). Estes pesquisadores relatam que, na oxidação total do fenol, uma grande quantidade de ácidos orgânicos refratários à oxidação é formada durante o processo. Os ácidos identificados foram os ácidos acético, fórmico e oxálico.

Hoje, acreditamos que foi possível degradar este sistema em meio salino e com condição inicial alcalina porque substancial parte da radiação emitida pela lâmpada se dá na região ultravioleta (ver Fig. 4.8), e esta radiação não é absorvida pelo poço de quartzo do reator. Este tipo de radiação permite a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e

conseqüente formação do radical  $\text{HO}^\bullet$  que promove a oxidação dos compostos orgânicos de partida, gerando intermediários ácidos que provocam o abaixamento do pH e iniciando o processo Foto-Fenton.

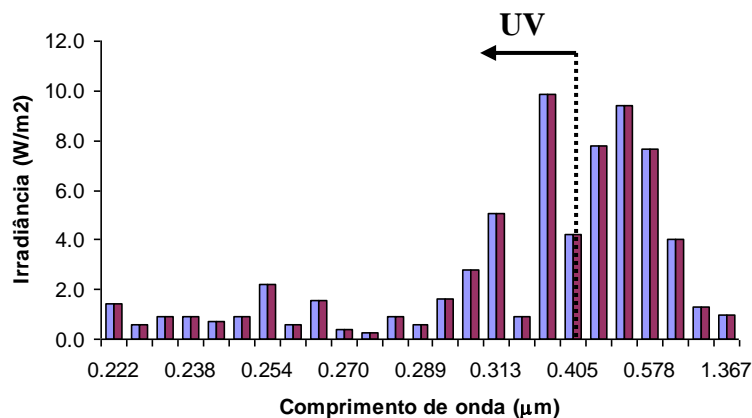


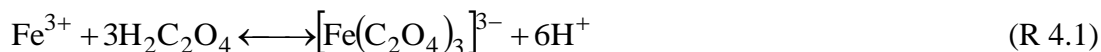
Figura 4.8: Distribuição espectral da lâmpada vapor de mercúrio de média pressão Ace-Hanovia com potência elétrica nominal de 450 W.

Os dados de irradiância da lâmpada Ace-Hanovia de 450 W estão dispostos no Anexo E. Como podemos verificar, praticamente metade da radiação emitida pela lâmpada se dá na região do ultravioleta. Isto permite que a oxidação fotoquímica ocorra desde o início da reação juntamente com as etapas elementares catalisadas termicamente.

Observando os perfis de TOC apresentados na Fig. 4.6a, constatamos que em reações iniciadas com  $\text{pH}_0 = 3$  não há uma remoção significativa dos poluentes, apesar do  $\text{pH} = 3$  ser considerado como ideal para o desenvolvimento do processo foto-Fenton. Cabe-nos agora perguntar o porquê desta reação não ter sido bem sucedida na oxidação da matéria orgânica.

A baixa eficiência do processo iniciado em pH ácido ( $\text{pH}_0 = 3$ ) pode ser atribuída à formação do complexo  $\text{FeCl}^{2+}$ . Este cátion-complexo ocorre em meios salinos de forma acentuada quando o pH é reduzido a valores próximos de 1. Isto é comum ocorrer neste tipo de oxidação, haja visto que em tal processo muitos ácidos orgânicos são formados, e isto provoca um forte abaixamento de pH. A formação deste complexo compete com a geração do  $\text{FeOH}^{2+}$ , cuja fotólise produz o radical hidroxila, uma das principais espécies oxidantes no processo foto-Fenton.

Particularmente, acreditamos que a redução de pH tenha um efeito mais significativo sobre a formação do complexo de ferrioxalato  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . A redução do pH é um reflexo da formação dos ácidos orgânicos, e pode influenciar diretamente os equilíbrios de complexação, como no caso da formação do ânion ferrioxalato:



Como podemos observar, com o abaixamento do pH, pelo efeito do íon comum, o equilíbrio de formação do ferrioxalato é deslocado para a não formação deste íon-complexo. Isto, juntamente com a formação do  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  e a competição entre o cloreto e oxalato na complexação do  $\text{Fe}^{3+}$ , acreditamos ser os principais fatores responsáveis pelo baixo rendimento da fotodegradação iniciada em pH ácido.

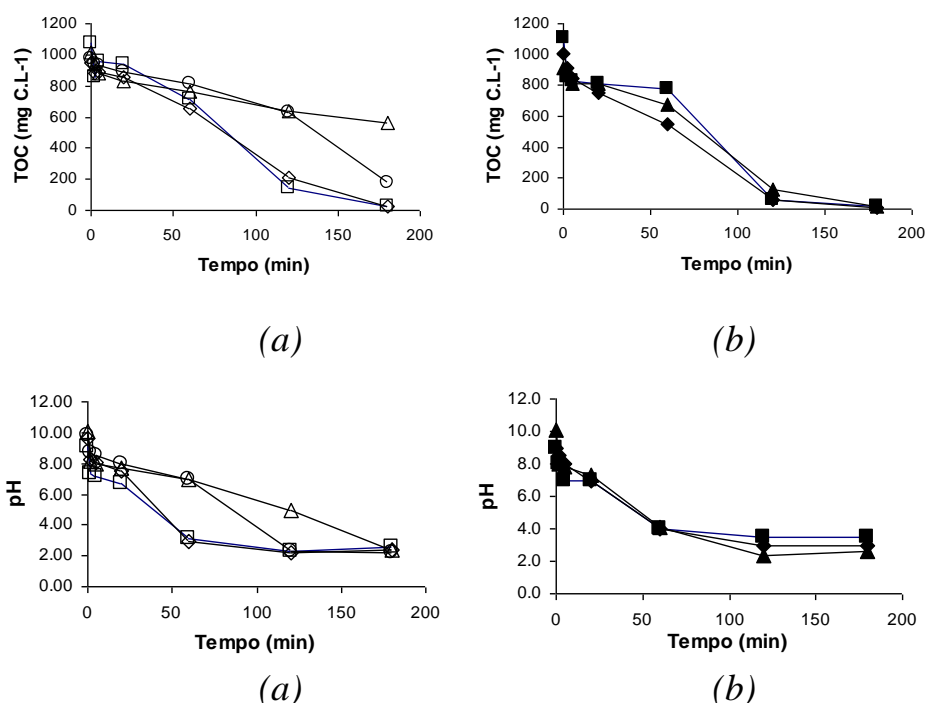
#### **4.5 Estudo das influências do $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ sobre o Processo de Fotodegradação Iniciado em Meio Alcalino**

O pH influi diretamente sobre a solubilidade dos íons de ferro e, conseqüentemente, sobre o processo oxidativo. Em pH neutro ou alcalino, temos a precipitação dos íons de ferro devido à formação dos respectivos hidróxidos pouco solúveis de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Desta maneira, o ferro é segregado como espécies menos reativas e, por isso, não devem atuar significativamente sobre o processo fotocatalítico, nos primeiros minutos de reação. Apesar disto, os resultados dos experimentos exploratórios iniciados em meio alcalino, em determinadas condições, levaram à total remoção do TOC (Fig. 4.6b e Fig. 4.7b). Levando isto em consideração, um novo conjunto de experimentos foi desenvolvido com vistas à avaliação dos efeitos do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre o processo de oxidação total realizado em meio alcalino (pH de 9-10) e contendo NaCl ( $60 \text{ g.L}^{-1}$ ). A Tab. 4.3 apresenta o planejamento fatorial  $2^2$ , composto de 4 experimentos variando as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (1,5 e 2,5 mM), e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (200 e 400 mM) e 3 pontos centrais.

**Tabela 4.3: Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> realizado com pH inicial alcalino (pH<sub>0</sub> ≅ 9–10) para avaliação dos efeitos do Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Níveis	Fe <sup>2+</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)
(-)	1.5	200
(+)	2.5	400
Central	2.0	300

No período em que este planejamento foi proposto, não tínhamos a exata noção de quão influente poderia ser o pH inicial da reação. Isto é, nós sabíamos que o processo atingia uma maior remoção de carbono quando se iniciava em meio alcalino. Nesta etapa apenas analisamos os efeitos das variáveis Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O planejamento experimental foi então executado e os resultados encontrados estão expostos nas Fig. 4.9a e 4.9b e no Anexo E.



*Figura 4.9: Curvas de TOC residual e pH relativas ao 2º planejamento fatorial. Em ordem: (a) pontos extremos do domínio estudado; (b) pontos centrais. Condições (Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): (□) 2,5 mM, 400 mM; (Δ) 2,5 mM, 200 mM; (◇) 1,5 mM, 400 mM; (O) 1,5 mM, 200 mM; (■, ▲, ◆) 2 mM, 300 mM.*

Os perfis de pH refletem a formação de compostos ácidos durante o processo degradativo e se mostram relacionados aos perfis de TOC. Como se evidencia no experimento realizado com concentrações de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1,5 e 200 mM, respectivamente, o abaixamento de pH de 6,94 para 2,25 provoca a rápida dissolução

dos íons ferro, que desencadeiam o processo Foto-Fenton. Os valores de remoção foram calculados e apresentados na Tab. 4.4, segundo a ordem de execução dos experimentos.

**Tabela 4.4: Resultados de remoção do carbono orgânico do 2º Planejamento fatorial**

Variáveis Codificadas		REM (%)		
Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60 min	120 min	180 min
0	0	29.4	94.4	98.8
0	0	44.8	94.2	98.9
1	1	33.3	86.6	97.7
1	-1	25.3	37.3	44.7
0	0	26.0	85.6	98.1
-1	1	31.2	78.1	97.6
-1	-1	16.5	35.7	81.9

Podemos observar que a remoção de TOC foi menor nos casos em que o valor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era de 200 mM (o valor estequiométrico), mostrando que possivelmente nem todo peróxido fôra empregado na oxidação dos compostos orgânicos. Com o aumento da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a valores superiores ao estequiométrico (250 e 300 mM) ocorreu um considerável aumento da remoção da carga orgânica. Uma análise das remoções obtidas nos pontos centrais nos revelou uma média de 98,6% e desvio padrão de 0,45%. O diagrama de Pareto apresenta os efeitos das variáveis Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a remoção de carbono, calculada aos 120 min de reação (Fig. 4.10):

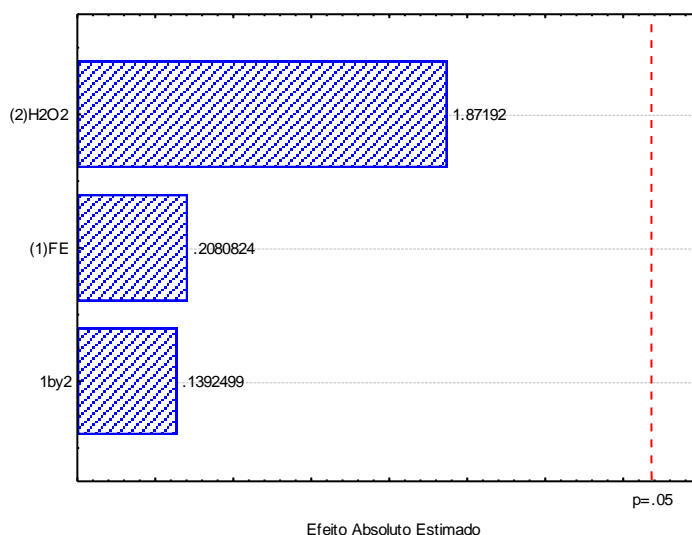


Figura 4.10: Gráfico demonstrativo dos efeitos de ferro e peróxido sobre a remoção do TOC medida aos 120 min de reação.

Os blocos apresentados no diagrama de Pareto mostram que o efeito do peróxido foi o mais significativo sobre o processo de fotodegradação dos 2,4-D e precursores, enquanto que os efeitos da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e sua combinação com o peróxido não foram muito expressivos dentro dos intervalos de concentração estudados. Este comportamento pode ser explicado se considerarmos que o ferro fôra testado numa região de excesso desta variável diante da reação em estudo.

#### 4.6 Estudo da Influência do Ferro, Peróxido e pH

Neste ponto do trabalho, resolvemos modificar alguns procedimentos. O primeiro deles diz respeito à solução de  $\text{FeSO}_4$ . A partir deste planejamento, resolvemos preparar a solução de sulfato ferroso, imediatamente antes de iniciar o processo de oxidação. Com isto, acreditávamos que uma quantidade substancial de radicais hidroxila seria formada, quando da passagem de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ . Posteriormente, verificamos que este procedimento é irrelevante, haja visto que 1 ou 2 mM do íon  $\text{Fe}^{2+}$ , estequiometricamente, produziria uma quantidade equivalente de radical hidroxila, que é pouco representativo diante de 100 mM de carbono, que representa a carga orgânica total tratada no sistema. Neste projeto de experimentos,

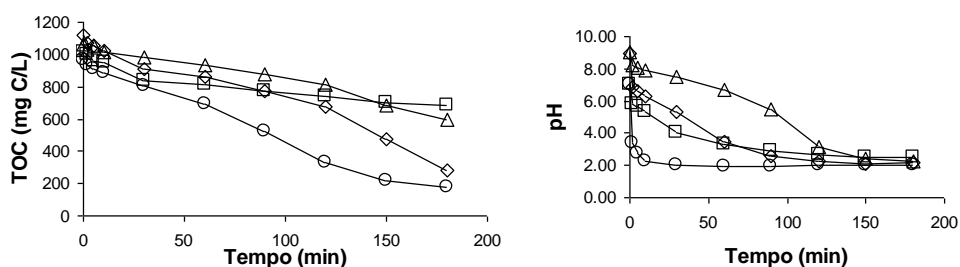
igualmente passamos a controlar melhor o pH inicial, ajustando cuidadosamente, pois verificamos a importância desta variável. A partir deste grupo de experimentos, passamos a preparar com antecedência um certo volume da solução do efluente sintético, pois verificamos sua estabilidade ao longo dos dias, nas condições de armazenamento. Esta solução passou a ser preparada para três bateladas consecutivas.

Um terceiro planejamento experimental foi proposto para estudar os efeitos das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,5 e 2,5 mM),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (200 e 400 mM) e o pH (7,0 e 9,0) sobre o processo de oxidação do fenol, 2,4-DCF e 2,4-D. Um total de 11 experimentos foi executado; sendo 8 experimentos com variação de níveis, e 3 pontos centrais para avaliação do erro experimental.

**Tabela 4.5: Planejamento experimental  $2^3$  para avaliação dos efeitos do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH.**

Níveis	$\text{Fe}^{2+}$ (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)	pH
(-)	0.5	200	7.0
(+)	2.5	400	9.0
central	1.5	300	8.0

A Tab. 4.5 apresenta o domínio de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH deste planejamento experimental. Todos os resultados experimentais mostrados na Fig. 4.11 estão igualmente apresentados no anexo F.



(a)



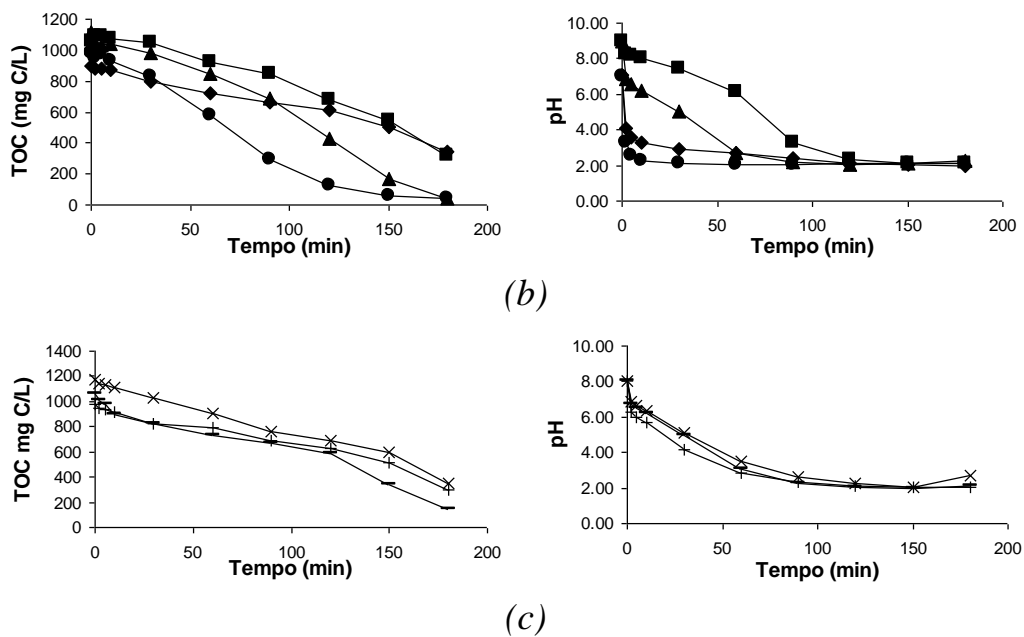


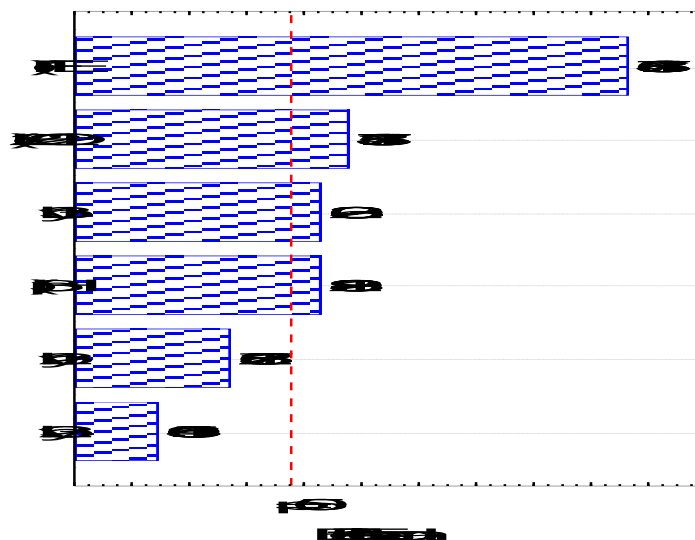
Figura 4.11: Curvas de TOC residual e pH referentes ao 3º planejamento experimental. Em ordem os valores de  $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  e pH: (□) 0,5 mM, 200 mM, 7; (Δ) 0,5 mM, 200 mM, 9; (◇) 2,5 mM, 200 mM, 9; (O) 2,5 mM, 200 mM, 7; (■) 0,5 mM, 400 mM, 9; (▲) 2,5 mM, 400 mM, 9; (◆) 0,5 mM, 400 mM, 7; ( ) 2,5 mM, 400 mM, 7; (+ -) 1,5 mM, 300 mM, 8.

Os perfis de pH apresentados nas Fig. 4.11a, b e c são condizentes com os resultados de remoção de TOC. As condições de maior concentração de  $Fe^{2+}$  (2,5 mM) e menor pH (7,0) removeram de forma mais eficiente a carga orgânica dissolvida no meio. Estes resultados foram analisados quanto à remoção do TOC para os tempos de 60, 120 e 180 min de reação conforme apresentado na Tab. 4.6.

**Tabela 4.6: Resultados de remoção do carbono orgânico do 3º Planejamento fatorial**

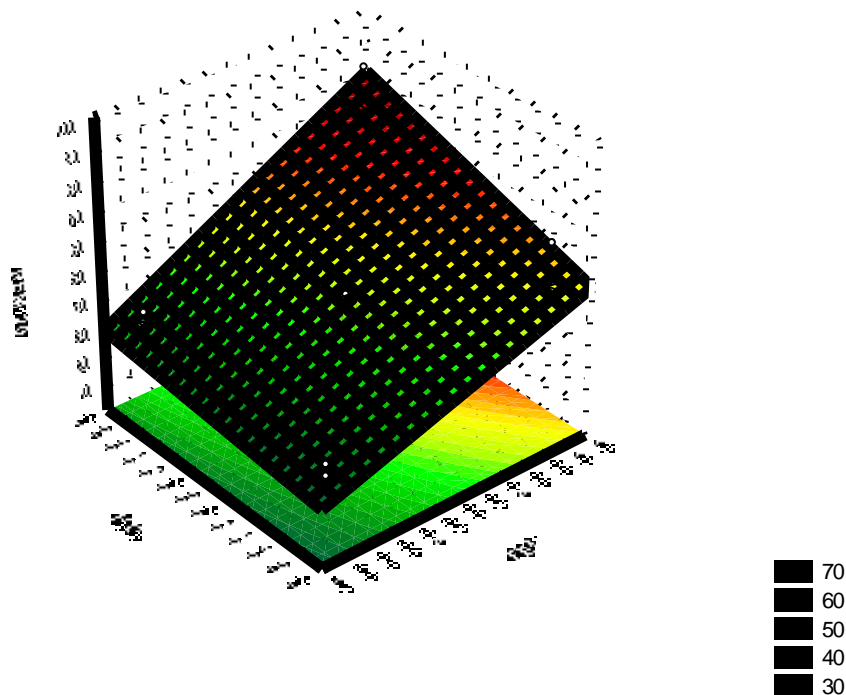
Variáveis Codificadas			REM (%)		
Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	60 min	120 min	180 min
1	-1	-1	28.6	65.8	82.0
1	-1	1	22.7	39.6	74.8
1	1	-1	41.5	87.6	95.4
1	1	1	24.1	61.5	96.4
-1	1	-1	19.4	31.6	61.2
-1	-1	-1	20.1	27.1	32.5
-1	1	1	12.6	35.3	70.1
-1	-1	1	12.1	23.4	43.7
0	0	0	18.8	35.7	69.3
0	0	0	31.5	45.1	86.7
0	0	0	22.5	41.2	69.7

Os valores de remoção do TOC foram calculados a partir da tabela exposta no Anexo F. A partir dos resultados experimentais, foi construído um *Diagrama de Pareto* para avaliar os efeitos das variáveis estudadas, e suas combinações dois a dois, sobre a remoção do carbono. A Fig. 4.12 apresenta estes resultados calculados aos 120 min de reação:



*Figura 4.12: Diagrama Pareto relativo aos efeitos de peróxido, ferro e pH, e suas combinações, sobre a remoção do TOC medida com 120 min de reação.*

A análise estatística dos resultados obtidos revela-nos que, dentro do intervalo de variáveis estudado, os dois efeitos mais significativos foram o ferro e o peróxido. Estes resultados mostram a importância destes fatores sobre a conversão final do processo, e estão em concordância com os intervalos entre o valor máximo e o mínimo das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  estudadas, cujas concentrações máximas são, respectivamente, 5 e 2 vezes a concentração mínima. A significância dos efeitos absolutos estimados para as variáveis  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sobre a remoção do conteúdo de carbono orgânico contido no meio líquido, igualmente evidenciam que a carga orgânica não é mais um parâmetro em excesso frente ao domínio de concentrações de íons ferro e peróxido investigado. Estes efeitos também podem ser verificados através da superfície de resposta demonstrada na Fig. 4.13.



*Figura 4.13: Superfície de resposta obtida a partir de um modelo polinomial linear. Este modelo relaciona a remoção do TOC com os valores codificados das variáveis  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido, mantendo a variável pH no ponto central (pH = 8).*

A superfície apresentada na Fig. 4.13 relaciona as variáveis mais significativas,  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido, sobre a conversão final da matéria orgânica. Como podemos observar, a remoção do TOC cresce quando as variáveis normalizadas vão do nível inferior (-1) ao superior (+1). Os valores médios de conversão final previstos pelo modelo

estatístico polinomial, juntamente com os intervalos de confiança, estão descritos no gráfico cúbico (Fig. 4.14). O intervalo de confiança, apresentado ao lado de cada valor previsto, significa que a medida real tem 95% de chance de estar contida no referido intervalo especificado.

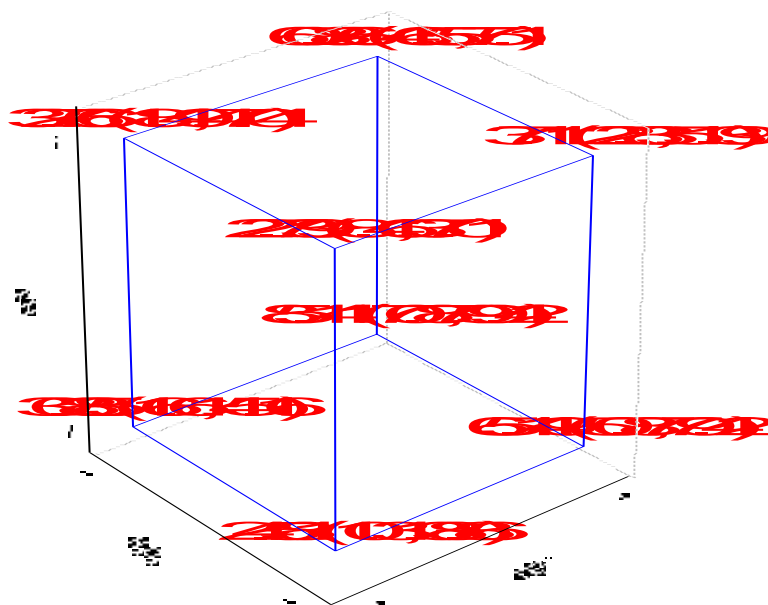


Figura 4.14: Gráfico cúbico dos valores médios previstos pelo modelo estatístico linear para a variável remoção.

O gráfico cúbico é capaz de nos indicar o melhor caminho a seguir. O maior valor de remoção previsto pelo modelo estatístico aos 120 min de reação foi de 85,1 %. Este valor corresponde ao nível mais alto, tanto do ferro (2,5 mM) quando do peróxido (400 mM), e ao nível mais baixo do pH (7,0). Assim, um maior desempenho pode ser conseguido deslocando-se o domínio estudado na direção de um aumento das concentrações de ferro e peróxido e diminuição do pH.

Neste ponto, o trabalho muda novamente. Nós precisávamos aplicar o *Reator Solar de Filme Descendente* (doravante chamaremos de *RSFD*) ao tratamento do resíduo aquoso em estudo; e os resultados obtidos com o reator anular serviram como indicativo do que deveríamos fazer. Antes, porém, resolvemos fazer mais alguns experimentos com o reator anular.

## 4.7 Trocando $\text{Fe}^{2+}$ por $\text{Fe}^{3+}$

O sal de Fe(II), o sulfato ferroso que utilizamos até esta etapa do trabalho, é de hidrólise ácida. A solução deste sal era adicionada à mistura reagente no instante que estabelecíamos como o tempo zero da reação, ou seja, depois do pH ter sido ajustado. Por se tratar de um sal de hidrólise ácida, ao ser adicionado, ele provoca o abaixamento do pH do sistema. Com isto, ao analisar o efeito da concentração de Fe(II) sobre a remoção do carbono orgânico temos associado o efeito do abaixamento do pH, provocado pela adição da solução de  $\text{FeSO}_4$ .

Como pode ser visto em quase todos os perfis de fotodegradação, quando o processo inicia-se em pH alcalino, há uma variação de resultados de concentração de carbono no início da reação. Isto, possivelmente, é provocado pela formação de complexos orgânicos dos íons ferro no início da reação. Para minimizar este efeito, resolvemos operar o sistema ajustando o pH posteriormente à adição da solução de ferro (como descrito no procedimento experimental, seções 3.9 e 3.10). Ao procedermos desta forma, nós garantimos que a reação fosse iniciada no pH desejado, minimizando alterações de resposta devido ao abaixamento de pH provocado pela hidrólise ácida do sal de Fe(II). Este procedimento é importante, principalmente, no caso de reações iniciadas em meio neutro ou alcalino devido aos fenômenos de complexação e precipitação do ferro em solução. As Figuras 4.15a e 4.15b apresentam, respectivamente, os perfis comparativos do residual de carbono e pH em função do tempo para duas reações realizadas nas mesmas condições experimentais ( $[\text{NaCl}] = 60 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}_0 = 9$ ), com exceção do procedimento de ajuste do pH.

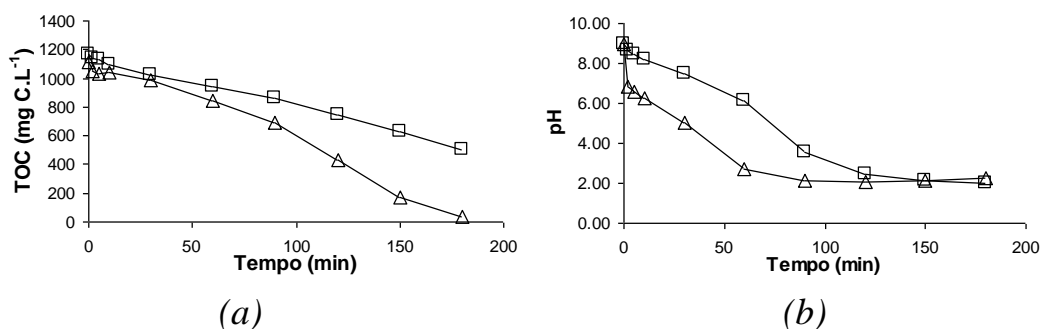


Figura 4.15: Perfis residuais de carbono de duas reações realizadas em iguais condições operacionais, sendo: ( $\Delta$ ) com ajuste do pH anterior à adição da solução de  $\text{FeSO}_4$ , e ( $\square$ ) com ajuste de pH posterior à adição da solução de  $\text{FeSO}_4$ .

Os dados experimentais relativos às Figuras 4.15a e 4.15b estão apresentados no Anexo G. A Fig. 4.15a mostra o efeito do ajuste do pH, antes e depois da adição da solução de  $\text{FeSO}_4$ . Ajustando-se o pH após a adição da solução de sulfato ferroso, não ocorre a completa degradação após 180 min de reação, enquanto que se ajustando o pH antes da adição temos a degradação praticamente completa. A variação do pH com o tempo (provável conseqüência da formação de intermediários ácidos) tem um papel muito importante no processo de degradação. Dependendo da forma como ocorre o processo, pode possivelmente formar ou não compostos orgânicos mais persistentes a fotodegradação. Isso mostra que, quando a reação de fato inicia com pH igual a 9, a matéria orgânica não é completamente consumida, mesmo no reator com lâmpada de vapor de mercúrio. Na figura 4.15b percebe-se a queda brusca de pH causado pela hidrólise ácida da solução de  $\text{FeSO}_4$ .

Neste ponto do trabalho, resolvemos também verificar como se desenvolveria a reação se a iniciássemos com  $\text{Fe(III)}$  em vez de  $\text{Fe(II)}$ . Assim, um outro experimento foi realizado nas mesmas condições operacionais que os anteriores, com exceção de que agora iniciamos a reação adicionando uma solução de sulfato férrico ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) no lugar do sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), que costumávamos usar. Os resultados de TOC e pH obtidos estão apresentados nas Figuras 4.16a e 4.16b.

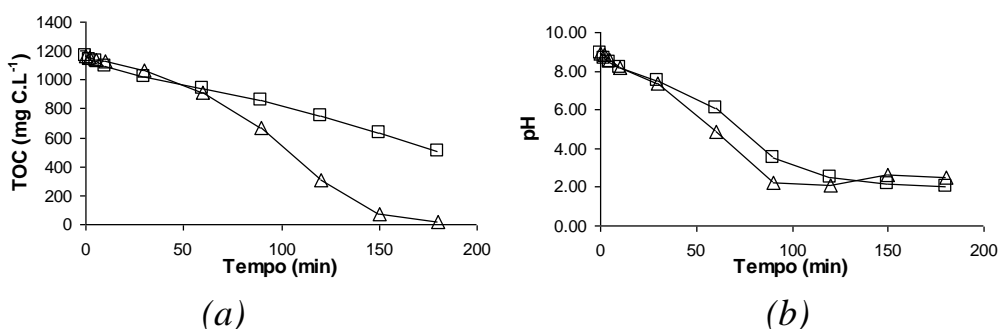


Figura 4.16: Perfis residuais de carbono de duas reações realizadas nas mesmas condições, sendo: (□) com solução de  $\text{Fe}^{2+}$  e; (Δ) com solução de  $\text{Fe}^{3+}$ ,

Os dados mostrados nos perfis de TOC e pH estão relacionados em tabela no Anexo G. Estes experimentos foram executados no *Reator Anular* com poço de quartzo e com regulagem do pH posterior à adição das soluções de  $\text{Fe(II)}$  e  $\text{Fe(III)}$ . As curvas de carbono orgânico residual em função do tempo apresentadas na Fig. 4.16a

demonstram que a reação iniciada com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  se desenvolveu até o consumo total da matéria orgânica aos 180 minutos de reação. Os perfis apresentados na Fig. 4.16b mostram uma diminuição do pH de forma contínua e gradual, contudo, mais pronunciada para a reação iniciada com Fe(III). Este comportamento, favorável ao íon férrico, se deve ao fato de que a reação provavelmente é iniciada como um processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , haja visto que praticamente todo ferro está precipitado como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . A fotólise do peróxido forma radicais hidroxila que atacam os poluentes gerando intermediários orgânicos mais ácidos e capazes de complexar o Fe(III). Estes complexos foto-sensíveis podem ser rapidamente levados a  $\text{CO}_2$  e, com isto, acelerar a remoção do carbono no meio líquido. Um outro aspecto relevante a respeito dos perfis de pH observados na Fig. 4.16b é, que dependendo das condições de operação, observa-se um decaimento do pH a um mínimo e, em seguida, ocorre um leve aumento do pH. Este comportamento é característico do consumo de parte dos ácidos orgânicos formados pela reação.

#### **4.8 Fotodecomposição do Peróxido de Hidrogênio**

Durante o processo de oxidação total em via úmida, uma parte expressiva do peróxido adicionado simplesmente desaparece do sistema. Através de um balanço estequiométrico, verificamos que para oxidar completamente 100 mmoles de carbono seriam necessários apenas 200 mmoles de peróxido. No entanto, observamos em nossos experimentos, em sistemas fortemente irradiados, que são necessários entre 2 e 3 vezes esta concentração para se obter a completa remoção da matéria orgânica. Estes cálculos nos estimularam a investigar o processo de fotodecomposição do peróxido.

Nesta etapa do trabalho, nos perguntávamos de que forma o peróxido estava sendo consumido no processo de fotodegradação dos poluentes. Antes, porém, precisávamos saber quais das variáveis (turbulência do meio, salinidade, luz, íons ferro) eram mais importantes para a reação. Assim, uma série de experimentos exploratórios foram realizados, variando a composição do sistema conforme os valores apresentados na Tab 4.7.

**Tabela 4.7: Sistema investigado em relação à fotodecomposição do peróxido de hidrogênio.**

Experimentos	Luz UV	Fe <sup>3+</sup> (mM)	NaCl (g/L)
(◇)	Sem	0	0
(□)	Sem	0	60
(O)	Com	0	0
(Δ)	Com	0	60
(◆)	Com	2	0
(■)	Com	2	60

O dispositivo experimental utilizado no presente estudo está apresentado na Fig. 3.2. Neste dispositivo, tratamos fotoquimicamente uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (400 mM) de 800 mL em meio contendo NaCl (60 g.L<sup>-1</sup>), à temperatura de 30 °C e concentração de Fe<sup>3+</sup> de 2 mM. A solução de sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) foi utilizada como fonte de íons ferro, e os experimentos foram desenvolvidos em pH inicial igual a 3, ajustados antes da adição da solução de férrica. Infelizmente, não foi possível o controle do pH posterior à adição da solução de Fe(III), devido ao rápido consumo do peróxido em presença de íons ferro. A concentração de peróxido foi determinada por permanganometria, conforme descrito na seção 3.6.

A reação de fotodecomposição do peróxido ocorre sem variação do pH. Isto acontece porque não há formação de substâncias ácidas durante o processo. Esta reação foi investigada com pH inicial igual a 3, pois a fotodegradação dos poluentes fenólicos aumenta sensivelmente a velocidade de remoção quando o pH é reduzido a valores próximos de 3. Portanto, precisávamos saber qual o comportamento do peróxido nesta condição. A Fig. 4.18 apresenta os resultados obtidos das corridas realizadas nas condições anteriormente apresentadas.



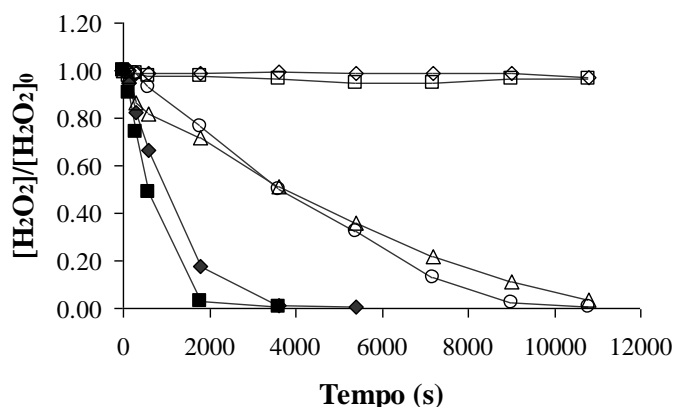


Figura 4.17: Curvas de fotodecomposição do peróxido. Experimentos realizados: (◇) na ausência de luz UV, ferro e NaCl; (◻) apenas na presença NaCl; (O) apenas na presença de luz UV; (Δ) com luz UV e NaCl, sem ferro; (◆) com luz UV e ferro, sem NaCl; (■) Com luz UV, ferro e NaCl.

Os dados referentes às curvas apresentadas na Fig. 4.16 constam em tabela no Anexo H.

É desnecessária a análise estatística para verificar os efeitos que mais influenciam o processo de fotodecomposição do peróxido. As curvas apresentadas na Fig. 4.19 mostram a forte influência que a luz UV exerce sobre o consumo de peróxido, pois as que apresentam alguma reação significativa são fotocatalisadas. Igualmente, verificamos que a presença de íons ferro tem um efeito significativo sobre o processo. Basta ver que as curvas mais acentuadas foram obtidas na presença destes íons. Contudo, para nosso espanto, não percebemos um efeito significativo da presença ou não de NaCl. Nas reações realizadas no escuro, nas reações fotoinduzidas sem ferro e nas reações realizadas com ferro, não foi observada uma alteração significativa devido à presença ou não de NaCl.

O baixo efeito do cloreto observado nos experimentos exploratórios contrasta com o que nós sabemos sobre a influência deste íon frente à foto-oxidação dos compostos orgânicos. Como foi relatado por diversos pesquisadores (Pignatello, 1992; Moraes et al., 2004), o cloreto inibe a oxidação dos compostos orgânicos em meio líquido. De acordo com Pignatello, o cloreto apresenta uma leve influência sobre a reatividade do  $\text{Fe}^{3+}$  e que, por este motivo, a inibição do consumo de 2,4-D se deve principalmente às vias indesejáveis de consumo do radical hidroxila. Na verdade acreditamos que o cloreto compete, como ligante, na complexação do  $\text{Fe}^{3+}$ .

Quanto maior a concentração do cloreto, menor a concentração dos organo-complexos de ferro que, acreditamos realmente desempenhar um papel importante na fotodegradação dos poluentes. Segundo Ali, Boldon e Cater, o íon férrico e seus complexos com ácidos orgânicos e esterres são propensos catalisadores e/ou iniciadores para fotodegradação porque estas espécies exibem fortes bandas de absorção nas regiões UVA e visível.

Para investigar o processo de fotodecomposição do peróxido, 800 mL de uma solução de peróxido foi irradiada com o auxílio de uma lâmpada de vapor de mercúrio (Marca HANGZHOU ELC, 400W), no sistema descrito na Fig. 3.2, em meio ácido (pH = 3) e contendo uma concentração de NaCl de 60 g.L<sup>-1</sup>. As variáveis consideradas no presente estudo foram Fe<sup>3+</sup> (1,0 e 2,5 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (230 e 630 mM) e temperatura (20 e 50 °C), e compuseram um planejamento experimental 2<sup>3</sup>, com 8 pontos correspondentes aos extremos do domínio estudado e 3 pontos centrais, correspondentes aos valores médios de cada intervalo de concentração e temperatura das variáveis estudadas, conforme a Tab. 4.8.

**Tabela 4.8: Planejamento experimental 2<sup>3</sup> relativo a fotodecomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Níveis	Fe <sup>3+</sup> (Mm)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Mm)	T (°C)
(-)	1	230	20
(+)	2.5	630	50
central	1.75	430	35

A concentração de peróxido foi determinada por permanganometria, enquanto Fe<sup>3+</sup> foi quantificado por complexação com SCN<sup>-</sup>. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, e em tabela no Anexo I.

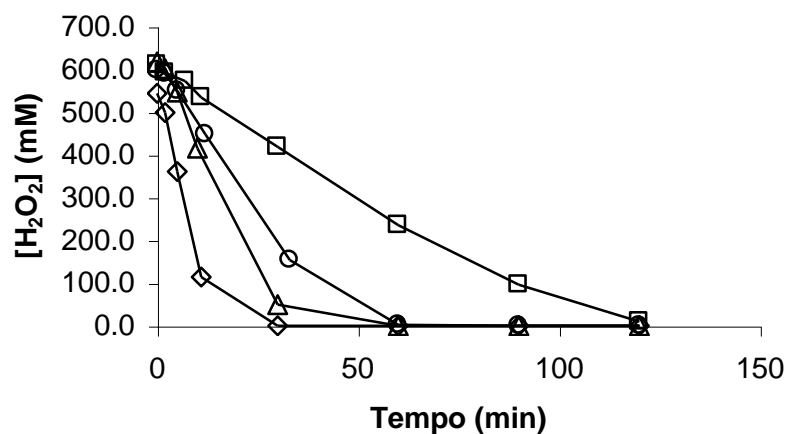


Figura 4.18: Curvas de decomposição Foto-Fenton do  $H_2O_2$  realizadas com 630 mM de  $H_2O_2$ . Variáveis estudadas: ( $\square$ )  $Fe^{3+}$  (1,0 mM), T (20 °C); ( $\diamond$ )  $Fe^{3+}$  (2,5 mM), T (50 °C); ( $\Delta$ )  $Fe^{3+}$  (1,0 mM), T (50 °C); (O)  $Fe^{3+}$  (2,5 mM), T (20 °C).

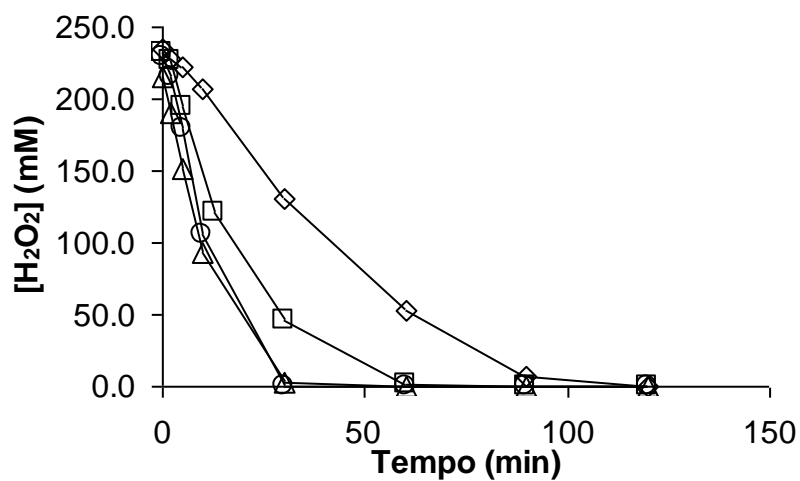


Figura 4.19: Curvas de decomposição Foto-Fenton do  $H_2O_2$  realizadas com 230 mM de  $H_2O_2$ . Variáveis estudadas: ( $\square$ )  $Fe^{3+}$  (2,5 mM), T (20 °C); ( $\diamond$ )  $Fe^{3+}$  (1,0 mM), T (20 °C); ( $\Delta$ )  $Fe^{3+}$  (1,0 mM), T (50 °C); (O)  $Fe^{3+}$  (2,5 mM), T (50 °C).

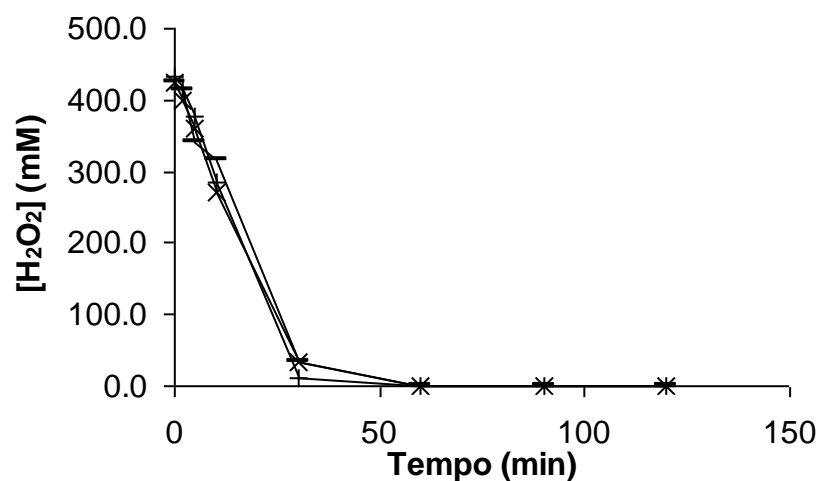


Figura 4.20: Curvas de decomposição Foto-Fenton do  $H_2O_2$  realizadas no ponto central. Condições iniciais:  $Fe^{3+}$  (1,75 mM),  $H_2O_2$  (430 mM) e  $T$  (35 °C)

Apesar das curvas apresentadas na Fig. 4.20, 4.21 e Fig. 4.22 mostrarem um aparente decaimento exponencial, característico de um modelo de primeira ordem, verificamos que a ordem, com respeito à concentração de peróxido, não correspondia a esta expectativa. As ordens determinadas com respeito às concentrações de  $H_2O_2$  e  $Fe^{3+}$  foram, respectivamente, 0,5 e 1. Os experimentos demonstram também uma grande dependência com a variável temperatura, indicando que a etapa térmica de desaparecimento do peróxido é significativa. O gráfico dos efeitos, medidos em relação à conversão do peróxido aos 30 min de reação (Fig. 4.23), evidencia este comportamento:

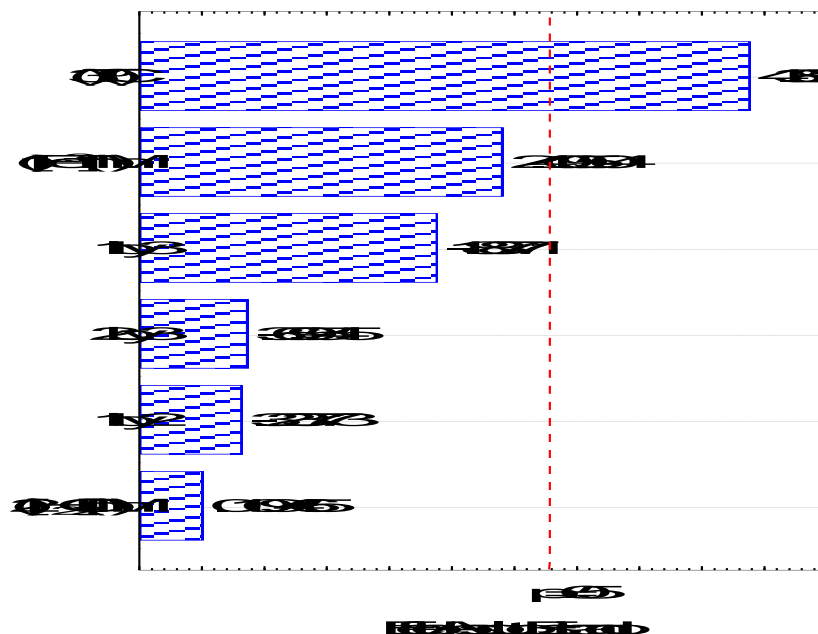


Figura 4.21: Diagrama de Pareto relativo a decomposição do  $H_2O_2$  pelo processo Foto-Fenton.

Como podemos perceber na Fig. 4.23, dentro do domínio estudado o efeito da temperatura é o mais importante, seguido do efeito da concentração de  $Fe^{3+}$  e do efeito combinado destas duas variáveis. A partir deste diagrama, podemos concluir que as etapas térmicas de decomposição do peróxido de hidrogênio têm grande significância diante das etapas fotoquímicas e que, portanto, em processos de fotodegradação de compostos orgânicos, o aumento da temperatura pode ser prejudicial por ser capaz de acelerar o desaparecimento do  $H_2O_2$  no meio em reação. A variação da concentração inicial de  $H_2O_2$  afeta de forma desprezível a conversão final.

**CAPÍTULO 5. DESCRIÇÃO DO PROCESSO E  
ANÁLISE DE RESULTADOS – Reator Solar de  
Filme Descendente**

## DESCRIÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE DE RESULTADOS (Reator Solar de Filme Descendente)

O sistema a ser estudado é o mesmo descrito no Capítulo 4, que se refere à degradação do fenol, 2,4-DCF e 2,4 D em solução aquosa altamente salina. Neste capítulo, investigamos o processo empregando *um Reator Solar de Filme Descendente (RSFD)*. Quando a reação é iniciada em pH neutro ou alcalino, o meio reacional torna-se heterogêneo com formação de um sólido marrom, que é devido muito provavelmente aos organo-complexos de ferro pouco solúveis para o pH inicial da reação. Acreditamos que estes complexos são formados entre os compostos orgânicos de partida (os poluentes) e o  $\text{Fe}^{3+}$ . As variações observadas no TOC inicial, entre os experimentos, pode ser decorrente do fenômeno.

Os raios solares podem não provocar transformações fotoquímicas significativas no início da reação, contudo, o efeito estufa causado pela cobertura de vidro comum retém parte desta energia no interior do reator. O vidro também absorve radiações abaixo de 320 nm e deixa passar o resto, que não é absorvido pela reação. Com isso, podemos dizer que a radiação confinada pelo efeito estufa no reator, aliada à exotermia da reação, provoca a elevação da temperatura de reação.

Inicialmente o pH permanece aproximadamente constante. Este comportamento é um indicativo de que a reação ocorre lentamente. À medida que o peróxido vai sendo adicionado e a temperatura se eleva, a reação começa a provocar alterações significativas de pH. Isto provoca a solubilização do ferro e aceleração da velocidade de remoção dos poluentes. Em geral, os produtos de oxidação formados são mais ácidos que os precursores, o que contribui para redução do pH.

Depois de aproximadamente 1h de reação, o meio da reação escurece bastante e é gerada muita espuma no tanque de recirculação. Este momento da reação coincide com o deslocamento da banda de absorção em direção ao visível. O meio líquido passa a absorver mais radiação, numa faixa para a qual o vidro é translúcido. Isto provoca a aceleração da reação e uma queda brusca de pH, devido à provável formação de ácidos orgânicos como o ácido oxálico (Bossmann et al., 1998). As afirmações contidas neste parágrafo são fruto de observações experimentais que serão discutidas com mais profundidade nas seções posteriores deste capítulo.

A reação de fotodegradação do 2,4-D e precursores também apresenta grande variação de cor (Fig. 5.1). A formação de compostos tais como quinonas e oligômeros aromáticos tem sido relacionados como os prováveis responsáveis pelas mudanças de coloração durante a oxidação fotocatalisada do fenol (Araña et al., 2001).



Figura 5.1: Amostras da fotodegradação do 2,4-D e precursores apresentando a variação de cor ocorrida durante o processo de tratamento. Condições de operação:  $\text{NaCl} = 60 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\text{Fe} = 2,5 \text{ mM}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mM}$ ;  $\text{pH}_0 = 7$ .

As amostras apresentadas na Fig. 5.21 foram previamente tratadas com adição de inibidor para eliminação dos íons ferro e do peróxido de forma a não comprometer os resultados de TOC. Estas amostras, obtidas da fotodegradação do 2,4-D e precursores, demonstram claramente a eficácia do processo foto-Fenton para o tratamento do efluente em estudo.

## 5.1 Efeito da Mudança da Fonte de Radiação

O pH, quando muito elevado, pode prejudicar o andamento da reação fotoquímica quando a fonte de radiação é o Sol. Esta afirmativa pode ser asseverada pelos perfis de degradação obtidos no *Reator Solar de Filme Descendente* (Fig. 5.2). Estes dados estão também apresentados no Anexo J.



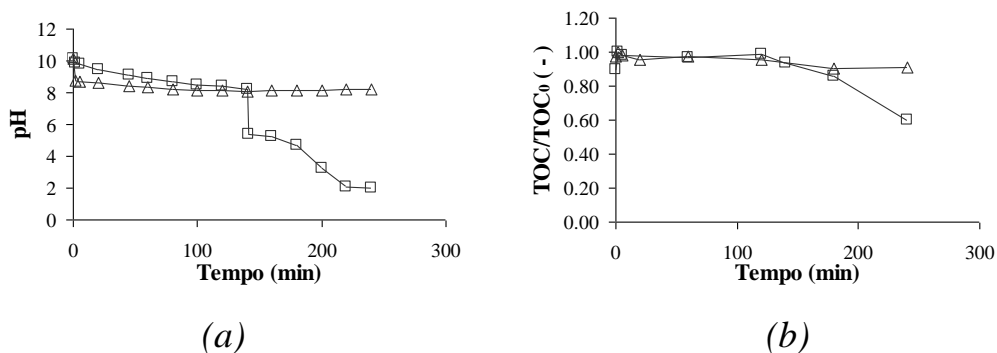


Figura 5.2: Perfis de pH e TOC medidos para duas reações realizadas nas seguintes condições iniciais:  $pH_0 = 10$ ,  $Fe^{2+}$  (2,5 mM),  $NaCl$  (60  $g.L^{-1}$ ),  $H_2O_2$  (400 mM). (□) injeção de HCl aos 120 min e (Δ) sem acidificação.

Os dois experimentos apresentados nas Fig. 5.2a e 5.2b foram realizados na RSFD nas mesmas condições operacionais iniciais, ou seja,  $Fe^{2+}$  (2,5 mM),  $NaCl$  (60  $g.L^{-1}$ ),  $H_2O_2$  (400 mM) e pH igual a 10. Como podemos perceber, uma das reações praticamente não se desenvolveu; o pH ficou estabilizado num valor próximo de 8 e a concentração de carbono praticamente não foi alterada durante as 4 horas de reação. Esta reação não ocorreu, provavelmente, porque apenas uma pequena fração da radiação global que atinge o reator está na região ultravioleta, além de ser quase que completamente absorvida pela cobertura de vidro do reator. O outro experimento, todavia, foi acidificado com HCl concentrado aos 120 min de reação. O pH, reduzido de 8 para 5 pela acidificação (Fig. 5.2a), provocou a solubilização dos íons ferro e, com isso, o aumento na velocidade de remoção do TOC (Fig. 5.2b).

Agora, vejamos o que acontece quando a fonte de radiação é uma lâmpada UV. A Fig. 5.3 apresenta variações do TOC e pH com o tempo de uma reação que foi realizada com  $NaCl$  (60  $g.L^{-1}$ ),  $Fe^{2+}$  (2,0 mM),  $H_2O_2$  (300 mM) e o pH inicial igual a 9. Estas curvas mostram que, apesar das concentrações de ferro e peróxido serem inferiores aos valores empregados nos experimentos apresentados na Fig. 5.2, a reação pode se desenvolver satisfatoriamente.

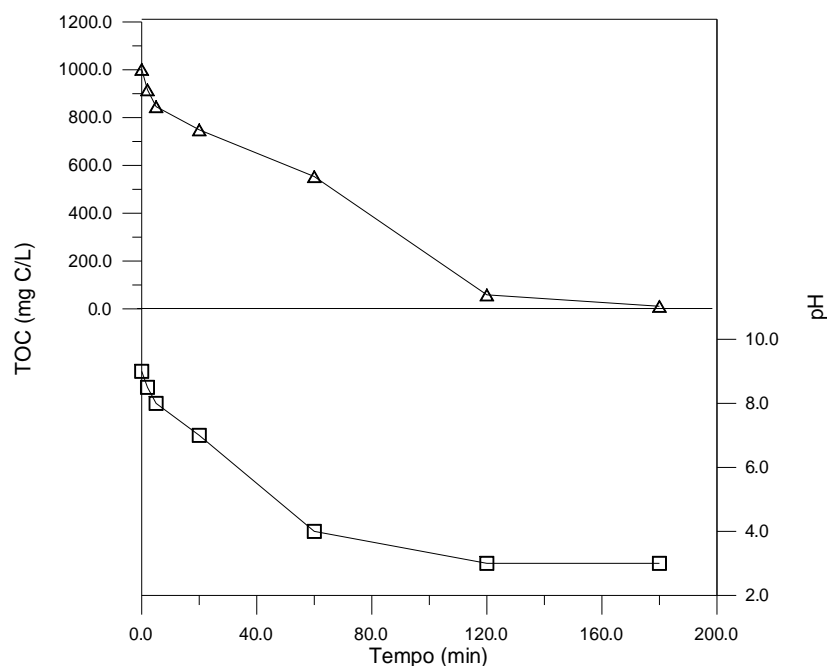


Figura 5.3: Perfis comparativos de TOC e pH para uma reação realizada com  $\text{NaCl} = 60 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 2 \text{ mM}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 300 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}_0 = 9$  e irradiada artificialmente.

Os perfis apresentados nas Figuras 5.2b e 5.3 podem ser comparados se considerarmos que, mesmo com valores mais elevados das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,5 mM e 400 mM), a remoção de carbono foi bastante prejudicada pelo elevado pH inicial ( $\text{pH} = 10$ ) para o sistema irradiado pela luz do Sol. Contudo, no sistema composto pelo *Reator Anular* com poço de quartzo e irradiado artificialmente, no qual há grande incidência de radiação UV, o TOC é levado à completa remoção apesar das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 mM e 300 mM) serem inferiores aos valores utilizados no sistema do reator solar.

## 5.2 Fotodegradação dos Poluentes no Reator Solar de Fluxo Descendente

Conforme verificamos nos estudos realizados com o *Reator Anular*, o fenol e seus derivados são sensíveis ao processo foto-Fenton, ou seja, a reação Fenton, quando foto-induzida, é capaz de promover a oxidação total do efluente sintético contendo fenol, 2,4-DCF e 2,4-D em meio altamente salino (Capítulo 4). Contudo, a

mudança de sistemas pode acarretar alterações de resposta, que podem aumentar ou diminuir a eficiência de remoção dos poluentes no novo sistema. Desta feita, resolvemos realizar alguns experimentos exploratórios para verificar principalmente a influência do pH sobre a degradação fotoquímica. Realizamos três experimentos nas mesmas condições:  $\text{Fe}^{3+}$  (2,5 mM),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (400 mM) e NaCl (60 g/L).

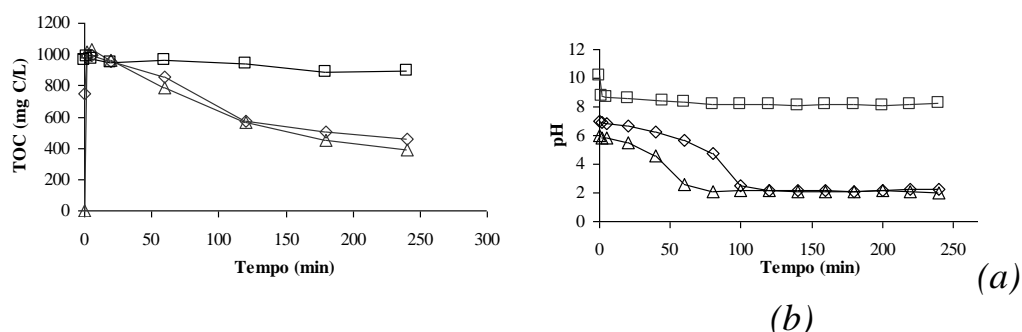


Figura 5.4: Perfis de degradação dos poluentes e pH obtidos no reator solar. Experimentos nas mesmas condições experimentais com exceção do pH. ( $\square$ )  $\text{pH}_0 = 10$ , ( $\diamond$ )  $\text{pH}_0 = 7$  e ( $\Delta$ )  $\text{pH}_0 = 6$ .

Os dados referentes aos perfis apresentados na Fig. 5.4a e 5.4b estão também em forma de tabela no Anexo J. Os perfis de consumo do TOC expostos na Fig. 5.4a mostram que, dentro do período de 4 horas de reação, os experimentos executados com pH inicial de 6 e 7 foram os que mais removeram a matéria orgânica contida na fase líquida. Isto confirma a tendência apresentada na seção 4.6, com relação às influências dos íons ferro, peróxido e pH (análise do gráfico cúbico). Como verificamos, um aumento das concentrações de ferro, peróxido, e uma redução no pH poderiam propiciar as condições favoráveis a um bom desempenho da reação.

Depois de concluída a fase de experimentos exploratórios com o *RSFD* no campus da USP na cidade de São Paulo (latitude 23,62S), nos deslocamos para a cidade do Natal (latitude 5,92S) onde continuamos nos dedicando ao estudo do processo foto-Fenton aplicado à fotodegradação de derivados fenólicos.

Para um acompanhamento mais detalhado do processo fotoquímico empregando o reator solar foram medidas as seguintes variáveis: concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , por espectrofotometria; carga orgânica através um analisador de TOC, a concentração de cada poluente (2,4-D e precursores) por HPLC; o coeficiente de absorção total do meio ( $\alpha$ ); temperatura e pH. Dados de irradiância foram também medidos e calculados. Os dados de radiação global foram calculados através do

programa de computador ESPECTRO, conforme descrito na seção 2.4. A opção de simular os dados de irradiação foi devido a não disponibilidade de um radiômetro no local da reação. Posteriormente, obtivemos do INPE-Natal dados de radiação global medidos no município de Barra de Maxaranguape a 50 Km da cidade do Natal (latitude 5,49 S), referentes aos meses de abril e maio de 2004. Curvas comparativas entre os dados simulados e experimentais no intervalo de 7 às 17 horas dos dias 16/04/2004 e 28/04/2004 estão dispostas na Fig. 5.5.

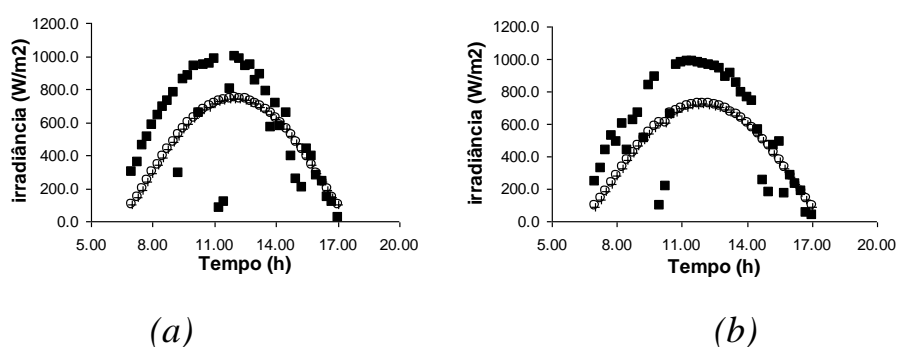


Figura 5.5: Curvas comparativas de radiação global para o dia 16/04/2004 (a) e 28/04/2004 (b). Dados experimentais: (■) medidos na latitude 5,49 S. Dados simulados: (O) latitude 5 S; (+) latitude 6 S.

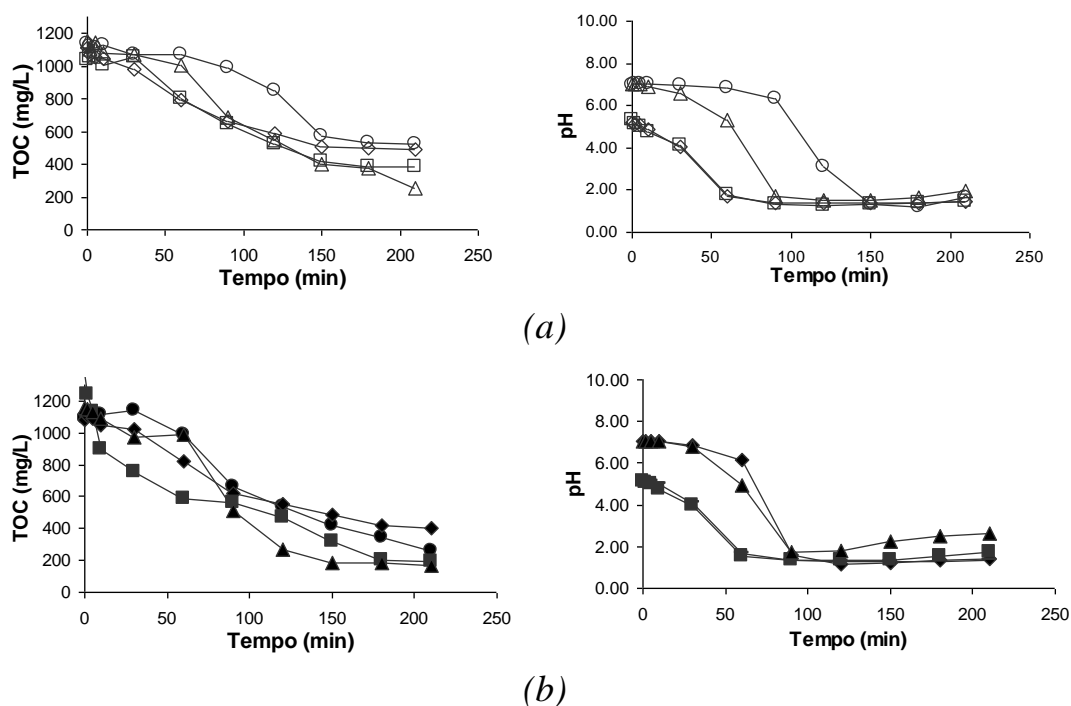
Como podemos verificar, os dados calculados desviam-se dos medidos praticamente por uma constante. Em termos de análise qualitativa, utilizamos os dados calculados.

Demos então início aos experimentos de fotodegradação do 2,4-D e seus precursores (fenol e 2,4-DCF). Um planejamento experimental  $2^3$  foi executado, sendo 8 experimentos correspondentes às arestas do domínio cúbico e 3 pontos centrais. Todas os experimentos de fotodegradação da mistura fenólica foram realizados em dias ensolarados, conforme dispositivo experimental demonstrado na Fig. 3.3, através do procedimento experimental apresentado na seção 3.10. O projeto de experimentos foi assim proposto:

**Tabela 5.1: Planejamento de experimentos para fotodegradação do fenol e derivados no RSFD.**

Níveis	Fe <sup>3+</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH
(-)	1.00	225	5.00
(+)	2.50	449	7.00
central	1.75	337	6.00

O planejamento experimental exposto na Tab. 5.1 foi executado e os resultados de TOC e pH em função do tempo estão apresentados na Fig. 5.6.



*Figura 5.6: Perfis de TOC residual e pH referentes ao planejamento experimental realizado no RSFD. Em ordem os valores de Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH: (□) 2,5 mM, 225 mM, 5; (Δ) 2,5 mM, 200 mM, 7; (◇) 1 mM, 200 mM, 5; (O) 1 mM, 200 mM, 7; (■) 2,5 mM, 449 mM, 5; (▲) 2,5 mM, 449 mM, 9; (◆) 1 mM, 449 mM, 5; ( ) 1 mM, 449 mM, 7.*

Os experimentos apresentados nas Fig. 5.6 a e b diferem entre si pela concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, a Fig. 5.6a exibe curvas obtidas de fotodegradações realizadas com uma concentração de peróxido de 225 mM, enquanto que na Fig. 5.6b a concentração é de 449 mM. Podemos perceber nas curvas apresentadas uma coerência entre os perfis de TOC e pH, o que demonstra que estes dados são interdependentes.

Contudo, o desenvolvimento da reação não depende unicamente do pH. Vejamos os perfis de TOC e pH para o ponto central (Fig. 5.7).

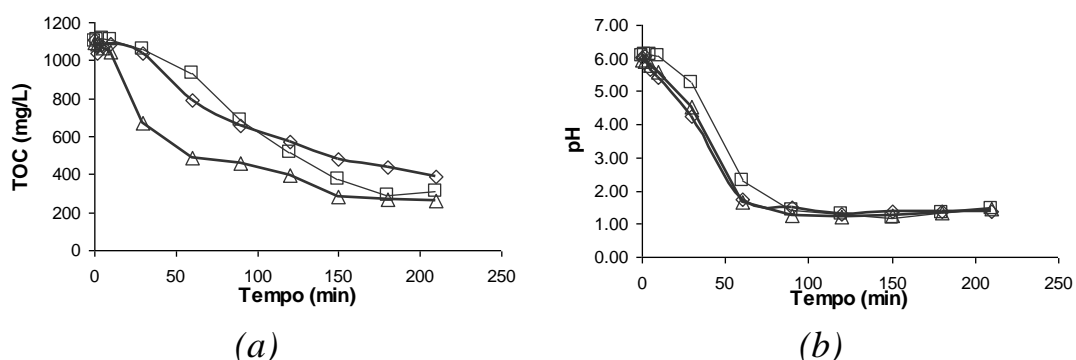


Figura 5.7: Perfis de TOC e pH do ponto central. Valores de  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$  e pH: 1,75 mM, 337 mM, 6.

As curvas de TOC residual (Fig. 5.7a) mostram grande dispersão nos resultados. A remoção calculada para o ponto central aos 120 min de reação foi de 54,9 % com desvio padrão de 7,9. Apesar disso, os perfis de pH (Fig. 5.7b) não se mostram muito dispersos. De fato, fatores como a temperatura, concentração de  $Fe^{3+}$ , a potência e o tipo de radiação incidente atuam em conjunto na fotodegradação dos poluentes estudados. A tabela 5.2 mostra os resultados de remoção do carbono orgânico para os tempos de 60, 120, 180 e 210 min de reação no reator solar.

**Tabela 5.2: Resultados de remoção do TOC no RSFD.**

	Variáveis Codificadas			REM (%)			
	$Fe^{3+}$	$H_2O_2$	pH	60 min	120 min	180 min	210 min
EXP7	1	-1	-1	23.0	49.6	62.7	63.1
EXP8	1	1	-1	57.1	65.6	85.2	85.8
EXP9	1	-1	1	12.9	52.5	67.4	77.8
EXP1	1	1	1	14.8	76.9	84.0	85.5
EXP11	-1	-1	-1	28.1	47.2	54.7	55.9
EXP6	-1	1	-1	23.6	48.6	61.6	62.4
EXP2	-1	-1	1	6.0	25.4	53.0	54.0
EXP5	-1	1	1	9.5	51.2	68.5	76.2
EXP3	0	0	0	55.3	63.6	75.7	76.3
EXP4	0	0	0	28.6	48.1	60.4	65.0
EXP10	0	0	0	15.3	53.1	73.6	71.7

A partir dos dados apresentados no Anexo L, foi possível calcular as remoções do TOC para todos os experimentos e compará-las estatisticamente em relação aos níveis de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH dentro do domínio estudado. O programa de computador STATISTICA foi novamente usado para correlacionar os dados experimentais com o objetivo primeiro de analisar o gráfico de efeitos e interações para 120 min de reação:

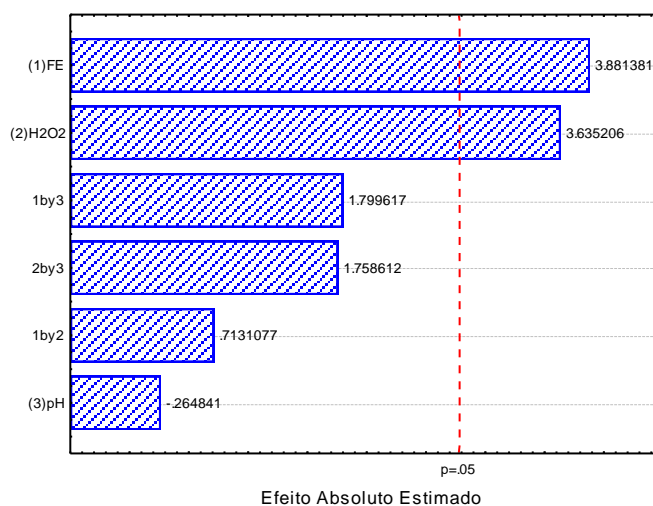


Figura 5.8: Diagrama de Pareto para análise dos efeitos do  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH sobre a fotodegradação dos poluentes no RSFD calculados para 120 min de reação.

Na Fig. 5.8, percebemos que os efeitos do ferro e peróxido foram novamente os mais significativos, igualmente ao que foi determinado no 3º planejamento (seção 4.6), contudo menos expressivos que os anteriores, obtidos com o reator anular. Isto nos induz à conclusão de que estamos mais próximos da condição ideal de operação, segundo o sistema que temos e à total ausência de controle de temperatura e pH. Um modelo polinomial previsto pelo mesmo programa remete a valores de remoção do TOC que estão apresentados na Fig. 5.9.

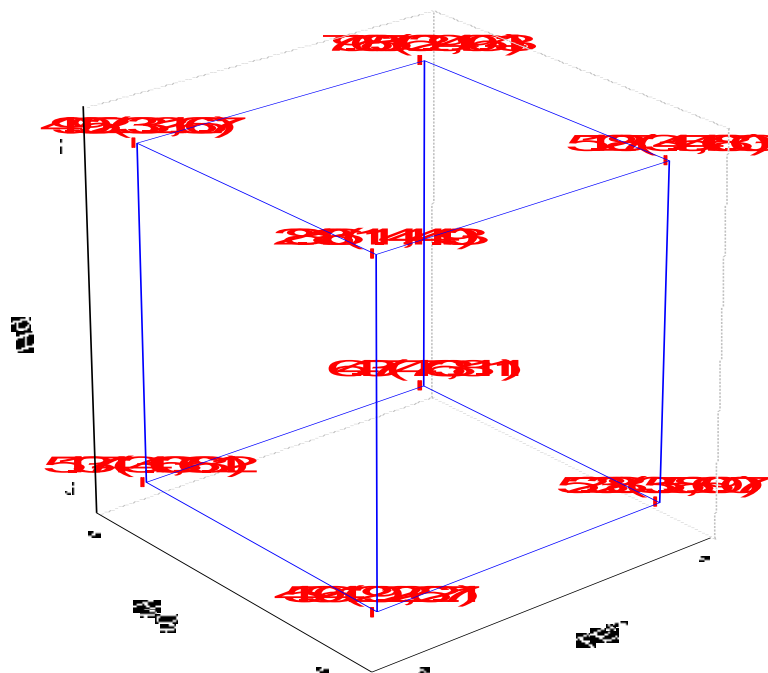


Figura 5.9: Gráfico cúbico dos resultados previstos pelo modelo estatístico polinomial e intervalos de confiança. Intervalos de confiança de 95% mostrados entre parenteses.

O gráfico cúbico nos indica que mais altas conversões seriam atingidas se conduzíssemos o domínio estudado no sentido de aumentar levemente as concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$ , peróxido e pH.

Este estudo estatístico dá apenas um indicativo dos fatores que realmente influenciam o processo de fotodegradação. O número de variáveis, que de uma forma ou de outra atuam sobre a velocidade de consumo e conversão final, é muito grande e se altera durante o processo de reação.

A concentração do fenol, 2,4-DCF e 2,4-D foram monitoradas através da análise de HPLC. A análise da concentração dos poluentes permite comparação com os perfis de TOC em cada reação. Vejamos um exemplo:



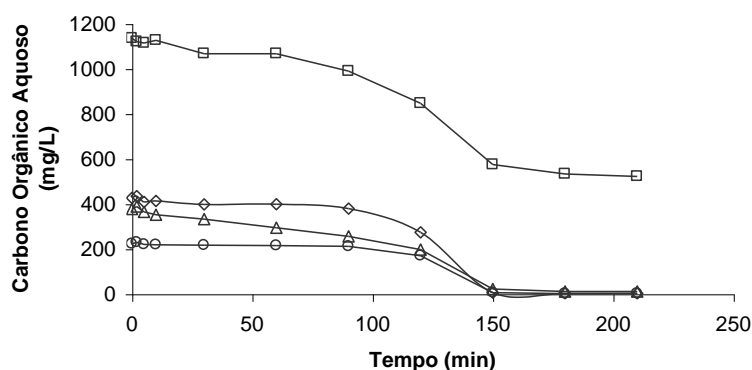


Figura 5.10: Curvas de ( $\square$ ) TOC, ( $\diamond$ ) fenol, ( $\triangle$ ) 2,4-DCF e ( $\circ$ ) 2,4-D calculados em termos do conteúdo de carbono para uma reação de fotodegradação realizada com  $Fe^{3+} = 1 \text{ mM}$ ;  $H_2O_2 = 225 \text{ mM}$  e  $pH = 7$  no RSFD.

A Fig. 5.10 apresenta as curvas do conteúdo de carbono residual na fase líquida (TOC) em comparação com os perfis dos poluentes, calculados em termos de carbono. Os perfis de degradação fotoquímica demonstram que as concentrações dos poluentes foram a zero após 2,5 horas de reação, embora o conteúdo de carbono não tenha sido completamente removido. Isto confirma a produção de produtos orgânicos alifáticos recalcitrantes.

O consumo total da matéria orgânica pode ser obtido através de uma irradiação mais intensa, como foi verificado no caso do reator anular com lâmpada de vapor de mercúrio. Como não é possível mudar a fonte, um maior tempo de exposição ou mesmo realizar a reação sem a cobertura de vidro pode promover a reação.

### 5.3 Determinação do coeficiente de Absorção Total e Cálculo Taxa de Fótons

O coeficiente de absorção total ( $\alpha$ ) está intimamente relacionada à quantidade de energia absorvida pela mistura reagente. Conforme discutimos na seção 4.6, o pH tem um efeito direto sobre o equilíbrio de complexação do ferrioxalato, que acreditamos ser possivelmente a espécie fotoquímica mais importante no desenvolvimento da reação em estudo. Outro fator que julgamos ser

tão ou mais importante que o pH, é a concentração de cloreto. O cloreto é um ligante relativamente forte e em alta concentração pode competir com o ácido oxálico na complexação do  $\text{Fe}^{3+}$ . Este parece ser o motivo pelo qual o cloreto não exerce qualquer empecilho à fotodecomposição do peróxido, em contrapartida é bastante prejudicial à fotodegradação de compostos orgânicos.

A formação de ácido oxálico durante o processo de oxidação de compostos aromáticos provoca o deslocamento da banda de absorção, que deixa de absorver na região da radiação UVB e UVC (250-330 nm) e passa a absorver nas regiões UV próximo e visível. A cobertura de vidro, que utilizamos para evitar problemas de perdas de líquido e matéria orgânica por evaporação, filtra a radiação na região UV, prejudicando o andamento da fotodegradação. Este fato pode ser mostrado no gráfico comparativo entre as constantes de absorção e transmitância do vidro, apresentado a seguir:

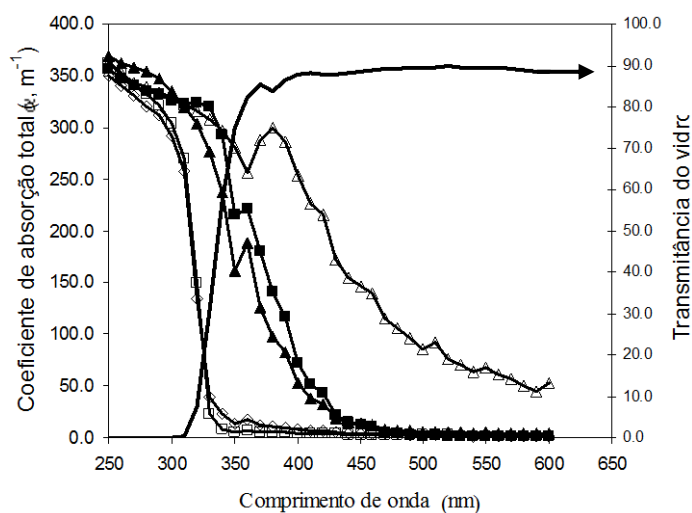


Figura 5.11: Curvas de absorção total da mistura em contraste com a transmitância do vidro (—). Medidas de absorção realizadas nos respectivos tempos de reação: (□) 2 min; (◇) 10 min; (△) 90 min; (■) 180 min; (▲) 210 min. Experimento típico realizado com  $\text{Fe}^{3+}$  (2,5 mM),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (225 mM) e com pH inicial igual a 7.

As curvas exibidas na Fig. 5.11 foram obtidas a partir dos dados apresentados no Anexo M. O coeficiente de absorção total ( $\alpha$ ) está diretamente relacionado à combinação linear entre a concentração de cada espécie absorvedora e sua respectiva

constante de absorção molar. Quanto maior a absorbância da mistura, maior o coeficiente de absorção total.

Como pode ser visto na Fig. 5.11, a mistura inicialmente absorve na região UV até 320 nm e, ao longo da reação, se desloca em direção ao visível como pode ser verificado na curva obtida aos 90 min de reação, com um máximo de absorção em 380 nm. Entretanto, o vidro impede a passagem de toda radiação até 320 nm e torna-se bastante transparente acima de 350 nm. Com isso, concluímos que inicialmente a reação se desenvolve termicamente, pois o vidro retém a radiação que poderia provocar algum efeito fotoquímico. Depois de passada cerca de uma hora de reação, a mistura reagente passa a absorver intensamente na região de UV próximo (UVA) e visível. Estas bandas de absorção correspondem à radiação que o vidro deixa passar e, assim, a fotodegradação toma um novo impulso. Isto pode ser visualizado por comparação entre as Figuras 5.11 e 5.12.

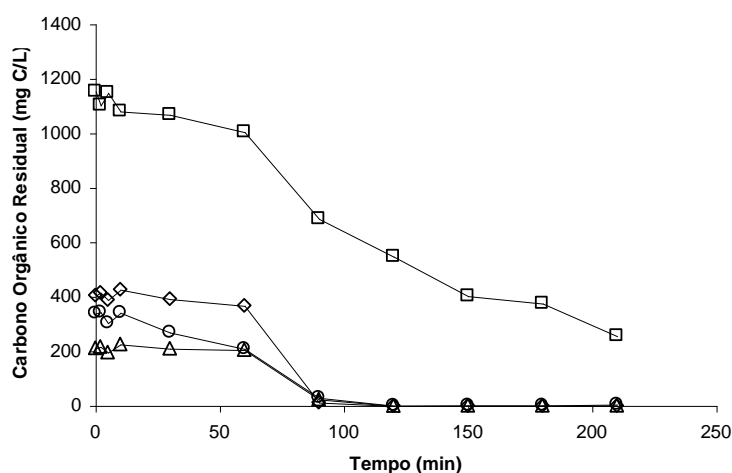


Figura 5.12: Curvas de carbono com o tempo de um experimento típico realizado com  $Fe^{3+} = 2,5$  mM,  $H_2O_2 = 225$  mM e  $pH_0 = 7$ . A inclinação dos perfis de carbono aumenta significativamente após 60 minutos de reação quando a mistura passa a absorver próximo ao visível.

As curvas de carbono apresentadas na Fig. 5.12, relativas aos poluentes e TOC, mostram um sensível aumento de inclinação coincidentemente ao aumento da absorção, observada na Fig. 5.11.

A taxa de fótons absorvidos ( $P_a$ ) foi calculada para cada ponto experimental considerando os dados de irradiância global simulados pelo programa ESPECTRO,

de acordo com que está descrito na seção 2.4, e usando como fórmula de cálculo a Eq. 3.16.

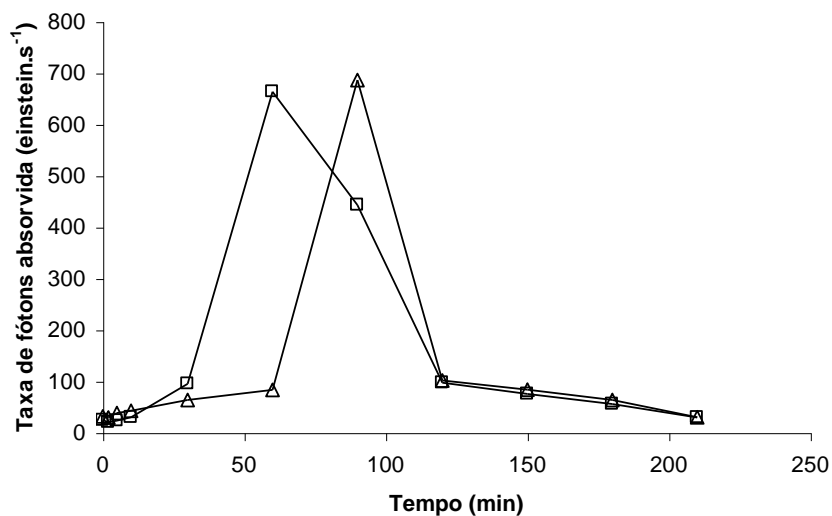


Figura 5.13: Taxa de fótons absorvidos pelo sistema em dois experimentos típicos nas respectivas condições iniciais de  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$  e pH: (□) 1,75 mM, 337 mM, 6,0 mM; (△) 2,5 mM, 225 mM, 7,0.

A Fig. 5.13 apresenta a taxa de fótons versus o tempo de reação para dois dos experimentos realizados com o *RSFD*, calculadas a partir dos dados apresentados no Anexo N. As curvas descrevem um comportamento semelhante a uma função sino, com um máximo que depende das condições iniciais da reação e variação climática durante o experimento. No período correspondente a taxa máxima absorvida ocorre o escurecimento da mistura reacional, característico de uma alta absorção. O aumento de  $\alpha$  coincide com a elevação da velocidade de remoção da carga orgânica (TOC). Isto pode ser verificado na Fig. 5.14.

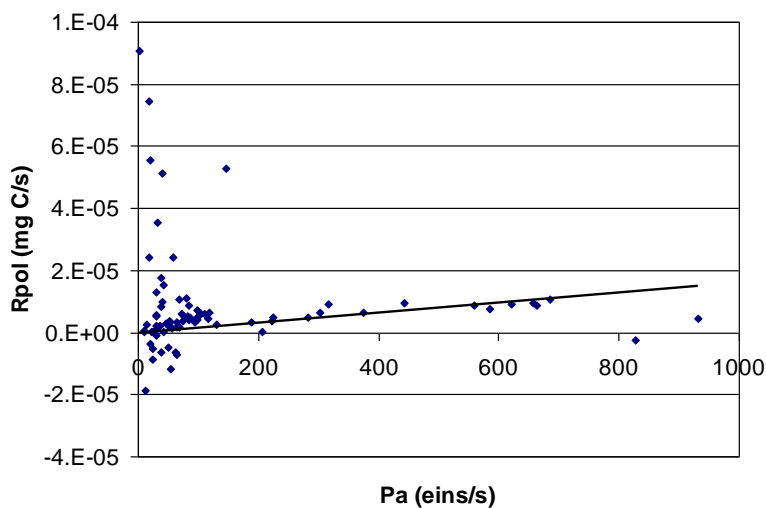


Figura 5.14: Demonstrando a tendência de crescimento entre a velocidade de remoção ( $R_{pol}$ ) e taxa de fótons absorvidos ( $P_a$ ).

Uma relação quase linear pode ser verificada entre a taxa de fótons absorvidos ( $P_a$ ) e a velocidade de remoção dos poluentes ( $R_{pol}$ ) na Fig. 4.30. Esta curva enfatiza que o aumento da velocidade de consumo da carga orgânica é parcialmente atrelado ao incremento na absorção de radiação. O comportamento disperso observado para baixas taxas de absorção já era esperado, uma vez que o processo no início tem uma componente da reação de origem térmica. A dependência com a taxa de fótons absorvidos na degradação torna-se importante com o andamento da reação e a formação de substâncias absorvedoras fotoquimicamente ativas.

## **CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO**

## CONCLUSÃO

A análise dos experimentos de fotodegradação do fenol, 2,4-diclorofenol e do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em meio aquoso salino, realizados nestes quatro anos de doutorado, muito nos revelou sobre o tratamento fotoquímico deste efluente específico, e muito mais acerca do processo foto-Fenton. As conclusões aqui enunciadas são aplicáveis ao tratamento foto-Fenton de uma gama enorme de substâncias orgânicas aromáticas. As conclusões obtidas são:

- 6.1 Um resíduo aquoso altamente salino, contendo o herbicida 2,4-D e precursores, pode ser degradado eficientemente pelo processo foto-Fenton.
- 6.2 O processo foto-Fenton pode ser aplicado com alta eficiência mesmo em pH neutro ou levemente alcalino, desde que esteja sendo usado para degradação de aromáticos. Isto decorre da formação de ácidos orgânicos durante o processo oxidativo.
- 6.3 A reação de foto-oxidação do fenol e derivados ocorre de forma mais eficiente no sistema que foi irradiado artificialmente. Isto se deve ao fato de que a lâmpada de vapor de mercúrio emite quase 50 % de radiação UV, e também é um indício de que a etapa fotoquímica deve levar a uma maior conversão em CO<sub>2</sub>.
- 6.4 A velocidade da degradação fotocatalisada do 2,4-D e precursores é acelerada pela formação de espécies orgânicas absorvedoras e fotoquimicamente ativas. Ao se formarem estes compostos, a etapa fotoquímica de conversão dos poluentes a CO<sub>2</sub> torna-se nitidamente mais significativa, e isto coincide com o escurecimento do meio.
- 6.5 A formação de ácido oxálico durante o processo deve ser o principal agente responsável pelo deslocamento da banda de absorção, e conseqüente aumento na velocidade de remoção da matéria orgânica solúvel.
- 6.6 As variáveis pH e concentração de cloreto influenciam sobre a formação dos organo-complexos. O pH atua diretamente sobre a solubilidade do Fe<sup>3+</sup> e, portanto, sobre a formação dos radicais hidroxila e hidroperoxila, além de afetar a geração de organo-complexos pelo efeito do íon comum. Por outro

lado, o cloreto é um forte ligante e, por sua vez, compete com o ácido oxálico na produção de complexos férricos foto-sensíveis.

- 6.7 O Reator Solar de Filme Descendente confirma sua eficácia na degradação dos poluentes aromáticos em meio salino, mesmo com baixa incidência de radiação UV. A eficácia ainda pode ser melhorada eliminando-se a cobertura de vidro comum, ou mesmo, substituindo-a por um material menos absorvedor de radiação UV como, por exemplo, o quartzo.
- 6.8 Um modelo fenomenológico baseado em grupos de carbono foi desenvolvido e aplicado na representação dos dados cinéticos de degradação do sistema estudado, e considera simultaneamente as vias térmica e fotoquímica.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFANO, O. M.; MARTINEZ, M. J.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E. Degradation of 2,4-D in Water Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation. **Proceedings of ENPROMER**, II, 649-654, 2001.
- ALFANO, O. M.; ROMERO, R. L.; CASSANO, A. E. Radiation Field Modelling in Photoreactors – II. Heterogeneous Media. **Chem. Eng. Sci.**, 41, 1137, 1986.
- ALFANO, O. M.; ROMERO, R. L.; CASSANO, A. E. Modelado del Transporte y Absorción de energía en Reactores Activados por Radiación **Comité Arg. de Transf. de Calor y Mat.**, 63-139, 1981.
- ARAÑA, J.; TELLO RENDON, E.; DOÑA RODRIGUEZ, J. M.; HERRERA MELIÁN, J. A.; GONZÁLEZ DÍAS, O.; PÉREZ PEÑA, J. Highly Concentrated Phenolic Wastewater treatment by the Photo-Fenton Reaction, Mechanism Study by FTIR-ATR. **Chemosphere**, 44, 1017-1023, 2001.
- BARB, W. G.; BAXENDALE, J. H.; GEORGE, P.; HARGRAVE, K. R. Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide. **Trans. Faraday Soc.**, 47, 462-616, 1951.
- BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – A Review. **J. Chem. Tech. Biotech.**, 77, 102-116, 2001.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER M.; BRAUN, A. M. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. **J. Phys. Chem. A**, 102, 5542-5550, 1998.
- BRILLAS, E.; CALPE, J. C.; CASADO, J. Mineralization of 2,4-D by Advanced Electrochemical Oxidation Processes. **Wat. Res.**, 34(8), 2253-2262, 2000.
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen

- Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in Aqueous Solution **J. Phys. Chem. Ref. Data**, 17, 513-886, 1988.
- CABRERA, M. I.; MARTÍN, C. A.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. "Photochemical Decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) in Aqueous Solution. I. A Kinetic Study. **Wat. Sci. Technol.**, 35(4), 31-39, 1997.
- CURCÓ, D.; MALATO, S.; BLANCO, J.; JIMÉNEZ, J.; MARCO, P. Photocatalytic Degradation of Phenol: Comparison between Pilot-Plant-Scale and Laboratory Results. **Solar Energy**, 56(5), 387-400, 1996.
- DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 23, 387-392, 1984.
- FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. **Journal of Chem. Societ**, 65, 899-910, 1894.
- GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; QUERAL, M. A. Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-Dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up. **Catal. today**, 54, 229-243, 1999.
- GÖB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN A. M.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI R. Optimal experimental design and artificial neural networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. **Water Sci. Technol.** 44(5), 339-345, 2001.
- HAMOUDI, S.; BELKACEMI, K.; LARACHI, F., (1999). Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics. **Chem. Eng. Sci.**, 54, 3569-3576.
- JEONG, J.; YOON, J. Dual Roles of  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  for Degrading Synthetic Organic Chemicals in the Photo/Ferrioxalate System. **Water Res.**, 38, 3531-3540, 2004.
- KOLACZKOWSKI, S. T.; PLUCINSKI, P.; BELTRAN, F.J.; RIVAS, F. J.; MCLURGH, D. B. Wet Air Oxidation: A Review of Process Technologies and aspects in reactor design. **Chem. Eng. J.**, 73, 143-160, 1999.
- KORMANN C.; BAHNEMANN D. W.; HOFFMANN M. R. Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous Suspensions. **Environ. Sci. Technol.** 25, 1273-1278, 1991.

- LEE, Y.; LEE, C.; YOON, J. High Temperature Dependence of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  System. **Chemosphere**, 51, 963-971, 2003.
- LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V.; LAAT, J. D. Les Procédés Avancés D'Oxydation (PAO) Pour la Dépollution des Effluents Industriels – Mythe ou Réalité. **Entropie**, 237, 2002.
- LUNA, A. J. Estudo Cinético da Oxidação Úmida Catalítica do Fenol em um Reator a Leito de Lama. Dissertation of MS Degree available on the website: [www.lscp.pqi.ep.usp.br](http://www.lscp.pqi.ep.usp.br)
- LUNA, A. J.; ROJAS, L. A.; MELO, D. M. A.; DE SOUSA, J. F.; BENACHOUR, M. Total Catalytic Wet Oxidation of Phenol and Its Chlorinated Derivates With  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$  Catalyst in a Slurry Reactor, **proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering**, 2001.
- MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. **Env. Sci. Technol.**, 38, 1183-1187, 2004.
- MÜLLER, T. S.; SUN, Z.; KUMAR, G. M. P.; ITOH, K.; MURABAYASHI, M. The Combination of Photocatalysis and Ozonolysis as a New Approach for Cleaning 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Polluted Water. **Chemosphere**, 36(9), 2043-2055, 1998.
- NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. Primary Photochemical Reactions in the Photo-Fenton System with Ferric Chloride. A case Study of Xylidine Oxidation as a Model Compound. **Environ. Sci. Technol.**, 32, 3273-3281, 1998.
- OLIVEROS, E.; BENOIT-MARQUIE, F.; PUECH-COSTES, E.; MAURETTE, M. T.; NASCIMENTO C. A. O. Neural network modeling of the photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in aqueous solution. **Analisis**, 26(8), 326-332, Oct. 1998.
- ORMAD, M. P.; OVELLEIRO, J. L.; DIWI, J. Photocatalytic Degradation of Concentrated Solutions of 2,4-Dichlorophenol Using Low Energy Light – Identification of intermediates. **Applied Catal. B: Environmental**, 32, 157-166, 2001.

- PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **Environ. Sci. Technol.**, 26, 944-951, 1992.
- PIERA, E.; CALPE, J. C.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by Catalyzed Ozonation:  $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$  and  $\text{Fe}(\text{II})/\text{UVA}/\text{O}_3$  systems. **App. Catal. B: Environ.**, 27, 169-177, 2000.
- PINTAR, A.; LEVEC, J. Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions – I. Kinetics of Phenol Oxidation. **J. Catal.**, 135, 345-357, 1992.
- ROSEN, J. M.; MORALES, R. M.; KJONE, N. T. Equatorial Aerosol-Ozone Structure and Variations as Observed by Balloon-borne Backscattersondes Since 1995 at Natal, Brazil ( $6^\circ \text{S}$ ). **J. Geoph. Res.**, 109, D03201, 2004.
- SANCHES, L.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by In Situ Photogenerated Fenton Reagent. **Electrochimica Acta**, 41(13), 1981-1985, 1996.
- WALLING, C.; CLEARY, M. Oxygen Evolution as a Critical Test of Mechanism in the Ferric-Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide. **Int. J. Chem. Kinet.**, IX, 595-601, 1977.
- WANG, Q.; LEMLEY, A. T. Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton Treatment. **Environ. Sci. Technol.**, 35, 4509-4514, 2001.

## ANEXOS

### ANEXO A : Primeiros Experimentos Exploratórios (Variando o Processo).

Amostra	Tempo (min)	Fotólise <sup>(1)</sup>	sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>		UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>		Foto-Fenton <sup>(4)</sup>	
		TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )
0	0	1245	0	1106	0	1193	0	1201
1	2	1238	2	1046	2	1158	2	1160
2	5	1240	5	1028	5	1098	5	1098
3	20	1218	20	994	20	1074	20	935
4	30	1183	60	974	60	989	60	711
5	45	1146	120	941	120	855	120	320
6	60	1119	<sup>(1)</sup> Experimento em meio salino realizado apenas com luz UV.					
7	75	1125	<sup>(2)</sup> Experimento em meio salino realizado com luz UV e Fe <sup>2+</sup> (2,5 mM).					
8	90	1099	<sup>(3)</sup> Experimento em meio salino realizado apenas com luz UV e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (740 mM).					
9	120	1066	<sup>(4)</sup> Experimento em meio salino realizado com luz UV, Fe <sup>2+</sup> (2,0 mM) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (740 mM).					

### ANEXO B: Exploratórios Realizados na Presença e Ausência de Sal.

Amostra	Tempo (min)	Sem sal <sup>(1)</sup>		Com sal <sup>(2)</sup>	
		Tempo (min)	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )
0	0	0	1229	0	1020
1	2	2	1173	2	1009
2	5	5	1144	5	956
3	10	10	1133	10	895
4	20	20	1065	20	829
5	30	30	1014	30	794
6	45	45	918	45	738
7	60	60	783	60	715
8	75	75	577	75	686
9	90	90	318	90	687
10	120	120	107	120	647

<sup>(1)</sup> Experimento fotoirradiado sem sal, realizado com Fe<sup>2+</sup> (1 mM) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (300 mM).

<sup>(2)</sup> Experimento fotoirradiado em meio salino (60 g.L<sup>-1</sup> d (1 mM) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (300 mM).

**ANEXO C :Resultados do 1º Planejamento Experimental (fracionado).**

		1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º
Amostra	t (min)	TOC	TOC	TOC	TOC	TOC	TOC	TOC
0	0	1284	1259	1215	1246	1294	1162	1227
1	2	1236	1249	1122	1224	1249	1091	1087
2	5	1114	1201	1082	1184	1216	1031	1070
3	20	1019	1135	952	1021	1151	885	923
4	60	886	993	805	822	1015	739	719
5	120	759	873	717	746	869	647	627
6	180	734	701	641	600	677	604	540

180 min de reação = **0.43**    **0.44**    **0.47**    **0.52**    **0.48**    **0.48**    **0.56**

1º EXPERIMENTO (NaCl = 60; Fe = 2,0; H2O2=200)

2º EXPERIMENTO (NaCl = 30; Fe = 1,0; H2O2=200)

3º EXPERIMENTO (NaCl = 45; Fe = 1,5; H2O2=250)

4º EXPERIMENTO (NaCl = 45; Fe = 1,5; H2O2=250)

5º EXPERIMENTO (NaCl = 30; Fe = 2,0; H2O2=300)

6º EXPERIMENTO (NaCl = 60; Fe = 1,0; H2O2 = 300)

7º EXPERIMENTO (NaCl = 45; Fe = 1,5; H2O2=250)

**ANEXO D: Exploratórios Mudando o pH Inicial.**

Amostra	t (min)	Meio acido (pH=3)		Meio alcalino (pH=9)		
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200 mM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 740 mM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 740 mM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 650 mM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 300 mM
		TOC	TOC	TOC	TOC	TOC
0	0	1284	1131	1262	1231	1002
1	2	1236	1054	1212	1003	916
2	5	1114	1064	1104	987	846
3	20	1019	909	1058	867	749
4	60	886	748	708	526	553
5	120	759	456	77	20	58
6	180	734	241	18	16	11

### ANEXO D: Distribuição Espectral da Lâmpada Ace-Hanovia.

Faixa espectral	Comprimento de onda (nm)	Potência radiante (W)	Irradiância (W m <sup>-2</sup> )	
UVC	222,4	3,7	1,42	
	232,0	1,5	0,58	
	236,0	2,3	0,88	
	238,0	2,3	0,88	
	240,0	1,9	0,73	
	248,2	2,3	0,88	
	253,7	5,8	2,23	
	257,1	1,5	0,58	
	265,2	4,0	1,54	
	270,0	1,0	0,38	
	275,3	0,7	0,27	
	280,4	2,4	0,92	
	UVB	289,4	1,6	0,61
		296,7	4,3	1,65
302,5		7,2	2,76	
UVA	313,0	13,2	5,07	
	334,1	2,4	0,92	
Visível	366,0	25,6	9,83	
	404,5	11,0	4,22	
	435,8	20,2	7,76	
Infravermelho	546,1	24,5	9,41	
	578,0	20,0	7,68	
	1014	10,5	4,03	
Potência total radiante	1128,7	3,3	1,27	
	1367,3	2,6	1,00	
Potência total radiante		175,8		

### ANEXO E: Resultados do 2º Planejamento Experimental.

Tempo (min)	Exp24 (central)		exp25 (central)		exp26 (+ +)		exp27(+ -)		exp28 (central)		exp29 (- +)		exp30 (- -)	
	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	PH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	PH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	PH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	PH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	PH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	PH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	PH
0	1105	9.0	1002	9.0	1072	9.11	1018	10.10	910	10.10	952	9.64	978	9.81
2	851	8.0	916	8.5	852	7.36	939	8.17	904	8.01	877	8.24	938	8.68
5	831	7.0	846	8.0	955	7.17	884	8.01	813	7.79	892	8.10	932	8.50
20	811	7.0	749	7.0	943	6.67	827	7.68	810	7.32	855	7.50	891	7.93
60	779	4.0	553	4.0	715	3.07	760	6.99	673	4.07	654	2.90	816	6.94
120	62	3.5	58	3.0	143	2.33	638	4.91	131	2.31	208	2.18	629	2.25
180	13	3.5	11	3.0	24	2.56	563	2.40	17	2.60	22	2.39	177	2.21
<b>EM 60 min=</b>	<b>29.4</b>		<b>44.8</b>		<b>33.3</b>		<b>25.3</b>		<b>26.0</b>		<b>31.2</b>		<b>16.5</b>	
<b>M 120 min=</b>	<b>94.4</b>		<b>94.2</b>		<b>86.6</b>		<b>37.3</b>		<b>85.6</b>		<b>78.1</b>		<b>35.7</b>	
<b>M 180 min=</b>	<b>98.8</b>		<b>98.9</b>		<b>97.7</b>		<b>44.7</b>		<b>98.1</b>		<b>97.6</b>		<b>81.9</b>	

### ANEXO F: Resultados do 3º Planejamento Experimental.

Tempo (min)	exp.43 (+ - -)		exp.44 (central)		exp.45 (- + -)		exp.46 (- - -)		exp.47 (- + +)	
	TOC* (mg.L <sup>-1</sup> )	pH*	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH
0	968	7.03	982	8.00	894	7.05	1018	7.00	1055	9.00
2	931	3.41	944	6.30	882	4.09	1000	5.77	1094	8.25
5	912	2.72	936	6.00	880	3.56	956	5.64	1091	8.16
10	888	2.26	913	5.68	870	3.27	954	5.34	1078	8.01
30	803	1.98	826	4.17	798	2.91	836	4.06	1053	7.45
60	691	1.97	797	2.86	721	2.68	813	3.29	922	6.15
90	523	1.97	688	2.36	663	2.40	771	2.92	845	3.27
120	331	2.01	632	2.11	612	2.14	742	2.70	683	2.33
150	214	2.03	510	2.04	500	2.06	702	2.54	548	2.13
180	174	2.05	301	2.04	347	1.98	687	2.46	316	2.14
<b>Remoção 60 min =</b>	28.6		18.8		19.4		20.1		12.6	
<b>Remoção 120 min =</b>	65.8		35.7		31.6		27.1		35.3	
<b>Remoção 180 min =</b>	82.0		69.3		61.2		32.5		70.1	

exp.48 (- - +)		exp.49 (+ - +)		exp.50 (central)		exp.51 (+ + -)		exp.52 (+ + +)		exp.53 (central)	
TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	TOC* (mg.L <sup>-1</sup> )	pH*	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	TOC* (mg.L <sup>-1</sup> )	pH*	TOC* (mg.L <sup>-1</sup> )	pH*	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH
1066	9.00	1116	8.99	1063	8.00	985	7.02	1112	9.00	1172	8.02
1029	8.20	1068	6.87	1010	6.71	944	3.28	1050	6.84	1141	6.86
1054	8.09	1052	6.62	982	6.47	972	2.59	1029	6.57	1132	6.64
1018	7.92	1020	6.30	896	6.17	929	2.28	1037	6.24	1109	6.36
983	7.47	910	5.33	820	4.95	833	2.09	984	5.02	1034	5.09
937	6.68	863	3.46	728	3.06	577	2.07	845	2.73	907	3.49
879	5.49	774	2.55	670	2.25	291	2.07	690	2.16	764	2.64
816	3.16	674	2.23	584	2.03	122	2.10	428	2.04	689	2.23
686	2.44	478	2.11	343	2.00	60	2.10	170	2.13	594	2.08
600	2.26	281	2.15	141	2.12	46	2.10	40	2.24	355	2.70
12.1		22.7		31.5		41.5		24.1		22.5	
23.4		39.6		45.1		87.6		61.5		41.2	
43.7		74.8		86.7		95.4		96.4		69.7	

\*Resultados apresentados como perfis de degradação na Fig. 4.6 (a,b,c,d).



**ANEXO G: Dados relativos ao Ajuste do pH no Início da Reação e a Permuta  
Entre Fe(II) e Fe(III).**

Tempo (min)	Exp 52*		Exp 56**		Exp 57***	
	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	pH
0	1112	9.00	1164	8.95	1161	8.94
2	1050	6.84	1142	8.62	1157	8.84
5	1029	6.57	1128	8.46	1136	8.59
10	1037	6.24	1096	8.19	1125	8.19
30	984	5.02	1021	7.47	1065	7.39
60	845	2.73	942	6.10	910	4.86
90	690	2.16	858	3.54	671	2.24
120	428	2.04	748	2.47	310	2.10
150	170	2.13	631	2.14	68	2.63
180	40	2.24	501	2.02	21	2.52

EXPERIMENTO 52 (NaCl =60 ; Fe2+ = 2.5; H2O2 = 400; pH0 = 9)

EXPERIMENTO 56 (NaCl =60 ; Fe2+ = 2.5; H2O2 = 400; pH0 =9)

EXPERIMENTO 57 (NaCl =60 ; Fe3+ = 2.5; H2O2 = 400; pH0 = 9)

\* pH antes da adição de **sulfato ferroso**.

\*\* pH após a adição de **sulfato ferroso**.

\*\*\* pH após a adição de **sulfato férrico**.

**ANEXO H: Experimentos Exploratórios da Fotodecomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:**

1) Na ausência de luz e Fe<sup>3+</sup>;

Amostra	Tempo	t (s)	Sem sal			Com sal		
			Vol. Tit.	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C/C <sub>0</sub>	Vol. Tit.	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C/C <sub>0</sub>
0	0	0	7.4	370	1.00	7.9	395	1.00
1	2	120	7.4	370	1.00	7.7	385	0.97
2	5	300	7.3	365	0.99	7.8	390	0.99
3	10	600	7.3	365	0.99	7.7	385	0.97
4	30	1800	7.3	365	0.99	7.7	385	0.97
5	60	3600	7.4	368	0.99	7.6	380	0.96
6	90	5400	7.3	365	0.99	7.5	375	0.95
7	120	7200	7.3	365	0.99	7.5	375	0.95
8	150	9000	7.3	365	0.99	7.6	380	0.96
9	180	10800	7.2	360	0.97	7.6	380	0.96
			Conversão (%)=			2.5		

## 2) Na presença de luz UV e sem NaCl;

Amostra	Tempo	t (s)	Sem Fe3+			Com Fe3+		
			Vol. Tit.	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C/C <sub>0</sub>	Vol. Tit.	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C/C <sub>0</sub>
0	0	0	8.4	420	1.00	8	400	1.00
1	2	120	8.3	415	0.99	7.6	380	0.95
2	5	300	8.3	415	0.99	6.6	330	0.83
3	10	600	7.8	390	0.93	5.3	265	0.66
4	30	1800	6.4	320	0.76	1.4	70	0.18
5	60	3600	4.2	210	0.50	0.1	5	0.01
6	90	5400	2.7	135	0.32	0.05	2.5	0.01
7	120	7200	1.1	55	0.13			
8	150	9000	0.2	10	0.02			
9	180	10800	0.05	2.5	0.01			
<b>23.8</b>					<b>82.5</b>			

## 3) Na presença de luz UV Fe3+;

Amostra	Tempo	t (s)	Com sal e sem Fe3+			Com sal e Fe3+		
			Vol. Tit.	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C/C <sub>0</sub>	Vol. Tit.	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C/C <sub>0</sub>
0	0	0	8.2	410	0.98	8	400	1.00
1	2	120	8.0	400	0.95	7.25	362.5	0.91
2	5	300	7.1	355	0.85	5.95	297.5	0.74
3	10	600	6.7	335	0.80	3.9	195	0.49
4	30	1800	5.9	295	0.70	0.25	12.5	0.03
5	60	3600	4.2	210	0.50	0.05	2.5	0.01
6	90	5400	2.95	147.5	0.35			
7	120	7200	1.8	90	0.21			
8	150	9000	0.9	45	0.11			
9	180	10800	0.3	15	0.04			
<b>28.0</b>					<b>96.9</b>			

## ANEXO I: Dados do Planejamento Experimental da Fotodecomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Experimento 1 ( + - - )				Experimento 3 ( - - - )			Experimento 2 ( - + - )			
Tempo	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T	Con. H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T	Tempo	Con. H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T
(s)	(mM)	(mM)	(°C)	(mM)	(mM)	(°C)	(s)	(mM)	(mM)	(°C)
0	232.5	0.0016	18.0	234.1	0.0010	14.6	0	611	0.0009	16.3
120	226.1	0.0016	19.3	227.7	0.0010	16.0	120	592	0.0009	17.5
300	194.0	0.0016	20.5	222.9	0.0010	16.6	420	572	0.0009	19.2
780	120.3	0.0016	24.0	206.9	0.0011	18.1	660	534	0.0009	20.8
1800	46.5	0.0016	22.1	130.7	0.0011	20.0	1800	419	0.0009	21.0
3600	1.6	0.0016	20.3	52.9	0.0012	20.0	3600	236	0.0010	21.1
5400	0.0	0.0016	19.8	6.4	0.0012	19.2	5400	96	0.0010	20.4
7200	0.0	0.0016	19.8	0.0	0.0012	18.8	7200	10	0.0011	19.6

Experiemnto 4 ( - - + )			Experiemnto 5 ( + - + )			Experiemnto 6 ( central )			
Tempo	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T	Con. H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T	Con. H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T
(s)	(mM)	(mM)	(°C)	(mM)	(mM)	(°C)	(mM)	(mM)	(°C)
0.0	214.9	0.0009	47.5	229.3	0.0025	27.9	423.4	0.0014	23.5
120.0	190.8	0.0009	50.2	214.9	0.0026	30.0	413.7	0.0015	24.2
300.0	150.7	0.0009	54.1	179.6	0.0027	31.8	341.6	0.0016	27.5
660.0	93.0	0.0009	57.6	105.8	0.0026	33.8	315.9	0.0015	30.1
1800.0	3.2	0.0009	58.4	0.0	0.0027	49.9	33.7	0.0016	39.9
3600.0	0.0	0.0008	50.0	0.0			0.0	0.0015	35.1
5400.0	0.0	0.0008	44.4	0.0			0.0	0.0015	34.7
7200.0	0.0	0.0008	45.6	0.0			0.0		

Experiemnto 7 ( + + + )			Experiemnto 8 ( - + + )			Experiemnto 9 ( central )			
Tempo	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T	Con. H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T	Con. H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T
(s)	(mM)	(mM)	(°C)	(mM)	(mM)	(°C)	(mM)	(mM)	(°C)
0.0	543.6	0.0	37.5	617.4	0.0011	42.0	431.6	0.0012	26.0
120.0	498.7	0.0	40.0	601.4	0.0011	44.0	416.8	0.0013	30.5
300.0	360.8	0.0	48.0	546.8	0.0011	48.0	377.3	0.0012	33.0
660.0	113.9	0.0	49.0	415.3	0.0011	51.0	283.6	0.0012	35.0
1800.0	0.0	0.0	47.0	49.7	0.0011	50.5	11.5	0.0013	38.5
3600.0	0.0	0.0	50.0	0.0	0.0011	50.0	0.0	0.0013	34.5
5400.0	0.0	0.0	50.0	0.0	0.0010	50.0	0.0	0.0013	33.5
7200.0	0.0	0.0		0.0	0.0010		0.0	0.0012	33.0

Experiemnto 10 ( + + - )			Experiemnto 11 ( central )			
Tempo	Con. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T	Con. H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Con. Fe <sup>3+</sup>	T
(s)	(mM)	(mM)	(°C)	(mM)	(mM)	(°C)
0	597.6	0.002	20.0	423.3	0.001	22.5
120	589.4	0.002	23.0	398.7	0.001	25.5
300	549.9	0.002	25.0	359.2	0.001	29.0
720	448.0	0.002	27.0	272.1	0.001	31.0
1980	153.7	0.002	26.0	34.5	0.002	34.0
3600	2.5	0.002	24.5	0.0	0.002	35.0
5400	0.0	0.002	23.5	0.0	0.002	35.5
7200	0.0	0.001	23.0	0.0	0.001	35.0

### ANEXO J: Experimentos Exploratórios no RSFD – Efeito do pH:

*Experimento Solar 4				**Experimento Solar 5			
t (min)	TOC	t (min)	pH	t (min)	TOC	t (min)	pH
0	963	0	10.16	0	1014	0	10.11
2	988	2	8.79	2	1129	2	9.89
5	967	5	8.7	5	1103	5	9.76
20	945	20	8.61	60	1094	20	9.44
60	965	45	8.43	120	1114	45	9.09
120	942	60	8.32	140	1055	60	8.90
180	890	80	8.2	180	966	80	8.68
240	896	100	8.15	240	680	100	8.47
		120	8.13			120	8.38
		140	8.1			140	8.24
		160	8.13			141	5.40
		180	8.15			160	5.25
		200	8.11			180	4.68
		220	8.2			200	3.22
		240	8.24			220	2.10
						240	1.98

**Experimento Solar 6				**Experimento Solar 7			
t (min)	TOC	t (min)	pH	t (min)	TOC	t (min)	pH
0	751	0	7.00	0		0	6.00
2	993	2	6.89	2	1018	2	5.83
5	992	5	6.82	5	1034	5	5.80
20	952	20	6.65	20	964	20	5.49
60	857	40	6.25	60	789	40	4.62
120	576	60	5.70	120	569	60	2.61
180	507	80	4.73	180	448	80	2.07
240	457	100	2.52	240	393	100	2.15
		120	2.13			120	2.15
		140	2.19			140	2.10
		160	2.14			160	2.12
		180	2.09			180	2.10
		200	2.17			200	2.14
		220	2.24			220	2.05
		240	2.25			240	2.04

\*Dados apresentados na forma de curvas nas Figuras 5.2 e 5.4.

\*\*Dados apresentados na forma de curvas nas Figuras 5.4b.

## ANEXO L: Dados do Planejamento Experimental da Fotodegradação dos Poluentes no RSFD.

EXPERIMENTO NATAL 1 (Fe = 2,5; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=449; pH=7) Data: 16/04/04 Hora Civil: 12:35 Hora Sol: 12:35

t (min)	T (°C)	TOC (mg/L)	pH	R direta (W/m <sup>2</sup> )	R global (W/m <sup>2</sup> )	Ferro (II) (mmol/L)	Fen (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4D(TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4DCF (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)
0	41.0	1160	7.03	566.48	733.83	2.67	551	422	631	206	803	355
2	42.4	1147	7.06	565.35	732.54	2.67	547	419	606	197	837	370
5	43.8	1136	7.05	563.53	730.46	2.67	532	407	618	201	719	318
10	46.3	1089	7.06	560.18	726.64	2.67	558	428	698	227	734	324
30	53.1	977	6.77	542.99	707.60	2.67	546	418	718	234	681	301
60	58.8	988	4.91	506.20	666.95	2.90	374	287	608	198	488	215
90	65.0	514	1.74	457.84	613.10	2.67	0	0	1	0	3	1
120	64.8	268	1.81	397.57	544.32	3.12	0	0	1	0	5	2
150	63.0	183	2.23	329.39	462.87	4.04	1	0	1	0	8	4
180	59.2	186	2.50	255.39	371.87	4.49	1	1	1	0	18	8
210	53.8	168	2.66	178.39	273.64	4.72	2	1	0	0	23	10

EXPERIMENTO NATAL 2 (Fe = 1.0; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=225; pH=7) Data: 28/04/04 Hora Civil: 13:48 Hora Solar: 13:51

t (min)	T (°C)	TOC (mg/L)	pH	R direta (W/m <sup>2</sup> )	R global (W/m <sup>2</sup> )	Ferro (II) (mmol/L)	Fen (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4D(TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4DCF (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)
0	42.2	1136	6.96	462.81	618.66	0.85	557	427	684	223	855	378
2	43.1	1121	7.03	459.57	615.04	1.07	567	434	704	229	879	388
5	44.5	1115	7.03	452.94	607.62	1.07	534	409	676	220	826	365
10	45.9	1127	7.03	444.39	598.03	1.30	539	413	670	218	796	352
30	49.2	1068	6.99	405.02	553.40	1.30	519	398	666	217	752	332
60	51.1	1068	6.81	343.54	479.99	1.53	521	399	661	215	667	294
90	52.2	990	6.33	273.75	394.85	1.53	495	379	651	212	580	256
120	50.6	847	3.10	200.94	303.12	1.99	357	274	522	170	447	198
150	51.5	575	1.33	128.52	206.89	3.58	8	6	19	6	51	22
180	49.9	534	1.20	62.83	114.13	2.44	3	2	7	2	25	11
210	48.2	522	1.63	15.42	36.61	2.21	3	2	7	2	24	11

EXPERIMENTO NATAL 3 (Fe = 1.75; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=337; pH=6) Data: 10/5/2004 Hora Civil: 12:48 Hora Solar:12:51

t (min)	T (°C)	TOC (mg/L)	pH	R direta (W/m <sup>2</sup> )	R global (W/m <sup>2</sup> )	Ferro (II) (mmol/L)	Fen (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4D(TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4DCF (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)
0	38.6	1092	5.96	514.13	675.69	0.02	562	431	605	197	798	352
2	39.6	1086	5.90	510.98	672.20	0.03	575	440	628	205	790	349
5	41.1	1066	5.80	508.46	669.41	0.05	552	423	623	203	756	334
10	43.6	1043	5.57	503.98	664.45	0.17	560	429	641	209	731	323
30	48.0	667	4.53	485.47	643.89	0.07	535	409	612	200	627	277
60	54.5	488	1.65	444.17	597.74	0.45	54	41	210	68	167	74
90	56.5	458	1.27	392.09	537.95	1.09	11	8	103	34	49	22
120	56.8	398	1.22	331.01	464.94	1.96	1	1	17	5	4	2
150	56.0	284	1.25	263.31	381.90	2.70	1	0	5	2	2	1
180	54.3	266	1.33	192.99	292.74	2.67	1	0	2	1	0	0
210	52.3	259	1.45	122.24	198.35	3.26	0	0	1	0	-3	-1

EXPERIMENTO NATAL 5 ( Fe = 1.0; H2O2=449; pH=7) Data: 18/05/04 Hora Civil: 12:17 Hora Sol: 12:20

t (min)	T (°C)	TOC (mg/L)	pH	R direta ( W/m2 )	R global ( W/m2 )	Ferro (II) (mmol/L)	Fen (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4D(TR 2.7) (mg/L)		2.4DCF (TR 2.7) (mg/L)	
0	38.3	1091	7.03	522.74	685.21	0.04	626	480	742	242	1026	453
2	40.0	1101	7.06	522.11	684.52	0.12	585	448	682	222	924	408
5	42.0	1118	7.06	521.05	683.35	0.07	562	430	646	210	851	376
10	44.7	1115	7.06	519.00	681.09	0.05	575	440	702	229	877	387
30	50.7	1143	6.83	507.71	668.59	0.05	604	463	730	238	871	385
60	53.3	987	6.14	477.25	634.73	0.03	540	413	649	211	636	281
90	61.6	666	1.58	437.34	590.06	0.85	0	0	1	0	-3	-1
120	62.2	533	1.16	387.12	531.88	1.77	2	2	4	1	2	1
150	62.3	419	1.23	327.73	460.80	2.08	1	1	2	1	0	0
180	62.4	344	1.32	260.06	377.69	2.38	0	0	1	0	-3	-1
210	58.6	260	1.44	198.01	287.56	2.66	1	0	1	0	-2	-1

EXPERIMENTO NATAL 6 ( Fe = 1.0; H2O2=449; pH=5) Data: 23/05/04 Hora Civil: 13:07 Hora Sol: 13:10

t (min)	T (°C)	TOC (mg/L)	pH	R direta ( W/m2 )	R global ( W/m2 )	Ferro (II) (mmol/L)	Fen (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4D(TR 2.7) (mg/L)		2.4DCF (TR 2.7) (mg/L)	
0	37.5	1080	5.06	483.66	641.88	0.05	572	438	697	227	910	402
2	38.9	1107	5.16	481.61	639.59	0.00	595	456	728	237	937	414
5	40.5	1094	5.11	478.43	636.05	0.03	593	454	727	237	913	403
10	42.7	1051	5.02	472.86	629.84	0.05	564	432	689	224	844	373
30	47.8	1021	4.11	446.01	599.80	0.08	563	431	692	226	753	333
60	54.2	826	1.65	399.64	546.77	0.25	92	70	172	56	242	107
90	57.9	620	1.32	343.58	479.84	0.99	11	8	27	9	58	26
120	56.5	555	1.31	278.40	400.45	1.23	0	0	2	1	6	3
150	56.9	484	1.29	208.76	313.25	2.02	0	0	2	1	5	2
180	57.0	415	1.29	139.49	221.83	2.06	0	0	1	0	4	2
210	55.6	407	1.32	75.00	132.06	2.37	0	0	1	0	3	1

EXPERIMENTO NATAL 7 ( Fe = 2.5; H2O2=225; pH=5) Data: 26/05/04 Hora Civil: 13:30 Hora Sol: 13:33

t (min)	T (°C)	TOC (mg/L)	pH	R direta ( W/m2 )	R global ( W/m2 )	Ferro (II) (mmol/L)	Fen (TR 2.7) (mg/L)	(mg C/L)	2.4D(TR 2.7) (mg/L)		2.4DCF (TR 2.7) (mg/L)	
0	39.2	1038	5.32	454.27	609.06	0.01	550	421	613	200	762	336
2	40.6	1053	5.10	451.62	606.09	0.04	570	437	643	209	796	351
5	41.6	1047	5.00	447.55	601.52	0.00	577	442	648	211	767	339
10	43.6	1009	4.77	440.52	593.63	0.00	548	420	619	202	731	323
30	48.2	1055	4.12	409.89	558.85	0.02	500	383	585	191	612	270
60	53.0	799	1.80	354.04	492.40	0.28	75	57	251	82	197	87
90	55.9	643	1.35	289.95	414.83	0.87	0	0	1	0	2	1
120	56.4	523	1.28	223.13	331.45	1.63	0	0	2	1	3	1
150	55.4	421	1.36	153.75	240.98	1.85	0	0	0	0	0	0
180	53.5	387	1.39	87.95	150.64	2.82	0	0	1	0	2	1
210	50.6	383	1.43	33.85	68.97	2.97	0	0	0	0	1	0

EXPERIMENTO NATAL 10 (Fe = 1.75; H2O2=337; pH=6) Data: 13/06/04 Hora Civil: 12:47 Hora Sol: 12:50

t (min)	T (°C)	TOC	pH	R direta	R global	Ferro (II)	Fen (TR 2.7)		2.4D(TR 2.7)	2.4DCF (TR 2.7)		
		(mg/L)		(W/m2)	(W/m2)	(mmol/L)	(mg/L)	(mg C/L)	(mg/L)	(mg C/L)	(mg/L)	(mg C/L)
0	35.6	1102	6.06	489.32	648.17	0.04	542	415	662	216	802	354
2	36.5	1110	6.13	487.84	646.53	0.07	566	433	677	221	795	351
5	37.9	1112	6.13	485.53	643.95	0.06	553	423	670	218	770	340
10	40.7	1105	6.07	481.39	639.34	0.03	518	397	622	203	687	304
30	44.6	1057	5.28	449.88	604.14	0.08	522	400	637	208	619	273
60	54.2	933	2.32	409.44	558.60	0.24	272	208	435	142	396	175
90	57.5	682	1.41	343.68	504.11	1.14	13	10	61	20	59	26
120	58.8	517	1.30	306.32	435.01	1.68	1	0	22	7	13	6
150	58.4	371	1.18	242.42	355.81	2.15	0	0	1	0	3	1
180	57.4	291	1.32	175.72	270.14	1.76	0	0	1	0	2	1
210	55.0	312	1.45	108.91	180.07	1.25	0	0	0	0	1	0

EXPERIMENTO NATAL 11 (Fe = 1.0; H2O2=225; pH=5) Data: 1/7/2004 Hora Civil: 13:30 Hora Sol: 13:30

t (min)	T (°C)	TOC	pH	R direta	R global	Ferro (II)	Fen (TR 2.7)		2.4D(TR 2.7)	2.4DCF (TR 2.7)		
		(mg/L)		(W/m2)	(W/m2)	(mmol/L)	(mg/L)	(mg C/L)	(mg/L)	(mg C/L)	(mg/L)	(mg C/L)
0	40.1	1108	5.18	444.65	598.27	0.01	556	426	667	217	816	361
2	40.8	1073	5.13	442.12	595.43	0.03	518	397	606	198	659	291
5	41.8	1058	5.05	438.25	591.08	0.06	547	419	653	213	732	323
10	43.2	1048	4.88	431.54	583.53	0.02	538	412	645	210	718	317
30	46.8	982	4.06	401.76	549.20	0.13	550	421	668	218	656	290
60	51.6	797	1.71	349.04	486.38	0.32	98	75	205	67	233	103
90	55.0	659	1.38	288.44	412.78	0.69	0	0	1	0	6	3
120	54.6	585	1.42	222.52	330.59	1.26	0	0	4	1	8	3
150	53.1	504	1.42	154.55	241.93	1.44	0	0	1	0	2	1
180	51.2	502	1.42	89.84	153.22	1.29	0	0	0	0	1	0
210	48.3	489	1.48	35.73	72.01	0.69	0	0	0	0	1	0

**ANEXO M: Medidas dos Coeficientes de Absorção na Fotodegradação dos Poluentes no RSFD. Condições iniciais:  $[\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \text{ mM}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 225 \text{ mM}$  e  $\text{pH} = 7$ .**

$\lambda$ (nm)	A1 (2 min) $\alpha(\text{m}^{-1})$	A3 (10 min) $\alpha(\text{m}^{-1})$	A6(90 min) $\alpha(\text{m}^{-1})$	A8(150 min) $\alpha(\text{m}^{-1})$	A10(210 min) $\alpha(\text{m}^{-1})$	T vidro
250	362.6	349.2	362.8	357.1	368.6	0.0
260	350.8	340.5	352.6	347.5	361.9	0.0
270	340.2	330.2	342.8	341.0	358.4	0.0
280	332.8	320.0	339.6	335.3	353.6	0.0
290	321.5	311.7	333.5	332.0	347.6	0.0
300	303.2	292.0	330.0	326.1	335.1	0.0
310	270.4	257.5	322.9	323.3	319.5	0.4
320	149.4	133.9	316.3	323.4	303.9	7.4
330	23.2	39.0	307.5	319.4	277.0	30.9
340	7.9	23.1	296.3	292.6	237.7	57.4
350	5.8	14.0	280.8	215.6	160.9	74.8
360	6.3	18.2	256.5	220.6	188.4	82.4
370	5.4	12.3	287.9	180.3	126.2	85.3
380	5.1	10.8	299.1	140.5	98.1	83.8
390	4.8	9.9	285.5	116.7	82.1	86.6
400	4.3	7.9	253.1	72.1	52.4	87.9
410	4.0	6.8	227.0	50.9	38.2	88.1
420	3.9	6.4	215.1	43.3	33.1	87.9
430	3.5	5.1	171.7	21.1	18.8	87.9
440	3.3	4.7	154.3	14.7	14.6	88.1
450	3.2	4.5	146.2	12.3	13.0	88.4
460	3.1	4.3	139.4	10.2	11.6	88.9
470	2.7	3.7	115.1	5.0	7.9	89.2
480	2.6	3.4	105.1	3.5	6.9	89.3
490	2.4	3.2	96.2	2.7	6.2	89.4
500	2.2	2.9	85.2	2.0	5.5	89.6
510	2.3	3.1	92.4	2.4	5.9	89.6
520	2.1	2.5	75.9	1.6	5.1	89.7
530	2.0	2.3	70.5	1.5	4.9	89.5
540	1.8	1.9	63.1	1.4	4.7	89.5
550	1.9	2.1	67.9	1.5	4.8	89.4
560	1.8	1.8	60.9	1.4	4.6	89.3
570	1.6	1.6	56.5	1.3	4.3	89.1
580	1.5	1.3	50.4	1.2	4.0	88.8
590	1.4	1.1	44.9	1.0	3.5	88.6
600	1.6	1.4	52.4	1.2	4.1	88.3

### ANEXO N: Cálculo da Taxa de Fótons Absorvidos

Os dados de irradiância foram gerados pelo programa ESPECTRO elaborado no Laboratório de Energia Solar do GESTE - Grupo de Estudos Térmicos e Energéticos da UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul .

ESPECTRO - versão 1.1 - janeiro de 1998

\*Potência absorvida calculada a partir das dimensões do reator (comprimento= 0,9 m e largura= 0,46).  
Area calculada = 0,414 m<sup>2</sup>.

**Dados:**

Intervalo de C. onda = 0.05  $\mu\text{m}$   
 Número de Avogadro = 6.024E+23 fotons. mol<sup>-1</sup>  
 Const. de Plank = 6.625E-34 J.s.foton<sup>-1</sup>  
 Veloc. da luz = 2.998E+08 m.s<sup>-1</sup>  
 Espessura do filme = 2.00E-03 m  
 Area irradiada = 4.140E-01 m<sup>2</sup>



As amostras A0, A1...A10, em todas as tabelas de irradiâncias a seguir, foram tomadas nos tempos de 0, 2, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 min de reação.

**Tabela de Irradiâncias**

C. onda (microns)	EXPERIMENTO NATAL 1											
	Tv	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
0.250	0.000532	15.1	15.0	15.0	14.8	14.1	12.5	10.5	8.3	5.9	3.7	1.9
0.260	0.000679	31.3	31.2	31.0	30.7	29.2	26.0	21.9	17.2	12.3	7.7	3.9
0.270	0.000826	76.1	75.9	75.5	74.7	71.0	63.3	53.5	42.1	30.0	18.7	9.4
0.280	0.000986	48.2	48.0	47.8	47.3	45.0	40.2	34.1	26.9	19.2	12.0	6.0
0.290	0.001242	168.1	167.5	166.7	165.1	157.2	140.8	119.6	94.7	67.9	42.4	21.2
0.300	0.001897	173.5	172.9	172.0	170.4	162.5	145.8	124.2	98.7	71.1	44.5	22.3
0.310	0.009506	205.0	204.4	203.4	201.5	192.2	172.8	147.6	117.8	85.1	53.5	26.9
0.320	0.092257	308.2	307.3	305.9	303.3	290.6	263.8	228.7	186.4	138.9	91.3	48.9
0.330	0.345144	518.9	517.6	515.5	511.7	492.9	452.9	399.9	334.7	259.1	180.1	105.2
0.340	0.591562	546.5	545.2	543.1	539.3	520.5	480.7	427.7	361.9	284.7	202.5	122.4
0.350	0.763836	577.3	576.0	573.8	570.0	551.0	510.7	456.7	389.5	309.9	224.2	139.0
0.360	0.833681	595.5	594.2	592.1	588.2	569.3	529.1	475.2	407.9	327.6	240.2	152.2
0.370	0.847227	767.7	766.1	763.4	758.6	735.0	684.8	617.3	532.7	431.3	320.2	206.7
0.380	0.859014	825.4	823.7	821.0	816.0	791.3	738.8	668.1	579.4	472.6	354.7	233.0
0.390	0.879023	843.9	842.2	839.5	834.5	809.9	757.6	687.1	598.5	491.3	372.5	248.7
0.400	0.891251	1229.9	1227.5	1223.6	1216.5	1181.5	1107.0	1006.6	880.2	726.9	556.1	376.6
0.410	0.891251	1265.0	1262.5	1258.6	1251.5	1216.3	1141.2	1040.1	912.6	757.7	584.4	400.9
0.420	0.891251	1320.1	1317.7	1313.7	1306.3	1270.3	1193.5	1090.0	959.3	800.2	621.7	431.6
0.430	0.891251	1148.7	1146.6	1143.2	1136.9	1106.2	1040.5	951.9	840.1	703.8	550.4	386.2
0.440	0.891251	1373.4	1370.9	1366.9	1359.5	1323.3	1246.1	1141.8	1010.2	849.5	668.3	473.6
0.450	0.891251	1668.0	1665.0	1660.2	1651.4	1608.1	1515.6	1390.8	1233.1	1040.6	823.1	588.4
0.460	0.891251	1634.8	1631.9	1627.3	1618.8	1576.9	1487.3	1366.5	1213.9	1027.5	816.5	588.2
0.470	0.895365	1610.5	1607.7	1603.2	1594.9	1554.1	1466.9	1349.2	1200.6	1018.9	813.1	589.8
0.480	0.895365	1687.5	1684.6	1679.9	1671.4	1629.0	1538.6	1416.4	1262.2	1073.8	860.0	627.7
0.490	0.897429	1589.3	1586.6	1582.2	1574.2	1534.7	1450.2	1336.1	1192.1	1016.2	816.5	599.1
0.500	0.899498	1551.8	1549.2	1544.9	1537.2	1498.8	1416.9	1306.4	1166.8	996.3	802.7	591.6
0.510	0.899498	1635.6	1632.9	1628.5	1620.3	1580.2	1494.4	1378.5	1232.3	1053.9	851.1	629.8
0.520	0.901571	1517.9	1515.4	1511.3	1503.8	1466.8	1387.6	1280.7	1145.8	981.3	794.3	590.0
0.530	0.901571	1644.6	1641.9	1637.5	1629.4	1589.4	1504.0	1388.5	1243.0	1065.5	863.9	643.3
0.540	0.903649	1573.3	1570.7	1566.6	1558.9	1520.8	1439.3	1329.3	1190.6	1021.6	829.5	619.4
0.550	0.903649	1616.3	1613.6	1609.4	1601.5	1562.5	1479.1	1366.5	1224.5	1051.7	855.2	640.2
0.560	0.903649	1564.0	1561.5	1557.3	1549.7	1512.1	1431.4	1322.6	1185.5	1018.7	829.1	621.5
0.570	0.903649	1545.5	1542.9	1538.9	1531.4	1494.2	1414.6	1307.2	1171.9	1007.4	820.5	615.9
0.580	0.903649	1571.3	1568.7	1564.6	1557.0	1519.4	1438.8	1330.1	1193.2	1026.8	837.7	630.6
0.590	0.903649	1495.8	1493.4	1489.5	1482.3	1446.7	1370.4	1267.4	1137.7	980.3	801.2	605.0
0.600	0.903649	1478.1	1475.8	1471.9	1464.8	1429.7	1354.4	1252.8	1124.9	969.7	793.2	599.8

## EXPERIMENTO NATAL 2

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
10.8	10.7	10.5	10.2	8.8	6.5	4.4	2.5	1.0	0.2	0.0
22.5	22.3	21.9	21.2	18.3	13.6	9.0	5.0	2.1	0.5	0.0
55.0	54.4	53.4	51.7	44.7	33.2	22.0	12.2	5.0	1.1	0.0
35.0	34.6	34.0	33.0	28.5	21.2	14.1	7.8	3.2	0.7	0.0
122.9	121.5	119.4	115.8	100.4	75.0	49.7	27.5	11.1	2.4	0.1
127.6	126.1	124.0	120.3	104.6	78.4	52.2	28.9	11.6	2.4	0.1
151.5	149.9	147.4	143.1	124.7	93.7	62.7	34.9	14.0	2.9	0.1
234.2	231.9	228.4	222.3	196.3	151.6	105.3	62.0	27.2	6.5	0.3
408.3	404.7	399.4	390.2	350.2	279.6	203.8	129.0	63.4	18.7	1.2
436.1	432.5	427.1	417.9	377.6	305.7	227.4	148.2	76.3	24.3	1.8
465.2	461.6	456.2	446.7	405.6	331.6	250.2	166.7	88.7	30.0	2.5
483.8	480.2	474.7	465.2	424.0	349.5	266.9	181.0	99.2	35.3	3.4
628.0	623.5	616.6	604.8	553.1	459.1	354.2	244.1	137.2	51.3	5.5
679.3	674.6	667.4	655.0	600.8	501.9	390.9	273.3	157.4	61.5	7.3
698.3	693.6	686.4	674.1	619.9	520.8	409.1	289.8	170.6	69.5	9.2
1022.6	1015.9	1005.6	988.0	910.7	769.1	608.8	436.5	262.1	110.9	16.3
1056.2	1049.4	1039.1	1021.4	943.4	800.4	637.9	462.3	282.8	123.9	19.9
1106.4	1099.5	1088.9	1070.7	990.9	844.1	677.0	495.4	308.1	139.4	24.4
966.0	960.1	951.0	935.5	867.1	741.4	598.0	441.5	278.8	129.8	24.6
1158.4	1151.5	1140.8	1122.5	1042.0	893.9	724.6	539.2	345.2	165.1	33.5
1410.6	1402.3	1389.5	1367.6	1271.2	1093.8	890.6	667.7	432.8	212.1	45.9
1385.8	1377.7	1365.3	1344.1	1250.8	1079.0	882.1	665.4	436.1	218.4	50.1
1368.0	1360.1	1348.1	1327.4	1236.5	1069.2	877.2	665.5	440.5	225.0	54.3
1435.9	1427.7	1415.2	1393.8	1299.4	1125.9	926.6	706.5	471.7	245.1	62.0
1354.3	1346.7	1335.0	1314.9	1226.8	1064.9	878.7	672.9	452.7	238.8	62.9
1324.0	1316.6	1305.3	1285.8	1200.4	1043.5	863.0	663.3	449.3	240.1	65.5
1397.0	1389.2	1377.4	1357.0	1267.5	1103.3	914.3	705.0	480.3	259.6	73.1
1297.7	1290.6	1279.6	1260.8	1178.3	1026.8	852.6	659.4	451.7	246.8	71.6
1406.9	1399.2	1387.4	1367.1	1278.0	1114.7	926.7	718.3	493.9	272.1	80.7
1346.8	1339.4	1328.2	1308.8	1223.9	1068.4	889.4	690.8	476.9	264.7	80.3
1384.4	1376.9	1365.3	1345.5	1258.6	1099.6	916.5	713.3	494.3	276.4	85.5
1339.9	1332.7	1321.5	1302.4	1218.4	1064.9	888.2	692.1	480.6	269.9	84.7
1324.3	1317.1	1306.1	1287.2	1204.3	1053.0	878.8	685.4	476.9	269.0	85.4
1347.4	1340.1	1329.0	1309.9	1226.0	1072.9	896.7	701.0	489.7	278.4	90.3
1283.8	1276.9	1266.3	1248.2	1168.7	1023.9	857.1	671.7	471.4	270.3	89.7
1269.0	1262.2	1251.8	1233.9	1155.5	1012.7	848.3	665.6	468.0	269.5	90.5

**EXPERIMENTO NATAL 3**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
13.0	13.0	12.9	12.7	11.8	10.2	8.2	6.1	4.0	2.2	0.9
27.1	26.9	26.7	26.3	24.5	21.1	17.0	12.6	8.3	4.6	1.9
65.9	65.5	65.0	64.1	59.8	51.6	41.6	30.7	20.1	11.0	4.4
41.8	41.6	41.3	40.7	38.0	32.8	26.5	19.6	12.8	7.0	2.8
145.9	145.2	144.1	142.2	133.0	115.2	93.4	69.2	45.4	24.6	9.6
150.8	150.1	149.0	147.0	137.7	119.6	97.3	72.3	47.6	25.9	10.1
178.5	177.7	176.4	174.1	163.2	142.0	115.9	86.5	57.1	31.1	12.1
272.1	271.0	269.2	266.0	250.9	221.3	184.1	141.3	97.0	56.1	23.9
466.4	464.7	462.1	457.3	434.6	389.6	332.0	263.8	190.6	118.8	57.0
494.5	492.8	490.1	485.4	462.6	417.5	359.4	289.7	213.7	137.4	69.2
524.7	522.9	520.3	515.5	492.3	446.4	387.0	315.1	235.9	155.1	80.9
543.1	541.4	538.7	533.9	510.8	465.0	405.4	332.8	252.3	169.0	90.7
702.2	700.1	696.7	690.8	661.9	604.4	529.6	438.0	335.6	228.6	126.1
757.0	754.8	751.3	745.0	714.8	654.7	576.1	479.6	371.1	256.7	145.1
775.8	773.6	770.1	763.8	733.7	673.7	595.2	498.5	389.1	272.8	157.8
1132.9	1129.7	1124.8	1115.9	1073.0	987.5	875.4	737.1	580.0	411.8	243.3
1167.3	1164.2	1159.1	1150.2	1107.0	1020.8	907.8	768.0	608.7	437.0	263.2
1220.2	1217.0	1211.9	1202.7	1158.5	1070.2	954.4	810.8	646.8	469.2	287.5
1063.3	1060.6	1056.2	1048.3	1010.6	935.0	835.9	712.9	572.0	418.8	260.7
1273.0	1269.7	1264.5	1255.3	1210.8	1121.9	1005.2	860.2	693.9	512.3	323.5
1547.8	1543.8	1537.7	1526.6	1473.4	1366.9	1227.2	1053.5	853.8	635.1	406.4
1518.5	1514.7	1508.7	1498.0	1446.5	1343.4	1208.1	1039.9	846.3	633.7	410.2
1497.2	1493.5	1487.7	1477.3	1427.1	1326.7	1194.9	1031.0	842.2	634.4	415.0
1570.0	1566.1	1560.1	1549.3	1497.2	1393.0	1256.3	1086.3	890.2	674.1	445.0
1479.4	1475.8	1470.2	1460.1	1411.5	1314.2	1186.5	1027.8	844.7	642.5	427.6
1445.3	1441.8	1436.3	1426.5	1379.4	1285.1	1161.3	1007.5	830.0	633.8	424.7
1524.0	1520.3	1514.6	1504.4	1455.0	1356.1	1226.6	1065.6	879.7	674.0	454.4
1414.8	1411.5	1406.2	1396.7	1351.2	1260.0	1140.4	992.0	820.6	630.7	427.7
1533.3	1529.6	1523.9	1513.7	1464.5	1366.1	1237.1	1077.0	892.1	687.2	467.9
1467.1	1463.7	1458.2	1448.5	1401.6	1307.8	1184.9	1032.4	856.3	661.1	452.0
1507.5	1504.0	1498.4	1488.5	1440.4	1344.4	1218.6	1062.7	882.6	682.9	468.7
1458.8	1455.4	1450.0	1440.4	1394.0	1301.2	1179.7	1029.2	855.4	662.6	455.8
1441.5	1438.1	1432.8	1423.3	1377.5	1285.9	1166.1	1017.7	846.3	656.3	452.3
1466.1	1462.7	1457.3	1447.7	1401.3	1308.6	1187.3	1037.2	863.8	671.5	464.8
1396.2	1392.9	1387.9	1378.8	1334.8	1247.0	1132.2	990.1	826.0	643.8	447.7
1379.8	1376.6	1371.6	1362.6	1319.3	1232.6	1119.4	979.4	817.6	638.0	444.6

**EXPERIMENTO NATAL 4**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
12.5	12.4	12.3	12.1	11.1	9.3	7.2	5.1	3.2	1.6	0.5
26.0	25.8	25.5	25.1	23.0	19.3	15.0	10.6	6.5	3.2	1.1
63.2	62.8	62.2	61.1	56.2	47.2	36.7	25.8	15.8	7.7	2.5
40.1	39.9	39.5	38.8	35.7	30.1	23.4	16.5	10.1	4.9	1.5
140.3	139.5	138.1	135.8	125.2	105.7	82.6	58.3	35.6	17.1	5.3
145.1	144.3	142.9	140.6	129.8	109.9	86.1	61.1	37.4	18.0	5.5
171.9	170.9	169.3	166.6	154.0	130.7	102.7	73.1	44.9	21.6	6.6
262.9	261.5	259.4	255.6	238.0	205.2	165.0	121.3	78.1	40.3	13.8
452.7	450.6	447.3	441.6	415.1	365.0	301.9	231.3	158.0	89.5	35.8
480.8	478.7	475.4	469.7	443.1	392.8	328.8	256.1	179.3	105.4	44.8
510.7	508.6	505.3	499.5	472.5	421.2	355.5	280.2	199.8	120.6	53.5
529.2	527.1	523.8	518.0	491.0	439.7	373.6	297.5	215.2	132.9	61.2
684.9	682.2	678.1	670.9	637.1	572.7	489.5	393.2	288.1	181.6	86.6
738.9	736.1	731.8	724.2	688.9	621.4	534.0	432.2	320.5	205.8	101.4
757.7	754.9	750.7	743.1	707.8	640.5	553.0	450.8	337.8	220.7	112.0
1107.2	1103.2	1097.1	1086.4	1036.1	940.1	815.1	668.7	506.0	335.7	175.0
1141.4	1137.5	1131.3	1120.5	1069.8	973.0	846.9	698.7	533.4	358.8	191.8
1193.7	1189.7	1183.4	1172.3	1120.4	1021.2	891.9	739.6	569.0	387.8	212.1
1040.7	1037.2	1031.8	1022.3	978.0	893.1	782.3	651.7	505.0	348.2	194.4
1246.3	1242.2	1235.8	1224.7	1172.5	1072.6	942.1	788.1	614.6	428.2	243.6
1515.8	1510.9	1503.3	1490.0	1427.5	1307.8	1151.6	966.9	758.4	533.5	308.8
1487.5	1482.8	1475.5	1462.5	1402.0	1286.2	1135.0	956.0	753.7	534.6	314.2
1467.1	1462.5	1455.3	1442.7	1383.8	1271.0	1123.7	949.2	751.7	537.3	320.2
1538.7	1533.9	1526.5	1513.4	1452.3	1335.2	1182.4	1001.4	796.2	572.8	345.5
1450.2	1445.8	1438.9	1426.6	1369.5	1260.2	1117.6	948.5	756.8	547.6	333.8
1417.0	1412.6	1405.9	1394.0	1338.7	1232.7	1094.5	930.7	744.7	541.6	333.2
1494.3	1489.8	1482.8	1470.3	1412.3	1301.3	1156.6	985.1	790.3	577.2	357.9
1387.5	1383.3	1376.8	1365.3	1311.8	1209.3	1076.0	917.8	738.1	541.3	338.2
1503.7	1499.2	1492.2	1479.8	1422.1	1311.4	1167.6	997.0	803.1	590.7	371.1
1439.0	1434.7	1428.0	1416.2	1361.1	1255.7	1118.7	956.2	771.5	569.1	359.5
1478.7	1474.3	1467.5	1455.4	1399.0	1291.1	1150.9	984.8	795.9	588.7	373.8
1431.0	1426.7	1420.1	1408.4	1353.9	1249.6	1114.3	954.0	771.6	571.7	364.1
1414.0	1409.8	1403.3	1391.8	1338.0	1235.0	1101.6	943.5	763.8	566.6	361.9
1438.3	1434.0	1427.4	1415.7	1361.3	1257.1	1122.1	962.2	780.3	580.7	372.9
1369.8	1365.8	1359.5	1348.5	1296.9	1198.2	1070.5	919.1	746.9	557.7	360.4
1353.8	1349.8	1343.7	1332.8	1281.9	1184.5	1058.6	909.4	739.6	553.1	358.4

## EXPERIMENTO NATAL 5

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
13.2	13.2	13.2	13.1	11.4	9.8	7.9	5.9	7.9	3.9	2.2
27.5	27.4	27.3	27.1	23.7	20.4	16.4	12.1	16.4	8.0	4.4
66.8	66.7	66.5	66.1	57.8	49.8	40.1	29.6	40.1	19.4	10.6
42.4	42.3	42.2	41.9	36.7	31.7	25.6	18.9	25.6	12.4	6.7
148.0	147.7	147.3	146.4	128.7	111.4	90.2	66.8	90.2	43.7	23.7
152.9	152.7	152.2	151.3	133.3	115.7	94.0	69.8	94.0	45.8	24.8
181.0	180.6	180.1	179.0	158.0	137.5	112.0	83.5	112.0	55.0	29.9
275.5	275.1	274.3	272.8	243.7	214.9	178.5	136.8	178.5	93.8	54.1
471.6	470.9	469.8	467.5	423.7	379.9	323.2	256.6	323.2	185.1	115.1
499.6	498.9	497.8	495.6	451.8	407.8	350.5	282.3	350.5	207.9	133.4
529.9	529.2	528.0	525.8	481.3	436.5	377.8	307.5	377.8	229.9	150.8
548.3	547.6	546.4	544.2	499.8	455.0	396.1	325.1	396.1	246.1	164.5
708.7	707.9	706.4	703.6	648.1	591.9	517.9	428.2	517.9	327.7	222.8
763.8	762.9	761.4	758.5	700.4	641.6	563.8	469.3	563.8	362.7	250.4
782.5	781.7	780.2	777.2	719.3	660.6	582.9	488.1	582.9	380.6	266.4
1142.5	1141.3	1139.1	1135.0	1052.5	968.8	857.9	722.2	857.9	567.8	402.5
1177.0	1175.8	1173.6	1169.4	1086.4	1002.0	890.1	752.9	890.1	596.3	427.5
1230.2	1228.9	1226.7	1222.4	1137.4	1050.9	936.2	795.3	936.2	634.0	459.3
1071.8	1070.7	1068.8	1065.2	992.5	918.5	820.3	699.6	820.3	561.0	410.2
1282.9	1281.6	1279.4	1275.1	1189.5	1102.5	986.8	844.6	986.8	680.8	502.0
1559.7	1558.1	1555.5	1550.3	1447.9	1343.7	1205.2	1034.7	1205.2	838.1	622.8
1530.0	1528.5	1525.9	1520.9	1421.8	1320.9	1186.8	1021.7	1186.8	831.1	621.7
1508.5	1507.0	1504.5	1499.6	1403.1	1304.8	1174.2	1013.3	1174.2	827.3	622.6
1581.6	1580.1	1577.5	1572.5	1472.3	1370.3	1234.8	1067.9	1234.8	874.8	661.8
1490.4	1488.9	1486.5	1481.8	1388.2	1293.0	1166.5	1010.6	1166.5	830.2	631.0
1455.8	1454.4	1452.1	1447.5	1356.8	1264.5	1141.9	990.9	1141.9	816.0	622.6
1535.1	1533.6	1531.1	1526.4	1431.3	1334.6	1206.2	1048.1	1206.2	865.0	662.3
1425.1	1423.7	1421.4	1417.0	1329.3	1240.1	1121.7	975.9	1121.7	807.0	619.9
1544.3	1542.9	1540.4	1535.6	1441.0	1344.6	1216.9	1059.6	1216.9	877.5	675.6
1477.7	1476.3	1473.9	1469.4	1379.1	1287.3	1165.6	1015.9	1165.6	842.4	650.0
1518.3	1516.9	1514.5	1509.8	1417.4	1323.4	1198.9	1045.8	1198.9	868.4	671.5
1469.2	1467.9	1465.6	1461.0	1371.8	1280.9	1160.7	1012.9	1160.7	841.6	651.6
1451.8	1450.4	1448.2	1443.7	1355.6	1265.9	1147.3	1001.6	1147.3	832.8	645.5
1476.5	1475.1	1472.8	1468.3	1379.1	1288.3	1168.3	1020.9	1168.3	850.1	660.5
1406.1	1404.7	1402.6	1398.3	1313.8	1227.8	1114.2	974.7	1114.2	813.0	633.4
1389.6	1388.3	1386.1	1381.9	1298.5	1213.7	1101.7	964.2	1101.7	804.8	627.8

**EXPERIMENTO NATAL 6**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
11.6	11.5	11.4	11.2	10.2	10.2	8.4	6.4	4.4	2.6	1.2
24.1	23.9	23.6	23.2	21.1	21.1	17.4	13.2	9.0	5.3	2.4
58.7	58.3	57.7	56.5	51.5	51.5	42.5	32.3	22.0	12.8	5.8
37.3	37.1	36.7	36.0	32.8	32.8	27.1	20.6	14.1	8.2	3.6
130.6	129.7	128.3	125.9	115.1	115.1	95.4	72.7	49.7	28.8	12.7
135.2	134.3	132.9	130.5	119.4	119.4	99.3	75.9	52.1	30.3	13.3
160.3	159.3	157.7	154.8	141.9	141.9	118.3	90.7	62.4	36.4	16.0
246.9	245.4	243.2	239.2	221.0	221.0	187.5	147.5	105.2	64.7	30.7
428.6	426.3	422.9	416.9	389.2	389.2	337.3	273.9	204.3	134.3	70.8
456.6	454.4	451.0	444.9	417.2	417.2	364.8	300.0	228.1	154.1	84.7
486.2	484.0	480.5	474.3	446.1	446.1	392.5	325.8	251.0	172.9	98.0
504.8	502.5	499.0	492.9	464.6	464.6	411.0	343.7	267.7	187.5	109.0
654.3	651.5	647.1	639.4	604.0	604.0	536.6	451.7	355.3	252.5	150.3
706.9	703.9	699.3	691.3	654.2	654.2	583.5	494.1	392.0	282.4	171.7
725.8	722.8	718.3	710.2	673.3	673.3	602.5	513.0	410.2	299.1	185.4
1061.7	1057.5	1051.0	1039.5	986.8	986.8	886.0	757.9	610.4	449.9	284.0
1095.6	1091.4	1084.8	1073.3	1020.2	1020.2	918.5	789.1	639.6	476.0	305.4
1146.8	1142.5	1135.8	1124.0	1069.6	1069.6	965.3	832.5	678.7	509.7	331.9
1000.6	996.9	991.1	981.0	934.5	934.5	845.2	731.4	599.4	453.8	299.5
1199.1	1194.7	1187.9	1176.1	1121.3	1121.3	1016.2	882.1	726.3	553.8	370.1
1459.3	1454.1	1446.0	1431.8	1366.2	1366.2	1240.3	1079.7	892.7	685.3	463.0
1432.9	1427.8	1419.9	1406.2	1342.7	1342.7	1220.8	1065.3	884.1	682.5	465.7
1413.8	1408.9	1401.3	1387.8	1326.0	1326.0	1207.3	1055.8	879.1	682.2	469.6
1483.4	1478.3	1470.4	1456.5	1392.3	1392.3	1269.2	1112.0	928.5	723.8	502.1
1398.6	1393.9	1386.4	1373.4	1313.5	1313.5	1198.5	1051.9	880.5	689.1	481.3
1366.9	1362.3	1355.1	1342.5	1284.4	1284.4	1172.9	1030.8	864.7	679.0	477.0
1441.9	1437.1	1429.5	1416.3	1355.4	1355.4	1238.7	1089.9	916.0	721.4	509.4
1339.1	1334.6	1327.7	1315.5	1259.3	1259.3	1151.7	1014.5	854.1	674.5	478.6
1451.5	1446.7	1439.2	1426.0	1365.4	1365.4	1249.2	1101.3	928.2	734.5	522.9
1389.2	1384.6	1377.5	1364.9	1307.1	1307.1	1196.4	1055.5	890.8	706.2	504.5
1427.7	1423.0	1415.7	1402.9	1343.7	1343.7	1230.4	1086.4	917.8	728.9	522.5
1381.7	1377.2	1370.1	1357.7	1300.5	1300.5	1191.0	1052.0	889.4	707.0	507.7
1365.4	1360.9	1353.9	1341.7	1285.2	1285.2	1177.2	1040.2	879.8	700.1	503.6
1389.0	1384.5	1377.4	1365.0	1307.9	1307.9	1198.6	1060.0	897.7	715.8	516.8
1323.2	1318.9	1312.2	1300.5	1246.3	1246.3	1142.9	1011.7	858.1	685.8	497.1
1307.8	1303.6	1297.0	1285.4	1232.0	1232.0	1129.9	1000.6	849.2	679.4	493.3

**EXPERIMENTO NATAL 7**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
10.4	10.3	10.1	9.9	8.7	6.8	4.8	2.9	1.5	0.5	0.0
21.6	21.4	21.1	20.5	18.1	14.0	9.8	6.0	2.9	0.9	0.1
52.7	52.2	51.4	50.0	44.1	34.2	24.0	14.5	7.0	2.2	0.2
33.6	33.2	32.7	31.9	28.2	21.8	15.3	9.3	4.4	1.4	0.1
117.7	116.5	114.8	111.9	99.0	77.0	54.1	32.8	15.6	4.7	0.5
122.1	120.9	119.2	116.2	103.1	80.3	56.6	34.4	16.3	4.9	0.5
145.0	143.6	141.6	138.1	122.7	96.0	67.9	41.3	19.6	5.8	0.6
225.4	223.5	220.6	215.7	193.9	155.1	113.5	72.5	36.9	12.4	1.5
395.9	393.0	388.6	381.1	347.4	286.2	218.2	148.2	83.0	32.5	5.4
423.9	421.0	416.6	409.0	375.0	312.6	242.5	168.9	98.2	41.0	7.6
452.9	450.0	445.5	437.7	403.0	338.8	266.1	188.7	112.8	49.2	10.0
471.4	468.5	464.0	456.2	421.4	356.8	283.1	203.8	124.7	56.6	12.4
612.5	608.9	603.2	593.5	549.7	468.3	374.8	273.5	170.8	80.3	18.9
663.1	659.3	653.4	643.2	597.3	511.6	412.8	304.8	194.1	94.3	23.8
682.2	678.3	672.4	662.2	616.4	530.6	431.2	321.9	208.6	104.5	28.1
999.5	994.1	985.7	971.1	905.7	783.0	640.5	483.0	318.0	163.8	46.9
1033.0	1027.5	1019.0	1004.3	938.4	814.5	670.2	509.9	340.6	180.0	54.4
1082.7	1077.0	1068.3	1053.3	985.7	858.6	710.2	544.7	368.7	199.5	63.5
945.7	940.8	933.4	920.6	862.7	753.8	626.5	484.0	331.6	183.3	61.1
1134.5	1128.8	1120.0	1104.9	1036.8	908.5	758.3	589.7	408.4	230.2	80.1
1382.0	1375.2	1364.7	1346.6	1265.0	1111.4	931.1	728.5	509.5	292.3	105.8
1358.0	1351.4	1341.2	1323.7	1244.7	1096.0	921.3	724.6	511.1	297.9	111.6
1340.9	1334.5	1324.6	1307.5	1230.6	1085.7	915.4	723.3	514.3	304.0	117.5
1407.7	1401.1	1390.8	1373.1	1293.3	1143.0	966.3	766.6	548.8	328.5	130.5
1328.0	1321.7	1312.2	1295.6	1221.1	1080.8	915.8	729.1	525.1	317.7	129.4
1298.4	1292.3	1283.1	1267.0	1194.8	1058.9	898.9	717.9	519.6	317.5	132.0
1370.1	1363.8	1354.1	1337.2	1261.5	1119.3	951.8	762.1	554.2	341.4	144.6
1272.9	1267.0	1258.0	1242.5	1172.7	1041.6	887.1	712.1	520.0	322.8	139.2
1380.0	1373.7	1364.0	1347.2	1271.9	1130.5	963.9	775.1	567.7	354.4	154.9
1321.0	1315.0	1305.8	1289.8	1218.0	1083.3	924.7	744.8	547.2	343.6	152.0
1358.0	1351.8	1342.4	1326.0	1252.5	1114.8	952.5	768.5	566.2	357.4	160.1
1314.3	1308.3	1299.2	1283.4	1212.4	1079.5	922.9	745.3	550.0	348.2	157.2
1298.8	1293.0	1284.0	1268.3	1198.3	1067.2	912.9	737.8	545.3	346.2	157.3
1321.7	1315.7	1306.6	1290.8	1219.9	1087.3	931.2	754.0	559.0	357.0	164.3
1259.4	1253.8	1245.1	1230.2	1163.0	1037.6	889.7	722.0	537.2	345.3	161.1
1244.9	1239.3	1230.8	1216.0	1149.8	1026.2	880.4	715.0	532.9	343.5	161.4

**EXPERIMENTO NATAL 8**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
11.4	11.4	11.3	11.1	10.1	8.5	6.6	4.6	2.8	1.4	0.4
23.8	23.6	23.4	22.9	21.0	17.6	13.6	9.5	5.8	2.8	0.9
57.9	57.5	57.0	56.0	51.4	42.9	33.2	23.2	14.0	6.7	2.1
36.8	36.6	36.2	35.6	32.7	27.4	21.2	14.8	8.9	4.2	1.3
128.9	128.1	126.9	124.7	114.8	96.4	74.8	52.4	31.5	14.9	4.4
133.5	132.7	131.5	129.3	119.2	100.3	78.1	54.8	33.1	15.6	4.6
158.3	157.4	155.9	153.4	141.6	119.5	93.3	65.7	39.8	18.7	5.5
244.1	242.8	240.7	237.2	220.6	189.3	151.2	110.2	70.1	35.4	11.7
424.3	422.3	419.2	413.8	388.5	340.2	279.8	212.7	143.9	80.0	31.0
452.4	450.4	447.3	441.9	416.5	367.7	306.1	236.8	164.4	95.0	39.1
481.9	479.9	476.7	471.2	445.4	395.5	332.1	260.2	183.9	109.2	47.1
500.4	498.4	495.3	489.7	463.9	413.9	350.0	277.1	198.8	120.9	54.3
648.9	646.3	642.4	635.5	603.1	540.3	459.7	367.2	267.1	165.9	77.2
701.2	698.6	694.4	687.2	653.3	587.4	502.6	404.7	298.0	188.7	90.8
720.1	717.5	713.4	706.1	672.3	606.4	521.5	423.0	315.0	203.0	100.8
1053.6	1049.9	1044.0	1033.7	985.5	891.5	770.1	628.8	472.9	309.9	158.3
1087.5	1083.7	1077.8	1067.4	1018.8	924.1	801.4	658.2	499.6	332.2	174.2
1138.5	1134.6	1128.6	1118.0	1068.2	971.0	845.1	697.9	534.1	359.9	193.3
993.5	990.1	985.0	975.9	933.3	850.2	742.3	615.9	474.9	323.9	177.8
1190.7	1186.8	1180.7	1170.0	1119.9	1022.0	894.9	745.8	578.9	399.3	223.5
1449.3	1444.6	1437.3	1424.5	1364.5	1247.3	1095.0	916.1	715.4	498.4	284.1
1423.2	1418.6	1411.6	1399.2	1341.0	1227.6	1080.2	906.8	711.9	500.3	289.8
1404.4	1400.0	1393.1	1381.0	1324.4	1213.9	1070.3	901.2	710.9	503.6	296.0
1473.6	1469.1	1461.9	1449.4	1390.6	1276.0	1127.0	951.5	753.7	537.7	320.1
1389.5	1385.2	1378.6	1366.8	1312.0	1204.9	1065.9	902.0	717.0	514.7	309.8
1358.0	1353.9	1347.5	1336.1	1282.9	1179.1	1044.4	885.6	706.1	509.5	309.7
1432.6	1428.3	1421.5	1409.6	1353.9	1245.2	1104.2	937.8	749.8	543.6	333.1
1330.5	1326.5	1320.3	1309.3	1257.9	1157.6	1027.6	874.2	700.7	510.2	315.2
1442.2	1437.9	1431.2	1419.3	1363.8	1255.6	1115.4	950.0	762.8	557.1	346.2
1380.4	1376.3	1369.8	1358.5	1305.6	1202.5	1069.0	911.5	733.2	537.1	335.6
1418.7	1414.5	1407.9	1396.3	1342.2	1236.6	1100.1	939.0	756.6	555.9	349.3
1373.0	1368.9	1362.6	1351.4	1299.0	1197.1	1065.3	909.8	733.7	540.0	340.4
1356.8	1352.8	1346.5	1335.4	1283.8	1183.2	1053.3	900.0	726.4	535.4	338.5
1380.3	1376.2	1369.9	1358.7	1306.4	1204.6	1073.2	918.1	742.5	549.0	349.1
1315.0	1311.1	1305.1	1294.5	1245.0	1148.6	1024.2	877.4	711.1	527.7	337.7
1299.7	1295.9	1289.9	1279.5	1230.6	1135.5	1013.0	868.3	704.3	523.5	336.1



**EXPERIMENTO NATAL 9**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
11.4	11.4	11.2	11.1	10.2	8.5	6.7	4.7	3.0	1.5	0.5
23.7	23.6	23.3	22.9	21.1	17.7	13.8	9.8	6.0	3.0	1.0
57.8	57.4	56.9	55.9	51.5	43.3	33.7	23.8	14.6	7.2	2.3
36.7	36.5	36.2	35.6	32.8	27.6	21.5	15.2	9.3	4.5	1.5
128.6	127.9	126.7	124.6	115.1	97.2	76.0	53.8	32.9	15.9	5.0
133.2	132.5	131.3	129.2	119.5	101.2	79.3	56.3	34.5	16.7	5.2
158.0	157.1	155.7	153.3	141.9	120.5	94.7	67.5	41.5	20.1	6.2
243.7	242.4	240.5	237.0	221.1	190.7	153.3	112.8	72.8	37.8	13.1
423.6	421.8	418.8	413.6	389.3	342.4	283.3	217.1	148.7	84.5	34.2
451.7	449.8	446.9	441.7	417.3	370.0	309.7	241.4	169.5	99.9	42.9
481.2	479.3	476.3	471.0	446.2	397.8	335.8	265.0	189.3	114.7	51.4
499.8	497.8	494.9	489.6	464.7	416.3	353.7	281.9	204.4	126.6	59.0
648.0	645.6	641.9	635.2	604.1	543.3	464.4	373.4	274.3	173.4	83.6
700.3	697.8	693.9	687.0	654.3	590.5	507.5	411.3	305.7	196.9	97.9
719.3	716.7	712.8	705.9	673.4	609.6	526.4	429.6	322.8	211.5	108.3
1052.4	1048.8	1043.2	1033.4	987.0	896.0	777.2	638.3	484.3	322.2	169.6
1086.3	1082.7	1077.0	1067.1	1020.3	928.6	808.5	667.9	511.2	345.0	186.1
1137.2	1133.5	1127.8	1117.6	1069.7	975.7	852.5	707.9	546.1	373.3	206.0
992.3	989.2	984.3	975.6	934.6	854.1	748.6	624.5	485.2	335.6	189.0
1189.4	1185.7	1179.9	1169.7	1121.4	1026.7	902.4	755.9	591.1	413.1	237.2
1447.7	1443.3	1436.4	1424.1	1366.3	1252.9	1104.0	928.3	730.2	515.3	300.9
1421.7	1417.3	1410.6	1398.8	1342.8	1233.0	1088.8	918.6	726.2	516.8	306.4
1402.9	1398.7	1392.2	1380.6	1326.2	1219.1	1078.7	912.7	724.9	519.8	312.4
1472.1	1467.8	1461.0	1449.0	1392.4	1281.4	1135.8	963.5	768.3	554.6	337.3
1388.1	1384.0	1377.7	1366.5	1313.7	1210.0	1074.0	913.1	730.7	530.5	326.1
1356.7	1352.7	1346.6	1335.7	1284.5	1184.0	1052.3	896.4	719.4	524.9	325.6
1431.2	1427.0	1420.6	1409.2	1355.6	1250.3	1112.4	949.2	763.7	559.7	350.0
1329.2	1325.4	1319.4	1308.9	1259.5	1162.3	1035.2	884.7	713.6	525.1	330.8
1440.8	1436.7	1430.3	1418.9	1365.5	1260.7	1123.6	961.2	776.6	573.2	363.1
1379.0	1375.1	1369.0	1358.2	1307.3	1207.4	1076.8	922.2	746.4	552.5	351.8
1417.3	1413.3	1407.0	1396.0	1343.8	1241.6	1108.1	950.0	770.1	571.7	365.9
1371.6	1367.7	1361.7	1351.0	1300.6	1201.9	1073.0	920.4	746.8	555.2	356.5
1355.4	1351.6	1345.6	1335.1	1285.4	1187.9	1060.9	910.4	739.3	550.4	354.4
1379.0	1375.1	1369.0	1358.4	1308.0	1209.4	1080.9	928.7	755.5	564.3	365.3
1313.7	1310.0	1304.3	1294.2	1246.5	1153.1	1031.5	887.4	723.4	542.1	353.1
1298.4	1294.8	1289.1	1279.2	1232.1	1140.0	1020.2	878.1	716.4	537.8	351.3

**EXPERIMENTO NATAL 10**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
11.6	11.5	11.4	11.3	10.5	9.0	7.2	5.3	3.5	1.9	0.7
24.0	23.9	23.7	23.4	21.7	18.6	14.9	10.9	7.1	3.8	1.5
58.6	58.3	57.8	57.0	53.1	45.6	36.4	26.6	17.2	9.2	3.5
37.2	37.0	36.7	36.2	33.8	29.1	23.2	17.0	11.0	5.8	2.2
130.3	129.6	128.6	126.9	118.5	102.2	81.9	60.1	38.7	20.5	7.7
134.9	134.3	133.3	131.5	122.9	106.2	85.4	62.9	40.6	21.5	8.0
160.0	159.2	158.0	155.9	145.9	126.4	101.9	75.3	48.8	25.9	9.6
246.4	245.3	243.7	240.8	226.7	199.2	163.9	124.6	84.2	47.5	19.3
427.7	426.2	423.7	419.2	397.9	355.7	300.1	236.5	168.7	102.9	47.6
455.8	454.2	451.7	447.3	425.9	383.4	326.9	261.6	190.6	120.1	58.5
485.4	483.8	481.3	476.8	455.0	411.6	353.6	286.0	211.7	136.5	69.0
503.9	502.3	499.8	495.3	473.5	430.1	371.7	303.3	227.4	149.6	78.0
653.2	651.2	648.1	642.4	615.1	560.6	487.1	400.5	303.8	203.4	109.1
705.8	703.7	700.4	694.5	665.9	608.7	531.4	440.0	337.3	229.4	126.3
724.7	722.6	719.3	713.4	684.9	627.8	550.4	458.6	354.9	244.9	138.2
1060.1	1057.2	1052.5	1044.1	1003.4	922.0	811.4	679.9	530.6	371.2	214.1
1094.1	1091.1	1086.3	1077.9	1036.9	954.8	843.2	710.1	558.4	395.4	232.8
1145.2	1142.1	1137.3	1128.6	1086.7	1002.6	888.0	751.3	594.9	425.8	255.5
999.2	996.5	992.4	985.0	949.1	877.1	779.1	661.8	527.3	381.2	232.6
1197.4	1194.3	1189.5	1180.7	1138.5	1053.8	938.3	800.0	641.0	467.6	289.8
1457.4	1453.7	1447.8	1437.4	1386.8	1285.3	1147.0	981.2	790.2	581.1	365.3
1431.0	1427.4	1421.7	1411.6	1362.7	1264.4	1130.5	969.9	784.6	581.1	369.8
1412.0	1408.5	1403.0	1393.2	1345.5	1249.7	1119.3	962.8	781.9	582.9	375.1
1481.5	1477.9	1472.2	1462.0	1412.5	1313.1	1177.9	1015.4	827.6	620.4	403.2
1396.9	1393.5	1388.1	1378.6	1332.4	1239.6	1113.4	961.7	786.1	592.2	388.2
1365.2	1361.9	1356.7	1347.5	1302.7	1212.7	1090.4	943.4	773.2	584.9	386.3
1440.1	1436.7	1431.2	1421.5	1374.6	1280.3	1152.3	998.4	820.1	622.7	414.0
1337.4	1334.3	1329.3	1320.3	1277.0	1190.0	1072.0	930.1	765.6	583.4	390.2
1449.7	1446.3	1440.9	1431.2	1384.5	1290.6	1163.3	1010.2	832.8	636.1	427.4
1387.5	1384.2	1379.1	1369.9	1325.3	1235.8	1114.6	968.8	799.9	612.4	413.3
1426.0	1422.6	1417.4	1407.9	1362.3	1270.7	1146.8	997.7	824.8	633.0	429.0
1380.0	1376.8	1371.7	1362.6	1318.5	1230.0	1110.3	966.4	799.6	614.5	417.4
1363.7	1360.5	1355.5	1346.5	1303.0	1215.6	1097.7	955.8	791.4	608.9	414.5
1387.3	1384.1	1379.0	1369.9	1325.9	1237.4	1118.1	974.6	808.2	623.4	426.4
1321.6	1318.6	1313.7	1305.1	1263.4	1179.6	1066.7	930.8	773.3	598.3	411.3
1306.2	1303.2	1298.5	1290.0	1248.8	1166.1	1054.9	920.9	765.7	593.1	408.7

**EXPERIMENTO NATAL 11**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
10.0	9.9	9.8	9.5	8.4	6.6	4.7	2.9	1.4	0.5	0.1
20.8	20.6	20.3	19.8	17.4	13.6	9.6	5.9	2.9	1.0	0.1
50.8	50.3	49.5	48.3	42.6	33.1	23.4	14.3	7.0	2.3	0.3
32.3	32.0	31.6	30.8	27.2	21.2	14.9	9.1	4.4	1.4	0.2
113.5	112.4	110.8	108.0	95.7	74.7	52.8	32.2	15.5	4.9	0.5
117.8	116.7	115.1	112.2	99.6	78.0	55.3	33.8	16.3	5.0	0.5
140.0	138.7	136.8	133.5	118.7	93.2	66.2	40.7	19.6	6.0	0.6
218.4	216.6	213.9	209.2	188.1	151.1	111.0	71.4	36.9	12.7	1.7
385.1	382.4	378.2	371.0	338.3	279.6	214.0	146.3	82.8	33.3	5.9
413.1	410.3	406.1	398.9	365.8	305.9	238.2	166.9	98.0	41.8	8.3
441.9	439.1	434.8	427.4	393.6	331.9	261.6	186.5	112.6	50.2	10.9
460.4	457.6	453.3	445.9	412.0	349.9	278.5	201.6	124.5	57.6	13.4
598.7	595.2	589.8	580.5	537.8	459.5	369.0	270.6	170.5	81.7	20.4
648.7	645.0	639.4	629.6	584.8	502.4	406.6	301.8	193.8	95.9	25.6
667.7	664.0	658.4	648.7	603.9	521.3	424.9	318.8	208.3	106.2	30.2
978.9	973.7	965.7	951.8	887.9	769.7	631.5	478.5	317.5	166.4	50.1
1012.2	1007.0	998.9	984.8	920.4	801.0	661.0	505.3	340.1	182.8	58.0
1061.4	1056.0	1047.7	1033.3	967.2	844.8	700.8	540.0	368.2	202.4	67.5
927.5	922.9	915.8	903.5	846.9	742.0	618.4	480.0	331.2	185.9	64.8
1113.0	1107.6	1099.3	1084.8	1018.2	894.6	748.7	584.9	407.9	233.3	84.7
1356.3	1349.8	1339.8	1322.5	1242.7	1094.6	919.7	722.7	508.9	296.2	111.6
1333.1	1326.8	1317.2	1300.4	1223.2	1079.8	910.2	718.9	510.6	301.7	117.5
1316.7	1310.6	1301.1	1284.8	1209.6	1069.9	904.6	717.8	513.7	307.8	123.5
1382.6	1376.3	1366.5	1349.5	1271.5	1126.6	955.0	760.9	548.2	332.5	137.0
1304.5	1298.6	1289.4	1273.5	1200.7	1065.5	905.3	723.7	524.5	321.5	135.6
1275.6	1269.9	1261.0	1245.6	1175.0	1044.0	888.7	712.6	519.1	321.1	138.2
1346.3	1340.2	1331.0	1314.8	1240.9	1103.8	941.2	756.6	553.6	345.2	151.2
1250.9	1245.3	1236.7	1221.9	1153.7	1027.2	877.3	707.0	519.5	326.4	145.4
1356.3	1350.2	1341.0	1324.9	1251.4	1115.0	953.3	769.6	567.1	358.3	161.6
1298.4	1292.7	1283.9	1268.6	1198.5	1068.6	914.6	739.6	546.7	347.3	158.6
1334.8	1328.9	1319.9	1304.2	1232.5	1099.7	942.2	763.2	565.7	361.2	166.8
1291.9	1286.2	1277.5	1262.4	1193.1	1064.9	912.9	740.1	549.5	351.9	163.7
1276.7	1271.1	1262.5	1247.6	1179.3	1052.9	903.0	732.7	544.8	349.9	163.8
1299.3	1293.6	1284.9	1269.8	1200.7	1072.8	921.2	748.9	558.5	360.7	171.0
1238.2	1232.9	1224.6	1210.3	1144.8	1023.9	880.3	717.1	536.7	348.8	167.5
1224.0	1218.7	1210.5	1196.4	1131.9	1012.6	871.1	710.2	532.4	347.0	167.7

### Tabela dos Coeficientes de Absorção Total

#### EXPERIMENTO NATAL 4 11/05/2004

C. onda	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
0.250	342.8	324.0	315.7	342.9	337.9	348.8	344.0	350.6	341.1	344.0	347.2
0.260	325.6	320.1	310.0	333.3	327.4	338.6	333.5	339.3	328.4	331.4	334.7
0.270	313.4	307.7	299.8	322.9	315.8	328.6	322.5	324.2	318.7	323.2	321.5
0.280	300.8	294.3	288.6	318.2	301.9	326.8	317.8	311.7	309.7	319.0	311.9
0.290	279.2	268.0	262.1	310.0	277.3	323.8	310.1	299.6	300.7	312.9	297.2
0.300	197.1	104.4	98.0	303.2	156.4	317.8	302.5	284.5	290.6	302.4	275.0
0.310	130.9	31.3	27.1	295.2	83.3	311.8	290.5	260.8	274.7	290.3	244.6
0.320	48.4	19.6	20.7	285.5	70.6	304.6	278.8	232.1	251.9	269.8	213.3
0.330	9.8	14.1	17.3	274.8	61.3	293.4	261.6	200.0	223.5	245.8	181.5
0.340	5.9	12.2	-0.2	253.3	52.7	275.3	228.9	163.0	183.2	209.9	145.8
0.350	5.3	10.6	-0.7	230.5	44.5	255.5	187.6	128.5	141.8	162.8	112.1
0.360	5.1	10.0	12.3	234.7	39.6	264.8	173.0	105.7	115.8	134.6	89.7
0.370	4.9	9.2	11.0	226.7	34.6	258.4	143.9	81.6	86.8	99.9	67.3
0.380	4.8	8.7	10.2	208.6	30.5	239.7	117.9	63.9	64.9	74.0	50.7
0.390	4.6	8.0	9.1	186.3	25.8	209.3	92.4	47.6	45.4	50.8	35.9
0.400	4.5	7.6	8.3	165.0	22.2	178.7	74.9	36.8	32.7	36.3	26.1
0.410	4.3	7.2	7.7	146.4	19.3	150.9	60.9	28.3	23.2	25.6	18.6
0.420	4.2	6.9	7.1	132.1	17.1	128.8	4.0	22.4	16.6	18.2	13.4
0.430	4.1	6.6	6.7	120.0	15.3	110.3	42.6	18.0	11.8	12.8	9.6
0.440	4.0	6.3	6.3	111.3	13.9	96.4	36.7	15.0	8.5	9.2	7.1
0.450	3.8	6.0	5.9	104.0	12.7	84.5	31.7	12.6	6.0	6.4	5.0
0.460	3.7	5.8	5.7	98.3	11.9	75.5	28.0	10.9	4.3	4.6	3.7
0.470	3.7	5.6	5.5	93.4	11.2	67.7	24.9	9.7	3.2	3.3	2.8
0.480	3.5	5.4	5.2	89.1	10.5	61.3	22.4	8.7	2.5	2.5	2.2
0.490	3.5	5.2	5.1	85.2	10.0	55.7	20.4	7.9	2.0	2.0	1.9
0.500	3.4	5.0	4.8	81.7	9.4	51.0	18.6	7.3	1.7	1.7	1.6
0.510	3.4	4.9	4.6	78.4	8.8	46.7	17.1	6.8	1.6	1.5	1.5
0.520	3.2	4.6	4.4	75.1	8.2	43.1	15.8	6.3	1.5	1.4	1.5
0.530	3.2	4.5	4.2	71.8	7.7	39.8	14.8	6.0	1.5	1.4	1.5
0.540	3.1	4.2	3.9	68.7	7.1	36.9	13.7	5.6	1.5	1.4	1.5
0.550	3.0	4.0	3.7	65.6	6.5	34.3	12.9	5.4	1.5	1.4	1.5
0.560	2.9	3.8	3.3	62.8	5.9	31.9	12.1	5.0	1.4	1.3	1.4
0.570	2.9	3.6	3.1	60.1	5.4	29.9	11.4	4.7	1.4	1.3	1.4
0.580	2.9	3.4	2.9	57.8	4.9	28.0	10.8	4.5	1.3	1.2	1.4
0.590	2.7	3.2	2.6	55.4	4.4	26.4	10.1	4.1	1.2	1.1	1.2
0.600	2.6	3.0	2.4	53.6	4.0	25.0	9.6	3.9	1.1	1.0	1.0

**EXPERIMENTO NATAL 5 18/05/2004**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
338.9	330.5	336.4	342.2	337.8	307.3	172.7	344.2	355.8	337.3	344.2
326.6	320.4	326.1	332.0	322.4	233.6	148.8	333.2	345.6	327.4	336.5
317.6	313.9	319.0	325.5	311.7	198.6	127.2	324.8	336.3	319.2	330.1
312.7	308.3	313.7	312.8	301.0	192.5	107.9	317.1	331.1	316.5	322.4
304.1	300.6	305.2	288.3	281.4	205.8	88.2	311.3	325.8	310.0	316.6
291.7	289.7	292.1	210.7	209.2	183.2	72.8	302.5	315.9	304.4	312.0
270.6	269.6	272.6	127.3	133.6	157.9	61.3	291.0	302.5	294.7	304.1
183.7	182.8	181.8	98.7	79.6	76.1	53.1	276.3	287.5	285.3	293.4
29.8	34.3	34.6	80.1	50.4	35.3	46.3	253.2	265.7	271.2	280.7
9.8	13.2	13.2	66.5	36.3	27.4	40.0	215.3	229.1	234.6	249.9
8.0	10.6	9.8	55.5	25.1	24.5	34.8	166.8	174.9	183.0	202.1
7.8	10.0	9.3	49.8	22.3	23.4	30.6	143.1	149.0	161.3	181.0
7.5	9.6	8.6	44.4	19.8	21.9	26.4	110.2	114.8	125.0	139.7
7.3	9.1	8.1	39.7	17.3	20.1	22.8	84.6	87.1	94.2	104.3
7.0	8.6	7.4	34.9	14.3	17.8	19.1	60.5	61.6	65.9	71.3
6.8	8.2	7.0	31.2	11.9	15.8	16.4	44.7	44.7	47.3	50.7
6.6	7.8	6.5	27.9	10.1	14.1	14.1	32.4	32.1	33.4	35.1
6.5	7.5	6.2	25.4	8.9	12.8	12.2	24.1	23.3	23.6	24.8
6.3	7.2	5.8	23.3	8.0	11.6	10.5	18.0	16.8	16.5	17.1
6.2	6.9	5.4	21.8	7.5	10.5	9.2	14.0	12.4	11.6	11.8
6.0	6.5	5.1	20.4	7.0	9.6	8.1	10.9	9.1	8.0	7.9
5.8	6.2	4.7	19.4	6.7	8.9	7.3	8.8	6.8	5.4	5.2
5.6	5.9	4.4	18.4	6.3	8.2	6.5	7.2	5.2	3.7	3.4
5.5	5.6	4.2	17.7	6.1	7.7	6.0	6.1	4.2	2.6	2.3
5.3	5.3	3.9	16.9	5.8	7.1	5.5	5.2	3.4	1.9	1.5
5.2	5.1	3.7	16.2	5.4	6.6	5.2	4.5	2.9	1.5	1.1
5.0	4.8	3.5	15.5	5.1	6.2	4.9	4.0	2.6	1.3	1.0
4.9	4.6	3.3	14.8	4.7	5.7	4.6	3.5	2.4	1.2	1.0
4.8	4.4	3.1	14.1	4.2	5.3	4.3	3.2	2.3	1.3	1.0
4.6	4.2	3.0	13.5	3.8	5.0	4.2	2.8	2.1	1.3	1.1
4.5	4.1	2.9	12.7	3.4	4.6	4.0	2.5	2.0	1.3	1.2
4.4	3.9	2.7	12.1	3.1	4.3	3.8	2.2	1.9	1.3	1.2
4.3	3.7	2.6	11.4	2.7	4.1	3.6	1.9	1.7	1.2	1.2
4.2	3.6	2.5	10.7	2.3	3.8	3.4	1.7	1.5	1.1	1.1
4.1	3.5	2.4	10.1	2.1	3.6	3.3	1.4	1.4	1.0	1.0
4.1	3.4	2.3	9.5	1.8	3.5	3.2	1.2	1.2	0.9	0.9

**EXPERIMENTO NATAL 6 23/05/2004**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
353.9	358.0	362.6	264.8	366.0	371.4	348.5	364.2	352.1	370.1	365.8
346.5	348.9	351.4	265.8	351.0	369.5	345.3	359.8	339.4	367.9	364.5
333.8	336.6	335.9	264.6	332.9	368.0	347.9	353.8	332.3	364.8	365.3
316.0	316.9	316.5	260.9	316.7	363.9	343.9	354.2	327.7	360.8	360.4
279.7	281.7	280.8	251.9	286.3	360.5	339.8	345.8	317.7	350.1	355.5
121.2	116.1	118.6	115.6	154.3	355.2	333.3	335.1	309.9	342.7	347.8
20.5	15.0	17.0	17.4	56.5	347.1	331.8	325.5	300.0	328.7	333.5
8.4	8.0	10.6	11.6	44.6	337.7	325.2	312.0	284.5	307.9	322.8
3.4	5.3	8.1	9.3	37.1	329.8	318.3	293.5	261.9	286.4	306.0
3.3	5.4	7.7	8.7	32.1	314.6	305.2	266.6	225.7	254.5	280.7
3.4	5.3	7.4	8.1	26.9	268.8	236.3	218.5	179.0	190.9	202.4
2.7	4.3	6.3	7.1	23.1	280.8	229.9	202.3	152.5	161.9	175.4
2.3	3.9	5.7	6.4	20.5	274.2	204.9	167.0	117.1	124.1	136.8
2.1	3.7	5.5	6.0	18.2	269.3	174.2	133.8	89.8	94.8	104.4
1.8	3.2	5.0	5.5	15.6	237.7	138.6	100.4	64.1	67.3	74.1
1.7	3.1	4.7	5.1	13.6	206.4	112.1	78.2	47.4	49.4	54.0
1.6	2.9	4.5	4.8	12.0	176.3	91.1	60.7	34.6	35.6	38.7
1.5	2.7	4.3	4.6	10.9	151.4	75.0	48.3	26.0	26.1	28.0
1.4	2.6	4.2	4.5	10.0	130.7	61.9	38.8	19.6	19.1	20.0
1.3	2.4	4.1	4.3	9.1	99.9	43.3	26.4	12.1	10.9	10.6
1.3	2.5	4.1	4.4	9.4	114.1	51.8	31.8	15.3	14.4	14.6
1.2	2.3	4.0	4.2	8.9	88.5	36.7	22.2	9.8	8.4	7.9
1.1	2.0	3.9	4.2	8.8	78.4	31.2	19.0	8.1	6.7	5.9
1.1	2.2	3.8	4.1	8.6	70.1	26.9	16.4	7.0	5.5	4.6
1.0	2.1	3.7	4.0	8.5	62.5	23.1	14.3	6.1	4.7	3.7
1.0	2.0	3.5	3.9	8.3	56.2	20.1	12.5	5.4	4.2	3.2
1.0	2.0	3.4	3.8	8.1	50.3	17.6	11.1	4.9	3.7	2.9
1.0	1.9	3.3	3.7	7.7	45.3	15.6	9.9	4.4	3.4	2.6
0.9	1.8	3.2	3.5	7.3	40.7	13.8	8.7	4.0	3.2	2.5
0.9	1.7	3.0	3.3	6.8	36.6	12.3	7.8	3.7	3.0	2.4
0.9	1.7	2.9	3.1	6.3	32.8	11.0	7.0	3.3	2.8	2.3
0.8	1.6	2.7	2.9	5.7	29.4	9.8	6.2	3.0	2.6	2.2
0.8	1.5	2.5	2.7	5.2	26.2	8.7	5.2	2.7	2.3	2.0
0.8	1.5	2.4	2.5	4.6	23.4	7.8	4.8	2.4	2.1	1.9
0.8	1.5	2.3	2.4	4.1	20.8	7.0	4.3	2.1	2.0	1.7
0.8	1.4	2.2	2.2	3.7	18.8	6.1	3.8	2.0	1.8	1.5

**EXPERIMENTO NATAL 7 26/05/2004**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
					334.4	345.7	344.8	337.6	347.4	339.2
					324.6	336.1	334.2	324.4	340.0	330.7
					317.8	328.6	327.8	314.8	330.8	323.2
					311.9	322.2	322.2	308.7	327.8	318.4
					308.5	316.9	317.1	303.4	320.0	315.7
					305.0	312.3	308.6	297.0	314.9	308.6
					299.5	304.8	299.5	289.6	310.3	301.6
					293.6	298.0	287.6	285.0	302.5	293.5
					285.1	287.2	270.8	276.7	293.0	288.4
					270.2	264.8	237.3	249.0	269.6	270.6
					269.5	245.9	186.6	203.7	222.3	232.4
					265.8	241.2	167.2	188.3	215.3	229.2
					264.4	235.2	132.4	151.6	178.3	196.0
					261.6	222.8	102.5	117.8	139.4	154.7
					249.7	193.2	74.0	84.0	99.3	109.8
					237.8	166.0	55.3	61.5	72.7	79.9
					210.9	142.1	40.8	44.1	51.9	56.9
					187.6	123.2	30.7	32.1	37.4	40.6
					166.9	107.1	23.2	23.1	26.7	28.5
					150.7	94.3	18.1	17.0	19.3	20.3
					136.0	83.2	14.3	12.5	13.9	14.2
					124.2	74.0	11.6	9.5	10.2	10.0
					113.3	65.9	9.6	7.3	7.5	7.1
					104.2	59.4	8.1	5.8	5.8	5.2
					95.7	53.5	7.0	4.7	4.6	4.0
					88.2	48.5	6.2	4.0	3.8	3.2
					81.1	44.1	5.5	3.5	3.3	2.7
					74.7	40.4	5.0	3.1	2.9	2.4
					68.6	37.0	4.5	2.9	2.7	2.2
					63.1	34.1	4.0	2.6	2.5	2.1
					57.7	31.3	3.6	2.4	2.3	2.1
					52.8	29.0	3.3	2.2	2.2	2.0
					48.1	26.6	2.9	2.0	2.0	1.9
					46.5	24.6	2.7	1.8	1.9	1.8
					44.3	22.6	2.4	1.7	1.7	1.7
					41.8	21.1	2.2	1.5	1.6	1.6

\*Perdido os dados das amostras 0-4.

**EXPERIMENTO NATAL 8 02/06/2004**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
302.9	316.6	313.5	328.3	324.2	325.0	337.8	335.4	332.4	330.6	328.0
305.8	314.0	309.4	316.7	312.5	314.1	326.6	326.9	322.4	320.3	316.9
295.1	302.8	297.2	307.3	299.7	303.3	319.8	317.1	312.0	310.9	308.6
286.6	292.3	286.9	297.0	294.0	298.6	314.3	311.0	308.2	308.6	303.1
262.0	265.0	262.9	274.0	277.9	293.7	308.5	302.8	304.5	307.8	297.5
92.9	93.6	86.9	150.1	212.0	290.1	300.7	301.1	299.0	302.1	293.0
8.8	10.7	8.7	70.9	148.7	285.3	292.6	295.3	291.5	297.0	289.3
3.0	5.9	5.4	61.0	131.2	278.6	279.3	288.1	286.0	289.8	277.5
0.9	4.1	4.2	52.7	115.0	269.4	260.0	276.8	275.7	281.4	261.4
0.0	3.1	3.1	44.8	98.0	249.8	221.5	247.4	247.9	256.1	226.3
0.1	2.7	2.7	38.1	84.3	247.0	175.3	203.6	209.8	224.1	177.8
0.5	2.9	2.8	35.2	77.8	267.6	154.3	186.4	200.8	219.4	154.8
0.4	2.7	2.7	32.5	70.9	274.0	121.9	148.8	163.2	183.4	119.2
0.4	2.6	2.5	30.0	65.1	277.3	94.9	114.0	123.7	139.3	90.9
0.3	2.4	2.3	26.8	58.8	290.3	69.3	80.7	85.5	94.9	64.5
0.3	2.2	2.1	24.1	53.5	278.3	52.1	58.6	60.6	66.9	47.1
0.3	2.1	2.0	21.1	48.8	257.6	39.1	41.9	42.5	46.5	34.0
0.3	2.0	2.0	18.6	45.0	236.5	30.0	30.4	29.8	32.8	24.8
0.2	2.0	1.9	16.7	42.0	215.1	23.2	21.8	20.7	22.7	17.9
0.2	2.0	1.9	15.7	39.7	197.2	18.5	15.9	14.6	16.0	13.3
0.2	2.0	2.0	14.9	37.8	180.3	15.0	11.7	10.0	11.0	9.8
0.2	1.9	2.0	14.4	36.3	166.5	12.4	8.7	6.9	7.7	7.4
0.2	1.9	2.0	13.9	34.8	153.9	10.4	6.6	4.8	5.4	5.7
0.2	1.9	2.1	13.6	33.6	143.3	9.0	5.3	3.4	3.9	4.5
0.2	1.9	2.1	13.3	32.4	133.4	7.8	4.3	2.5	3.0	3.8
0.1	1.8	2.1	12.9	31.2	124.9	6.9	3.6	2.0	2.4	3.4
0.1	1.8	2.0	12.5	30.0	117.0	6.1	3.2	1.7	2.1	3.1
0.1	1.7	2.0	12.0	28.7	110.1	5.4	2.9	1.5	1.9	3.0
0.1	1.6	1.9	11.5	27.3	103.6	4.8	2.6	1.5	1.8	3.0
0.1	1.5	1.7	10.9	26.0	97.8	4.2	2.4	1.4	1.7	2.9
0.1	1.4	1.6	10.3	24.7	92.2	3.8	2.2	1.3	1.7	2.9
0.0	1.2	1.4	9.6	23.4	87.1	3.3	2.0	1.3	1.7	2.8
0.0	1.1	1.2	8.9	22.1	82.3	2.9	1.9	1.3	1.6	2.7
0.0	1.0	1.1	8.2	20.8	77.8	2.6	1.7	1.2	1.5	2.6
0.0	0.9	1.0	7.4	19.6	73.4	2.3	1.6	1.1	1.4	2.4
0.0	0.9	0.9	6.7	18.5	69.9	2.0	1.4	1.0	1.2	2.2



**EXPERIMENTO NATAL 9 06/06/2004**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
337.7	362.6	368.8	349.2	347.0	343.8	362.8	344.0	357.1	367.3	368.6
326.7	350.8	358.3	340.5	336.1	335.2	352.6	331.1	347.5	361.9	361.9
317.7	340.2	346.3	330.2	326.2	326.6	342.8	321.2	341.0	354.8	358.4
310.1	332.8	335.1	320.0	316.3	310.8	339.6	315.6	335.3	348.4	353.6
303.8	321.5	320.9	311.7	285.2	281.9	333.5	308.8	332.0	342.0	347.6
291.0	303.2	304.7	292.0	161.1	161.6	330.0	306.5	326.1	334.6	335.1
266.5	270.4	268.0	257.5	79.3	80.8	322.9	296.9	323.3	324.2	319.5
152.8	149.4	138.2	133.9	53.4	63.0	316.3	286.7	323.4	316.2	303.9
22.1	23.2	28.6	39.0	38.4	50.6	307.5	273.3	319.4	308.3	277.0
6.4	7.9	14.1	23.1	30.4	41.3	296.3	240.6	292.6	289.4	237.7
5.2	5.8	9.4	14.0	20.8	28.1	280.8	172.4	215.6	215.1	160.9
5.1	6.3	11.4	18.2	25.6	35.7	256.5	192.8	220.6	223.1	188.4
4.8	5.4	8.6	12.3	18.5	24.4	287.9	137.2	180.3	177.2	126.2
4.6	5.1	7.9	10.8	16.2	21.3	299.1	106.4	140.5	138.5	98.1
4.3	4.8	7.3	9.9	14.7	19.5	285.5	89.1	116.7	115.2	82.1
4.1	4.3	6.3	7.9	11.4	15.8	253.1	56.1	72.1	72.3	52.4
3.9	4.0	5.7	6.8	9.8	14.0	227.0	40.4	50.9	52.3	38.2
3.8	3.9	5.5	6.4	9.2	13.2	215.1	34.7	43.3	44.9	33.1
3.6	3.5	4.7	5.1	7.6	10.8	171.7	18.6	21.1	23.9	18.8
3.5	3.3	4.4	4.7	7.2	10.0	154.3	13.8	14.7	17.7	14.6
3.4	3.2	4.2	4.5	7.0	9.7	146.2	12.0	12.3	15.3	13.0
3.3	3.1	4.1	4.3	6.9	9.5	139.4	10.5	10.2	13.3	11.6
3.1	2.7	3.5	3.7	6.3	8.7	115.1	6.4	5.0	8.0	7.9
3.0	2.6	3.3	3.4	6.1	8.4	105.1	5.2	3.5	6.6	6.9
2.9	2.4	3.1	3.2	5.8	8.1	96.2	4.3	2.7	5.6	6.2
2.8	2.2	2.8	2.9	5.3	7.6	85.2	3.0	2.0	4.8	5.5
2.8	2.3	3.0	3.1	5.6	7.9	92.4	4.0	2.4	5.3	5.9
2.6	2.1	2.5	2.5	4.7	7.0	75.9	2.9	1.6	4.3	5.1
2.5	2.0	2.3	2.3	4.3	6.6	70.5	2.6	1.5	4.1	4.9
2.4	1.8	2.1	1.9	3.6	5.8	63.1	2.2	1.4	3.8	4.7
2.4	1.9	2.2	2.1	4.0	6.3	67.9	2.5	1.5	4.0	4.8
2.3	1.8	2.0	1.8	3.4	5.5	60.9	2.1	1.4	3.7	4.6
2.2	1.6	1.8	1.6	2.9	5.0	56.5	1.9	1.3	3.5	4.3
2.1	1.5	1.6	1.3	2.3	4.2	50.4	1.6	1.2	3.2	4.0
2.0	1.4	1.5	1.1	1.8	3.5	44.9	1.3	1.0	2.8	3.5
0.0	1.6	1.7	1.4	2.5	4.5	52.4	1.7	1.2	3.3	4.1

**EXPERIMENTO NATAL 10 13/06/2004**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
326.5	333.8	330.7	323.6	339.8	324.6	326.3	328.6	330.4	335.4	336.6
319	321.6	317	311.9	325.8	314	315.8	319.4	318.5	324.1	326.3
306.6	308.1	305.7	301.9	312.8	304.4	307.2	309.3	310.9	314.7	316.3
296.1	297.1	295.2	289.5	301.2	301.9	301.1	304.4	304.8	309.5	313.5
271.1	274.9	274.7	269.5	275.5	297.8	298	298.4	302.2	305.9	308.3
139.1	147.9	149.1	123.9	146.9	293	293.2	295.6	295.4	300.1	301.7
50.1	59.4	60.3	32.5	63.6	287.2	284.4	286.8	286.6	292.9	292.3
20.6	23.7	27	19.9	52.8	282.5	275.7	275.5	278.2	285.2	281.8
7.2	7.3	10.8	13.4	44.3	275.9	268.5	259.3	267.9	278.1	265
6.3	5.7	8.4	11.1	38.2	256	248	225.2	239.2	254.9	229
6	5.3	6.9	8.8	31.2	245.4	230.4	179.4	194.2	210.3	180.6
5.1	4.3	5.6	7	27.1	258.7	243.5	154.6	175.1	197.1	155.5
4.5	3.8	4.9	6.1	24.2	261.6	234.5	119.9	137	157.6	118.4
4.2	3.5	4.4	5.5	21.7	251.3	213.5	91.6	104	118.6	89.3
3.7	3.1	3.8	4.7	18.5	229	181.8	65	72.2	80.8	62.5
3.4	2.8	3.4	4.2	16	202.5	154.2	47.6	52.2	57.6	45.3
3.2	2.6	3.1	3.8	13.8	175.4	130.2	34.3	36.9	40	32.5
3	2.4	2.9	3.6	12	154	112.5	25.1	26.4	28.4	23.7
2.8	2.3	2.7	3.4	10.8	136.2	97.5	18.3	18.6	19.9	17.2
2.7	2.2	2.6	3.3	10.1	122.3	85.5	13.8	13.3	14.2	12.8
2.5	2.1	2.5	3.2	9.6	110.2	75.4	10.4	9.4	9.8	9.4
2.4	2	2.5	3.2	9.3	100.6	67.4	8.1	6.8	7	7.1
2.3	1.9	2.4	3.1	9.1	91.8	60.3	6.4	4.9	5	5.5
2.2	1.8	2.3	3.1	9	84.6	54.5	5.2	3.7	3.6	4.4
2.1	1.8	2.2	3	8.8	77.8	49.3	4.4	2.9	2.8	3.7
2	1.7	2.1	2.9	8.7	71.9	45.1	3.9	2.4	2.3	3.3
2	1.7	2.1	2.8	8.4	66.2	41.2	3.4	2.1	2	3
1.9	1.6	1.9	2.6	8	61.3	38.1	3	2	1.8	2.9
1.8	1.5	1.7	2.4	7.6	56.5	35.1	2.7	1.8	1.7	2.8
1.7	1.4	1.6	2.1	7.1	52.3	32.6	2.5	1.8	1.7	2.7
1.6	1.4	1.4	1.9	6.6	48.1	30.3	2.2	1.7	1.7	2.7
1.5	1.3	1.2	1.7	6	44.4	28.2	2	1.6	1.6	2.6
1.4	1.2	1.1	1.4	5.4	40.8	26.3	1.8	1.5	1.9	2.4
1.4	1.1	0.9	1.2	4.8	37.5	24.5	1.6	1.4	1.8	2.2
1.3	1	0.8	1	4.2	34.2	22.9	1.4	1.2	1.7	2.1
1.3	1	0.7	0.9	3.8	31.7	21.6	1.2	1.1	1.5	1.7

**EXPERIMENTO NATAL 11 01/07/2004**

A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
319.8	324.3	322.9	333.7	328.7	336.9	370.9	351.9	351.8	369.8	370.8
311.6	315.5	314.4	323.3	318.1	327.8	369.2	339.6	339.8	365.7	369.0
299.9	304.3	305.5	311.7	307.7	314.5	368.7	330.5	334.3	356.9	368.1
289.3	291.5	293.7	298.4	298.8	309.7	368.8	330.3	329.7	347.2	366.1
269.8	266.7	267.2	271.2	276.7	306.3	368.9	324.1	327.1	339.8	356.9
122.2	108.7	107.6	114.0	160.6	302.4	369.0	315.5	318.4	327.9	344.4
27.8	19.0	15.5	23.3	72.6	295.4	369.0	307.8	307.6	314.6	336.4
11.4	11.0	10.1	17.1	59.4	289.9	369.2	301.7	289.5	299.1	323.9
4.2	7.7	7.7	14.2	50.5	281.0	369.1	293.0	265.8	278.8	310.6
3.9	7.6	7.4	12.9	44.1	255.6	337.3	278.3	234.1	251.0	290.3
4.1	7.5	7.0	11.8	37.7	240.9	254.8	239.6	182.8	190.1	213.1
3.5	6.6	6.1	10.4	33.3	258.8	250.6	233.1	155.9	162.5	187.2
3.1	6.0	5.4	9.4	29.5	264.1	232.1	206.9	121.9	126.0	149.6
2.9	5.7	5.0	8.6	26.4	261.1	204.7	176.7	93.9	96.6	115.2
2.5	5.1	4.4	7.5	22.7	245.2	167.3	142.5	67.4	68.8	82.0
2.3	4.9	4.1	6.8	20.0	218.8	139.4	118.7	50.4	50.6	60.0
2.1	4.7	3.9	6.3	17.8	190.5	116.0	99.0	37.3	36.7	43.1
2.1	4.5	3.7	5.8	16.2	166.9	97.7	84.5	28.2	27.2	31.3
2.0	4.4	3.6	5.4	14.9	146.5	82.4	72.5	21.6	20.1	22.6
1.9	4.3	3.5	5.2	14.0	130.5	70.2	63.5	17.0	15.5	16.7
1.8	4.2	3.4	5.1	13.3	116.5	60.0	55.9	13.6	11.9	12.4
1.7	4.2	3.3	5.0	12.9	105.1	52.0	49.9	11.2	9.4	9.4
1.7	4.1	3.3	5.0	12.5	95.4	45.0	44.9	9.3	7.7	7.2
1.6	4.0	3.2	4.9	12.2	87.4	39.5	40.7	8.0	6.4	5.8
1.6	3.9	3.1	4.8	11.9	80.0	34.6	37.0	7.0	5.5	4.7
1.6	3.8	3.0	4.7	11.5	73.8	30.7	34.0	6.2	4.9	4.1
1.5	3.6	2.9	4.5	11.1	67.9	27.0	31.2	5.5	4.4	3.6
1.5	3.5	2.7	4.3	10.5	62.9	24.5	28.9	5.0	4.0	3.3
1.5	3.4	2.6	4.1	10.0	58.3	22.0	26.8	4.5	3.7	3.1
1.4	3.2	2.4	3.8	9.3	54.1	19.9	25.0	4.1	3.4	2.9
1.4	3.1	2.3	3.5	8.6	50.3	18.1	23.3	3.8	3.2	2.8
1.4	2.9	2.1	3.3	7.9	46.9	16.5	21.7	3.4	2.9	2.6
1.3	2.8	2.0	2.9	7.1	43.6	15.0	20.3	3.1	2.6	2.4
1.2	2.6	1.8	2.6	6.4	40.7	13.6	19.0	2.8	2.4	2.2
1.2	2.5	1.7	2.4	5.7	38.1	12.4	17.8	2.6	2.2	2.0
1.1	2.3	1.5	2.1	5.1	35.9	11.4	16.8	2.4	2.0	1.8