

PAULA DE ALMEIDA TOUTE

TAMIRIS PIRES THEODORO

Caracterização do escoamento com reação fotoquímica simultânea de permanganato de potássio em solução aquosa

São Paulo

2014

PAULA DE ALMEIDA TOUTE

TAMIRIS PIRES THEODORO

Caracterização do escoamento com reação fotoquímica simultânea de permanganato de potássio em solução aquosa

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para graduação em engenharia química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira.

São Paulo

2014

**PAULA DE ALMEIDA TOUTE
TAMIRIS PIRES THEODORO**

Caracterização do escoamento com reação fotoquímica simultânea de permanganato de potássio em solução aquosa

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
graduação em engenharia química

Área de concentração: Engenharia
química

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Silva
Costa Teixeira.

São Paulo
2014

A nossos familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao professor Antônio Carlos Silva Costa Teixeira pela orientação e apoio, ao professor Reinaldo Giudici e também aos colegas de laboratório pela grande ajuda prestada.

*C'est le temps que tu as perdu pour ta rose
qui fait ta rose si importante.*

*Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a
faz tão importante.*

Antoine de Saint- Exupéry

RESUMO

O presente trabalho foi proposto para a verificação da viabilidade do uso de permanganato de potássio tanto como traçador na determinação da distribuição de tempos de residência de um reator fotoquímico tubular de vidro borossilicato com lâmpada de baixa pressão coaxial assim como reagente neste sistema. Para isso, foi calculado o rendimento quântico da decomposição fotoquímica do íon permanganato em meio acidificado com ácido perclórico e na presença do agente complexante pirofosfato de sódio, através de irradiações na faixa do UVC em bateladas em uma câmara fechada. Uma rotina de otimização foi desenvolvida utilizando o software Matlab[®], de modo a encontrar o valor de rendimento quântico que melhor ajusta os dados experimentais. Posteriormente, ensaios de DTR foram conduzidos tanto com a lâmpada apagada, somente com o propósito de determinar os tempos médios de residência, quanto com a lâmpada acesa, verificando assim a viabilidade de utilizar o permanganato de potássio como traçador químico. Os dados gerados poderão ser utilizados para futuras pesquisas envolvendo este reator e para o propósito de validar simulações em CFD.

Palavras-Chave: Engenharia química. Permanganato de potássio. Fotodecomposição. Reator fotoquímico. DTR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Espectro da radiação eletromagnética [2].	9
Figura 2 - Ilustração dos tipos de escoamento ideal [10].	15
Figura 3 - Injeções de traçador e suas respostas.	16
Figura 4 - Curva de concentração vs. tempo para a saída do reator com e sem reação em resposta a um pulso de traçador.	20
Figura 5 - Arranjo para a irradiação da cubeta.	23
Figura 6 - Montagem do espectrorradiômetro simulando a irradiação na cubeta.	24
Figura 7 - Vazões utilizadas nos experimentos de DTR.	27
Figura 8 - Setup experimental para a determinação das curvas de DTR.	29
Figura 9 - Espectro de absorção do KMnO_4 em diferentes concentrações, meio neutro.	30
Figura 10 - Espectro de absorção do KMnO_4 em meio ácido.	31
Figura 11 - Curva de calibração para meio neutro e $\lambda = 525 \text{ nm}$.	31
Figura 12 - Curva de calibração para meio ácido e $\lambda = 525 \text{ nm}$.	32
Figura 13 - Solução A em cada período de irradiação.	33
Figura 14 - Espectro de absorção da solução A irradiada em diferentes tempos.	34
Figura 15 - Espectro de absorção da solução B irradiada em diferentes tempos.	35
Figura 16 - Solução de 12,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.	37
Figura 17 - Solução de 23,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.	38
Figura 18 - Solução de 47,8 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.	40
Figura 19 - Solução de 10,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.	41
Figura 20 - Solução de 21,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.	42
Figura 21 - Solução de 46 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.	43
Figura 22 - Comparação do decaimento do íon permanganato em diferentes exposições à luz.	43
Figura 23 - Espectro da potência radiante da lâmpada OSRAM descoberta.	44
Figura 24 - Espectro da potência radiante da lâmpada OSRAM parcialmente coberta.	45
Figura 25 - Absorbância total versus tempo para a solução de 23,3 ppm irradiada com lâmpada descoberta, $\lambda = 254 \text{ nm}$.	47

Figura 26 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de 0,00445 L s ⁻¹	49
Figura 27 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de 0,00638 L s ⁻¹	50
Figura 28 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de 0,00790 L s ⁻¹	50
Figura 29 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de 0,00902 L s ⁻¹	51
Figura 30 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de 0,01133 L s ⁻¹	51
Figura 31 - Mistura na região da alimentação do reator	52
Figura 32 - Escoamento preferencial ao longo do escoamento para a vazão de 0,00445 L.s ⁻¹	53
Figura 33 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de 0,00445 L s ⁻¹	55
Figura 34 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de 0,00638 L s ⁻¹	55
Figura 35 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de 0,00790 L s ⁻¹	56
Figura 36 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de 0,00902 L s ⁻¹	56
Figura 37 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de 0,01133 L s ⁻¹	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características especiais do tratamento fotoquímico	8
Tabela 2 - Energia de quebra de ligação e o correspondente comprimento de onda limite [2].....	10
Tabela 3 - Reagentes utilizados nos experimentos.....	21
Tabela 4 - Soluções preparadas para a construção da curva de calibração de KMnO_4 em meio aquoso.....	22
Tabela 5 - Soluções preparadas para a construção da curva de calibração de KMnO_4 em meio ácido e na presença de complexante.	22
Tabela 6 - Calibração da vazão da bomba na posição 1.....	26
Tabela 7 - Calibração da vazão da bomba na posição 2.....	26
Tabela 8 - Calibração da vazão da bomba na posição 3.....	26
Tabela 9 - Calibração da vazão da bomba na posição 4.....	26
Tabela 10 - Calibração da vazão da bomba na posição 5.....	26
Tabela 11 - Vazões médias calculadas para diferentes posições da bomba.	27
Tabela 12 - Condições testadas para o pulso de traçador.	28
Tabela 13 - Absortividades molares para $\lambda = 525\text{nm}$	32
Tabela 14 - Concentrações iniciais das soluções neutras irradiadas	33
Tabela 15 – Solução A: Tempos de irradiação e respectivas concentrações calculadas.	34
Tabela 16 - Solução B: Tempos de irradiação e respectivas concentrações calculadas.	35
Tabela 17 - Solução de 12,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo. ...	36
Tabela 18 - Solução de 23,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo. ...	38
Tabela 19 - Solução de 47,8 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo. ...	39
Tabela 20 - Solução de 10,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo. ...	40
Tabela 21 - Solução de 21,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo. ...	41
Tabela 22 - Solução de 46 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.	42
Tabela 23 - Linearização da absorbância total em 254 nm.	47
Tabela 24 - Rendimentos quânticos obtidos por otimização.	48
Tabela 25 - Comparação do ϕ obtido e da literatura.	48
Tabela 26 - Tempos médios de residência.....	52

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, m ²
Abs	Absorbância
c	Velocidade da luz no vácuo, $3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
CSTR	Reator de mistura perfeita, <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
DTR	Distribuição do tempo de residência
E	Função de distribuição de tempo de residência
E_{fóton}	Energia de um fóton, J
h	Constante de Planck, $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$
I₀	Intensidade da luz incidente
I_a	Taxa de absorção da luz
I_{abs}	Intensidade da luz absorvida
I_r	Intensidade da luz refletida
I_t	Intensidade da luz transmitida
k	Constante
l	Caminho óptico
N₀	Fluxo molar de fótons incidentes
N_p	Número de mols de traçador
P	Concentração de traçador ou permanganato, mol/L
PFR	Reator de escoamento pistonado, <i>Plug Flow Reactor</i>
POA	Processos fotoquímicos de oxidação avançada
POP	Poluentes orgânicos persistentes
t	Tempo
UV	Radiação ultravioleta
UVC	Radiação ultravioleta-C
V	Volume irradiado
v	Vazão volumétrica

ϵ_p	Absortividade molar, $L.mol^{-1}.cm^{-1}$
ϕ_r	Rendimento quântico, adimensional
λ	Comprimento de onda, nm
ν	Frequência da radiação, s^{-1}
α	Absorbância do meio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1. OBJETIVOS.....	8
2. REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1. FOTÓLISE POR IRRADIAÇÃO DE UV	9
2.1.1. Rendimento quântico	10
2.1.2. Cinética de reações fotoquímicas	11
2.2. FOTODECOMPOSIÇÃO DO ÍON PERMANGANATO	13
2.3. ESPECTROFOTOMETRIA.....	14
2.4. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR)	15
2.4.1. Entrada tipo pulso	17
2.5. ENSAIOS DE DTR COM REAÇÃO QUÍMICA SIMULTÂNEA	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PERMANGANATO DE POTÁSSIO	21
3.2. IRRADIAÇÃO EM BATELADAS	23
3.3. MEDIÇÕES COM ESPECTRORRADIÔMETRO	24
3.4. ROTINA EM MATLAB [®] PARA DEFINIÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO	25
3.5. CALIBRAÇÃO DO CONUNTO ROTÂMETRO-BOMBA	25
3.6. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE TRAÇADOR.....	27
3.7. ENSAIOS DE DTR COM E SEM REAÇÃO	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO	30
4.2. IRRADIAÇÃO EM BATELADAS	32
4.2.1. Irradiação em meio neutro.....	33
4.2.2. Irradiação em meio ácido	36
4.3. DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE FÓTONS POR ESPECTRORRADIOMETRIA.....	44
4.4. DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS QUÂNTICOS.....	46
4.5. CURVAS DE DTR.....	48
4.5.1. Comparação entre curvas de concentração sem reação experimentais e corrigidas.....	54

5. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	58
6. REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE A – ROTINA EM MATLAB®	61
APÊNDICE B – TRATAMENTO DE DADOS PARA A CONSTRUÇÃO DA DTR.....	62

1. INTRODUÇÃO

Água é uma das substâncias essenciais para todas as formas de vida na Terra e a sua qualidade é crucial para a humanidade. Entretanto, com o resultado da alta densidade populacional e nível de industrialização, a hidrosfera é cada vez mais poluída com matérias orgânicas e inorgânicas [1].

Sendo assim, enormes esforços são necessários para preservar a qualidade das águas superficiais através de desenvolvimento e melhora das tecnologias para tratamento de efluentes industriais e municipais, pelo fortalecimento do controle de qualidade da água e das políticas de legislação ambiental [1].

Existe uma grande variedade de processos através dos quais a água pode ser tratada de modo a satisfazer diferentes especificações. Além dos tratamentos biológicos esses sistemas podem incorporar processos de dessorção, adsorção, separação por membrana e tecnologias alternativas como a evaporação, destilação, floculação, precipitação e finalmente processos fotoquímicos de oxidação avançada (POA) [1].

A adequação dos processos fotoquímicos de oxidação avançada para a degradação de poluentes aquosos foi reconhecida no início dos anos de 1970. A partir de então muitas pesquisas e trabalhos de desenvolvimento têm sido empreendidos para comercializar alguns destes processos. POAs mostraram um grande potencial no tratamento de poluentes em baixas e altas concentrações e encontraram aplicações tão diversas como no tratamento de águas subterrâneas, na destruição do lodo de efluentes municipais e controle de compostos orgânicos voláteis [2].

Nas últimas três décadas, as tecnologias fotoquímicas se tornaram mais atrativas do que os tratamentos convencionais como colunas de adsorção, métodos de adsorção em carbono ativado e biodegradação para a remoção de poluentes de meios contaminados. A tecnologia fotoquímica é simples e limpa, seu custo é compensado em diversas aplicações, além de fornecer ao usuário final o benefício duplo de tratamento do contaminante e desinfecção de meio tratado [2].

Tabela 1 - Características especiais do tratamento fotoquímico

Técnicas de oxidação foto-iniciadas

Degradação oxidativa de compostos bactericidas ou não biodegradáveis e de uma vasta gama de contaminantes tóxicos

Possível desintoxicação de poluentes orgânicos persistentes (POPs)

Menor formação de lodo, minimizando a necessidade de tratamento de resíduos e subsequente disposição

Não há efeitos de hiper-salinização

1.1. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho são a caracterização da reação fotoquímica do permanganato de potássio em meio aquoso para verificação da possibilidade de sua utilização como traçador e reagente em reator fotoquímico tubular com lâmpada axial. Os dados gerados poderão ser usados em posteriores simulações para modelar o comportamento do reator.

Desta forma, foram realizados experimentos de irradiação de soluções de permanganato de potássio em meio neutro e ácido em pequenas bateladas, seguido de medições da potência irradiada da lâmpada de testes, de modo a caracterizar a cinética da reação fotoquímica.

A segunda parte do trabalho consistiu em realizar estudo de distribuição de tempo de residência (DTR) no reator a ser estudado, utilizando a técnica de estímulo-resposta, segundo a qual se injeta um pulso de traçador e mede-se a concentração do mesmo na saída.

Por último, os experimentos de DTR foram repetidos com a lâmpada UVC ligada, de modo a verificar se a técnica utilizada anteriormente permite observar a fotodecomposição do íon permanganato.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. FOTÓLISE POR IRRADIAÇÃO DE UV

A luz é um tipo de radiação eletromagnética, por isso possui propriedades de onda e partícula, tais como reflexão, refração, difração, interferência e polarização. A relação entre o comprimento de onda, λ , e a frequência da radiação, ν , é:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

Em que $c = 3,0 \cdot 10^8$ m/s é a velocidade da luz no vácuo. Segundo a teoria de Planck, a luz é absorvida ou emitida em unidades discretas de energia E , chamada de fótons ($h\nu$), que está relacionada com a frequência de radiação através da seguinte equação:

$$E_{\text{fóton}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Em que $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ J/s é a constante de Planck. Esta equação expressa a dualidade de onda/partícula da luz.

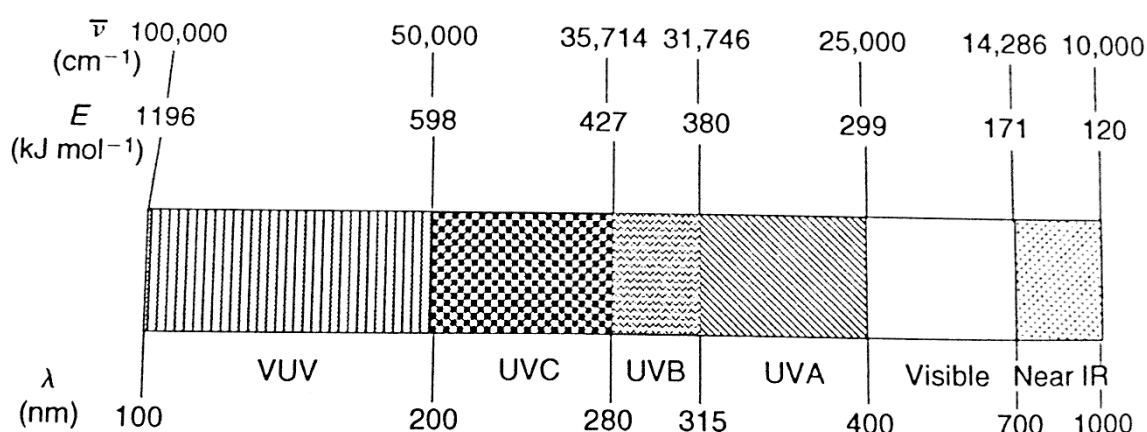


Figura 1 - Espectro da radiação eletromagnética [2].

Diversos compostos absorvem a luz UV. Examinando as energias carregadas por radiações UV e comparando com as energias necessárias para a quebra de ligações

químicas, é possível associar um comprimento de onda limite definido como o maior λ em que a energia do fóton corresponde à energia necessária para resultar em uma ruptura homolítica, como exemplifica a Tabela 2 [2].

Tabela 2 - Energia de quebra de ligação e o correspondente comprimento de onda limite [2].

<i>Ligação</i>	$\Delta E_{298 K}^0$ (kJ mol^{-1})	λ_D (nm)
$n - C_3H_7 - H$	407	294
$C_6H_5 - H$	428	279
$H_3C - CH_3$	349	343
$C_2H_5 - OH$	382	313
$H_3C - C(O)CH_3$	328	365
$H_3C - Cl$	340	352
$C_2H_5 - NH_2$	324	370
$C_2H_5 - ONO$	244	490
$C_2H_5O - NO$	156	765
$(CH_3)_2N - NO$	170 (<i>Burgess e Lavanish, 1964</i>)	703
$H_2N - NH_2$	236	507
$OCl - O$	265	451
$HO - Cl$	244	490
$HO - O$	211	568

2.1.1. Rendimento quântico

O rendimento quântico é um dos parâmetros mais importantes na avaliação da cinética de uma reação fotoquímica. Dado um conjunto de condições que levam ao decaimento de uma substância P, ele pode ser definido como:

$$\phi_r(\lambda) = \frac{\text{Número total de mols } P \text{ que reagiram}}{\text{Número total de mols de fótons de } \lambda \text{ absorvidos por } P \text{ no sistema}} \quad (3)$$

Em termos de cinética ele também pode ser escrito como as taxas de reação de P e de luz absorvida por P no sistema:

$$\phi_r(\lambda) = \frac{-\frac{dP}{dt} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})}{I_a(\lambda) (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})} \quad (4)$$

Em que $I_a(\lambda)$ é a taxa de absorção de luz pelo composto P. O rendimento quântico é um número adimensional que eventualmente pode ser expresso em mol Einstein⁻¹. Apesar de o rendimento quântico primário não poder ser maior que um, o rendimento quântico da reação eventualmente excede este valor devido às reações em cadeia envolvendo os radicais gerados na etapa fotoquímica [2].

Este parâmetro pode ser dependente do comprimento de onda, do pH, da concentração de P, da temperatura, do solvente, entre outros. Os ensaios para a sua determinação são feitos em comprimento de onda específicos, utilizando soluções com baixas concentrações de soluto, o que garante que as interações entre as moléculas sejam desprezíveis. Além disso, esses ensaios devem ser feitos em tempos de irradiação curtos para que a mudança na fração de luz absorvida seja negligenciável durante o período estudado.

É possível determinar ϕ_r diretamente através da equação 3. A luz absorvida pelo soluto é calculada baseada na irradiância dos fótons incidentes (E_p , em mol.m⁻².s⁻¹) na superfície da solução, sendo levada em consideração a atenuação do feixe de luz enquanto ele atravessa a amostra.

A quantidade de fótons incidentes pode ser medida de duas formas, a primeira a partir de medidas em espectrorradiômetro, onde a potência radiante é medida em W m⁻². A segunda utiliza experimentos com actinômetros, substâncias que possuem o seu rendimento quântico já definido para determinados comprimentos de onda. Medidas radiométricas são relativamente mais simples e rápidas de serem feitas.

2.1.2. Cinética de reações fotoquímicas

O conhecimento da cinética das reações fotoquímicas é crucial para a melhor escolha de tratamento de um meio poluído utilizando irradiação UV. Este assunto começou a ser mais bem estudado por Leifer [3] (1988), Schwarzenbach *et al* [4]. (1993) e Zepp *et al.*[5] (1981). Rearranjando a expressão do rendimento quântico (equação 4) tem-se que a taxa de reação fotoquímica de P pode ser escrita como:

$$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_\lambda = \phi_r \cdot I_{a,P}(\lambda) \quad (5)$$

Redefinindo a I_a como uma função da luz absorvida por P, a equação acima torna-se:

$$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_\lambda = \phi_r \cdot \frac{N_0(\lambda)}{V} \cdot \frac{(\varepsilon_p(\lambda)[P])}{\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda)[P]} (1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda)[P]]l}) \quad (6)$$

Em que V é o volume irradiado, $\varepsilon_p(\lambda)$ é a absorvância molar de P no comprimento de onda λ , $\alpha(\lambda)$ é a absorvância do meio e $N_0(\lambda)$ o fluxo molar de fótons, que equivale a:

$$N_0(\lambda) = E_p(\lambda) \cdot A \quad (7)$$

Sendo A, a área por onde incidem os fótons.

De modo geral, a equação 6 descreve a interação entre dois “reagentes”, o soluto e a luz. Se a absorção de luz pelo soluto é elevada devido a uma grande concentração de P e uma grande absorvância molar no dado comprimento de onda ($\varepsilon_p(\lambda)[P] \gg \alpha(\lambda)$), o reagente limitante para o caso é a luz e a reação de degradação segue cinética de ordem zero, sendo representada pela equação 8 [2].

$$[P_0] - [P_t] = \phi_r(\lambda) \cdot \frac{N_0(\lambda)}{V} \cdot t \quad (8)$$

Por outro lado, se a concentração total do soluto P for limitante para a reação $-\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda)[P] \cdot l \leq 0,02$ – a maior parte da luz é transmitida através da água, o termo $10^{-\{\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda)[P]\}l}$ pode ser expandido em séries de Taylor e simplificado pela equação 9.

$$\ln\left(\frac{[P_0]}{[P_t]}\right)\Bigg|_\lambda = 2,303 \phi_r(\lambda) \frac{N_0(\lambda)}{V} \varepsilon_p(\lambda) l t \quad (9)$$

2.2. FOTODECOMPOSIÇÃO DO ÍON PERMANGANATO

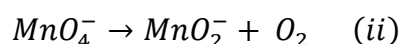
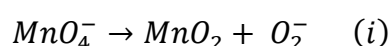
Quando exposto à radiação UV o íon permanganato reage de acordo com a reação [6]:



Devido à mudança de cor é possível determinar o rendimento quântico do permanganato quando exposto à luz UV e também determinar a cinética da reação utilizando técnicas colorimétricas.

Segundo a literatura [6], o comportamento do íon permanganato é diferente para os diferentes pHs e comprimentos de onda.

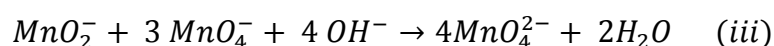
A fotodecomposição do MnO_4^- em meio aquoso foi estudada por Lee [6]. A princípio havia duas possíveis reações globais para a decomposição:



Para verificar qual reação global corresponde à degradação do íon permanganato, Lee acidificou o meio e adicionou o complexante pirofosfato de sódio [6]. Caso fosse formado MnO_2 (reação i), este precipitaria, enquanto o MnO_2^- (reação ii) seria complexado pelo pirofosfato e resultaria em uma solução rosa. A conclusão deste estudo, foi que não houve precipitação, indicando que a reação ii corresponde à degradação fotoquímica do íon permanganato.

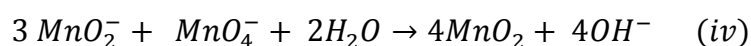
Zimmerman [7] limitou seu trabalho aos meios básicos e neutros, pois acreditava que em condições ácidas, outros compostos como HMnO_4 , H_2MnO_4^- e Mn_2O_7 pudessem ser formados e interferir em seus resultados. Entretanto, considerando os valores das constantes de equilíbrio destes compostos em meio ácido (de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 1 mol L^{-1} de HClO_4), Lee mostrou que estes não se encontrariam em concentrações significantes.

Em meio básico, Lee observou a formação do íon manganato, MnO_4^{2-} , de cor verde, ao qual atribuiu a sua formação pela oxidação do produto MnO_2^- (reação iii)



Tal reação secundária é indesejável para o estudo da fotodecomposição de permanganato, pois ocorre seu consumo, assim como do produto MnO_2^- , impedindo uma medição precisa da decomposição por irradiação de UV através de espectrofotometria.

Para a decomposição em meio neutro, foi observado um precipitado de cor marrom que aparentava ser MnO_2 , o qual pode ser formado pela oxidação de MnO_2^- na ausência de agentes complexantes, conforme a reação iv:



A ocorrência desta reação formando precipitado impede a leitura através do espectrofotômetro, pois pode haver espalhamento da luz incidente nos sólidos em suspensão, além de também consumir o íon permanganato e o produto MnO_2^- .

2.3. ESPECTROFOTOMETRIA

A colorimetria visa determinar a concentração de uma substância pela medida da absorção relativa de luz, tomando como referência a absorção da substância numa concentração conhecida. Na análise espectrofotométrica a fonte de radiação seleciona-se comprimentos de onda definidos que constituem bandas com largura menor que 1nm. A principal vantagem desses métodos é a de proporcionarem um meio simples para determinar quantidades diminutas de substâncias [8].

A teoria da espectrofotometria baseia-se no fato de que quando a luz (I_0) incide sobre um meio homogêneo, uma parcela é refletida (I_r), uma outra parcela é absorvida (I_{abs}) pelo meio e o restante é transmitido (I_t).

$$I_0 = I_{abs} + I_t + I_r \quad (10)$$

Segundo a Lei de Beer-Lambert, a intensidade de um feixe de luz monocromática diminui exponencialmente com a concentração da substância absorvedora, o que pode ser escrito sob duas formas:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k' \cdot c} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot [P] \cdot l} \quad (11)$$

Sendo [P] a concentração, k' uma constante e l o caminho óptico percorrido pelo feixe de luz.

A absorvância medida pelo espectrofotômetro é definida por:

$$Abs = \log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot [P] \cdot l \quad (12)$$

Com os dados medidos para concentrações conhecidas, pode-se construir uma curva de calibração de modo a determinar o coeficiente de absorvidade molar a um dado comprimento de onda e utilizá-lo posteriormente para determinar concentrações desconhecidas através das medidas de absorvância.

2.4. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR)

O tempo que os átomos permanecem no reator é chamado de tempo de residência do átomo. Para reatores ideais de escoamento uniforme e batelada, todos os átomos têm tempos de residência idênticos. Existem dois tipos de modelos de escoamento ideal: de mistura perfeita (ou CSTR, Continuous Stirred Tank Reactor) e pistonada (ou PFR, Plug Flow Reactor).

No modelo de mistura perfeita tem-se que as moléculas do fluido se misturam de modo a formar uma composição homogênea no interior de todo o reator. Já no caso pistonado, todas elas atravessam o reator com a mesma velocidade, apenas no sentido do escoamento, sem haver dispersão em outros eixos [9].

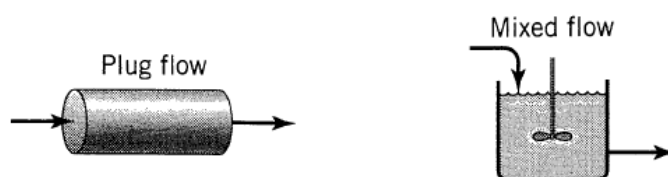


Figura 2 - Ilustração dos tipos de escoamento ideal [10].

Em todos os outros tipos de reatores os vários átomos da alimentação permanecem tempos diferentes dentro do reator, embora muitos deles saiam após permanecer um período de tempo em torno do tempo médio de residência [11].

Os modelos de escoamento não ideal consideram desvios que podem ocorrer dentro do tanque ou reator, tais como curto-circuito, escoamento preferencial, zonas mortas, retromistura, reciclo, entre outros [9].

Em qualquer reator a DTR pode influenciar significativamente o seu desempenho. A determinação da distribuição dos tempos de residência é uma das formas de caracterização mais informativas do reator, pois fornece indícios claros dos tipos de mistura que ocorrem dentro do mesmo [11].

A curva de DTR é determinada experimentalmente através da injeção de uma substância química – geralmente inerte - chamada de traçador físico no tempo $t = 0$ e medindo-se a concentração P do efluente do reator em função do tempo. Dois métodos de injeção mais usados são o de entrada do tipo pulso e de tipo degrau [11].

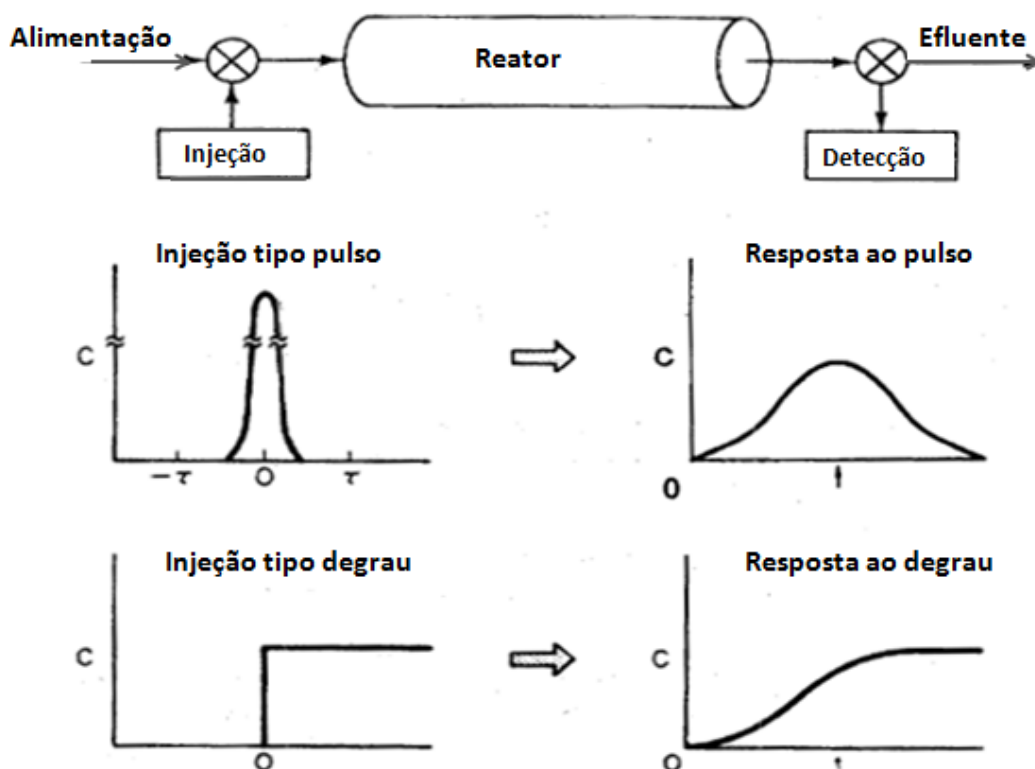


Figura 3 - Injeções de traçador e suas respostas.

2.4.1. Entrada tipo pulso

Neste tipo de entrada uma quantidade N_p de traçador é repentinamente injetada na corrente de alimentação o mais rapidamente possível. A concentração na saída é, então, medida em função do tempo. Esta curva é chamada de curva $P(t)$ na análise de DTR [11].

A quantidade de traçador (ΔN_p) que sai do reator entre os tempos t e $t + \Delta t$ é:

$$\Delta N_p = P(t) \cdot v \cdot \Delta t \quad (13)$$

Sendo v a vazão volumétrica da corrente de saída do reator. Dividindo-se pela quantidade total de traçador injetado, tem-se:

$$\frac{\Delta N}{N_p} = \frac{v \cdot P(t)}{N_p} \cdot \Delta t \quad (14)$$

A quantidade $E(t)$ é chamada de função de distribuição de tempo de residência, que descreve de maneira quantitativa quanto tempo diferentes elementos de fluidos permanecem no reator. Por definição, para a injeção de um pulso:

$$E(t) = \frac{v \cdot P(t)}{N_p} \quad (15)$$

Deste modo:

$$\frac{\Delta N}{N_p} = E(t) \cdot \Delta t \quad (16)$$

Quando a quantidade de traçador injetado é desconhecida, ela pode ser obtida usando as medidas de concentração na saída, somando todas as quantidades ΔN entre os tempos zero e infinito.

$$N_p = \int_0^{\infty} v \cdot P(t) \cdot dt \quad (17)$$

Como v é geralmente constante, pode-se definir:

$$E(t) = \frac{P(t)}{\int_0^{\infty} P(t).dt} \quad (18)$$

O denominador corresponde à área sob a curva $P(t)$.

Um parâmetro frequentemente utilizado para reatores ideais é o tempo espacial (τ), definido como sendo igual à razão entre o volume do reator e a vazão do escoamento. Para um reator não-ideal este tempo equivale ao tempo médio de residência (t_m), que pode ser calculado através da seguinte equação:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t.E(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} t.E(t)dt \quad (19)$$

A fim de comparar tempos de retenção para diferentes reatores, cria-se a função de distribuição normalizada. Desta forma:

$$\text{Tempo adimensional: } \theta = \frac{t}{\tau} \quad (20)$$

$$E(\theta) = \tau.E(t) = \tau.\frac{P_s(t)}{A} \quad (21)$$

Usualmente, $P_s(t)$ não é medida de forma direta, mas mede-se alguma propriedade da qual a concentração seja dependente, tal como a absorbância. Para baixos valores de absorbância, pode-se considerar que o seu valor é proporcional à concentração da substância, como prova a Lei de Beer-Lambert.

2.5. ENSAIOS DE DTR COM REAÇÃO QUÍMICA SIMULTÂNEA

Um traçador como o permanganato de potássio pode ser utilizado como traçador físico, quando não há reações ocorrendo no reator, ou químico, quando acontece reação simultânea ao escoamento. Sendo assim, estudo do tempo de residência

para um traçador químico segue uma dinâmica ligeiramente diferente da realizada para traçadores físicos, como previamente discutido no item 2.4.

Para o caso de um traçador que é consumido por uma reação química durante a sua passagem pelo reator, é necessário determinar além da distribuição de tempo de residência do traçador injetado, a quantidade decrescida devido à degradação do composto ao longo da reação química.

De maneira geral, se a taxa de reação sofrida pelo traçador químico é conhecida, assim como a sua distribuição de tempo de residência para a situação de escoamento com reação, pode-se determinar uma curva corrigida de tempos de residência da seguinte maneira:

Supondo que o traçador sofre uma reação de primeira ordem, tem-se que seu consumo é dado por:

$$\frac{dP}{dt} = -k \cdot P \quad \text{reação de primeira ordem} \quad (22)$$

Integrando a equação acima, tem-se o decaimento do traçador ao longo do tempo:

$$P = P_0 \exp(-k \cdot t) \quad (23)$$

Estendendo o raciocínio para uma alíquota P_i de traçador que possui um tempo de residência t_i no reator, pode-se escrever que:

$$P_i = P_{0i} \exp(-k \cdot t_i) \quad (24)$$

Em que P_{0i} seria a concentração de P na saída do reator no tempo i caso não houvesse reação ao longo de seu escoamento.

Desta forma, a curva de concentração versus tempo obtida experimentalmente em uma condição em que a reação não ocorre pode ser comparada com a curva de concentração corrigida versus tempo, verificando a viabilidade do uso deste traçador tanto para as duas condições.

Como mostra a Figura 4, quanto maior a constante cinética, maior será a taxa de degradação do traçador durante o escoamento no reator e menor será sua concentração na saída do reator em um dado tempo.

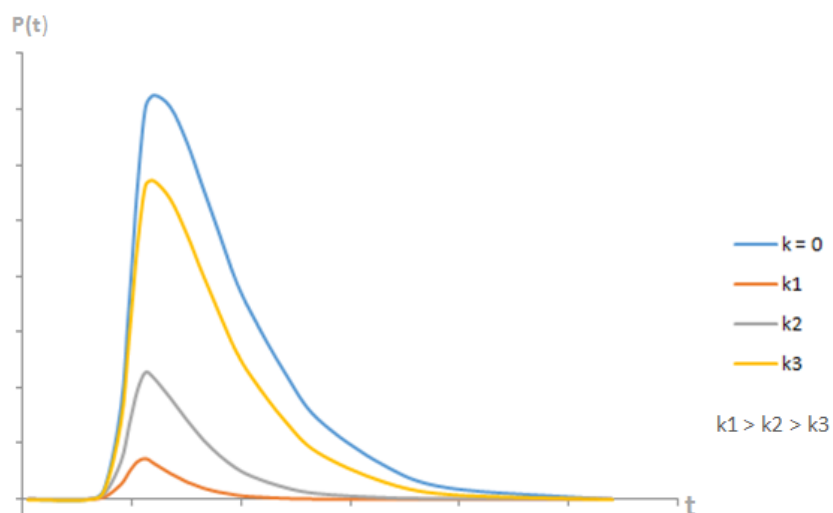


Figura 4 - Curva de concentração vs. tempo para a saída do reator com e sem reação em resposta a um pulso de traçador.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados no laboratório Centro de Engenharia de Sistemas Químicos, CESQ, localizado no terceiro andar do prédio Semi-industrial do departamento de engenharia química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.1. CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Para quantificar as concentrações de permanganato em solução foi utilizado o espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, sendo necessário inicialmente construir a curva de calibração para a substância estudada. Foram feitos dois tipos solução, a primeira com apenas permanganato de potássio em água de osmose reversa e a segunda adicionando também ácido perclórico (HClO_4) e o complexante pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Os reagentes utilizados nos experimentos deste trabalho estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados nos experimentos.

Substância	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Fabricante
Permanganato de potássio	KMnO_4	158,03	LABSYNTH
Pirofosfato de sódio	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	266,00	LABSYNTH
Ácido perclórico 70%	HClO_4	100,46	MERCK

A solução mais concentrada foi feita pesando uma determinada quantidade de permanganato de potássio em balança de alta precisão e diluindo em um balão de 25mL com água de osmose reversa. As demais soluções foram feitas através de cinco diluições sucessivas, onde uma amostra de 12,5mL era retirada da solução anterior, colocada em um novo balão, o qual se completava com água até a marca dos 25mL.

As Tabela 4 e Tabela 5 indicam as soluções e suas referentes concentrações para os dois meios estudados.

Tabela 4 - Soluções preparadas para a construção da curva de calibração de KMnO_4 em meio aquoso.

Preparo da solução 1: 0,00254 g de KMnO_4 25 mL de água de osmose reversa		
Solução	Concentração (ppm)	Concentração de KMnO_4 (mol L^{-1})
1	101,55	$6,43 \times 10^{-4}$
2	50,78	$3,21 \times 10^{-4}$
3	25,39	$1,61 \times 10^{-4}$
4	12,69	$8,03 \times 10^{-5}$
5	6,35	$4,02 \times 10^{-5}$
6	3,17	$2,01 \times 10^{-5}$

Tabela 5 - Soluções preparadas para a construção da curva de calibração de KMnO_4 em meio ácido e na presença de complexante.

Preparo da solução 1': 0,0094 g de KMnO_4 0,7578 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 1,1 mL de HClO_4 25mL de água de osmose reversa		
Solução	Concentração (ppm)	Concentração de KMnO_4 (mol L^{-1})
1'	188,00	$1,19 \times 10^{-4}$
2'	94,00	$5,95 \times 10^{-4}$
3'	47,00	$2,97 \times 10^{-4}$
4'	23,50	$1,49 \times 10^{-4}$
5'	11,75	$7,44 \times 10^{-5}$
6'	5,88	$3,72 \times 10^{-5}$

3.2. IRRADIAÇÃO EM BATELADAS

Foram escolhidas algumas das soluções anteriores para realizar a irradiação em bateladas. Nesta etapa, a cubeta de quartzo 3,5 mL (dimensões externas 45 × 12,5 × 12,5 mm) do espectrofotômetro Shimadzu foi preenchida com as soluções de permanganato e irradiada com lâmpada OSRAM HNS 11W OFR em uma câmara fechada. Apenas uma face da cubeta foi exposta à luz, conforme a Figura 5, de modo que a área exposta fosse bem definida (35 mm²).

Em intervalos de tempo regulares a irradiação era interrompida para que fosse medida a absorbância da solução, de maneira a acompanhar o desenvolvimento da reação. Ensaios semelhantes foram feitos cobrindo aproximadamente uma metade da lâmpada, para observar a influência do fluxo de fótons incidente na superfície da cubeta na cinética da reação.

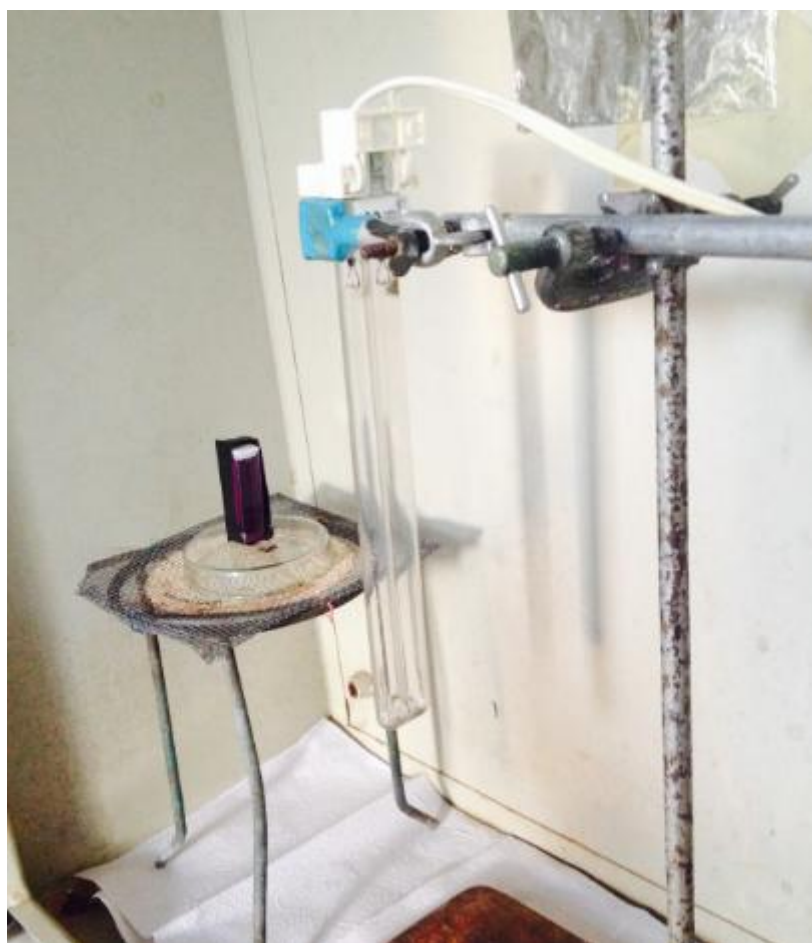


Figura 5 - Arranjo para a irradiação da cubeta.

3.3. MEDIÇÕES COM ESPECTRORRADIÔMETRO

Utilizando o espectrorradiômetro Luzchem SPR-4002, a potência radiante da lâmpada foi medida entre os comprimentos de 235 nm e 850 nm. Os dados lidos com o espectrorradiômetro representam a potência irradiada para cada comprimento de onda em $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$.

Como o aparelho necessita estar na posição horizontal para realizar as medições, a lâmpada foi rotacionada, mantendo sua distância similar àquela em relação à cubeta durante os ensaios de irradiação. Foram também tomadas as medidas de potência para a lâmpada metade revestida. Tanto para a lâmpada nua e coberta, foram realizadas três medidas para verificar a consistência dos dados retornados pelo software. A disposição dos equipamentos pode ser observada na Figura 6 abaixo.



Figura 6 - Montagem do espectrorradiômetro simulando a irradiação na cubeta.

Antes de realizar as leituras foi necessário realizar a calibração do aparelho, de modo a otimizar o tempo de integração. Desta forma, os dados gerados são menos suscetíveis a erros introduzidos por ruídos. Para isso, foram feitas medidas com a luz ligada e também com o obturador do aparelho fechado.

3.4. ROTINA EM MATLAB[®] PARA DEFINIÇÃO DO RENDIMENTO QUÂNTICO

As formas integradas da equação 6, exibidas nas equações 8 e 9, partem do pressuposto que:

- i) a concentração do meio é elevada o suficiente (absorbância maior que dois) para que se possa considerar que a luz incidente é completamente absorvida.

Ou ainda que:

- ii) a concentração é baixa o suficiente para que não haja interação entre as moléculas de soluto (absorbância menor que 0,02), fazendo com que a taxa de degradação de P seja exponencial no tempo.

Como as condições de irradiação estudadas possuem um comportamento intermediário em relação a estas hipóteses, decidiu-se criar uma rotina em Matlab[®] que visa ajustar o valor de ϕ_r de maneira a minimizar o erro quadrático em relação os pontos experimentais. Para isso, o software utiliza uma integração numérica da equação 6, não sendo necessário assumir as hipóteses citadas acima.

A solução do problema foi conseguida utilizando o método de enumerações exaustivas do rendimento quântico, ϕ_r , segundo a qual o erro quadrático foi calculado para valores discretizados do parâmetro entre zero e um. O menor erro quadrático corresponde ao valor de ϕ_r que melhor se adapta às condições experimentais.

3.5. CALIBRAÇÃO DO CONUNTO ROTÂMETRO-BOMBA

Foram realizados ensaios para definir as diferentes vazões a serem utilizadas nos ensaios de DTR. Para isso, fixando em uma posição o rotâmetro, mediu-se o volume na saída do reator utilizando uma proveta de um litro em determinados períodos de tempo, conforme mostram as tabelas a seguir. Tomou-se o cuidado de manter a altura da mangueira na saída do reator assim como a altura do tanque de alimentação constante, minimizando possíveis discrepâncias derivadas destes fatores.

Tabela 6 - Calibração da vazão da bomba na posição 1.

Posição 1		
Volume medido na proveta	Tempo (s)	Vazão calculada (L min ⁻¹)
300 mL	66	0,273
600 mL	135	0,267
900 mL	204	0,265
1000 mL	227	0,264

Tabela 7 - Calibração da vazão da bomba na posição 2.

Posição 2		
Volume medido na proveta	Tempo (s)	Vazão calculada (L min ⁻¹)
300 mL	46	0,391
600 mL	94	0,383
900 mL	142	0,380
1000 mL	159	0,377

Tabela 8 - Calibração da vazão da bomba na posição 3.

Posição 3		
Volume medido na proveta	Tempo (s)	Vazão calculada (L min ⁻¹)
300 mL	35	0,514
600 mL	77	0,468
900 mL	115	0,470
1000 mL	135	0,444

Tabela 9 - Calibração da vazão da bomba na posição 4.

Posição 4		
Volume medido na proveta	Tempo (s)	Vazão calculada (L min ⁻¹)
300 mL	32	0,563
600 mL	67	0,537
900 mL	101	0,535
1000 mL	113	0,531

Tabela 10 - Calibração da vazão da bomba na posição 5.

Posição 5		
Volume medido na proveta	Tempo (s)	Vazão calculada (L min ⁻¹)
300 mL	23	0,783
600 mL	55	0,655
900 mL	84	0,643
1000 mL	94	0,638

Tabela 11 - Vazões médias calculadas para diferentes posições da bomba.

Posição	Vazão média (L min ⁻¹)
1	0,267
2	0,383
3	0,474
4	0,541
5	0,680

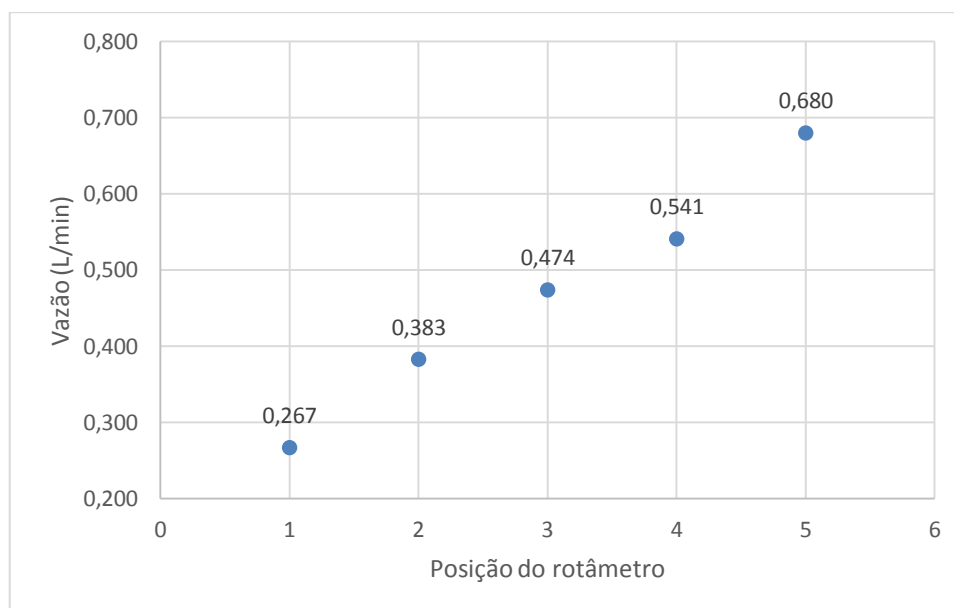


Figura 7 - Vazões utilizadas nos experimentos de DTR.

3.6. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE TRAÇADOR

Para determinar o volume do pulso de KMnO_4 e a sua concentração a ser injetado na entrada do reator, foram feitos ensaios preliminares testando diversas condições possíveis a uma vazão intermediária de aproximadamente meio litro por minuto, listadas na Tabela 12, abaixo.

Tabela 12 - Condições testadas para o pulso de traçador.

Tentativa	Volume do Pulso	Concentração	Efeito observado
1	3 mL	200 ppm	A concentração ao longo do reator não permitiu uma visualização clara da frente de traçador.
2	4 mL	200 ppm	A frente de traçador não se tornou mais nítida e o tempo de injeção do pulso não poderia ser considerado desprezível.
3	3 mL	2010 ppm	Foi possível uma boa observação da frente do traçador no interior do reator e tempo de injeção adequado.

Foi então decidido seguir os próximos ensaios com pulso de 3 mL e concentração de 2010 ppm de permanganato de potássio.

3.7. ENSAIOS DE DTR COM E SEM REAÇÃO

O sistema utilizado para a obtenção de dados para a construção das curvas de tempo de residência, representado na Figura 8, era composto por um tanque de 50 L (Número 1, na Figura 8), uma bomba centrífuga (Número 2), um rotâmetro (Número 3), um reator fotoquímico tubular (Número 4) e uma lâmpada de baixa pressão (TUV, Philips, 36W) concêntrica ao reator.

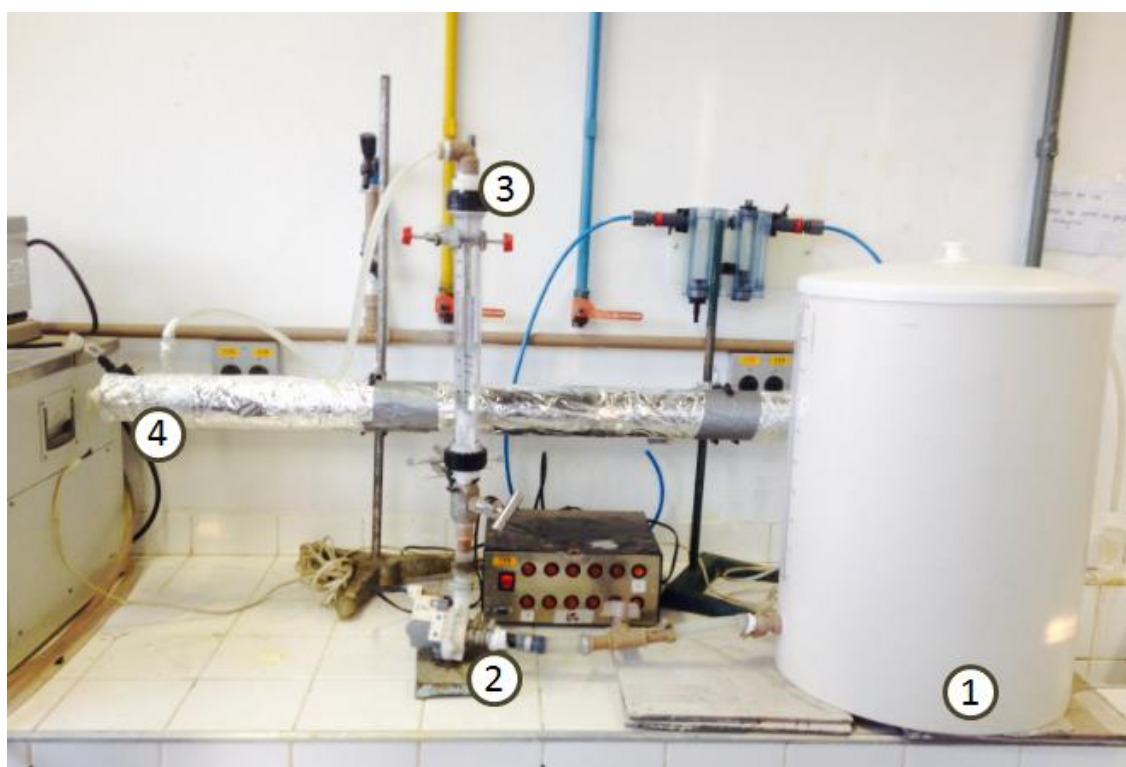


Figura 8 - Setup experimental para a determinação das curvas de DTR.

Para a realização dos experimentos, era fixada uma vazão - previamente calibrada - no conjunto rotâmetro-bomba e, no tempo zero, injetava-se um pulso do traçador permanganato de potássio. Amostras de aproximadamente 10 mL da saída do reator eram retiradas em diferentes tempos e armazenadas em tubos de ensaio. O experimento era finalizado após um tempo suficientemente grande para que ocorresse a saída de todo o traçador do reator.

Nos ensaios de DTR sem reação, o meio circulante era formado apenas por água tratada por osmose reversa. Já nos ensaios de DTR com reação, o meio era constituído de uma solução aquosa contendo complexante $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (aproximadamente 5 g L^{-1}) e ácido perclórico HClO_4 (aproximadamente $1,4 \text{ mL L}^{-1}$).

Os experimentos com reação eram conduzidos da mesma maneira, porém com a lâmpada ligada e o reator inteiramente coberto, por questões de segurança em relação à exposição à radiação UV.

As amostras colhidas nos tubos de ensaio durante os experimentos eram analisadas no espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 para posteriormente, utilizando a curva de calibração já construída, determinar a concentração da saída do reator ao longo do tempo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Com os espectros de absorbância das soluções de permanganato de potássio, foi possível observar um pico característico no comprimento de onda $\lambda = 525 \text{ nm}$. Como pode ser observado na Figura 9, para meio neutro, e na Figura 10, para meio ácido. Este pico foi escolhido para a construção das curvas de calibração, uma vez que permite identificar até mesmo concentrações muito pequenas de KMnO_4 em solução.

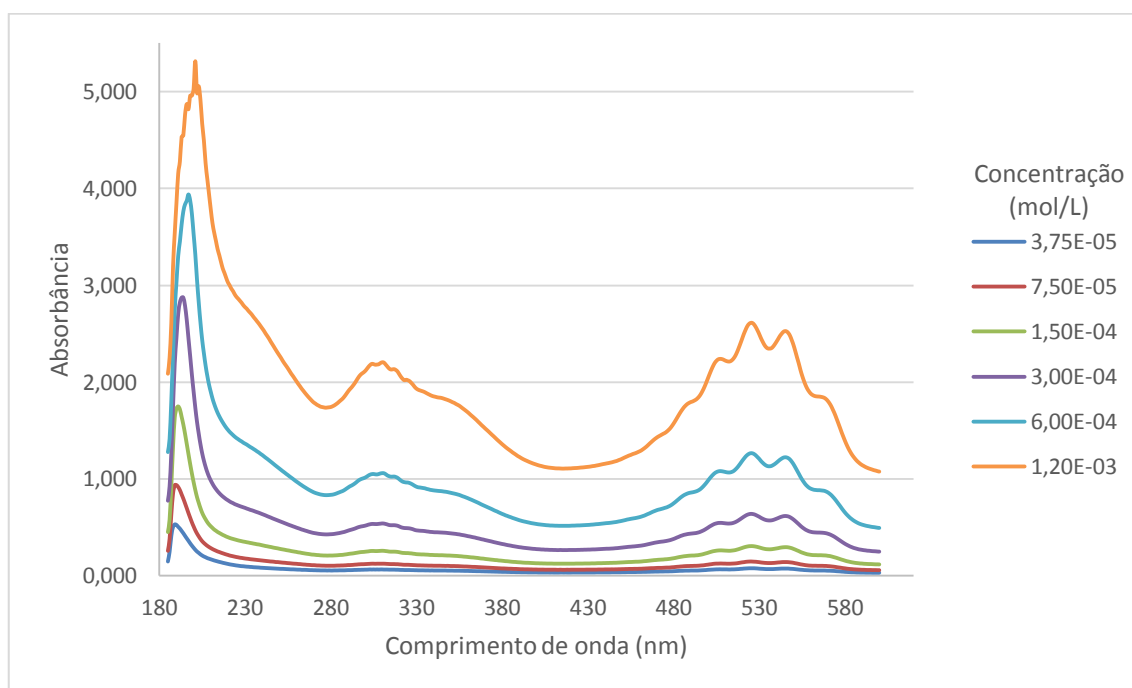


Figura 9 - Espectro de absorção do KMnO_4 em diferentes concentrações, meio neutro.

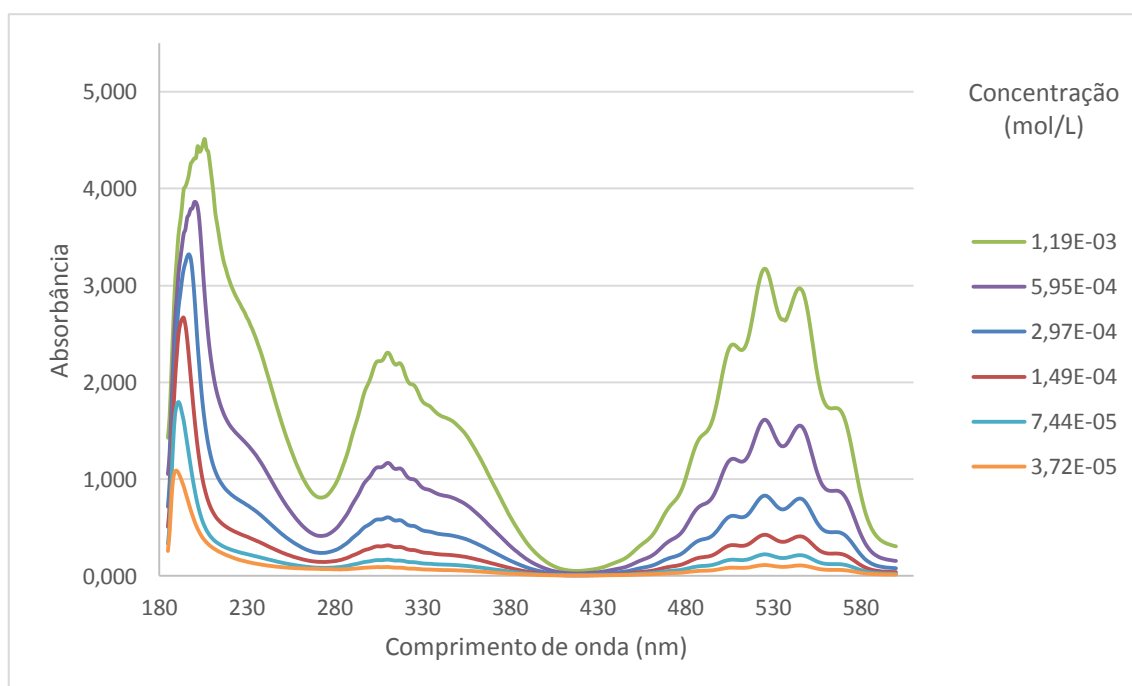


Figura 10 - Espectro de absorção do KMnO_4 em meio ácido.

Utilizando então este comprimento de onda, foi possível construir um gráfico de absorbância versus concentração, como mostra a Figura 11 e a Figura 12, para as soluções em meio neutro e em meio ácido respectivamente. Os valores de absorvidade molar foram obtidos através da linearização das curvas, correspondendo ao coeficiente angular das mesmas, uma vez que o caminho óptico corresponde a 1 cm.

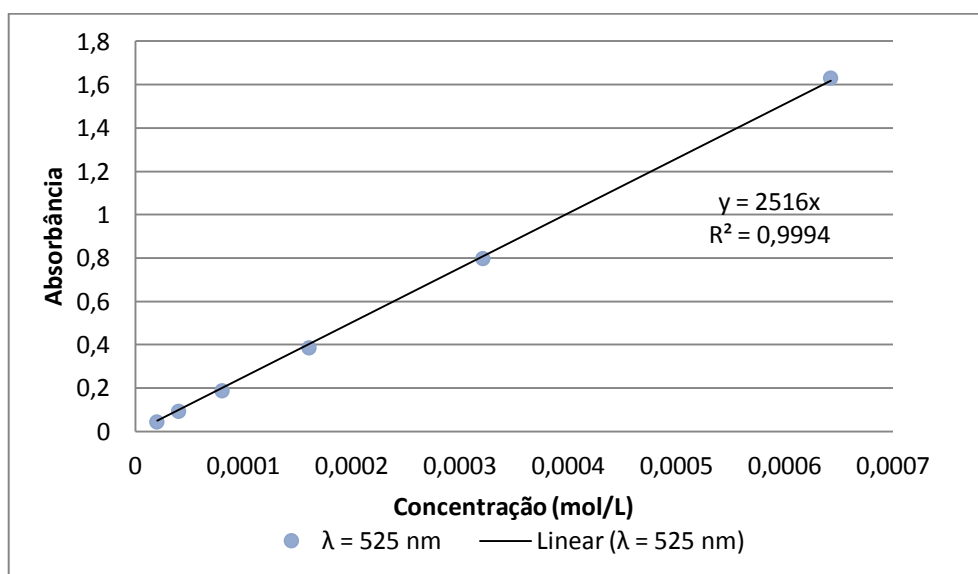


Figura 11 - Curva de calibração para meio neutro e $\lambda = 525$ nm.

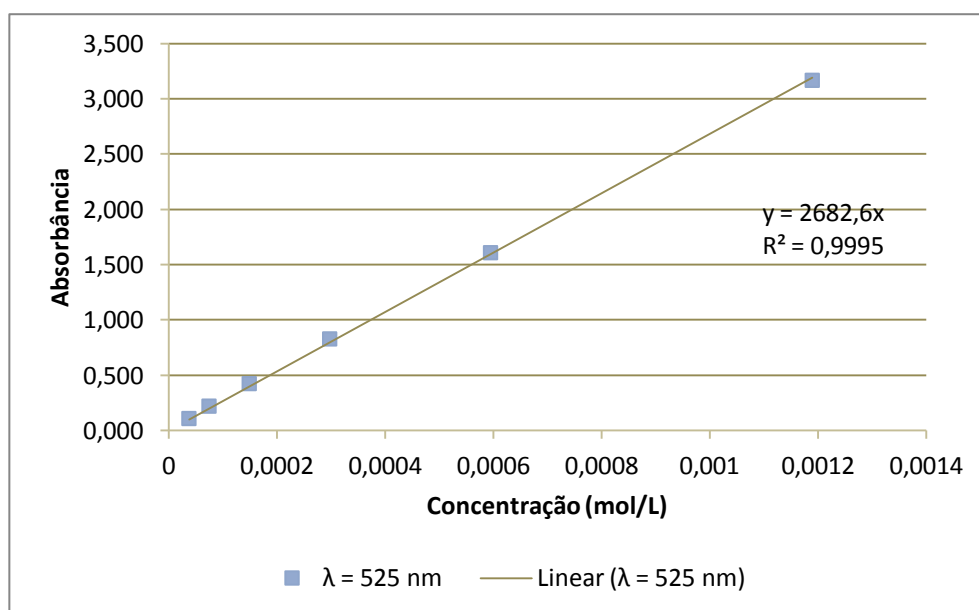


Figura 12 - Curva de calibração para meio ácido e $\lambda = 525$ nm.

Os valores obtidos de absorvidade molar, indicados na Tabela 13, foram utilizados para determinar posteriormente as concentrações das amostras recolhidas tanto dos ensaios de irradiação em batelada quanto nos de DTR.

Tabela 13 - Absorvidades molares para $\lambda = 525$ nm.
 $\epsilon(\lambda = 525 \text{ nm}) (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Meio neutro	Meio ácido
2516	2682,6

4.2. IRRADIAÇÃO EM BATELADAS

De maneira a obter a cinética da reação descrita pela equação 6 de decomposição do íon permanganato, foram realizados ensaios onde uma cubeta de quartzo contendo a solução a ser caracterizada era irradiada com a lâmpada OSRAM de 11 W.

Foram realizados ensaios para soluções de diferentes concentrações, em meio neutro e também em meio ácido. A concentração nos diferentes tempos foi calculada através da equação da Lei de Beer-Lambert, utilizando os devidos valores de ϵ_P , indicados na Tabela 13.

4.2.1. Irradiação em meio neutro

Inicialmente, foram irradiadas soluções em meio neutro para duas diferentes concentrações iniciais em $\lambda = 254 \text{ nm}$. Visualmente foi possível observar a formação de um precipitado marrom assim como a mudança na cor das soluções ao longo do tempo de exposição, como destaca a Figura 13.

Tabela 14 - Concentrações iniciais das soluções neutras irradiadas

Solução	Concentração inicial
A	50 ppm
B	25 ppm

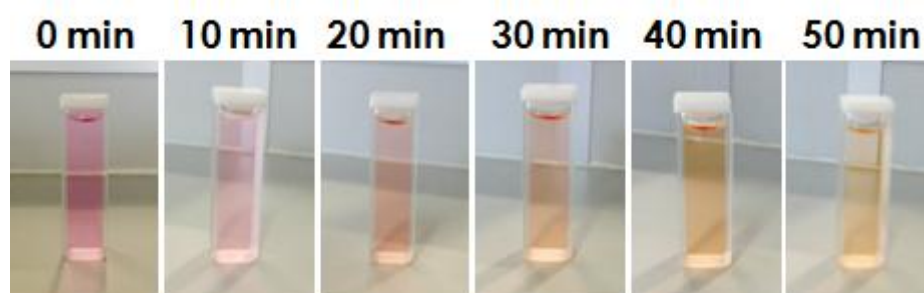


Figura 13 - Solução A em cada período de irradiação.

Ao analisar os espectros ao para os diferentes tempos de exposição, foi possível notar um pico crescente em torno de $\lambda = 305 \text{ nm}$ que não se verifica nas soluções de calibração, provavelmente correspondendo aos produtos formados ao longo da irradiação.

As Tabela 15 e Tabela 16 apresentam os tempos, absorbâncias e concentrações obtidos nas irradiações. É importante ressaltar que as irradiações foram feitas em 254 nm, mas as medições de absorbância, e conseqüentemente os cálculos de concentração, se deram em 545 nm, pico característico do permanganato de potássio.

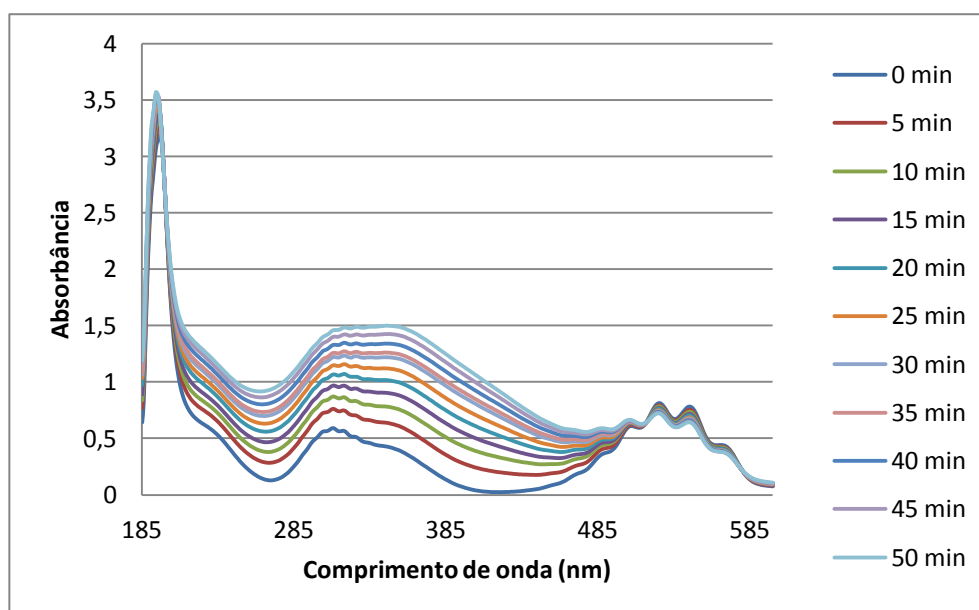


Figura 14 - Espectro de absorção da solução A irradiada em diferentes tempos.

Tabela 15 – Solução A: Tempos de irradiação e respectivas concentrações calculadas.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,814	$3,24 \times 10^{-4}$
5	0,796	$3,16 \times 10^{-4}$
10	0,783	$3,11 \times 10^{-4}$
15	0,772	$3,07 \times 10^{-4}$
20	0,761	$3,02 \times 10^{-4}$
25	0,751	$2,98 \times 10^{-4}$
30	0,744	$2,96 \times 10^{-4}$
35	0,738	$2,93 \times 10^{-4}$
40	0,732	$2,91 \times 10^{-4}$
45	0,728	$2,89 \times 10^{-4}$
50	0,722	$2,87 \times 10^{-4}$

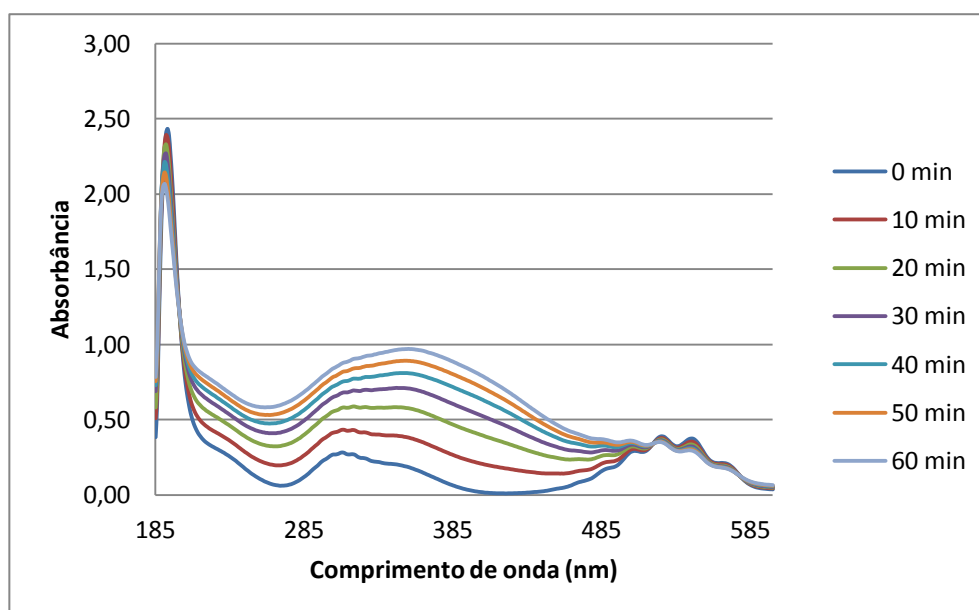


Figura 15 - Espectro de absorção da solução B irradiada em diferentes tempos.

Tabela 16 - Solução B: Tempos de irradiação e respectivas concentrações calculadas.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,390	$1,55 \times 10^{-04}$
10	0,378	$1,50 \times 10^{-04}$
20	0,368	$1,46 \times 10^{-04}$
30	0,363	$1,44 \times 10^{-04}$
40	0,357	$1,42 \times 10^{-04}$
50	0,354	$1,41 \times 10^{-04}$
60	0,349	$1,39 \times 10^{-04}$

A irradiação da solução A mostra que, para 50 minutos de exposição, houve uma diminuição de 11,3% na quantidade total de mols de permanganato. Já para a irradiação B, houve uma diminuição de 10,5% após uma exposição de 60 minutos à irradiação de 254 nm. Entretanto, como apontado por [3], existe a ocorrência de reações secundárias quando a irradiação é dada em meio neutro, fato que mascara os resultados obtidos durante os experimentos acima citados.

A presença do precipitado sugere que outra reação além da fotodecomposição do íon permanganato ocorre na condição de meio neutro, possivelmente a reação (iii) sugerida por Zimmerman. Além da indesejável reação secundária, a formação de precipitado claramente interferiu nas medidas espectrofotométricas, tornando-as não

confiáveis. Desta forma, decidiu-se seguir os experimentos que envolvessem a reação fotoquímica apenas em meio ácido.

Para que a formação de produtos que alteram a absorvância total do meio tivesse menores interferências nas futuras medidas espectrofotométricas, os tempos de exposição foram reduzidos para os experimentos posteriores.

4.2.2. Irradiação em meio ácido

As irradiações com $\lambda = 254$ nm e em meio ácido foram feitas na presença de complexante $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ácido perclórico e em tempos mais curtos que os utilizados no caso anterior. Além disso, para verificar o efeito da alteração da quantidade de fótons incidentes, foram realizados ensaios com lâmpada completamente exposta e também com ela parcialmente coberta, como melhor descrito na seção 3.2.

Para o caso da lâmpada completamente exposta, foram feitas três irradiações, com as seguintes concentrações iniciais: 12,7 ppm, 23,3 ppm e 47,8 ppm. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19, assim como na Figura 16, Figura 17 e Figura 18.

- Solução de concentração inicial igual a 12,7 ppm ($8,04 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), para λ igual a 525 nm.

Tabela 17 - Solução de 12,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Tempo (min)	Absorvância	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,220	$8,04 \times 10^{-5}$
2	0,213	$7,78 \times 10^{-5}$
4	0,204	$7,46 \times 10^{-5}$
6	0,198	$7,24 \times 10^{-5}$
8	0,194	$7,09 \times 10^{-5}$
10	0,193	$7,05 \times 10^{-5}$
12	0,189	$6,91 \times 10^{-5}$
14	0,180	$6,58 \times 10^{-5}$
16	0,176	$6,43 \times 10^{-5}$
18	0,171	$6,25 \times 10^{-5}$
20	0,166	$6,07 \times 10^{-5}$

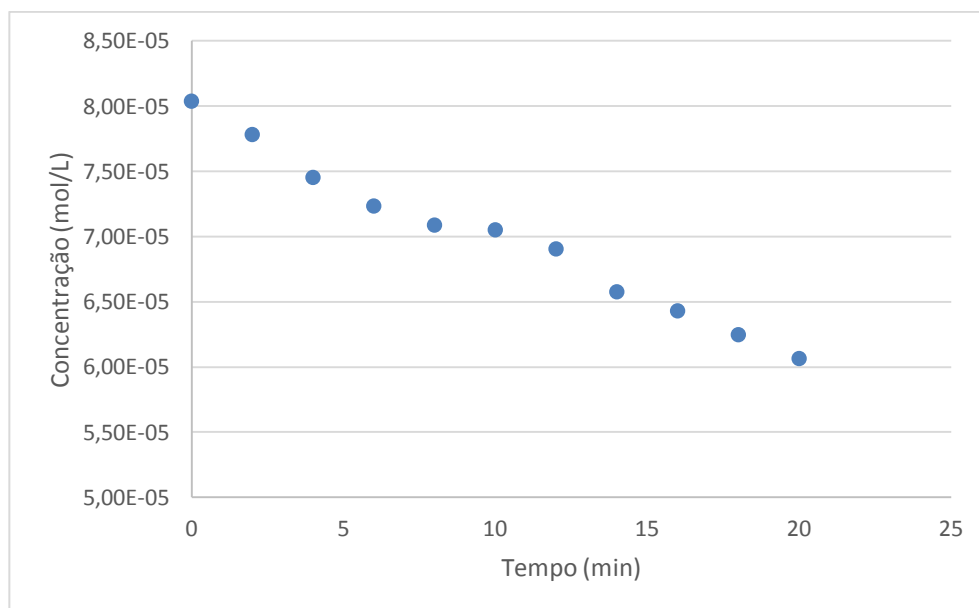


Figura 16 - Solução de 12,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Para a irradiação da solução de concentração inicial de 12,7 ppm ($8,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), pode-se perceber uma variação de 24,5% na quantidade de mols de permanganato após uma exposição de 20 minutos à irradiação com lâmpada UVC totalmente descoberta.

- Solução de concentração inicial igual a 23,3 ppm ($1,48 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), para λ igual a 525 nm.

Tabela 18 - Solução de 23,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,404	$1,48 \times 10^{-4}$
2	0,389	$1,42 \times 10^{-4}$
4	0,375	$1,37 \times 10^{-4}$
6	0,367	$1,34 \times 10^{-4}$
8	0,359	$1,31 \times 10^{-4}$
10	0,355	$1,30 \times 10^{-4}$
12	0,346	$1,26 \times 10^{-4}$
14	0,338	$1,24 \times 10^{-4}$
16	0,333	$1,22 \times 10^{-4}$
18	0,32	$1,17 \times 10^{-4}$
20	0,314	$1,15 \times 10^{-4}$
25	0,297	$1,09 \times 10^{-4}$
30	0,28	$1,02 \times 10^{-4}$

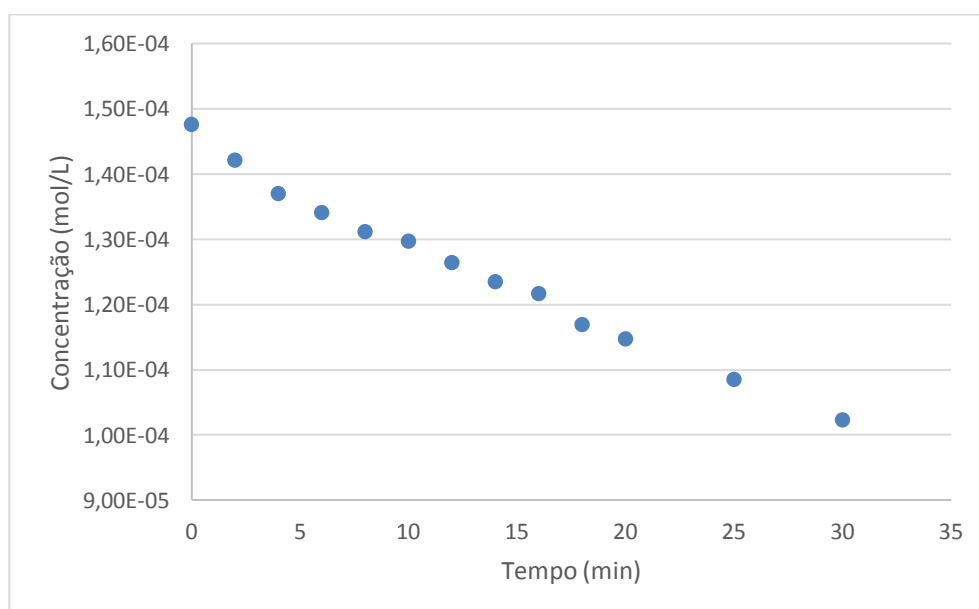


Figura 17 - Solução de 23,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Para a irradiação da solução de concentração inicial de 23,3 ppm ($1,48 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), pode-se perceber uma variação de 31,1% na quantidade de mols de permanganato

após uma exposição de 30 minutos à irradiação com lâmpada UVC totalmente descoberta.

- Solução de concentração inicial igual a 47,8 ppm ($3,02 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), para λ igual a 525 nm.

Tabela 19 - Solução de 47,8 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,827	$3,02 \times 10^{-4}$
2	0,811	$2,96 \times 10^{-4}$
4	0,800	$2,92 \times 10^{-4}$
6	0,786	$2,87 \times 10^{-4}$
8	0,774	$2,83 \times 10^{-4}$
10	0,759	$2,77 \times 10^{-4}$
12	0,747	$2,73 \times 10^{-4}$
14	0,735	$2,69 \times 10^{-4}$
16	0,726	$2,65 \times 10^{-4}$
18	0,715	$2,61 \times 10^{-4}$
20	0,705	$2,58 \times 10^{-4}$
25	0,678	$2,48 \times 10^{-4}$
30	0,643	$2,35 \times 10^{-4}$

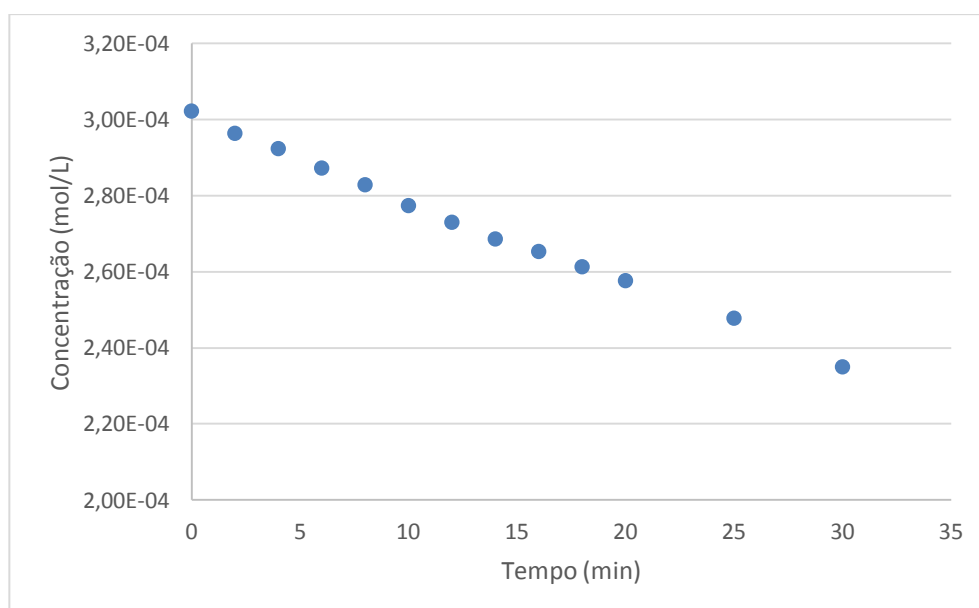


Figura 18 - Solução de 47,8 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Para a irradiação da solução de concentração inicial de 47,8 ppm ($3,02 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), pode-se perceber uma variação de 22,2% na quantidade de mols de permanganato após uma exposição de 30 minutos à irradiação com lâmpada UVC totalmente descoberta.

Para a situação de lâmpada parcialmente coberta, foi escolhido realizar experimentos com concentrações iniciais semelhantes às da lâmpada inteiramente exposta, de 10,3 ppm, 21,7 ppm e 46 ppm. Os resultados obtidos para tais condições podem ser observados nas Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22, assim como na Figura 19, Figura 20 e Figura 21.

- Solução de concentração inicial igual a 10,3 ppm ($6,51 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), para λ igual a 525 nm.

Tabela 20 - Solução de 10,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,178	$6,51 \times 10^{-5}$
2	0,173	$6,32 \times 10^{-5}$
4	0,171	$6,25 \times 10^{-5}$
6	0,168	$6,14 \times 10^{-5}$
8	0,164	$5,99 \times 10^{-5}$
10	0,161	$5,88 \times 10^{-5}$
12	0,159	$5,81 \times 10^{-5}$
14	0,155	$5,66 \times 10^{-5}$
16	0,152	$5,55 \times 10^{-5}$
18	0,150	$5,48 \times 10^{-5}$
20	0,146	$5,34 \times 10^{-5}$
25	0,141	$5,15 \times 10^{-5}$
30	0,135	$4,93 \times 10^{-5}$

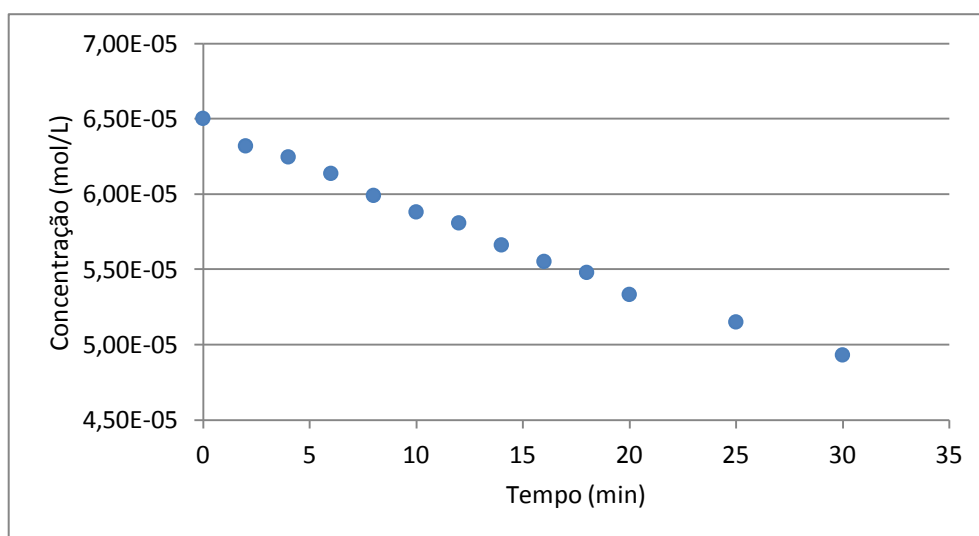


Figura 19 - Solução de 10,3 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Para a irradiação da solução de concentração inicial de 10,3 ppm ($6,51 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), pode-se perceber uma variação de 24,3% na quantidade de mols de permanganato após uma exposição de 30 minutos à irradiação com lâmpada UVC parcialmente coberta.

- Solução de concentração inicial igual a 21,7 ppm ($1,37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), para λ igual a 525 nm.

Tabela 21 - Solução de 21,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L^{-1})
0	0,376	$1,37 \times 10^{-4}$
2	0,365	$1,33 \times 10^{-4}$
4	0,358	$1,31 \times 10^{-4}$
6	0,352	$1,29 \times 10^{-4}$
8	0,341	$1,25 \times 10^{-4}$
10	0,337	$1,23 \times 10^{-4}$
12	0,332	$1,21 \times 10^{-4}$
14	0,327	$1,20 \times 10^{-4}$
16	0,319	$1,17 \times 10^{-4}$
18	0,316	$1,15 \times 10^{-4}$
20	0,31	$1,13 \times 10^{-4}$
25	0,297	$1,09 \times 10^{-4}$
30	0,286	$1,05 \times 10^{-4}$

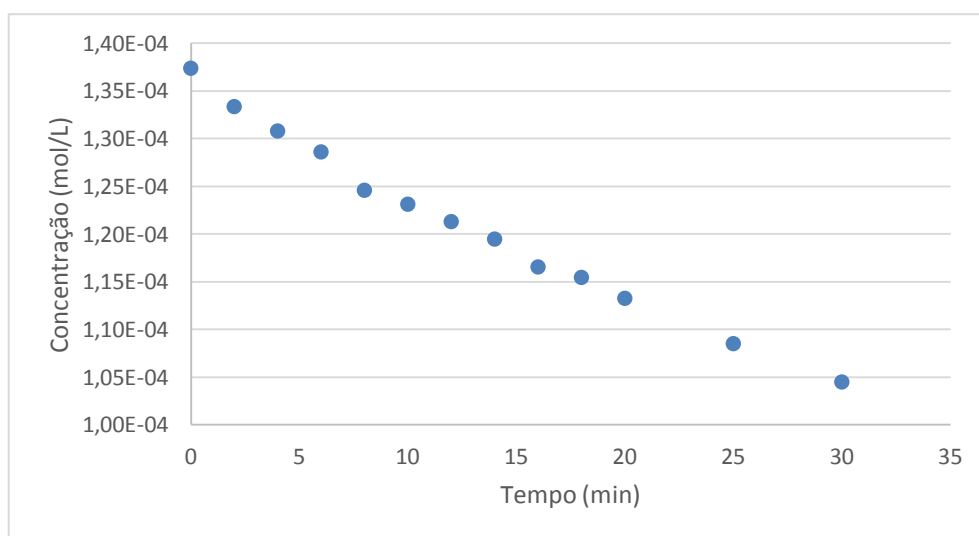


Figura 20 - Solução de 21,7 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Para a irradiação da solução de concentração inicial de 21,7 ppm ($1,37 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), pode-se perceber uma variação de 23,4% na quantidade de mols de permanganato após uma exposição de 30 minutos à irradiação com lâmpada UVC parcialmente coberta.

- Solução de concentração inicial igual a 46 ppm ($2,91 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), para λ igual a 525 nm.

Tabela 22 - Solução de 46 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,797	$2,91 \times 10^{-4}$
2	0,788	$2,88 \times 10^{-4}$
4	0,779	$2,85 \times 10^{-4}$
6	0,772	$2,82 \times 10^{-4}$
8	0,763	$2,79 \times 10^{-4}$
10	0,757	$2,77 \times 10^{-4}$
12	0,749	$2,74 \times 10^{-4}$
14	0,745	$2,72 \times 10^{-4}$
16	0,737	$2,69 \times 10^{-4}$
18	0,730	$2,67 \times 10^{-4}$
20	0,723	$2,64 \times 10^{-4}$
25	0,706	$2,58 \times 10^{-4}$
30	0,690	$2,52 \times 10^{-4}$

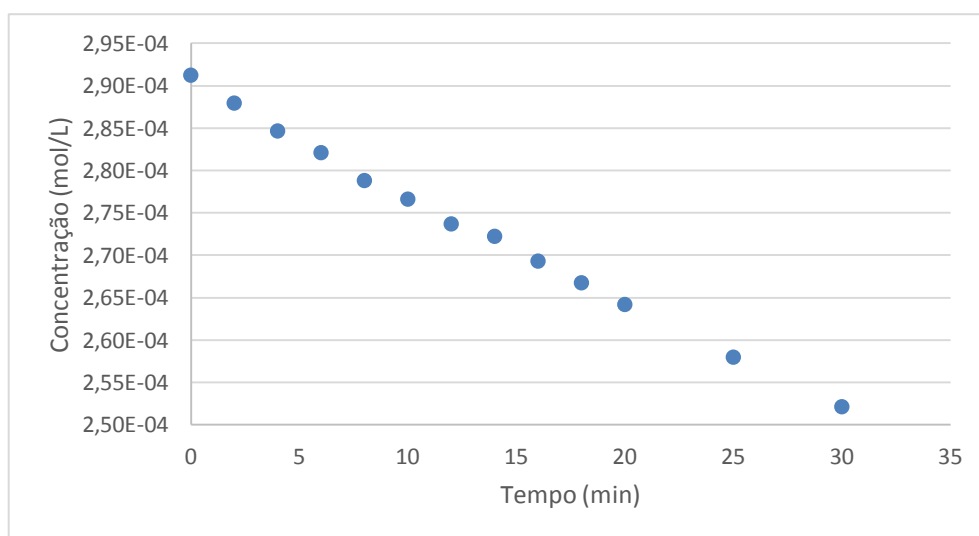


Figura 21 - Solução de 46 ppm: Variação da concentração ao longo do tempo.

Para a irradiação da solução de concentração inicial de 46,0 ppm ($2,91 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), pode-se perceber uma variação de 13,4% na quantidade de mols de permanganato após uma exposição de 30 minutos à irradiação com lâmpada UVC parcialmente coberta.

Conforme o esperado, com a adição de ácido e complexante, não houve a formação de precipitado bem como alteração de cor da solução. Além disso, através da comparação das curvas de concentração versus tempo para concentrações iniciais parecidas, pode-se perceber que houve uma maior taxa de reação para a lâmpada completamente exposta, quando a incidência de fótons é maior.

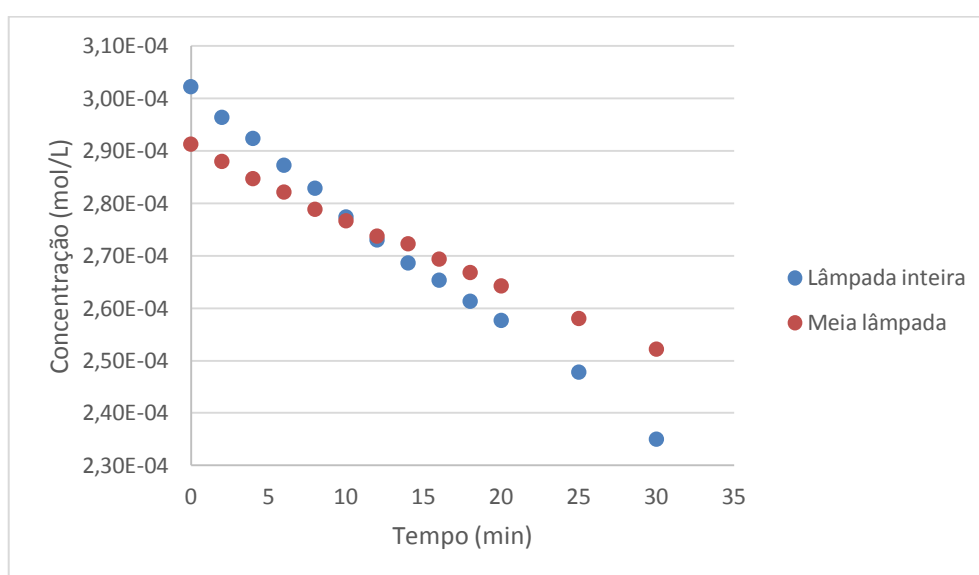


Figura 22 - Comparação do decaimento do íon permanganato em diferentes exposições à luz.

Os dados aqui obtidos foram utilizados posteriormente para a determinação do rendimento quântico, utilizando o software Matlab[®], para as diferentes condições experimentais.

4.3. DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE FÓTONS POR ESPECTRORRADIOMETRIA

Para determinar a potência radiante da lâmpada (P_{radiante}), utilizou-se a média entre as quatro medidas tomadas no espectrorradiômetro. O equipamento fornece a potência em $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ para diversos comprimentos de onda, como mostram as Figura 23 e Figura 24.

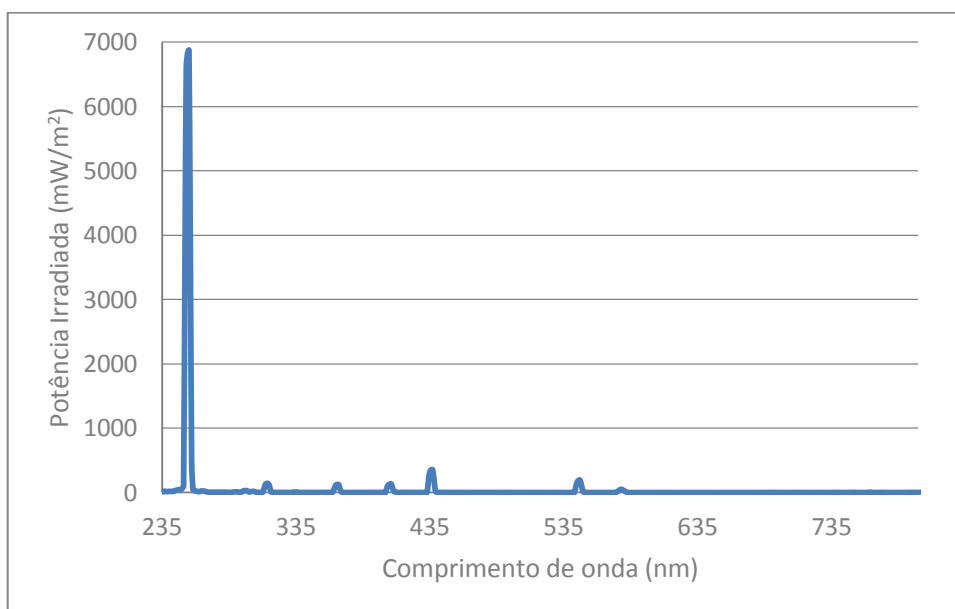


Figura 23 - Espectro da potência radiante da lâmpada OSRAM descoberta.

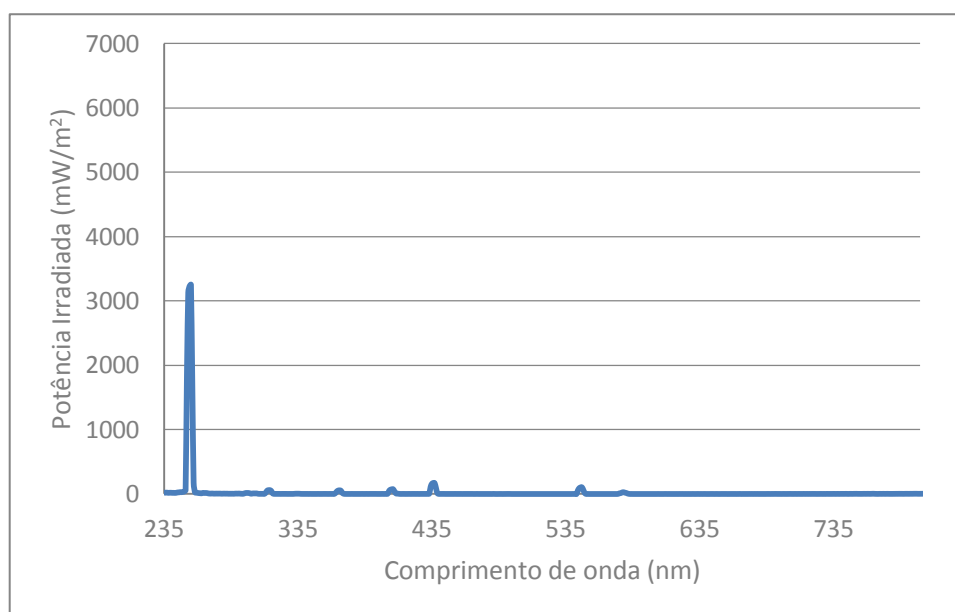


Figura 24 - Espectro da potência radiante da lâmpada OSRAM parcialmente coberta.

Foi observado um pico na região de $\lambda = 254 \text{ nm}$, que é característico de lâmpadas de mercúrio de baixa pressão. Apesar dos picos de irradiação em outros comprimentos de onda, será considerado que a reação da decomposição do permanganato de potássio ocorre devido à absorção dos fótons emitidos no comprimento de onda de 254 nm, na faixa da radiação UVC.

Para determinar então o fluxo N_0 de fótons da lâmpada neste comprimento de onda, multiplica-se a potência radiante média pela área exposta, obtendo-se a potência em mW. Para transformar esta informação em mols de fótons por minuto, divide-se esta potência pela energia de um fóton, no dado comprimento de onda, conforme a Lei de Planck:

- Para a lâmpada descoberta:

$$N_0 = \frac{(P_{\text{radiante}} \cdot A)}{E_{\text{fóton}} \cdot N_A} = \frac{(P_{\text{radiante}} \cdot A)}{h \cdot c \cdot N_A} \cdot \lambda = \left(\frac{27347 \cdot 0,00035 \cdot 254 \cdot 10^{-9}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \right)$$

$$= 2,031 \cdot 10^{-8} \text{ mols fótons} \cdot \text{s}^{-1} = 1,219 \cdot 10^{-6} \text{ mols fótons} \cdot \text{min}^{-1}$$

- Para a lâmpada parcialmente coberta:

$$N_0 = \frac{(P_{radiante} \cdot A)}{E_{fóton} \cdot N_A} = \frac{(P_{radiante} \cdot A)}{h \cdot c \cdot N_A} \cdot \lambda = \left(\frac{13214 \cdot 0,00035 \cdot 254 \cdot 10^{-9}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \right)$$

$$= 1,004 \cdot 10^{-8} \text{ mols fótons} \cdot \text{s}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{-6} \text{ mols fótons} \cdot \text{min}^{-1}$$

Observa-se que ao cobrir metade da lâmpada atende-se ao propósito do experimento, que é verificar a influência da emissão de fótons na cinética da reação, uma vez que a lâmpada coberta tem aproximadamente a metade da emissão de fótons por unidade de tempo da lâmpada totalmente descoberta.

4.4. DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS QUÂNTICOS

Utilizando a rotina em Matlab[®] que se encontra no Apêndice A, foram calculados os valores de concentração de permanganato de potássio ao longo do tempo para diferentes valores de ϕ_r . Posteriormente estes valores foram comparados aos dados experimentais de cada reação, calculando-se erro quadrático para cada ϕ_r testado. Inicialmente foram testados valores de rendimento entre 0,01 e 1 em intervalos de 0,01. Verificou-se que os valores de ϕ_r que melhor ajustavam os dados experimentais de concentração estavam entre 0,02 e 0,04. Uma vez determinados os valores de ϕ_r que minimizavam o erro quadrático nestas condições, uma nova busca foi feita, reduzindo-se o intervalo de busca para 0,0005 entre os valores de 0,001 e 0,050, atingindo assim maior precisão.

Foi observado experimentalmente que ao longo da reação, a absorbância total do meio não se mantém constante. Como pode ser observado na Figura 25 o comportamento da absorbância total da solução no comprimento de onda de 254 nm apresenta um bom ajuste linear:

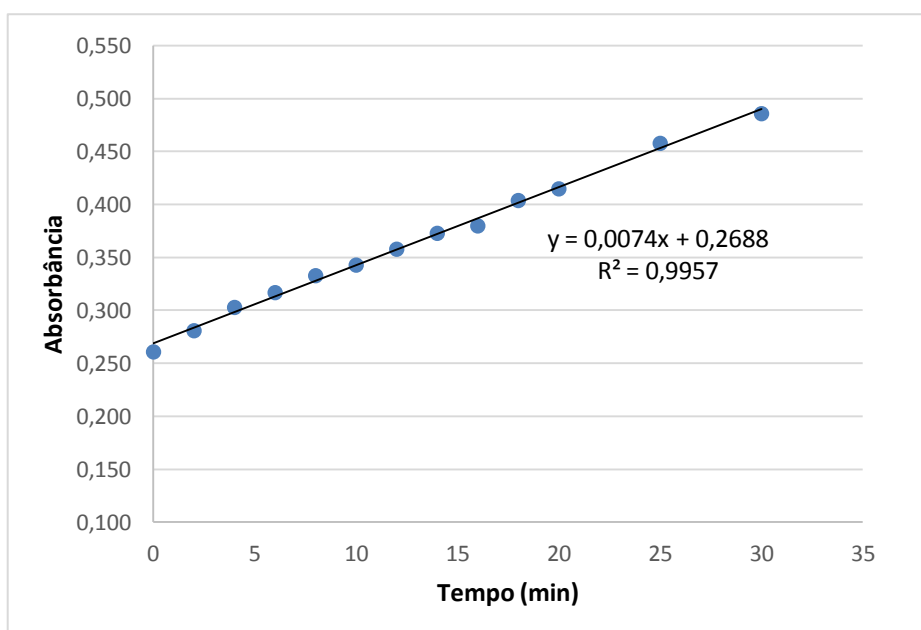


Figura 25 - Absorbância total versus tempo para a solução de 23,3 ppm irradiada com lâmpada descoberta, $\lambda = 254$ nm.

Desta forma, o termo $\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda) \cdot [P]$ da equação 6, pode ser aproximado por uma equação de reta que corresponde à linearização dos dados de absorbância pelo tempo no comprimento de onda em que a amostra é irradiada. Assim, para cada conjunto de dados experimentais foram calculados os parâmetros a e b, que correspondem respectivamente ao coeficiente linear e coeficiente angular da reta.

Tabela 23 - Linearização da absorbância total em 254 nm.

Lâmpada descoberta			Meia Lâmpada		
Concentração inicial (ppm)	a	b	Concentração inicial (ppm)	a	b
47,8	0,3974	0,0111	46	0,4276	0,0068
23,3	0,2688	0,0074	21,7	0,3119	0,0055
12,7	0,1346	0,0054	10,3	0,1043	0,0023

Como dados de entrada são inseridos no código Matlab® o valor de N_0 , concentração inicial, passo de integração, caminho óptico, volume irradiado, absorvidade molar e coeficientes da linearização da absorbância total da solução (a e b).

Tabela 24 - Rendimentos quânticos obtidos por otimização.

Lâmpada descoberta			Meia Lâmpada		
Concentração inicial (ppm)	ϕ	Erro quadrático	Concentração inicial (ppm)	ϕ	Erro quadrático
47,8	0,0155	$1,76 \times 10^{-12}$	46	0,019	$1,89 \times 10^{-12}$
23,3	0,0215	$2,47 \times 10^{-11}$	21,7	0,034	$6,24 \times 10^{-12}$
12,7	0,0195	$6,86 \times 10^{-12}$	10,3	0,0265	$6,33 \times 10^{-13}$

O valor médio de ϕ_R encontrado pode ser visto na Tabela 25, comparado ao valor encontrado por Zimmerman, que realizou a reação em meio neutro:

Tabela 25 - Comparação do ϕ obtido e da literatura.

ϕ médio encontrado	ϕ^* Zimmerman (1954)
0,023	0,054

As possíveis diferenças entre os valores podem derivar da diferença de pH entre os ensaios, uma vez que, como foi mostrado por Lee os experimentos em meio neutro estão mais suscetíveis a reações secundárias, podendo mascarar os resultados da reação fotoquímica propriamente dita. Por outro lado, o método escolhido para fazer as irradiações também está sujeito a variações, tais como a dificuldade em manter a posição exata da cubeta em relação à lâmpada e às possíveis variações na emissão de fótons da lâmpada ao ser constantemente ligada e desligada para realizar as medidas no espectrorradiômetro.

4.5. CURVAS DE DTR

Os ensaios de DTR foram feitos de duas formas, inicialmente injetando um pulso de permanganato de potássio no reator com água de osmose reversa e medindo a absorbância da solução na saída do mesmo. Posteriormente, seguindo condições semelhantes de ensaio, porém fazendo circular pelo reator água acidificada e com complexante, repete-se o experimento com a lâmpada ligada.

Para uma dada vazão, foram comparadas as curvas de DTR sem e com reação, para verificar se é possível detectar a mudança na quantidade de íon permanganato nos efluentes do reator.

Através das medidas de absorvância em diferentes tempos e utilizando os valores de absorvidade molar encontrados anteriormente, pode-se calcular a concentração do efluente ao longo do tempo. Com esta informação, calcula-se então a curva $E(t)$ para cada condição estudada, de acordo com a equação 15.

As tabelas com os dados obtidos e calculados para todas as condições experimentais testadas se encontram no Apêndice B.

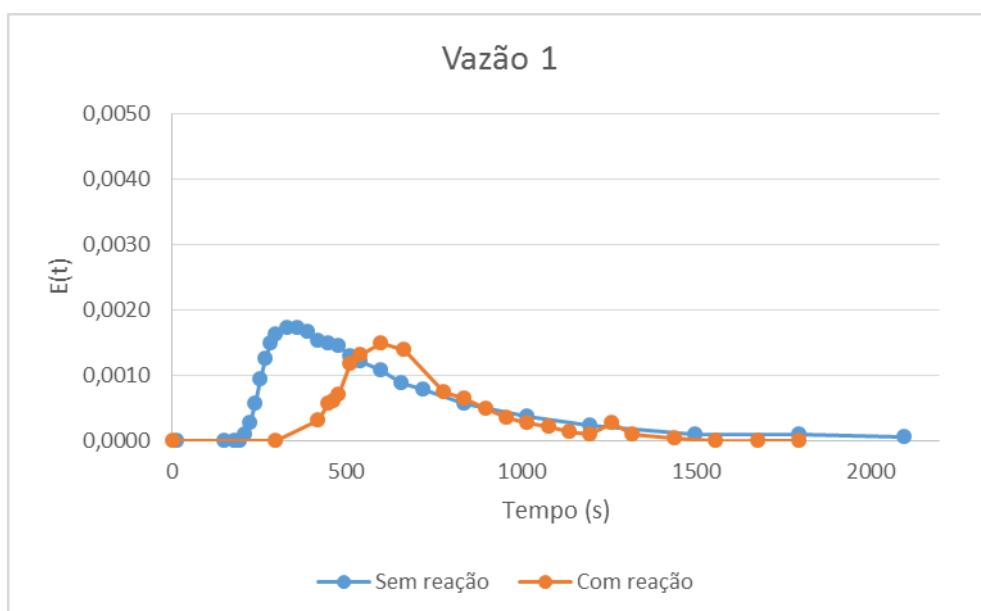


Figura 26 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de $0,00445 \text{ L s}^{-1}$.

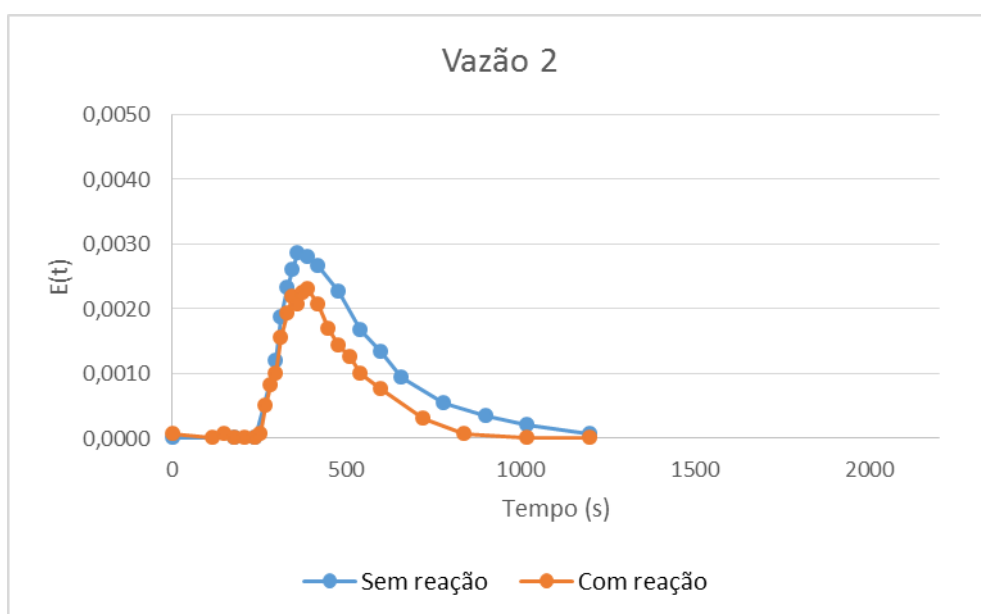


Figura 27 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de $0,00638 \text{ L s}^{-1}$.

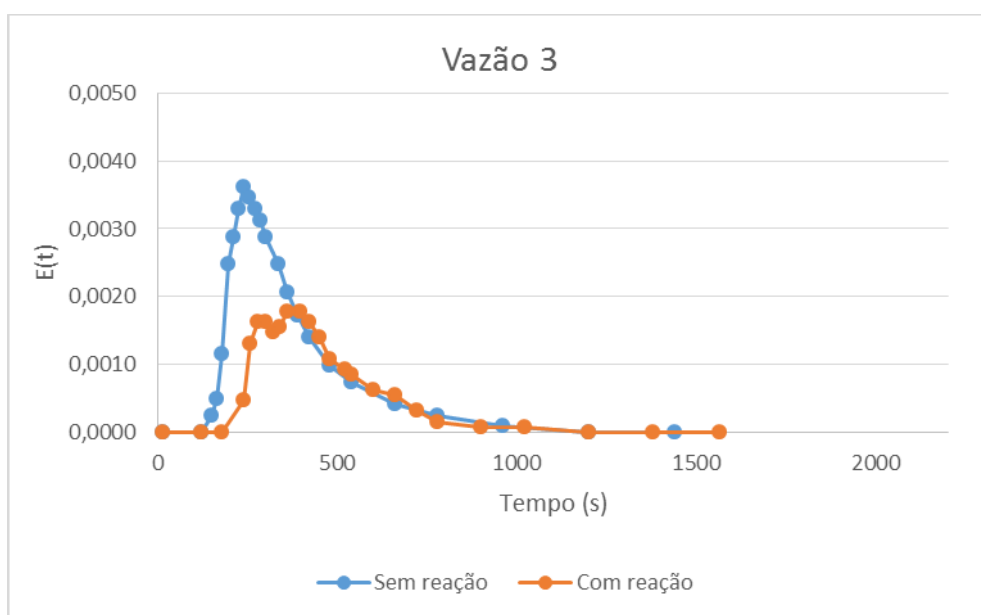


Figura 28 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de $0,00790 \text{ L s}^{-1}$.

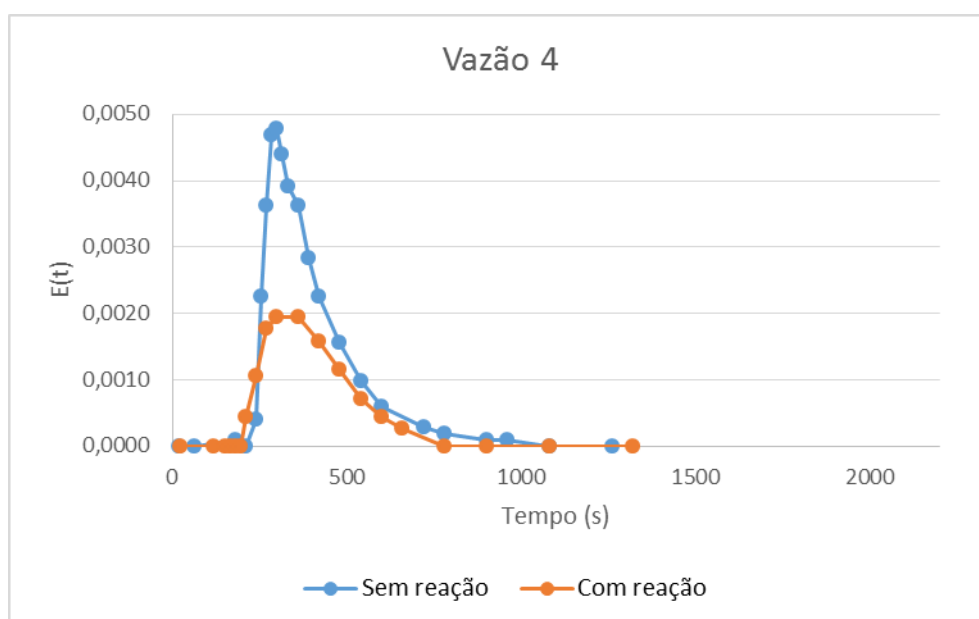


Figura 29 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de $0,00902 \text{ L s}^{-1}$.

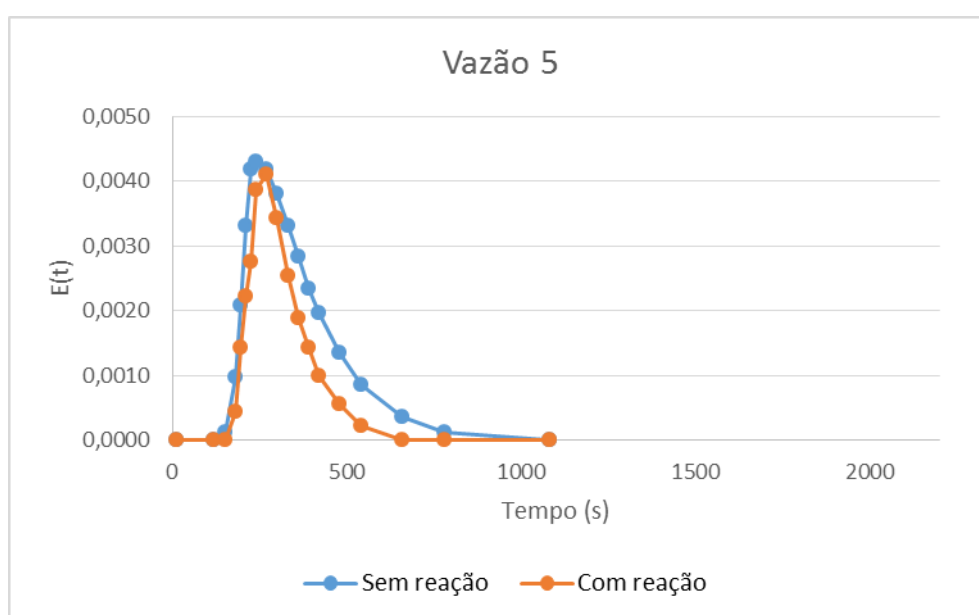


Figura 30 - Comparação da curva de DTR com e sem reação para vazão de $0,01133 \text{ L s}^{-1}$.

Com as curvas de $E(t)$ versus t para ambos os casos, foi possível estimar os tempos médios de residência de acordo com a equação 19. Na Tabela 26 abaixo são dados os resultados para todas as situações estudadas:

Tabela 26 - Tempos médios de residência.

Vazão	Tempo médio de residência (s)	
	Sem reação	Com reação
1	656,2	427,5
2	498,8	270,6
3	341,8	265,0
4	390,5	219,3
5	384,6	215,2

De modo geral, é possível notar visualmente três regiões distintas no interior do reator. Próximo à entrada, devido à alimentação ser tangencial ao eixo do reator, percebe-se que ocorre uma mistura efetiva do traçador com o meio devido ao escoamento radial do fluido nesta região (Figura 31).



Figura 31 - Mistura na região da alimentação do reator

Em seguida, o traçador escoava uniformemente no sentido do eixo do reator e, finalmente, próximo à saída do reator o escoamento deixa de ser uniforme, causando a formação de frentes de escoamento preferencial em direção à saída. Observou-se, porém que para as vazões mais baixas, apesar de haver uma mistura inicial imediatamente após a injeção do pulso, ao decorrer do tempo formam-se frentes de escoamento preferencial na parte superior do reator e uma grande região de escoamento lento na parte inferior (Figura 32).

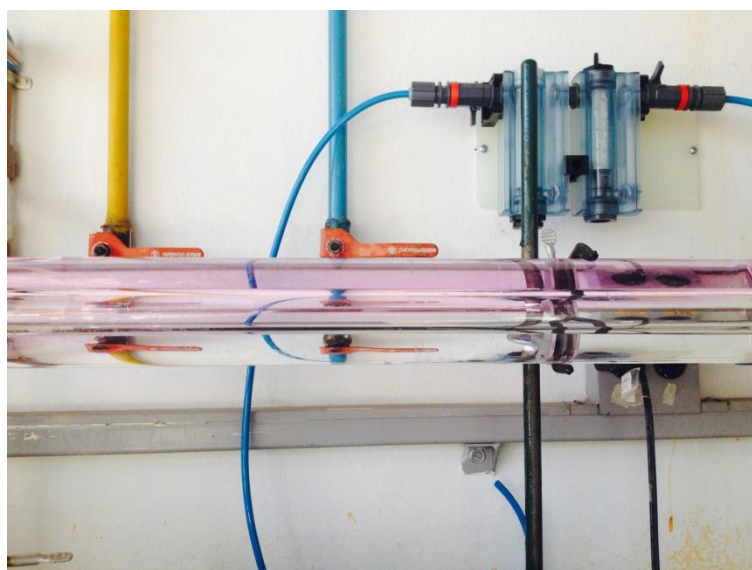


Figura 32 - escoamento preferencial ao longo do escoamento para a vazão de $0,00445 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os resultados experimentais exibidos nas figuras Figura 27, Figura 28, Figura 29 e Figura 30 mostram que é possível utilizar o permanganato de potássio como traçador e reagente no reator fotoquímico estudado. Apesar de que para a vazão de $0,1133 \text{ L s}^{-1}$ as curvas se apresentam bastante próximas, sugerindo que para vazões mais elevadas, o tempo de residência no reator não seja suficiente para que a reação possa ser detectada utilizando a técnica de espectrofotometria.

Observa-se também um distanciamento diferente do padrão esperado para as curvas das vazões $0,0079 \text{ L s}^{-1}$, $0,00902 \text{ L s}^{-1}$ e $0,00445 \text{ L s}^{-1}$. Tais resultados podem advir do fato de que a vazão do reator nem sempre se mantinha estável, sendo necessário ajustar a posição do rotâmetro constantemente de maneira a tentar manter a vazão o mais constante possível.

Outra fonte de imprecisão decorre do fato que entre um experimento e outro era necessário retirar o reator da sua posição inicial para remover eventuais bolhas que se formavam no seu interior quando a bomba era desligada. Desta forma, apesar de visualmente não ser notada uma variação, ao voltar o equipamento para a horizontal, é difícil garantir que a sua entrada e saída estivessem sempre na mesma posição, o que pode influir significativamente no perfil de escoamento no interior do reator.

Além disso, foi notada a entrada eventual de bolhas de ar tanto no interior do sistema antes da bomba, o que causava grande instabilidade no rotâmetro e aumentava a dificuldade em manter constante a vazão, e próximo aos bocais de

entrada e saída do reator; quanto no interior do reator, através das perfurações feitas para a injeção do traçador.

4.5.1. Comparação entre curvas de concentração sem reação experimentais e corrigidas

Para verificar a consistência entre as curvas de concentração obtidas com e sem reação, foi utilizada a metodologia descrita na seção 2.5, para criar uma curva de concentração ao longo do tempo “corrigida”, a partir dos dados dos experimentos com reação e compará-la à curva sem reação experimental. Para isso, a cinética da reação de decomposição do íon permanganato foi considerada de pseudo- primeira ordem, como a equação 9. Desta forma, tem-se:

$$k' = \frac{2,303 \cdot \phi_R \cdot N_0 \cdot \varepsilon_P(\lambda) \cdot l}{V}$$

Assim, utilizando as concentrações obtidas nos experimentos com reação, foi estimada a curva corrigida utilizando:

$$P_{corr}(t) = \frac{P_i(t)}{e^{-k' \cdot t}}$$

Para o parâmetro $\frac{N_0}{V}$, característico do reator, foi utilizado o valor de $5,98 \times 10^{-6}$ mols de fótons $L^{-1} \text{ min}^{-1}$, que foi determinado por Marcela Prado Silva em seu trabalho [12] através da técnica de actinometria, utilizando ferrioxalato de potássio. As curvas obtidas comparadas com as curvas experimentais de DTR sem reação podem ser vistas nas Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36 e Figura 37.

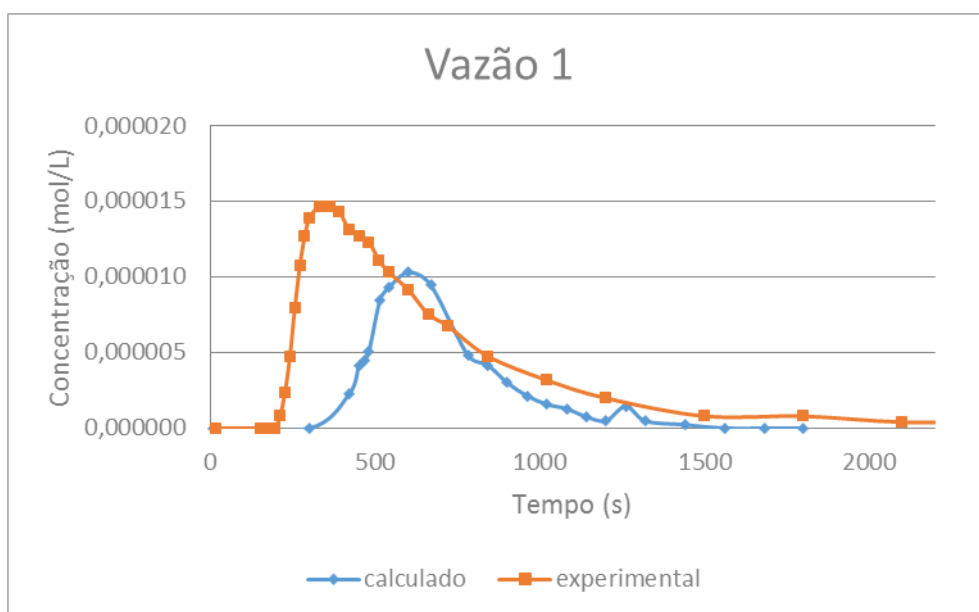


Figura 33 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de $0,00445 \text{ L s}^{-1}$.

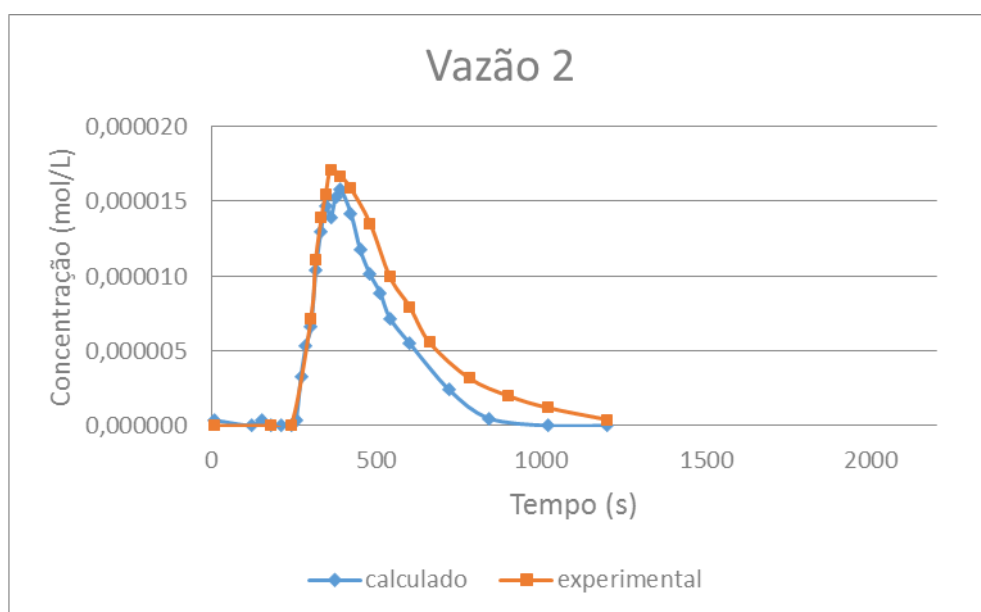


Figura 34 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de $0,00638 \text{ L s}^{-1}$.

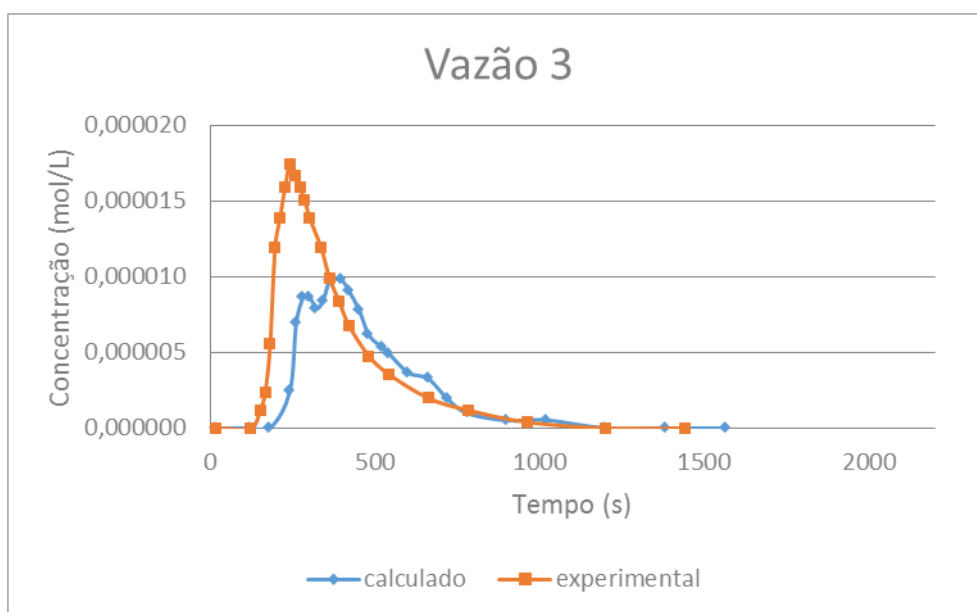


Figura 35 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de $0,00790 \text{ L s}^{-1}$.

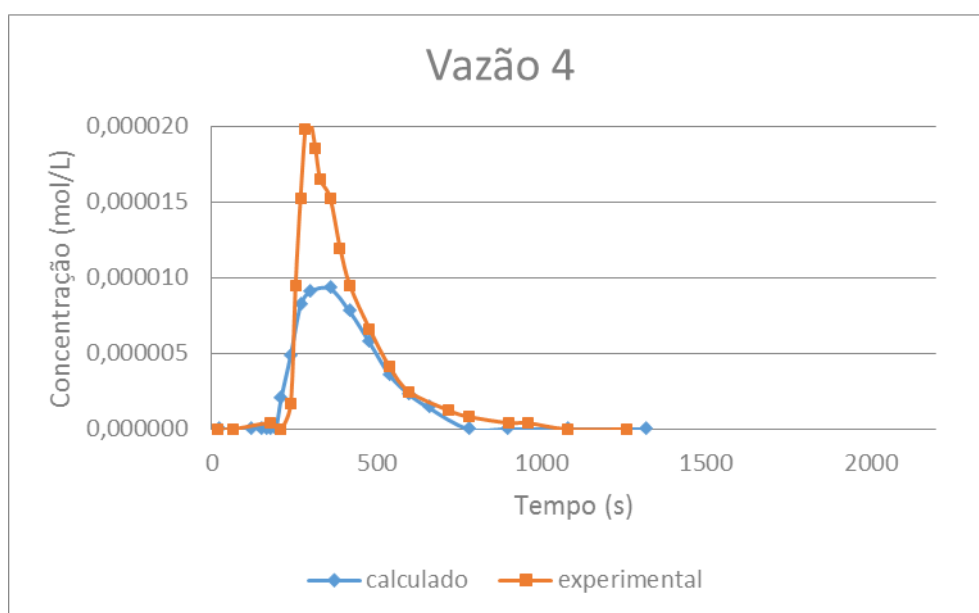


Figura 36 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de $0,00902 \text{ L s}^{-1}$.

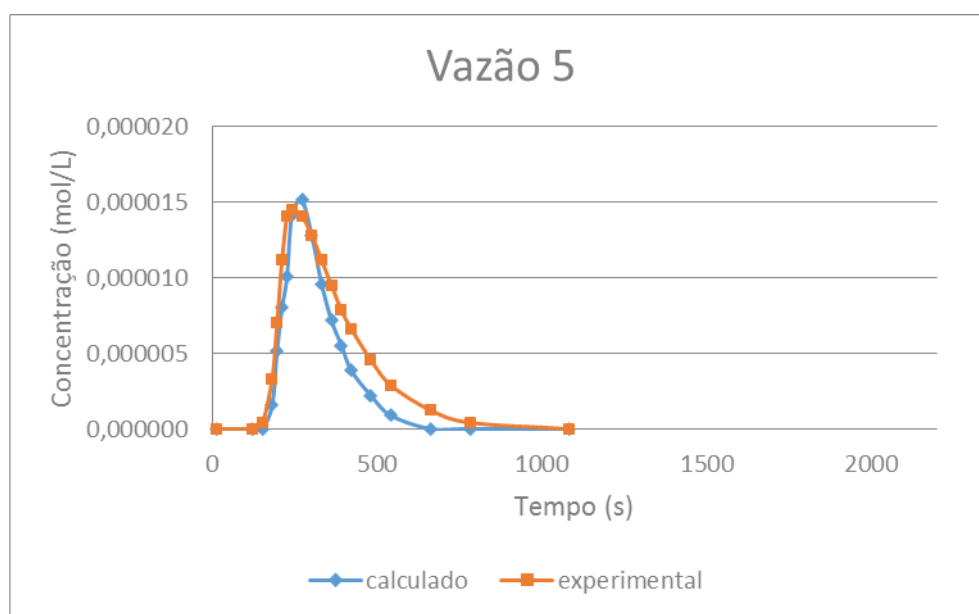


Figura 37 - Comparação entre a curva de concentração corrigida e experimental para vazão de $0,01133 \text{ L s}^{-1}$.

Pode-se observar que para as vazões $0,01133 \text{ L s}^{-1}$ e $0,00638 \text{ L s}^{-1}$ as curvas corrigidas calculadas a partir do experimento com reação e as curvas experimentais sem reação são bastante próximas, apresentando apenas um distanciamento na parte posterior da cauda. Esta diferença provavelmente se deve ao fato de que as concentrações medidas no experimento com reação em tempos maiores são muito baixas, o que reduz a precisão das medidas espectrofotométricas e fazendo com que as medidas nesta região sejam menos precisas. As demais curvas apresentam distanciamentos maiores, que se originam das questões discutidas anteriormente para as condições experimentais conseguidas durante os ensaios realizados.

5. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho atingiu o seu objetivo de caracterizar a cinética da reação de fotodecomposição do íon permanganato. Através das simulações feitas em Matlab[®], foi possível encontrar o valor do rendimento quântico ϕ_r que melhor ajusta as condições experimentais de irradiação. Entretanto, os ensaios feitos no reator tubular com lâmpada axial mostraram possuir desvios quando as curvas de concentração versus tempo dos experimentos sem reação e com reação corrigidos são comparadas. Apenas duas das cinco vazões estudadas apresentam um bom ajuste quando os dados do DTR com reação são corrigidos para a situação sem reação, como melhor mostrado no item 4.5.1.

Recomenda-se que, para futuros trabalhos realizados utilizando o sistema estudado, sejam buscadas maneiras mais eficazes de controle da vazão de alimentação do reator, já que o sistema bomba-rotâmetro utilizado era bastante instável e havia uma necessidade constante de ajustar a vazão inicialmente imposta. Além disso, como discutido no item 4.5., deve-se buscar uma medição da quantidade injetada de pulso mais precisa que a medição do seu volume em seringa, como utilizada no presente trabalho. Uma possível alternativa seria a pesagem de cada amostra de traçador a ser injetada pela seringa. Essa medida seria necessária visto que uma pequena diferença na injeção do traçador possivelmente causou as alterações vistas nas comparações do item 4.5.1.

6. REFERÊNCIAS

- [1] OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003, 19 – 21.
- [2] PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. IWA, 2005, 1 – 23.
- [3] LEIFER, A. **The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry: Theory and Practice**. ACS Professional Reference Book, 1998,.
- [4] SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Photochemical transformation reactions** em: **Environmental Organic Chemistry**, John Wiley and Sons, 1993, 446 - 484.
- [5] ZEPP, R. G.; BAUGHMAN, G. L.; SCLOTZHAUER, P. F. **Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water**, Chemosphere, 1981.
- [6] LEE, D. G.; MOYLAN, C. R.; HAYASHI, T.; BRAUMAN, J. I. **Photochemistry of aqueous permanganate ion**. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3003 – 3010.
- [7] ZIMMERMAN, G. **Photochemical decomposition of aqueous permanganate ion**. The Journal of Chemical Physics 23, 825, 1955, 825 – 832.
- [8] VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Guanabara Koogan S.A., 521 – 526.
- [9] SASSAKI, R. A. **Distribuição de tempos de residência em sistemas alimentados com vazão variável**. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [10] LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. John Wiley & Sons, Nova York, 1999, 3ª edição, 90 – 119, 257 – 282.

[11] FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. LTC, 744 – 762.

[12] SILVA, M. P.; BATISTA, A. P. S.; BORRELY, S. I.; SILVA, V. H. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C. **Photolysis of atrazine in aqueous solution: role of process variables and reactive oxygen species**, Environ. Sci. Pol. Res., 2014. DOI:10.1007/s11356-014-2881-0 (in press).

APÊNDICE A – ROTINA EM MATLAB®

```

function dPdt = derivada (t, P)

phi(1) = 0.001;
k = 100; %quantidade de phis testados

%parâmetros do experimento:

No = 1.21894E-06; % mol de fotons/min , Lampada normal
% No = 6.02228E-07; %taxa Meia Lamp

l = 1; %caminho ótico, cm
V = 0.0035 % volume irradiado, L

a= 0.1346; % a e b são a aproximação linear da abs total em relação ao
tempo
b= 0.0054;
eps = 1087.3;

for j= 2:1:k
    phi(j)= phi(j-1) + 0.0005;
end

for j=1:1:k

    dPdt(j) = -phi(j)*No/V*(eps*P(j))/(a+b*t)*(1 - 10^(-(a+b*t)*l));
end

dPdt = dPdt';
end

clear all;
clc;

for i = 1:1:100
    Conc_inicial(i) = 8.04E-05;
end

passo = 0.01;

[t,Pcalc] = ode15s(@derivada,0:passo:20,Conc_inicial);

```

APÊNDICE B – TRATAMENTO DE DADOS PARA A CONSTRUÇÃO DA DTR

I) Vazão = 0,00445 L s⁻¹, sem reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	5	0,001	3,97×10 ⁻⁷	4,64×10 ⁻⁵	2,32×10 ⁻⁴	5,21×10 ⁻¹
2	150	0,001	3,97×10 ⁻⁷	4,64×10 ⁻⁵	6,95×10 ⁻³	2,30×10 ⁻¹
3	180	0,001	3,97×10 ⁻⁷	4,64×10 ⁻⁵	8,35×10 ⁻³	7,41×10 ⁻¹
4	195	0,010	3,97×10 ⁻⁶	4,64×10 ⁻⁴	9,04×10 ⁻²	2,07×10 ⁰
5	210	0,019	7,55×10 ⁻⁶	8,81×10 ⁻⁴	1,85×10 ⁻¹	3,73×10 ⁰
6	225	0,030	1,19×10 ⁻⁵	1,39×10 ⁻³	3,13×10 ⁻¹	1,21×10 ¹
7	255	0,042	1,67×10 ⁻⁵	1,95×10 ⁻³	4,97×10 ⁻¹	1,62×10 ¹
8	285	0,044	1,75×10 ⁻⁵	2,04×10 ⁻³	5,81×10 ⁻¹	9,16×10 ⁰
9	300	0,046	1,83×10 ⁻⁵	2,13×10 ⁻³	6,40×10 ⁻¹	9,95×10 ⁰
10	315	0,047	1,87×10 ⁻⁵	2,18×10 ⁻³	6,86×10 ⁻¹	2,06×10 ¹
11	345	0,043	1,71×10 ⁻⁵	1,99×10 ⁻³	6,88×10 ⁻¹	2,26×10 ¹
12	375	0,047	1,87×10 ⁻⁵	2,18×10 ⁻³	8,17×10 ⁻¹	3,64×10 ¹
13	420	0,041	1,63×10 ⁻⁵	1,90×10 ⁻³	7,98×10 ⁻¹	4,60×10 ¹
14	480	0,033	1,31×10 ⁻⁵	1,53×10 ⁻³	7,34×10 ⁻¹	4,23×10 ¹
15	540	0,027	1,07×10 ⁻⁵	1,25×10 ⁻³	6,76×10 ⁻¹	3,86×10 ¹
16	600	0,022	8,74×10 ⁻⁶	1,02×10 ⁻³	6,12×10 ⁻¹	6,28×10 ¹
17	720	0,013	5,17×10 ⁻⁶	6,03×10 ⁻⁴	4,34×10 ⁻¹	4,47×10 ¹
18	840	0,008	3,18×10 ⁻⁶	3,71×10 ⁻⁴	3,12×10 ⁻¹	3,20×10 ¹
19	960	0,005	1,99×10 ⁻⁶	2,32×10 ⁻⁴	2,23×10 ⁻¹	2,83×10 ¹
20	1110	0,003	1,19×10 ⁻⁶	1,39×10 ⁻⁴	1,54×10 ⁻¹	2,03×10 ¹
21	1260	0,002	7,95×10 ⁻⁷	9,27×10 ⁻⁵	1,17×10 ⁻¹	1,70×10 ¹
22	1445	0,001	3,97×10 ⁻⁷	4,64×10 ⁻⁵	6,70×10 ⁻²	1,90×10 ¹
23	1620	0,002	7,95×10 ⁻⁷	9,27×10 ⁻⁵	1,50×10 ⁻¹	2,10×10 ¹
24	1800	0,001	3,97×10 ⁻⁷	4,64×10 ⁻⁵	8,35×10 ⁻²	2,71×10 ¹
25	2100	0,001	3,97×10 ⁻⁷	4,64×10 ⁻⁵	9,74×10 ⁻²	4,80×10 ¹
26	2400	0,002	7,95×10 ⁻⁷	9,27×10 ⁻⁵	2,23×10 ⁻¹	3,34×10 ¹
27	2700	0,002	7,95×10 ⁻⁷	9,27×10 ⁻⁵	2,50×10 ⁻¹	3,76×10 ¹
28	3000	0,001	3,97×10 ⁻⁷	4,64×10 ⁻⁵	1,39×10 ⁻¹	

II) Vazão = 0,00445 L s⁻¹, com reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	5	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	300	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	7,67×10 ⁰
3	420	0,007	2,61×10 ⁻⁶	3,04×10 ⁻⁴	1,28×10 ⁻¹	5,73×10 ⁰
4	450	0,013	4,85×10 ⁻⁶	5,65×10 ⁻⁴	2,54×10 ⁻¹	4,03×10 ⁰
5	465	0,014	5,22×10 ⁻⁶	6,09×10 ⁻⁴	2,83×10 ⁻¹	4,63×10 ⁰
6	480	0,016	5,96×10 ⁻⁶	6,96×10 ⁻⁴	3,34×10 ⁻¹	1,54×10 ¹
7	513	0,027	1,01×10 ⁻⁵	1,17×10 ⁻³	6,02×10 ⁻¹	1,76×10 ¹
8	540	0,030	1,12×10 ⁻⁵	1,30×10 ⁻³	7,04×10 ⁻¹	4,77×10 ¹
9	600	0,034	1,27×10 ⁻⁵	1,48×10 ⁻³	8,87×10 ⁻¹	6,08×10 ¹
10	667	0,032	1,19×10 ⁻⁵	1,39×10 ⁻³	9,28×10 ⁻¹	8,50×10 ¹
11	780	0,017	6,34×10 ⁻⁶	7,39×10 ⁻⁴	5,76×10 ⁻¹	3,37×10 ¹
12	840	0,015	5,59×10 ⁻⁶	6,52×10 ⁻⁴	5,48×10 ⁻¹	2,93×10 ¹
13	900	0,011	4,10×10 ⁻⁶	4,78×10 ⁻⁴	4,30×10 ⁻¹	2,29×10 ¹
14	960	0,008	2,98×10 ⁻⁶	3,48×10 ⁻⁴	3,34×10 ⁻¹	1,80×10 ¹
15	1020	0,006	2,24×10 ⁻⁶	2,61×10 ⁻⁴	2,66×10 ⁻¹	1,50×10 ¹
16	1080	0,005	1,86×10 ⁻⁶	2,17×10 ⁻⁴	2,35×10 ⁻¹	1,15×10 ¹
17	1140	0,003	1,12×10 ⁻⁶	1,30×10 ⁻⁴	1,49×10 ⁻¹	7,59×10 ⁰
18	1200	0,002	7,46×10 ⁻⁷	8,69×10 ⁻⁵	1,04×10 ⁻¹	1,30×10 ¹
19	1260	0,006	2,24×10 ⁻⁶	2,61×10 ⁻⁴	3,29×10 ⁻¹	1,33×10 ¹
20	1320	0,002	7,46×10 ⁻⁷	8,69×10 ⁻⁵	1,15×10 ⁻¹	1,06×10 ¹
21	1440	0,001	3,73×10 ⁻⁷	4,35×10 ⁻⁵	6,26×10 ⁻²	3,76×10 ⁰
22	1560	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
23	1680	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
24	1800	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰

III) Vazão 2 = 0,00638 L s⁻¹, sem reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	5	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	180	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
3	240	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	1,08×10 ¹
4	300	0,018	7,15×10 ⁻⁶	1,20×10 ⁻³	3,59×10 ⁻¹	7,09×10 ¹
5	315	0,028	1,11×10 ⁻⁵	1,86×10 ⁻³	5,87×10 ⁻¹	1,16×10 ¹
6	332	0,035	1,39×10 ⁻⁵	2,33×10 ⁻³	7,73×10 ⁻¹	1,08×10 ¹
7	345	0,039	1,55×10 ⁻⁵	2,59×10 ⁻³	8,95×10 ⁻¹	1,44×10 ¹
8	360	0,043	1,71×10 ⁻⁵	2,86×10 ⁻³	1,03×10 ⁰	3,18×10 ¹
9	390	0,042	1,67×10 ⁻⁵	2,79×10 ⁻³	1,09×10 ⁰	3,31×10 ¹
10	420	0,040	1,59×10 ⁻⁵	2,66×10 ⁻³	1,12×10 ⁰	6,61×10 ¹
11	480	0,034	1,35×10 ⁻⁵	2,26×10 ⁻³	1,09×10 ⁰	5,95×10 ¹
12	540	0,025	9,94×10 ⁻⁶	1,66×10 ⁻³	8,98×10 ⁻¹	5,09×10 ¹
13	600	0,020	7,95×10 ⁻⁶	1,33×10 ⁻³	7,98×10 ⁻¹	4,24×10 ¹
14	660	0,014	5,56×10 ⁻⁶	9,31×10 ⁻⁴	6,15×10 ⁻¹	6,18×10 ¹
15	780	0,008	3,18×10 ⁻⁶	5,32×10 ⁻⁴	4,15×10 ⁻¹	4,29×10 ¹
16	900	0,005	1,99×10 ⁻⁶	3,33×10 ⁻⁴	2,99×10 ⁻¹	3,02×10 ¹
17	1020	0,003	1,19×10 ⁻⁶	2,00×10 ⁻⁴	2,04×10 ⁻¹	2,55×10 ¹
18	1200	0,001	3,97×10 ⁻⁷	6,65×10 ⁻⁵	7,98×10 ⁻²	

IV) Vazão 2 = 0,00638 L s⁻¹, com reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	5	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	120	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
3	150	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
4	180	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
5	210	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
6	240	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	1,19×10 ⁻¹
7	255	0,001	3,73×10 ⁻⁷	6,23×10 ⁻⁵	1,59×10 ⁻²	1,13×10 ⁰
8	270	0,008	2,98×10 ⁻⁶	4,99×10 ⁻⁴	1,35×10 ⁻¹	2,74×10 ⁰
9	285	0,013	4,85×10 ⁻⁶	8,10×10 ⁻⁴	2,31×10 ⁻¹	3,98×10 ⁰
10	300	0,016	5,96×10 ⁻⁶	9,97×10 ⁻⁴	2,99×10 ⁻¹	5,93×10 ⁰
11	315	0,025	9,32×10 ⁻⁶	1,56×10 ⁻³	4,91×10 ⁻¹	8,46×10 ⁰
12	330	0,031	1,16×10 ⁻⁵	1,93×10 ⁻³	6,38×10 ⁻¹	1,04×10 ⁰
13	345	0,035	1,30×10 ⁻⁵	2,18×10 ⁻³	7,53×10 ⁻¹	1,12×10 ¹
14	360	0,033	1,23×10 ⁻⁵	2,06×10 ⁻³	7,40×10 ⁻¹	1,19×10 ¹
15	375	0,036	1,34×10 ⁻⁵	2,24×10 ⁻³	8,41×10 ⁻¹	1,31×10 ¹
16	390	0,037	1,38×10 ⁻⁵	2,31×10 ⁻³	8,99×10 ⁻¹	2,74×10 ¹
17	421	0,033	1,23×10 ⁻⁵	2,06×10 ⁻³	8,66×10 ⁻¹	2,35×10 ¹
18	450	0,027	1,01×10 ⁻⁵	1,68×10 ⁻³	7,57×10 ⁻¹	2,17×10 ¹
19	480	0,023	8,57×10 ⁻⁶	1,43×10 ⁻³	6,88×10 ⁻¹	1,99×10 ¹
20	510	0,020	7,46×10 ⁻⁶	1,25×10 ⁻³	6,36×10 ⁻¹	1,76×10 ¹
21	540	0,016	5,96×10 ⁻⁶	9,97×10 ⁻⁴	5,39×10 ⁻¹	2,96×10 ¹
22	600	0,012	4,47×10 ⁻⁶	7,48×10 ⁻⁴	4,49×10 ⁻¹	4,04×10 ¹
23	720	0,005	1,86×10 ⁻⁶	3,12×10 ⁻⁴	2,24×10 ⁻¹	1,66×10 ¹
24	840	0,001	3,73×10 ⁻⁷	6,23×10 ⁻⁵	5,24×10 ⁻²	4,71×10 ⁰
25	1020	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
26	1200	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	

V) Vazão 3 = 0,00790 L s⁻¹, sem reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	15	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	120	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	5,56×10 ⁻¹
3	150	0,003	2,71×10 ⁻⁴	2,47×10 ⁻⁴	3,71×10 ⁻²	8,90×10 ⁻¹
4	165	0,006	5,43×10 ⁻⁴	4,94×10 ⁻⁴	8,15×10 ⁻²	2,17×10 ⁰
5	180	0,014	1,27×10 ⁻³	1,15×10 ⁻³	2,08×10 ⁻¹	5,17×10 ⁰
6	195	0,030	2,71×10 ⁻³	2,47×10 ⁻³	4,82×10 ⁻¹	8,15×10 ⁰
7	210	0,035	3,17×10 ⁻³	2,88×10 ⁻³	6,05×10 ⁻¹	1,01×10 ¹
8	225	0,040	3,62×10 ⁻³	3,29×10 ⁻³	7,41×10 ⁻¹	1,21×10 ¹
9	240	0,044	3,98×10 ⁻³	3,62×10 ⁻³	8,70×10 ⁻¹	1,31×10 ¹
10	255	0,042	3,80×10 ⁻³	3,46×10 ⁻³	8,82×10 ⁻¹	1,33×10 ¹
11	270	0,040	3,62×10 ⁻³	3,29×10 ⁻³	8,90×10 ⁻¹	1,34×10 ¹
12	285	0,038	3,44×10 ⁻³	3,13×10 ⁻³	8,92×10 ⁻¹	1,32×10 ¹
13	300	0,035	3,17×10 ⁻³	2,88×10 ⁻³	8,65×10 ⁻¹	2,96×10 ¹
14	335	0,030	2,71×10 ⁻³	2,47×10 ⁻³	8,28×10 ⁻¹	1,96×10 ¹
15	360	0,025	2,26×10 ⁻³	2,06×10 ⁻³	7,41×10 ⁻¹	2,12×10 ¹
16	390	0,021	1,90×10 ⁻³	1,73×10 ⁻³	6,75×10 ⁻¹	1,89×10 ¹
17	420	0,017	1,54×10 ⁻³	1,40×10 ⁻³	5,88×10 ⁻¹	3,19×10 ¹
18	480	0,012	1,09×10 ⁻³	9,88×10 ⁻⁴	4,74×10 ⁻¹	2,62×10 ¹
19	540	0,009	8,14×10 ⁻⁴	7,41×10 ⁻⁴	4,00×10 ⁻¹	4,03×10 ¹
20	660	0,005	4,52×10 ⁻⁴	4,12×10 ⁻⁴	2,72×10 ⁻¹	2,79×10 ¹
21	780	0,003	2,71×10 ⁻⁴	2,47×10 ⁻⁴	1,93×10 ⁻¹	2,45×10 ¹
22	960	0,001	9,05×10 ⁻⁵	8,24×10 ⁻⁵	7,91×10 ⁻²	9,49×10 ⁰
23	1200	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
24	1440	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	

VI) Vazão 3 = 0,00790 L s⁻¹, com reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	13	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	120	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
3	180	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	3,33×10 ⁰
4	240	0,006	2,24×10 ⁻⁶	4,63×10 ⁻⁴	1,11×10 ⁻¹	4,28×10 ⁰
5	259	0,017	6,34×10 ⁻⁶	1,31×10 ⁻³	3,40×10 ⁻¹	8,33×10 ⁰
6	280	0,021	7,83×10 ⁻⁶	1,62×10 ⁻³	4,54×10 ⁻¹	9,40×10 ⁰
7	300	0,021	7,83×10 ⁻⁶	1,62×10 ⁻³	4,86×10 ⁻¹	9,55×10 ⁰
8	320	0,019	7,08×10 ⁻⁶	1,47×10 ⁻³	4,69×10 ⁻¹	9,94×10 ⁰
9	340	0,020	7,46×10 ⁻⁶	1,54×10 ⁻³	5,25×10 ⁻¹	1,22×10 ¹
10	361	0,023	8,57×10 ⁻⁶	1,78×10 ⁻³	6,41×10 ⁻¹	2,28×10 ¹
11	395	0,023	8,57×10 ⁻⁶	1,78×10 ⁻³	7,01×10 ⁻¹	1,73×10 ¹
12	420	0,021	7,83×10 ⁻⁶	1,62×10 ⁻³	6,81×10 ⁻¹	1,96×10 ¹
13	450	0,018	6,71×10 ⁻⁶	1,39×10 ⁻³	6,25×10 ⁻¹	1,72×10 ¹
14	480	0,014	5,22×10 ⁻⁶	1,08×10 ⁻³	5,19×10 ⁻¹	2,00×10 ¹
15	520	0,012	4,47×10 ⁻⁶	9,26×10 ⁻⁴	4,82×10 ⁻¹	9,40×10 ⁰
16	540	0,011	4,10×10 ⁻⁶	8,49×10 ⁻⁴	4,58×10 ⁻¹	2,49×10 ¹
17	600	0,008	2,98×10 ⁻⁶	6,17×10 ⁻⁴	3,70×10 ⁻¹	2,18×10 ¹
18	660	0,007	2,61×10 ⁻⁶	5,40×10 ⁻⁴	3,57×10 ⁻¹	1,74×10 ¹
19	720	0,004	1,49×10 ⁻⁶	3,09×10 ⁻⁴	2,22×10 ⁻¹	1,03×10 ¹
20	780	0,002	7,46×10 ⁻⁷	1,54×10 ⁻⁴	1,20×10 ⁻¹	1,14×10 ¹
21	900	0,001	3,73×10 ⁻⁷	7,72×10 ⁻⁵	6,95×10 ⁻²	8,89×10 ⁰
22	1020	0,001	3,73×10 ⁻⁷	7,72×10 ⁻⁵	7,87×10 ⁻²	7,08×10 ⁰
23	1200	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
24	1380	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰

VII) Vazão 4 = 0,00902 L s⁻¹, sem reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	20	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	65	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
3	180	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
4	210	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	1,41×10 ⁰
5	240	0,004	1,65×10 ⁻⁶	3,91×10 ⁻⁴	9,39×10 ⁻²	5,01×10 ⁰
6	255	0,023	9,51×10 ⁻⁶	2,25×10 ⁻³	5,74×10 ⁻¹	1,16×10 ¹
7	270	0,037	1,53×10 ⁻⁵	3,62×10 ⁻³	9,77×10 ⁻¹	1,74×10 ¹
8	285	0,048	1,99×10 ⁻⁵	4,69×10 ⁻³	1,34×10 ⁰	2,08×10 ¹
9	300	0,049	2,03×10 ⁻⁵	4,79×10 ⁻³	1,44×10 ⁰	2,12×10 ¹
10	315	0,045	1,86×10 ⁻⁵	4,40×10 ⁻³	1,39×10 ⁰	2,01×10 ¹
11	330	0,040	1,65×10 ⁻⁵	3,91×10 ⁻³	1,29×10 ⁰	3,89×10 ¹
12	360	0,037	1,53×10 ⁻⁵	3,62×10 ⁻³	1,30×10 ⁰	3,61×10 ¹
13	390	0,029	1,20×10 ⁻⁵	2,84×10 ⁻³	1,11×10 ⁰	3,08×10 ¹
14	420	0,023	9,51×10 ⁻⁶	2,25×10 ⁻³	9,45×10 ⁻¹	5,09×10 ¹
15	480	0,016	6,62×10 ⁻⁶	1,56×10 ⁻³	7,51×10 ⁻¹	3,84×10 ¹
16	540	0,010	4,14×10 ⁻⁶	9,78×10 ⁻⁴	5,28×10 ⁻¹	2,64×10 ¹
17	600	0,006	2,48×10 ⁻⁶	5,87×10 ⁻⁴	3,52×10 ⁻¹	3,38×10 ¹
18	720	0,003	1,24×10 ⁻⁶	2,93×10 ⁻⁴	2,11×10 ⁻¹	1,09×10 ¹
19	780	0,002	8,27×10 ⁻⁷	1,96×10 ⁻⁴	1,53×10 ⁻¹	1,46×10 ¹
20	901	0,001	4,14×10 ⁻⁷	9,78×10 ⁻⁵	8,81×10 ⁻²	5,37×10 ⁰
21	960	0,001	4,14×10 ⁻⁷	9,78×10 ⁻⁵	9,39×10 ⁻²	5,63×10 ⁰
22	1080	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
23	1260	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	

VIII) Vazão 4 = 0,00902 L s⁻¹, com reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	23	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	120	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
3	150	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
4	165	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
5	180	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
6	195	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	7,44×10 ⁻¹
7	211	0,005	1,86×10 ⁻⁶	4,41×10 ⁻⁴	9,30×10 ⁻²	5,03×10 ⁰
8	240	0,012	4,47×10 ⁻⁶	1,06×10 ⁻³	2,54×10 ⁻¹	1,09×10 ¹
9	270	0,020	7,46×10 ⁻⁶	1,76×10 ⁻³	4,76×10 ⁻¹	1,59×10 ¹
10	300	0,022	8,20×10 ⁻⁶	1,94×10 ⁻³	5,82×10 ⁻¹	3,84×10 ¹
11	360	0,022	8,20×10 ⁻⁶	1,94×10 ⁻³	6,98×10 ⁻¹	4,09×10 ¹
12	420	0,018	6,71×10 ⁻⁶	1,59×10 ⁻³	6,66×10 ⁻¹	3,65×10 ¹
13	480	0,013	4,85×10 ⁻⁶	1,15×10 ⁻³	5,50×10 ⁻¹	2,79×10 ¹
14	540	0,008	2,98×10 ⁻⁶	7,05×10 ⁻⁴	3,81×10 ⁻¹	1,94×10 ¹
15	600	0,005	1,86×10 ⁻⁶	4,41×10 ⁻⁴	2,64×10 ⁻¹	1,32×10 ¹
16	660	0,003	1,12×10 ⁻⁶	2,64×10 ⁻⁴	1,74×10 ⁻¹	1,05×10 ¹
17	780	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
18	900	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
19	1080	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
20	1320	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰

IX) Vazão 5 = 0,01133 L s⁻¹, sem reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	10	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	120	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	2,77×10 ⁻¹
3	150	0,001	4,14×10 ⁻⁷	1,23×10 ⁻⁴	1,84×10 ⁻²	2,93×10 ⁰
4	180	0,008	3,31×10 ⁻⁶	9,83×10 ⁻⁴	1,77×10 ⁻¹	4,38×10 ⁰
5	195	0,017	7,03×10 ⁻⁶	2,09×10 ⁻³	4,08×10 ⁻¹	8,28×10 ⁰
6	210	0,027	1,12×10 ⁻⁵	3,32×10 ⁻³	6,97×10 ⁻¹	1,23×10 ¹
7	225	0,034	1,41×10 ⁻⁵	4,18×10 ⁻³	9,40×10 ⁻¹	1,48×10 ¹
8	240	0,035	1,45×10 ⁻⁵	4,30×10 ⁻³	1,03×10 ⁰	3,24×10 ¹
9	270	0,034	1,41×10 ⁻⁵	4,18×10 ⁻³	1,13×10 ⁰	3,41×10 ¹
10	300	0,031	1,28×10 ⁻⁵	3,81×10 ⁻³	1,14×10 ⁰	3,36×10 ¹
11	330	0,027	1,12×10 ⁻⁵	3,32×10 ⁻³	1,10×10 ⁰	3,17×10 ¹
12	360	0,023	9,51×10 ⁻⁶	2,83×10 ⁻³	1,02×10 ⁰	2,89×10 ¹
13	390	0,019	7,86×10 ⁻⁶	2,34×10 ⁻³	9,11×10 ⁻¹	2,61×10 ¹
14	420	0,016	6,62×10 ⁻⁶	1,97×10 ⁻³	8,26×10 ⁻¹	4,43×10 ¹
15	480	0,011	4,55×10 ⁻⁶	1,35×10 ⁻³	6,49×10 ⁻¹	3,34×10 ¹
16	540	0,007	2,90×10 ⁻⁶	8,60×10 ⁻⁴	4,65×10 ⁻¹	4,25×10 ¹
17	660	0,003	1,24×10 ⁻⁶	3,69×10 ⁻⁴	2,43×10 ⁻¹	2,04×10 ¹
18	780	0,001	4,14×10 ⁻⁷	1,23×10 ⁻⁴	9,59×10 ⁻²	1,44×10 ¹
19	1080	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰

X) Vazão 5 = 0,01133 L s⁻¹, com reação.

Medida	Tempo (s)	Abs	Concentração (mol L ⁻¹)	E(t)	t.E(t)	∫t.E(t).dt
1	10	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
2	120	0,000	0,0×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
3	150	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	1,20×10 ⁰
4	180	0,004	1,49×10 ⁻⁶	4,43×10 ⁻⁴	7,97×10 ⁻²	2,70×10 ⁰
5	195	0,013	4,85×10 ⁻⁶	1,44×10 ⁻³	2,81×10 ⁻¹	5,59×10 ⁰
6	210	0,020	7,46×10 ⁻⁶	2,21×10 ⁻³	4,65×10 ⁻¹	8,16×10 ⁰
7	225	0,025	9,32×10 ⁻⁶	2,77×10 ⁻³	6,23×10 ⁻¹	1,16×10 ¹
8	240	0,035	1,30×10 ⁻⁵	3,87×10 ⁻³	9,30×10 ⁻¹	3,05×10 ¹
9	270	0,037	1,38×10 ⁻⁵	4,10×10 ⁻³	1,11×10 ⁰	3,20×10 ¹
10	300	0,031	1,16×10 ⁻⁵	3,43×10 ⁻³	1,03×10 ⁰	2,80×10 ¹
11	330	0,023	8,57×10 ⁻⁶	2,55×10 ⁻³	8,40×10 ⁻¹	2,28×10 ¹
12	360	0,017	6,34×10 ⁻⁶	1,88×10 ⁻³	6,77×10 ⁻¹	1,86×10 ¹
13	390	0,013	4,85×10 ⁻⁶	1,44×10 ⁻³	5,61×10 ⁻¹	1,47×10 ¹
14	420	0,009	3,35×10 ⁻⁶	9,96×10 ⁻⁴	4,18×10 ⁻¹	2,05×10 ¹
15	480	0,005	1,86×10 ⁻⁶	5,53×10 ⁻⁴	2,66×10 ⁻¹	1,16×10 ¹
16	540	0,002	7,46×10 ⁻⁷	2,21×10 ⁻⁴	1,20×10 ⁻¹	7,17×10 ⁰
17	660	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
18	780	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰
19	1080	0,000	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰	0,00×10 ⁰