

7

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos experimentalmente nas condições, típicas de efluentes industriais, pré-estabelecidas pelo planejamento fatorial. A discussão dos resultados foi feita com duas abordagens. A primeira interpretação que será apresentada é o tratamento estatístico dos dados onde a variável de resposta é a velocidade inicial de oxidação do cianeto. Na intenção de elucidar os resultados obtidos, o presente capítulo apresenta, em seguida, uma discussão físico-química dos resultados onde a eficiência de remoção de cianeto é medida em termos de concentração final do mesmo.

7.1

Análise Estatística da Oxidação de Cianeto Através do Sistema H₂O₂/UV

Neste trabalho, a variável de resposta selecionada foi a velocidade inicial de oxidação por fornecer informações úteis sobre o processo em questão. A velocidade de oxidação inicial é calculada aproximadamente pela expressão:

$$V = - \left. \frac{d[CN]}{dt} \right]_{t=0} = \left| \frac{[CN]_0 - [CN]_t}{t - t_0} \right|$$

onde:

[CN]₀ é a concentração inicial de cianeto (ppm);

$[CN]_t$ é a concentração de cianeto em um determinado tempo t pré-determinado (ppm);

t é o tempo pré-determinado (min)

t_0 é o tempo inicial que é 0 .

A **Tabela 7.1** apresenta as condições experimentais adotadas em cada teste com suas respectivas velocidades iniciais expressas em (ppm/min) relacionadas na última coluna. Para um planejamento experimental de 2^4 , foram feitos 16 experimentos com 3 replicatas no ponto central.

Tabela 7.1 - Condições experimentais adotadas em cada teste com suas respectivas velocidades iniciais em (mg/L.min) (fonte: *Statistica 5.5*).

TEXT VALUES	1 CIANETO	2 PH	3 UV	4 H2O2_CN	5 VELOC
1	100.00	9.50	0.00	1.00	6.00
2	300.00	9.50	0.00	1.00	11.25
3	100.00	11.00	0.00	1.00	1.50
4	300.00	11.00	0.00	1.00	1.50
5	100.00	9.50	28.00	1.00	15.00
6	300.00	9.50	28.00	1.00	42.00
7	100.00	11.00	28.00	1.00	9.00
8	300.00	11.00	28.00	1.00	17.25
9	100.00	9.50	0.00	3.00	7.50
10	300.00	9.50	0.00	3.00	16.50
11	100.00	11.00	0.00	3.00	3.00
12	100.00	9.50	28.00	3.00	21.00
13	300.00	11.00	0.00	3.00	4.74
14	300.00	9.50	28.00	3.00	45.00
15	100.00	11.00	28.00	3.00	12.00
16	300.00	11.00	28.00	3.00	18.75
17 (C)	200.00	10.25	14.00	2.00	18.00
18 (C)	200.00	10.25	14.00	2.00	18.00
19 (C)	200.00	10.25	14.00	2.00	19.95

A análise da **Tabela 7.1** leva a uma previsão de que a variável que apresenta maior influência na velocidade inicial de oxidação de cianeto pelo sistema H_2O_2/UV é a “presença de radiação UV”. Em seu nível superior, tal

parâmetro acarreta as maiores velocidades iniciais. Por exemplo, comparando os testes 1 e 5 (L e C, respectivamente), é possível observar que a diferença das velocidades dos testes feitos com radiação UV e sem UV é de 150% apontando para a importância deste parâmetro na eficiência do processo. No entanto, para certificar-se desta hipótese e avaliar quais variáveis, bem como suas interações, que são significativas e seus efeitos na taxa de oxidação, é necessário uma análise mais profunda.

Para o presente trabalho, a análise estatística foi feita com o programa *STATISTICA 5.5*.

Inicialmente, foi gerada uma curva de regressão linear (**Figura 7.1**) que define a correlação entre os dados experimentais obtidos e os previstos pelo modelo chamado de GLZ, ou *generalized linear model*. Na sua forma mais simples, este modelo especifica a relação linear entre uma variável dependente (ou de resposta) e uma série de valores de variáveis previstas. A descrição um pouco mais detalhada deste modelo encontra-se no Apêndice 5. Através desta curva, é possível visualizar que os resultados obtidos experimentalmente quase coincidem com os valores previstos pelo modelo matemático GLZ validando o uso da ferramenta estatística para o planejamento experimental. A curva apresenta um fator de correlação igual à 0,9816, significando que cerca de 98,2% da variável velocidade inicial de oxidação do cianeto é explicada pela regressão, em um intervalo de confiança de 95%.

O programa *STATISTICA* possui várias ferramentas que disponibilizam diferentes formas de interpretação dos dados obtidos experimentalmente.

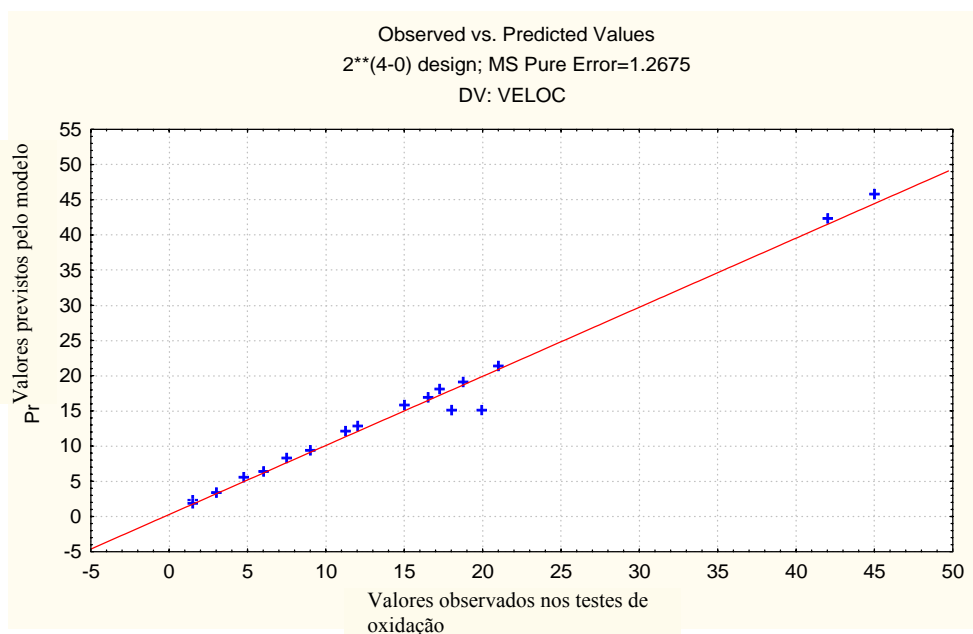


Figura 7.1 - Curva de regressão linear que define a correlação entre os dados experimentais obtidos e os previstos pelo modelo GLZ (fonte: *Statistica 5.5*).

Uma dessas ferramentas é a análise de variâncias ANOVA que permite uma análise dos fatores e interações entre estes que são estatisticamente significativos no processo. De acordo com o teste, os valores do p-level (p) que forem menores que 0,05 são estatisticamente importantes e devem ser considerados no modelo. Os valores de p-level (p) que estiverem entre 0,05 e 0,1 são marginalmente significativos e não devem ser desconsiderados. A ANOVA é válida não só para variáveis como também para interações entre 2 ou 3 variáveis e apresenta-se calculada para um intervalo de confiança de 95%. Os resultados calculados pelo teste estão na **Tabela 7.2** e se encontram na última coluna (p). Pela análise da tabela, verifica-se que todas as variáveis são significativas no processo. Além disso, a interação entre as variáveis “concentração inicial de cianeto” e pH inicial da solução (linha 5), as variáveis “concentração inicial de cianeto” e “potência de UV irradiada” (linha 6) e as variáveis pH inicial e “potência de UV irradiada” (linha 7) e das 3 variáveis concentração inicial de cianeto, pH inicial da solução e “potência de UV irradiada” (linha 8) também se mostraram significativas.

Tabela 7.2 – Resultados da análise de variâncias ANOVA e do teste F (fonte: *Statistica 5.5*).

Continue...					
2**(4-0) design; MS Pure Error=1.2675					
DV: VELOC					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)CIANETO	420.148	1	420.148	331.4773	.003003
(2)PH	582.136	1	582.136	459.2791	.002170
(3)UV	1024.160	1	1024.160	808.0158	.001235
(4)H2O2_CN	39.031	1	39.031	30.7939	.030973
1 by 2	147.076	1	147.076	116.0365	.008508
1 by 3	156.313	1	156.313	123.3235	.008011
1 by 4	.061	1	.061	.0483	.846396
2 by 3	78.721	1	78.721	62.1075	.015722
2 by 4	2.649	1	2.649	2.0897	.285177
3 by 4	.253	1	.253	.1992	.699027
1*2*3	34.486	1	34.486	27.2081	.034844
1*2*4	.016	1	.016	.0128	.920176
1*3*4	6.238	1	6.238	4.9211	.156775
2*3*4	.388	1	.388	.3057	.635866
Lack of Fit	44.293	2	22.146	17.4724	.054135
Pure Error	2.535	2	1.267		
Total SS	2538.503	18			

Outra ferramenta disponibilizada pelo programa é o teste F que permite analisar a significância dos resultados experimentais em função do valor de F tabelado. Este é obtido pela **tabela A.5.1**, que está no apêndice 4, que correlaciona o número de graus de liberdade do numerador com o número de graus de liberdade do denominador. No teste F, para que uma determinada variável seja considerada significativa, o valor de F calculado deve ser maior que o valor de F tabelado que, neste caso, é igual a 18,51. Os valores de F para as variáveis em estudo e suas interações estão na **Tabela 7.2** na coluna F. Assim, é possível confirmar a análise feita pelo teste ANOVA e novamente constatar que todas as variáveis são significativas e a interação entre as variáveis “concentração inicial de cianeto” e pH inicial da solução (linha 5), as variáveis “concentração inicial de cianeto” e “potência de UV irradiada” (linha 6) e as variáveis pH inicial e “potência de UV irradiada” (linha 7) e das 3 variáveis “concentração inicial de cianeto”, pH inicial da solução e “potência de UV irradiada” (linha 8) também se mostraram significativas.

Apesar da **Tabela 7.2** ser importante para o trabalho por indicar quais são as variáveis relevantes no processo, esta não prevê como tais variáveis afetam o processo de oxidação quantitativamente.

A **Tabela 7.3** mostra os efeitos de todas as variáveis e de suas interações na velocidade inicial e seus respectivos erros padrão (*Std. Err.*). A coluna de efeitos quantifica o efeito da mudança de um parâmetro de seu nível inferior para o superior na variável de resposta. Quando um efeito é positivo significa dizer que a variável de resposta aumenta ao passar de um nível inferior para um superior. Quando o efeito é negativo, a variável de resposta diminui ao passar de um nível inferior para um nível superior, o que significa dizer que o parâmetro dificulta o processo. Assim, de acordo com a tabela, os fatores que influenciam positivamente são a concentração de cianeto, a “potência de UV irradiada” e razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$. Ou seja, na presença de radiação UV ou com uma concentração de cianeto mais elevada ou com uma razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ maior, a velocidade inicial de oxidação do cianeto através do sistema H_2O_2/UV aumenta, sendo que a potência de UV irradiada é o fator de maior influência e a razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ apresenta uma pequena influência. Já o pH é um fator que afeta negativamente. Tais efeitos serão elucidados posteriormente, na seção 7.2.

As **Figuras 7.2, 7.3, 7.4 e 7.5** ilustram graficamente estas influências. Os coeficientes angulares das retas correspondem ao efeito das variáveis na velocidade considerando que o valor da variável quando ela está no nível mínimo seja 0 e quando ela está no nível máximo seja 1.

Tabela 7.3 - Efeitos de todas as variáveis e de suas interações na velocidade inicial e seus respectivos erros padrões (fonte: *Statistica 5.5*).

2**(4-0) design; MS Pure Error=1.2675 DV: VELOC						
Factor	Effect	Std. Err. Pure Err	t(2)	p	-95.% Cnf. Limt	+95.% Cnf. Lim
Mean/Interc.	15.1547	.258284	58.6747	.000290	14.0434	16.2660
(1)CIANETO	10.2488	.562917	18.2065	.003003	7.8267	12.6707
(2)PH	-12.0638	.562917	-21.4308	.002170	-14.4858	-9.6417
(3)UV	16.0013	.562917	28.4256	.001235	13.5792	18.4232
(4)H2O2_CN	3.1238	.562917	5.5492	.030973	.7017	5.5457
1 by 2	-6.0638	.562917	-10.7720	.008508	-8.4858	-3.6417
1 by 3	6.2513	.562917	11.1051	.008011	3.8292	8.6732
1 by 4	.1238	.562917	.2198	.846396	-2.2983	2.5457
2 by 3	-4.4363	.562917	-7.8808	.015722	-6.8583	-2.0142
2 by 4	-.8138	.562917	-1.4456	.285177	-3.2358	1.6082
3 by 4	.2513	.562917	.4463	.699027	-2.1708	2.6732
1*2*3	-2.9363	.562917	-5.2161	.034844	-5.3583	-.5142
1*2*4	-.0637	.562917	-.1132	.920176	-2.4858	2.3582
1*3*4	-1.2488	.562917	-2.2184	.156775	-3.6708	1.1732
2*3*4	-.3113	.562917	-.5529	.635866	-2.7333	2.1107

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 9924929/CC

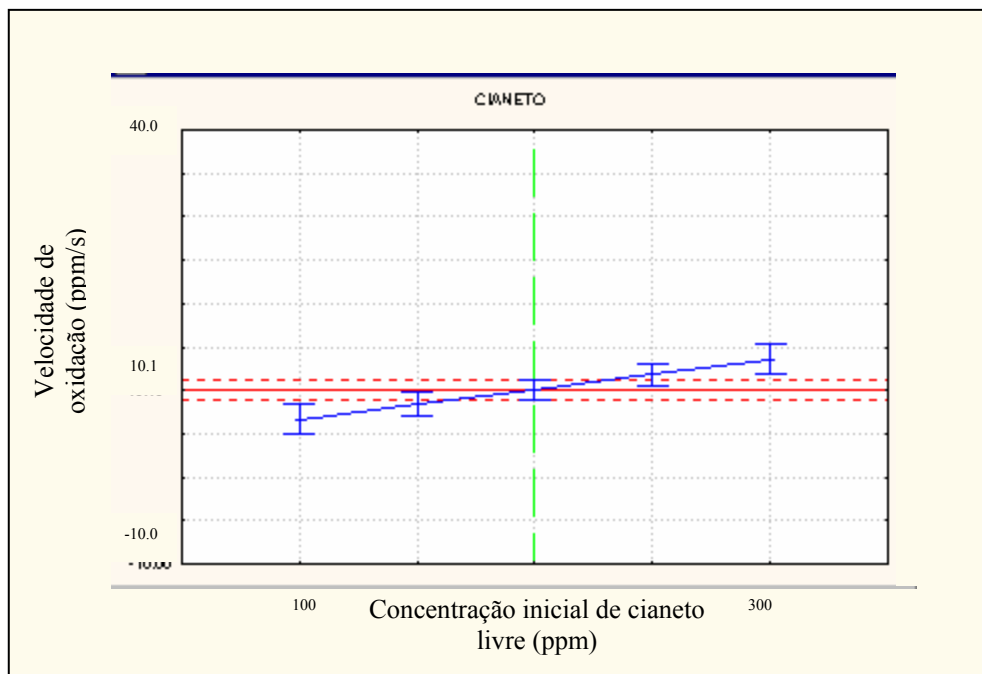


Figura 7.2 – Gráfico da influência da variável “concentração inicial de cianeto” na velocidade inicial de oxidação (fonte: *Statistica 5.5*).

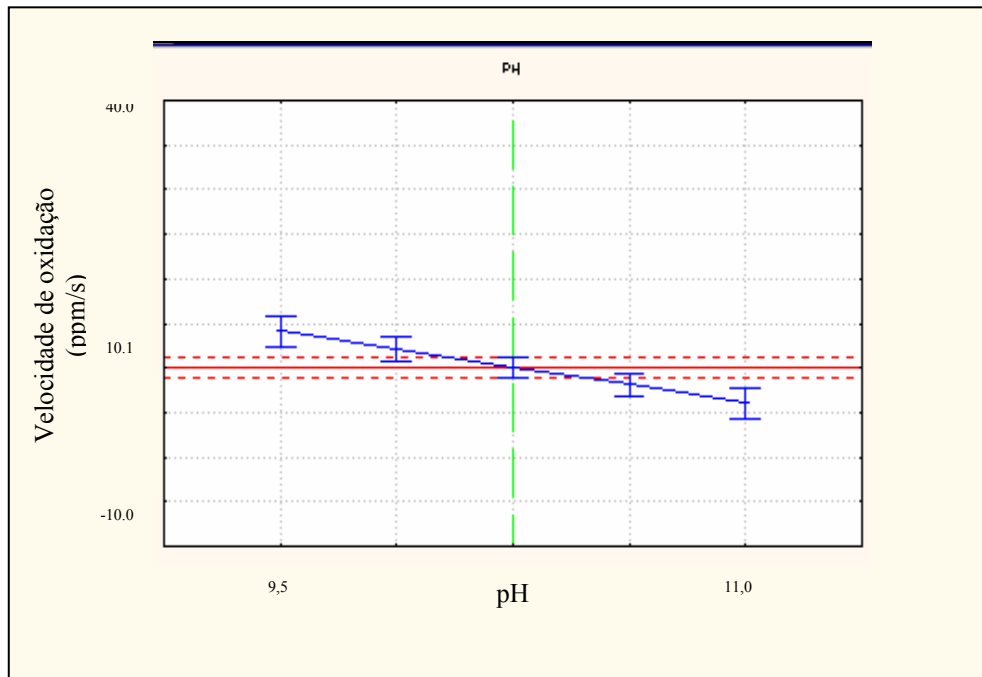


Figura 7.3 – Gráfico da influência da variável pH inicial da solução na velocidade inicial de oxidação do cianeto (fonte: *Statistica 5.5*).

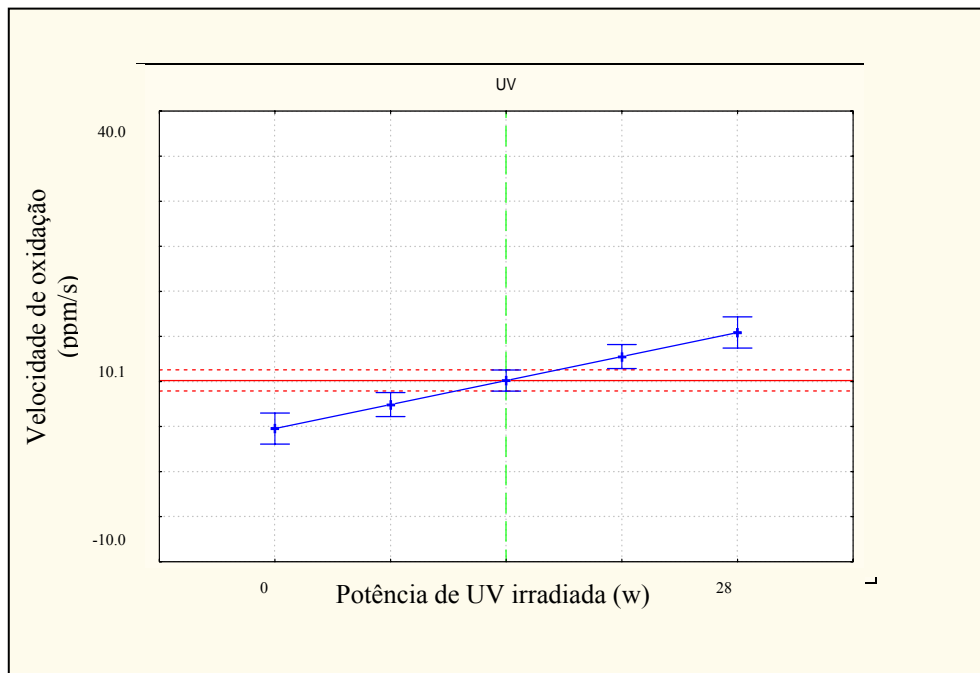


Figura 7.4 – Gráfico da influência da variável “potência de UV irradiada” na velocidade inicial de oxidação (fonte: *Statistica 5.5*).

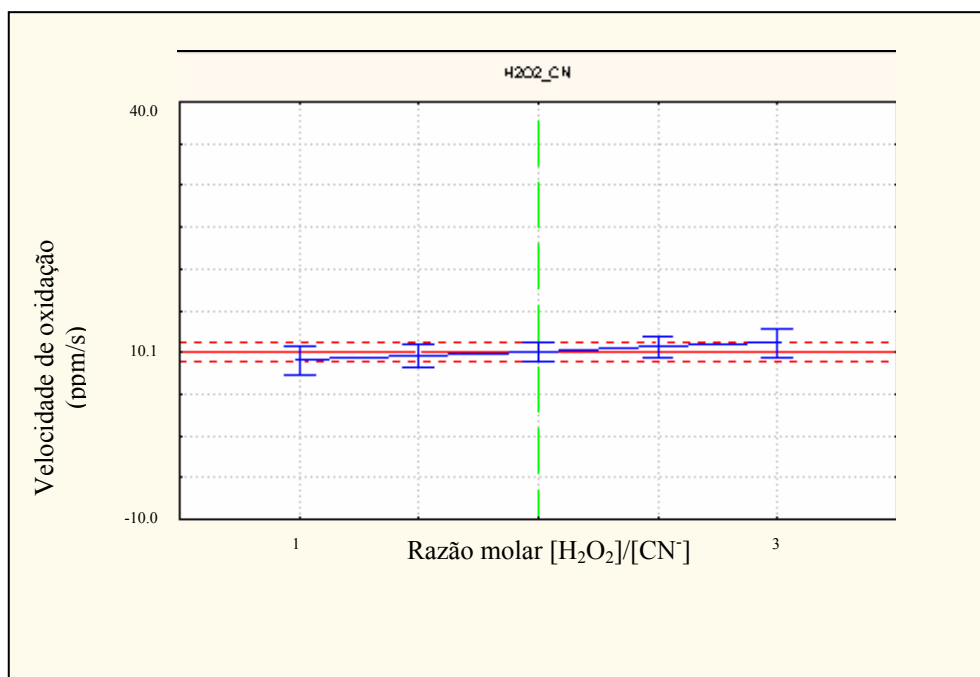


Figura 7.5 – Gráfico da influência da variável “concentração inicial de cianeto” na velocidade inicial de oxidação (fonte: *Statistica 5.5*).

Outra ferramenta disponível no STATISTICA é o chamado teste t de *Student* que aponta se estes efeitos foram significativos na velocidade de oxidação. Como no teste F, o valor de $t_{\text{calculado}}$ deve ser comparado com o valor de $t_{\text{crítico}}$. O valor de $t_{\text{crítico}}$ é obtido a partir da **Tabela A.5.2** no apêndice 4 conhecendo o número de graus de liberdade e o nível de confiança. As variáveis que apresentarem valores de $t_{\text{calculado}}$ maiores que o valor de t_{tabelado} serão consideradas significativas. Assim, admitindo um nível de confiança de 95% e 2 graus de liberdade, obtém-se que o valor de tabelado é igual 2,920. De acordo com os valores de t calculados pelo software e ilustrados na **Tabela 7.3**, todos os fatores podem ser considerados significativos de acordo com o teste t, confirmando os testes anteriores. O número de graus de liberdade é uma condição imposta pelo próprio programa e é dado desta forma pelo planejamento fatorial realizado, ou seja, 16 experimentos para 4 variáveis e 3 experimentos em torno do ponto central.

A **Figura 7.6** ilustra graficamente a **Tabela 7.3** através do gráfico de Pareto. A linha vermelha indica o valor de $t_{\text{crítico}}$ e os fatores ou interações que ultrapassam esta linha são aqueles que apresentam efeito significativo na variável de resposta. É possível confirmar que a variável que apresenta maior efeito na variável de resposta é a “potência de UV irradiada”.

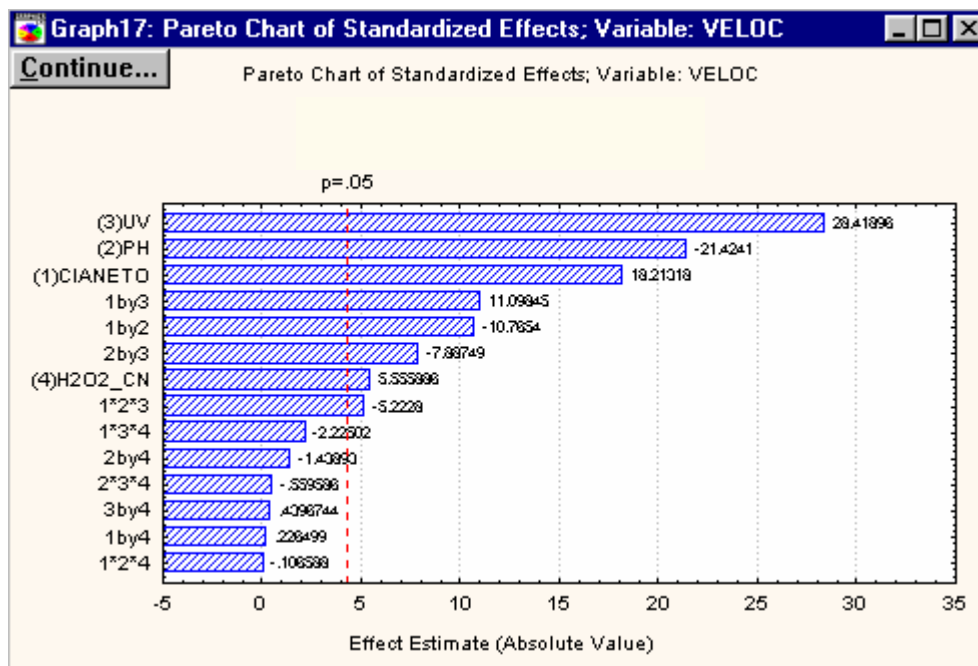


Figura 7.6 - Gráfico de Pareto (fonte: *Statistica 5.5*).

A tabela ANOVA se baseia no fato dos resíduos estarem distribuídos normalmente. O gráfico da probabilidade normal dos efeitos (**Figura 7.7**) é outra ferramenta comum para avaliar o quanto uma série de valores segue a distribuição teórica. Neste gráfico, os verdadeiros valores residuais são plotados ao longo do eixo x e o eixo y mostra os valores normais esperados para os respectivos valores. O eixo z, a direita do gráfico, calcula as estimativas dos efeitos de cada variável e de suas interações assumindo que as estimativas estão distribuídas normalmente. Se todos os valores caírem ao longo de uma linha reta, significa que foi satisfeita a hipótese de que resíduos seguem a distribuição normal. Os efeitos que se afastam da distribuição normal apresentam uma influência sobre a velocidade de

oxidação. De acordo com o gráfico, a variável “potência de UV irradiada” apresenta uma influência sobre a variável de resposta de aproximadamente 95%.

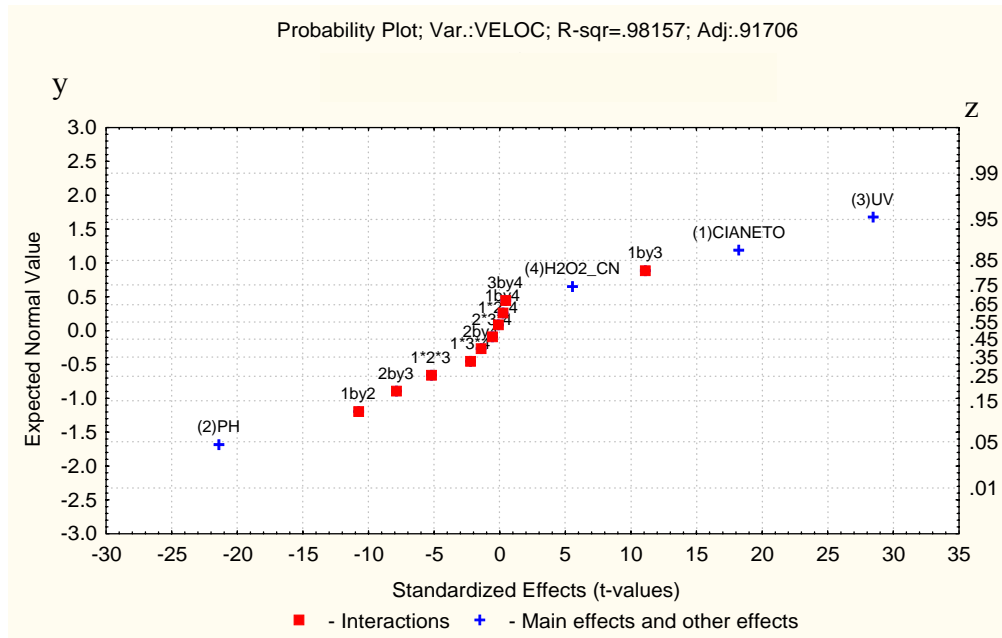


Figura 7.7 -O gráfico da probabilidade normal dos efeitos (fonte: *Statistica 5.5*).

Os gráficos apresentados nas figuras a seguir (**Figuras 7.8 a 7.19**) ilustram o efeito da interação de duas variáveis, que se mostraram significativas, na variável de resposta, quando as outras duas variáveis estavam seus níveis inferiores e/ou superiores. A **Tabela 7.4** resume as condições experimentais. Os gráficos foram gerados no programa *Statistica*.

O gráfico da **Figura 7.20** mostra o efeito da variação das 3 variáveis concentração inicial de cianeto, pH inicial da solução e “potência de UV irradiada” na velocidade inicial de oxidação, designada em cada vértice do cubo, representando suas condições de operação. Através deste gráfico é possível observar que o maior valor da velocidade (20.5 mg/L.s) está no ponto onde a potência de UV é igual a 28 W, a concentração de cianeto é igual a 300 ppm e o pH é igual a 9,5.

Tabela 7.4 - Condições experimentais dos gráficos de interação entre variáveis

Variáveis de interação	Parâmetros fixos	nível	Fig.	Observações
[CN ⁻] e pH	Potência de UV irradiada [H ₂ O ₂]/[CN]	-	7.8	Os gráficos mostram que, apesar da interação das variáveis [CN ⁻] e pH e estas isoladamente serem consideradas variáveis significativas, o pH isoladamente não apresenta uma influência tão marcante quanto a variável [CN ⁻]. A presença de radiação UV torna a influência da variável [CN ⁻] mais acentuada, permitindo velocidades iniciais maiores nas condições mais propícias a oxidação.
	potência de UV irradiada [H ₂ O ₂]/[CN]	+	7.9	
	potência de UV irradiada [H ₂ O ₂]/[CN]	-	7.10	
	potência de UV irradiada [H ₂ O ₂]/[CN]	+	7.11	
[CN ⁻] e Potência de UV irradiada	pH [H ₂ O ₂]/[CN]	-	7.12	Os gráficos mostram que a contribuição destas variáveis de interação para o aumento da velocidade inicial é considerável. Este comportamento fica mais evidente quando o pH está em seu nível inferior. No nível superior, verificou-se que a inclinação do gráfico em relação a variável [CN ⁻] diminui acentuadamente, reduzindo a sua influência sobre a velocidade inicial.
	pH [H ₂ O ₂]/[CN]	-	7.13	
	pH [H ₂ O ₂]/[CN]	+	7.14	
	pH [H ₂ O ₂]/[CN]	+	7.15	
Potência de UV irradiada e pH	[CN] [H ₂ O ₂]/[CN]	e -	7.16	Ao comparar os gráficos das figuras 7.16 e 7.17, observa-se que a variação do nível do parâmetro “razão molar [H ₂ O ₂]/[CN ⁻]” não afeta o comportamento das variáveis de interação. Ao passar a variável [CN ⁻] para o nível superior (figuras 7.18 e 7.19), ocorreu um aumento de aproximadamente 100% na velocidade inicial nas condições mais favoráveis à oxidação, principalmente por causa do aumento da inclinação do gráfico que mostra o comportamento da variável “potência de UV irradiada”.
	[CN] [H ₂ O ₂]/[CN]	e -	7.17	
	[CN] [H ₂ O ₂]/[CN]	e +	7.18	
	[CN] [H ₂ O ₂]/[CN]	e +	7.19	

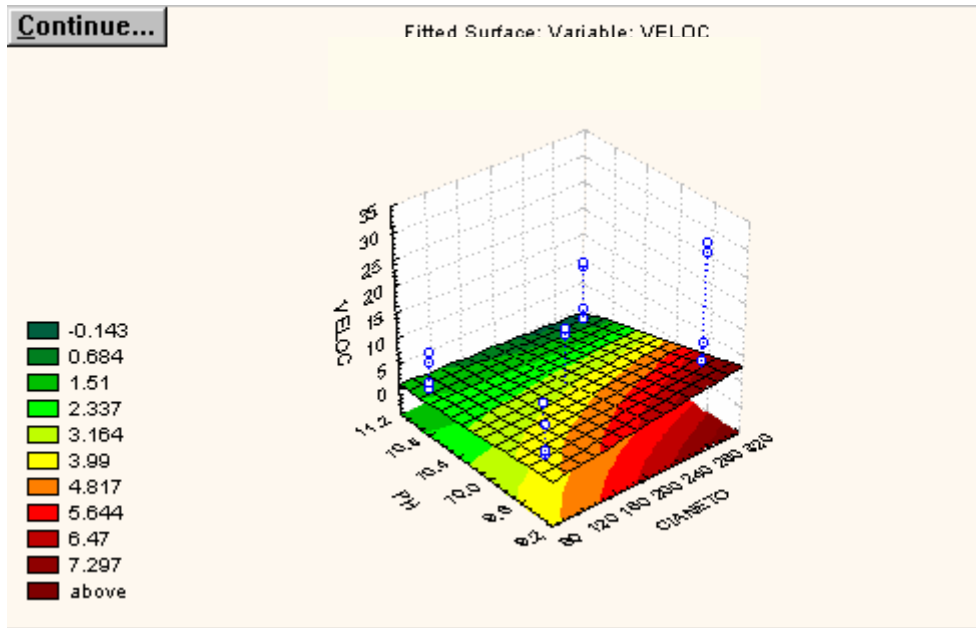


Figura 7.8 - Variação da velocidade de oxidação em relação à interação das variáveis $[CN^-]$ e pH, quando as variáveis “potência de UV irradiada” e “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” estão em seus níveis inferiores (fonte: *Statistica 5.5*).

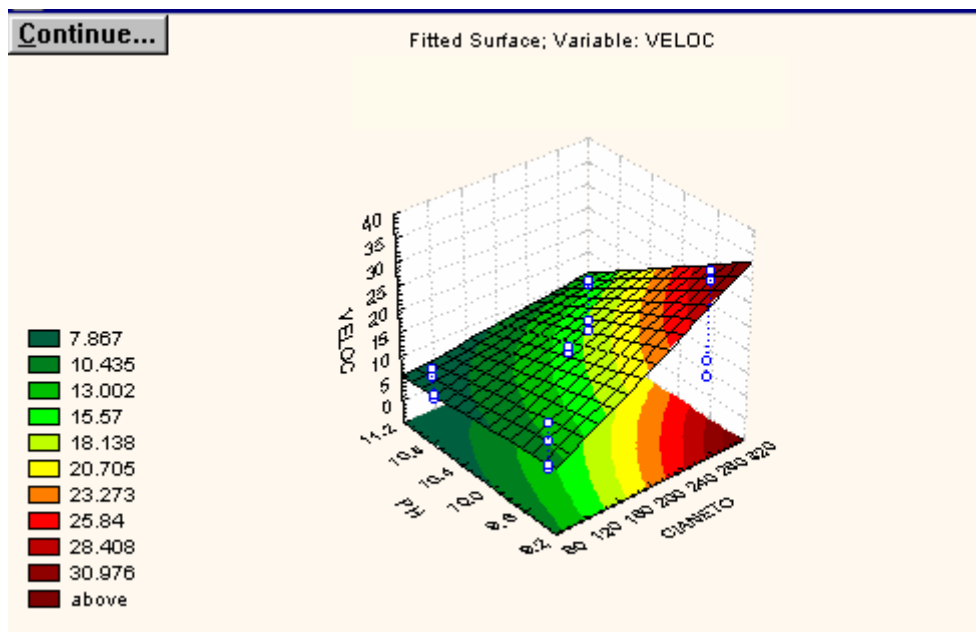


Figura 7.9 - variação da velocidade de oxidação em relação a interação das variáveis $[CN^-]_0$ e pH, quando a variável “potência de UV irradiada” está em seu nível superior e a variável “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” está em seu nível inferior (fonte: *Statistica 5.5*).

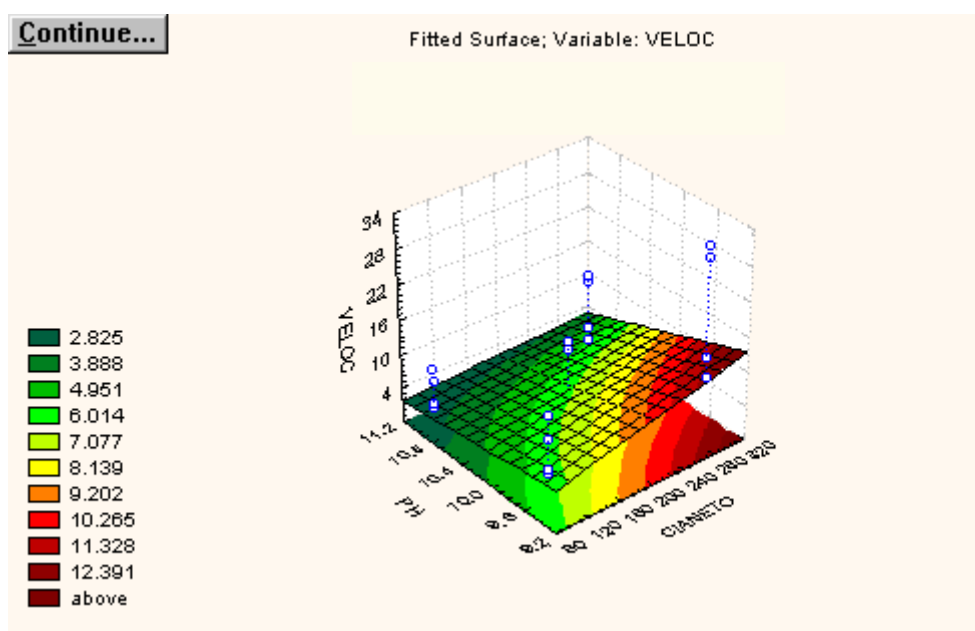


Figura 7.10 - Variação da velocidade de oxidação em relação a interação das variáveis $[CN^-]_0$ e pH, quando a variável “potência de UV irradiada” está em seu nível inferior e a variável “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” está em seu nível superior (fonte: *Statistica 5.5*).

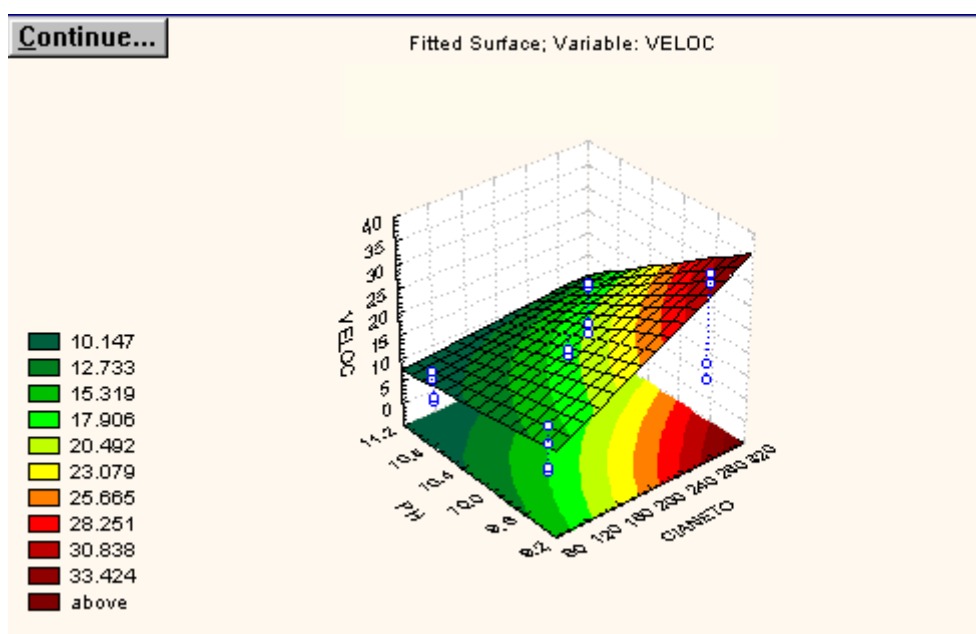


Figura 7.11 - Comportamento da variável de resposta em relação a interação das variáveis $[CN^-]_0$ e pH, quando as variáveis “potência de UV irradiada” e “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” estão em seus níveis superiores (fonte: *Statistica 5.5*).

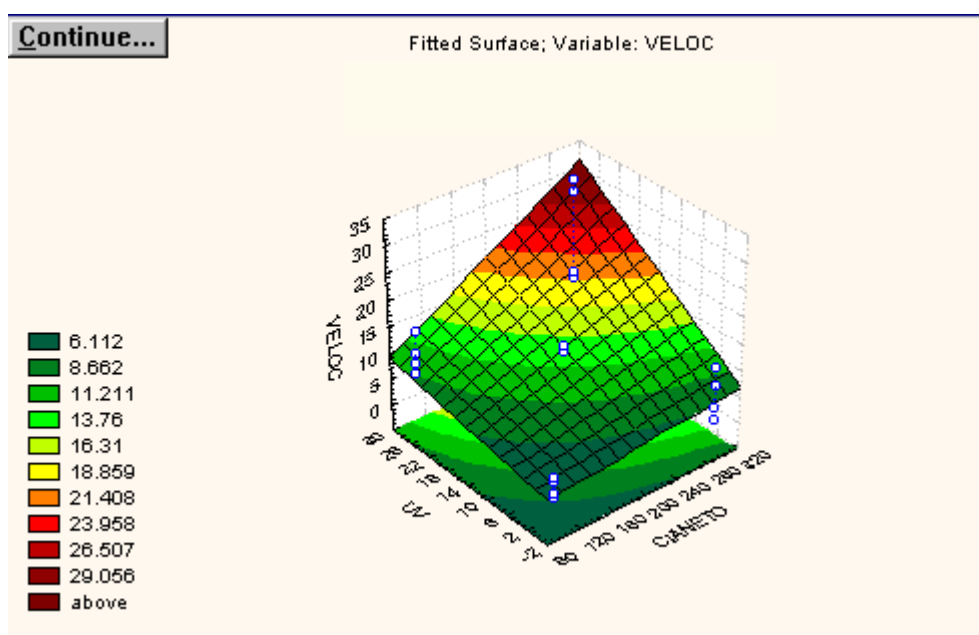


Figura 7.12 - Variação da velocidade de oxidação em relação a interação das variáveis $[CN^-]_0$ e potência de UV irradiada, quando as variáveis pH e razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ estão em seus níveis inferiores (fonte: *Statistica 5.5*).

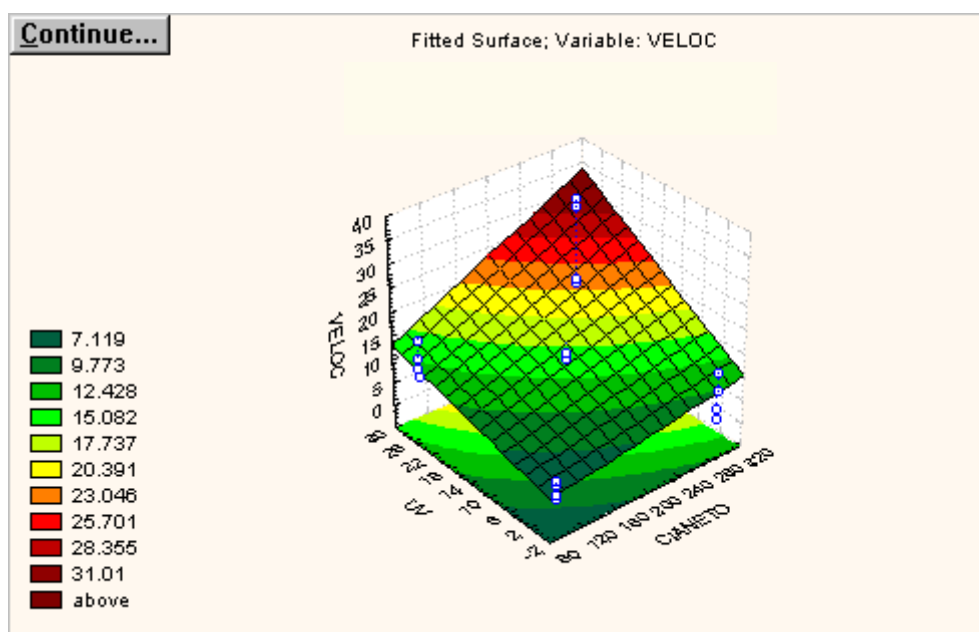


Figura 7.13 - Comportamento da variável de resposta em relação a interação das variáveis “concentração de cianeto” e “potência de UV irradiada”, quando a variável pH está em seu nível inferior e a variável “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” está em seu nível superior (fonte: *Statistica 5.5*).

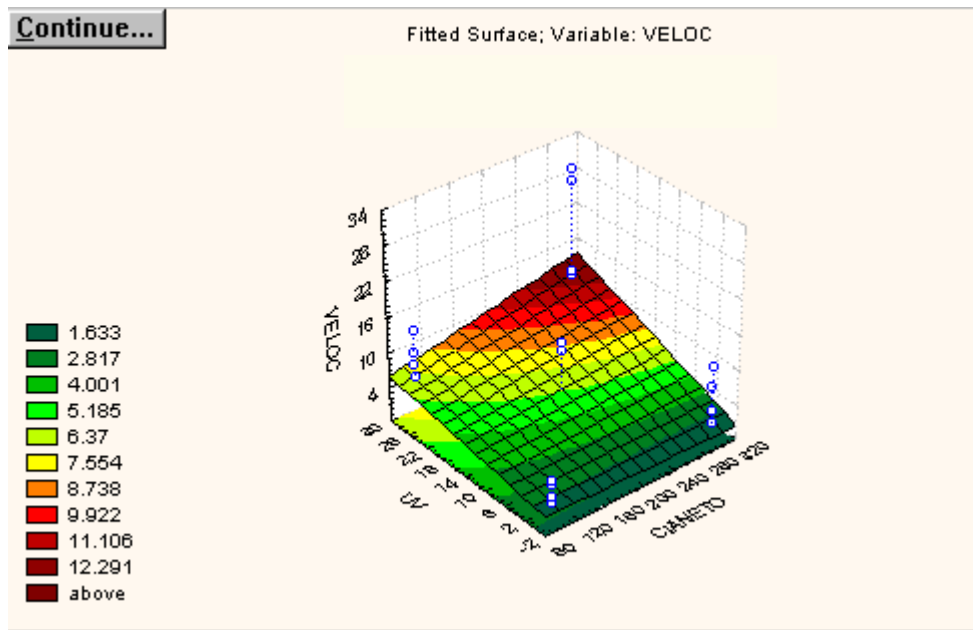


Figura 7.14 - Comportamento da variável de resposta em relação a interação das variáveis [CN⁻] e “potência de UV irradiada”, quando a variável pH está em seu nível superior e a “razão molar [H₂O₂]:[CN⁻]” está em seu nível inferior (fonte: *Statistica 5.5*).

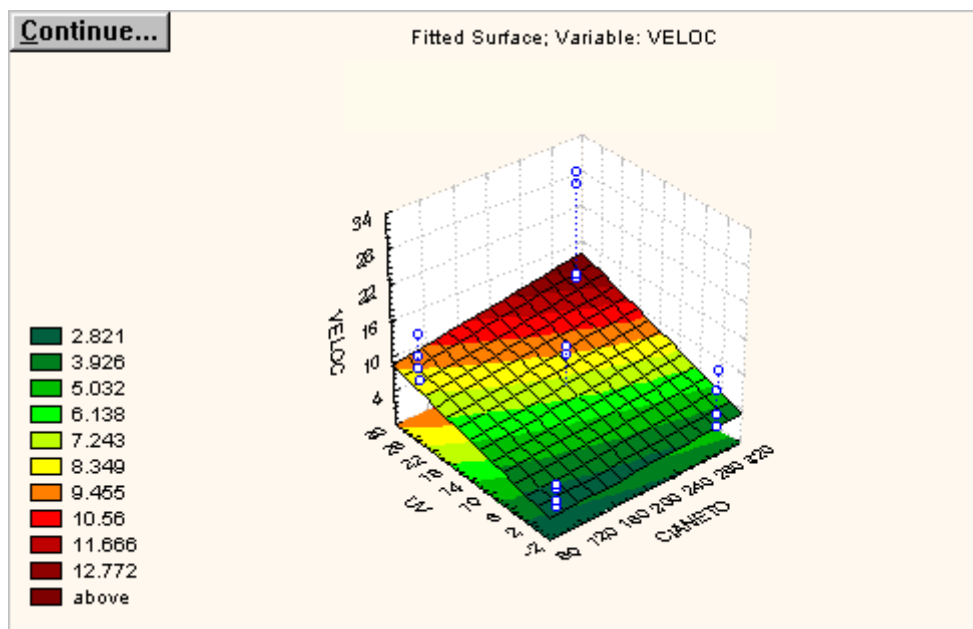


Figura 7.15 - Comportamento da variável de resposta em relação a interação das variáveis [CN⁻] e “potência de UV irradiada”, quando as variáveis pH e “razão molar [H₂O₂]:[CN⁻]” estão em seus níveis superiores (fonte: *Statistica 5.5*).

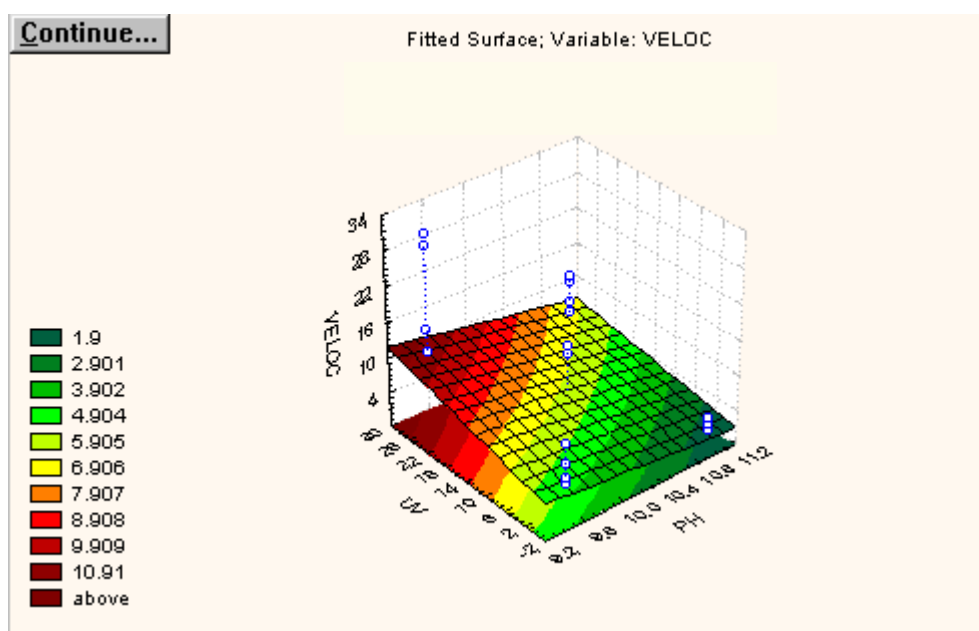


Figura 7.16 - Variação da velocidade de oxidação em relação à interação das variáveis “potência de UV irradiada” e pH , quando as variáveis $[CN^-]_0$ e “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” estão em seus níveis inferiores (fonte: *Statistica 5.5*).

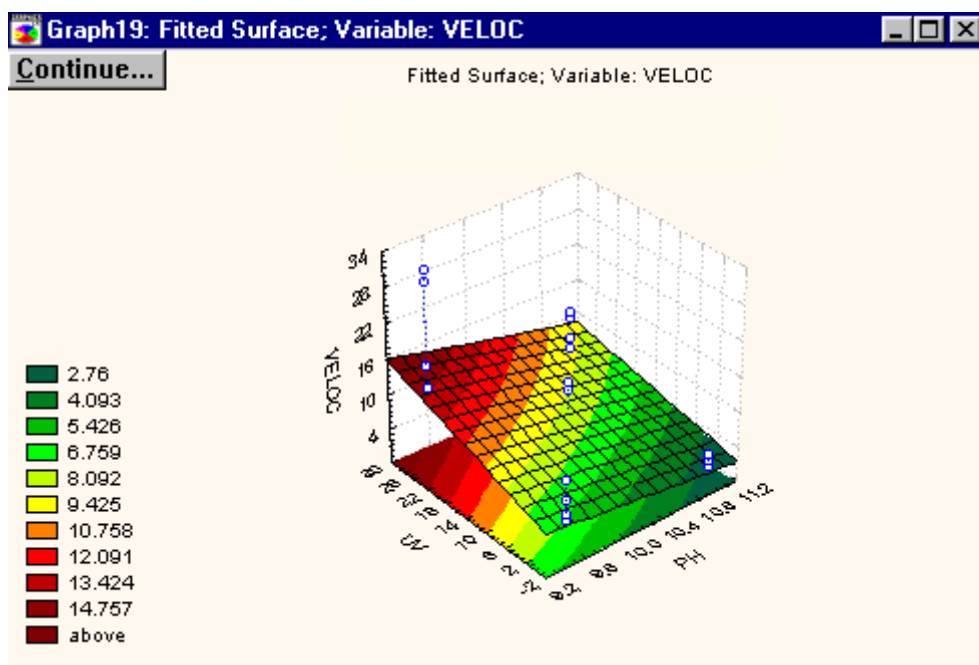


Figura 7.17 - Variação da velocidade de oxidação em relação à interação das variáveis “potência de UV irradiada” e pH , quando a variável $[CN^-]_0$ está em seu nível inferior e a variável “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” estão em seu nível superior (fonte: *Statistica 5.5*).

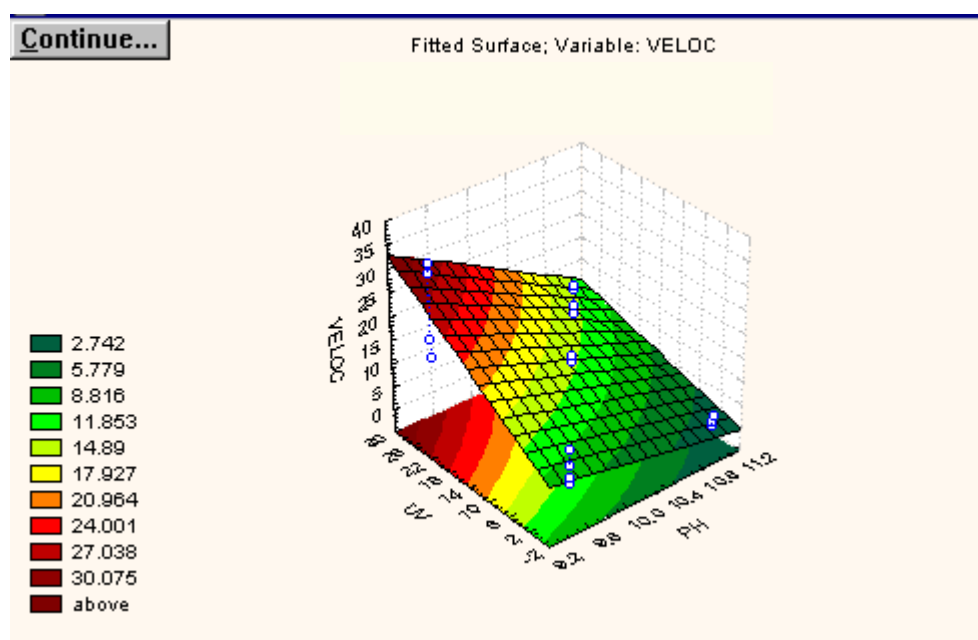


Figura 7.18 - Variação da velocidade de oxidação em relação à interação das variáveis “potência de UV irradiada” e pH , quando a variável $[CN^-]_0$ está em seu nível superior e a variável “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” está em seu nível inferior (fonte: *Statistica 5.5*).

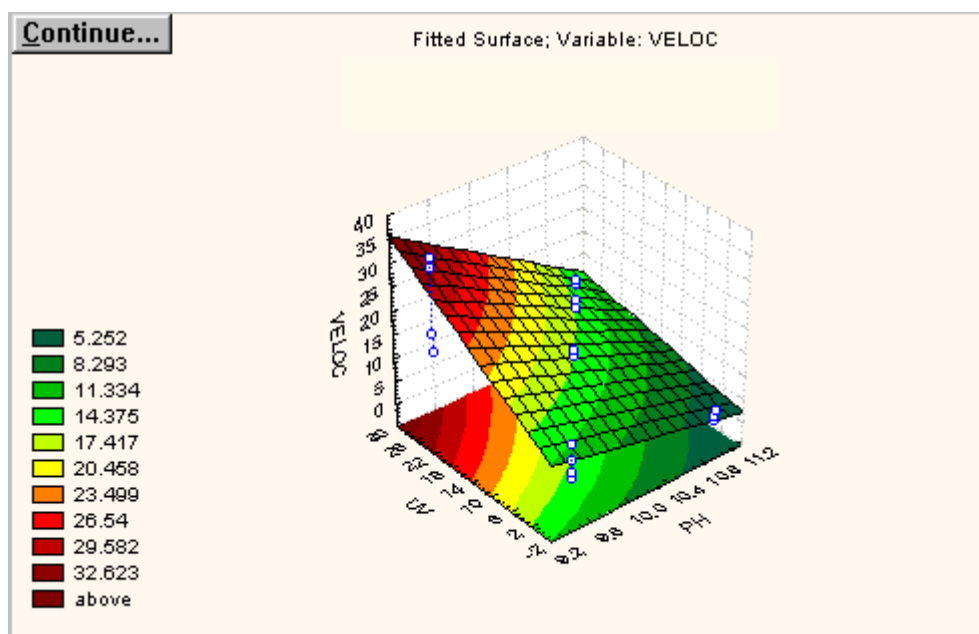


Figura 7.19 - Variação da velocidade de oxidação em relação à interação das variáveis “potência de UV irradiada” e pH , quando as variáveis $[CN^-]_0$ e “razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ ” estão em seus níveis superiores (fonte: *Statistica 5.5*).

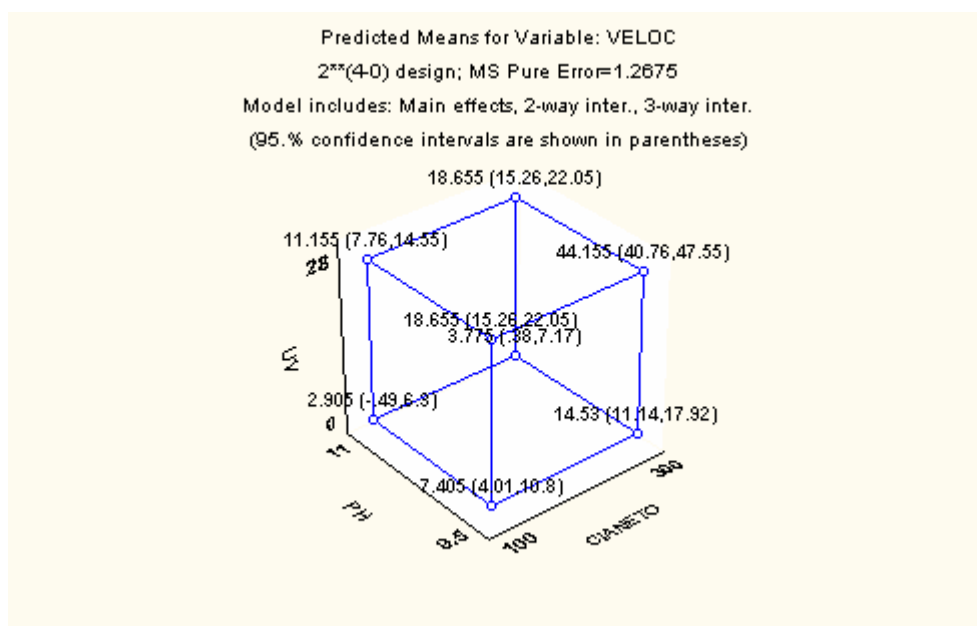


Figura 7.20 - Efeito da interação das 3 variáveis: concentração inicial de cianeto, pH inicial da solução e “potência de UV irradiada” na velocidade inicial de oxidação (fonte: *Statistica 5.5*).

7.2

Interpretação Físico-química dos Resultados Obtidos Experimentalmente

Na intenção de explicar a influência das variáveis avaliadas na cinética de oxidação do cianeto, o capítulo ora apresentado expõe uma discussão físico-química dos resultados obtidos experimentalmente.

Os gráficos das **Figuras 7.21 a 7.24** mostram o comportamento cinético do cianeto ao longo dos testes de oxidação.

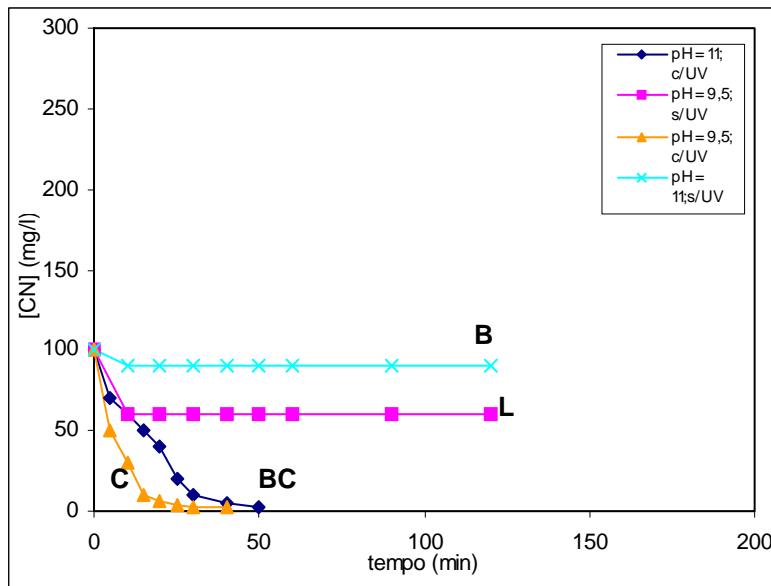


Figura 7.21 – Curva de variação da concentração de cianeto em função do tempo.

Parâmetros fixos: $[CN^-] = 100 \text{ mg/L}$

Razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$

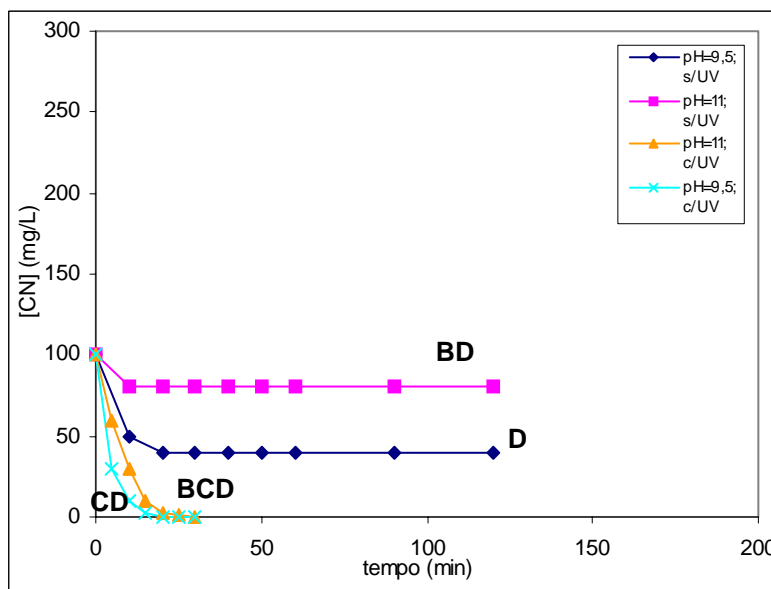


Figura 7.22 – Curva de variação da concentração de cianeto em função do tempo.

Parâmetros fixos: $[CN^-] = 100 \text{ mg/L}$

Razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 3:1$

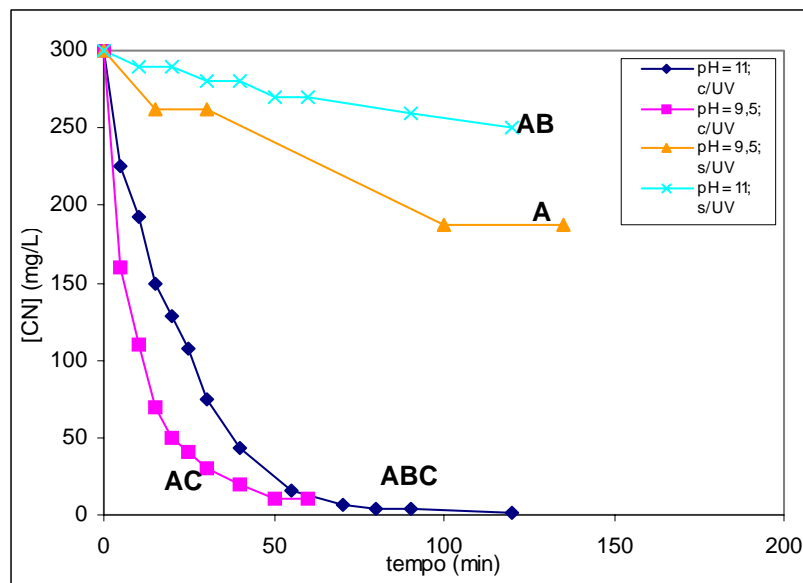


Figura 7.23 – Curva de variação da concentração de cianeto em função do tempo.

Parâmetros fixos: $[CN^-] = 300 \text{ mg/L}$

Razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$

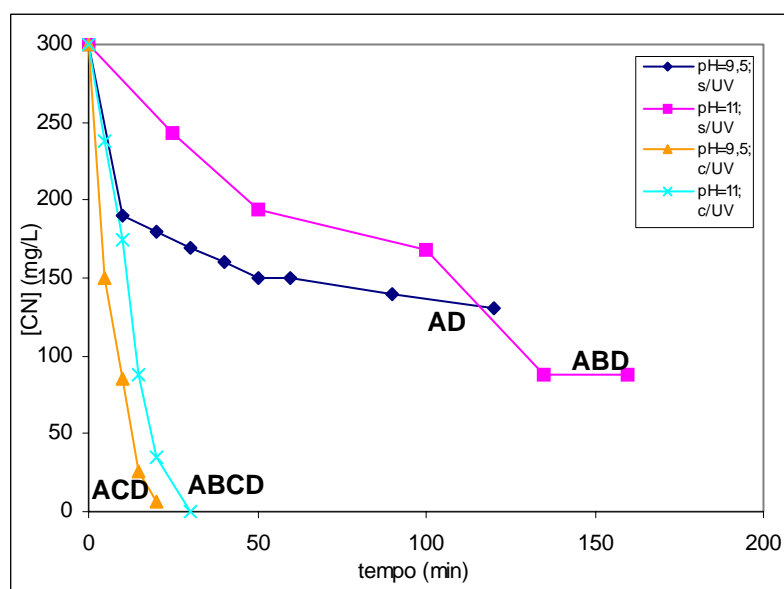


Figura 7.24 – Curva de variação da concentração de cianeto em função do tempo.

Parâmetros fixos: $[CN^-] = 300 \text{ mg/L}$

Razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 3:1$

7.2.1

Influência da concentração inicial de cianeto

Através da análise dos gráficos apresentados, foi observado que a taxa de oxidação do cianeto para uma solução contendo concentração inicial desta espécie igual a 300 mg/L (**Figuras 7.23 e 7.24**) é maior que para uma solução com concentração igual a 100 mg/L (**Figuras 7.21 e 7.22**).

Os gráficos das **Figuras 7.7 a 7.14** da seção anterior demonstram que a variável ora estudada é a mais influenciável pela mudança de nível dos parâmetros fixos. Quando aplicado como parâmetro fixo no nível superior, contribui para o aumento da inclinação dos gráficos para outras variáveis, aumentando a velocidade inicial de oxidação de cianeto (**Figuras 7.18 e 7.19**).

A taxa de oxidação de substratos pelo sistema H_2O_2/UV é diretamente proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio e do substrato em questão (LEAHY, 1990; <http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl1110-1-161/a-a.pdf>, acessado em 15 de outubro de 2003). Como não foi empregado um excesso de peróxido, a equação da taxa de oxidação para esta reação pode ser expressa por:

$$-\frac{d[CN^-]}{dt} = k_1[CN^-][H_2O_2]$$

onde:

- k_1 é a constante de velocidade da reação;
- $[CN^-]$ é a concentração de cianeto
- $[H_2O_2]$ é a concentração de peróxido de hidrogênio.

Ademais, como a adição de peróxido de hidrogênio é estequiométrica, a solução com concentração inicial de cianeto mais elevada vai apresentar uma concentração de oxidante mais elevada.

Pela lei de Beer:

$$A = \epsilon bc$$

Onde A é a absorvância;

ϵ é a absorvidade molar;

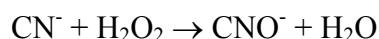
b é o comprimento da célula de absorção;

c é concentração da espécie absorvente.

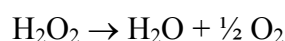
Logo, de acordo com a lei supracitada, o aumento da concentração de peróxido, aumenta a absorção de radiação e, conseqüentemente, a concentração de radicais hidroxil, que favorece a oxidação do cianeto.

Os gráficos dos experimentos B e L ilustrados na **Figura 7.21** mostram que, para uma concentração inicial de cianeto igual a 100 mg/L, na ausência de radiação UV, a oxidação do cianeto através do peróxido de hidrogênio parece acontecer apenas em um estágio inicial, a partir do qual a concentração torna-se constante. Nos testes feitos com uma concentração inicial igual a 300 mg/L, foi observado um comportamento um pouco diferente. Ocorre uma oxidação mais rápida inicialmente (em função da proporcionalidade entre a taxa de oxidação e concentração de cianeto e de peróxido de hidrogênio), diminuindo sensivelmente ao longo do tempo, ou seja, a oxidação continua por um período de tempo mais longo, embora lentamente. Acredita-se que esta diferença se deva à maior quantidade de peróxido de hidrogênio estequiometricamente adicionada.

Nos experimentos realizados apenas com o reagente oxidante, a reação de oxidação é:



Paralelamente a reação de oxidação, ocorre a auto-decomposição do H_2O_2 dada pela reação:



Cuja taxa de reação é definida como:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2[H_2O_2]$$

Onde k_2 é a constante de velocidade da reação de degradação do peróxido de hidrogênio.

Como a reação de oxidação do cianeto livre supracitada é cineticamente lenta, parte do oxidante que demora a reagir acaba se degradando. Este fato fica evidenciado pela faixa de pH de trabalho (9,5 a 11,0) que favorece a degradação do oxidante. Assim, constata-se que esta menor eficiência de oxidação seja decorrente do esgotamento do oxidante após um certo tempo de reação em função dos mecanismos de oxidação e decomposição do H_2O_2 .

Já na presença de radiação (experimentos BC e C da **Figura 7.21**), verifica-se que a taxa de oxidação de cianeto permanece relativamente elevada ao longo da reação (com velocidades iguais a 6 e 10 mg/L.min, respectivamente), sugerindo uma taxa de geração de radicais livres e de oxidação constante até que a concentração de H_2O_2 e de cianeto diminui até um ponto que dificulte a oxidação. O rendimento quântico permanece constante durante o tempo de residência resultando em uma taxa de geração de radicais livres constante também.

Considerando o fato do radical hidroxil ser um oxidante mais potente, permitindo uma reação mais rápida, com menor auto-decomposição do peróxido de hidrogênio, isto pode significar um maior aproveitamento do reagente em questão.

SERPONE *et al* (1987), sugeriram a seguinte série de reações para a oxidação do cianeto livre pelo H_2O_2 fotoativado:





No entanto, o mecanismo de oxidação do íon cianeto pelo radical livre hidroxil ainda não se encontra totalmente estabelecido. Desta forma, não é possível afirmar pela estequiometria da reação que este processo pudesse consumir menos peróxido de hidrogênio que o processo realizado na ausência de radiação.

Um ponto importante para salientar é que a absorvidade molar do reagente oxidante em questão é baixa em 254 nm ($19 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), significando uma solução com baixa absorvância, ou seja, nem todas as moléculas de H_2O_2 absorvem a radiação e formam radicais livres. Ademais, uma parcela do peróxido de hidrogênio se degrada em oxigênio e água (parcela esta, muito menor do que para os testes feitos na ausência de radiação UV). Estes fatores diminuem a quantidade de oxidante disponível para reação e deveriam contribuir para um decréscimo de eficiência feitos com uma razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-] = 1$. Porém, os resultados obtidos, tanto nos testes de oxidação (BC e C ilustrados na **Figura 7.21** e ABC ilustrado na **Figura 7.23**) quanto nos testes preliminares, mostram que, apesar desta “perda de reagente” foi possível alcançar níveis de cianeto em torno de 2 mg/L. Diante do que foi exposto, pode-se inferir que provavelmente o mecanismo de oxidação do cianeto pelo radical hidroxil não envolve consumo de 2 radicais livres (o que corresponde a uma molécula de H_2O_2) para cada ânion cianeto livre, mas, apenas o consumo de um radical para cada íon cianeto.

7.2.2

Influência do pH inicial da solução

Os gráficos das **Figuras 7.21 a 7.24** mostram o comportamento cinético do cianeto ao longo dos testes de oxidação. Os gráficos permitem constatar que o pH mais baixo favorece a oxidação do cianeto.

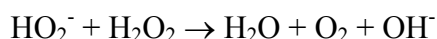
A influência desta variável tem gerado controvérsias no estudo da técnica do sistema H_2O_2/UV . Alguns autores (ANDREOZZI, 2003; CISNEROS, 2002) acreditam que a oxidação de substratos seja favorecida pelo pH mais alcalino pois, segundo ANDREOZZI *et al* (2003), o ânion HO_2^- apresenta maior coeficiente de absorção molar ($240 M^{-1}.cm^{-1}$ em 254 nm) do que o próprio peróxido de hidrogênio ($18,6 M^{-1}.cm^{-1}$ no mesmo comprimento de onda).

No entanto, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com as pesquisas de BONAN (1992) que mostraram que o pH em torno de 10 favorecia a oxidação do CN^- a CNO^- pelo peróxido de hidrogênio sozinho. Ao analisar as **Figuras 7.12 e 7.13**, constata-se que, quando o pH está fixado em seu nível inferior, aumenta a contribuição das variáveis que estão interagindo no sentido de aumentar a velocidade inicial, principalmente a variável “concentração inicial de cianeto”. Esta, por estar diretamente ligada à taxa de reação é substancialmente influenciada por condições que favoreçam a oxidação.

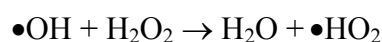
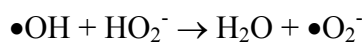
Outros trabalhos realizados na área de fotooxidação através do sistema H_2O_2/UV para diferentes substratos encontraram resultados semelhantes (CHU, 2003; CRITTENDEN, 1999; GALINDO, 1998). Uma justificativa para isto seria a auto-decomposição do H_2O_2 que apresenta alta taxa de decomposição em O_2 e H_2O em pH elevado, constituindo uma barreira à formação de radicais hidroxil (GALBÁCS E CZÁNYI, 1983; CHU, 2003).

GALINDO e KALT (1998) constataram que a taxa de oxidação do substrato que estavam avaliando caía consideravelmente em pH alcalino, principalmente em torno de 10,5. Este decréscimo foi atribuído à 3 fatores:

- Elevada taxa de decomposição do peróxido em oxigênio e água ao invés de produzir radicais hidroxil. Assim, a concentração instantânea de radicais hidroxil é menor que a esperada.
- A base conjugada HO_2^- reage com uma molécula de H_2O_2 , de acordo com a reação:



- A desativação do radical $\bullet\text{OH}$ é maior quando o pH da solução é alto. A reação do $\bullet\text{OH}$ com HO_2^- é aproximadamente 100 vezes mais rápida que a reação com H_2O_2 :



A reatividade do $\bullet\text{HO}_2^-$ e do $\bullet\text{O}_2^-$ com poluentes é pequena.

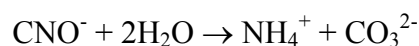
Entretanto, a maioria dos autores acredita que o principal motivo do efeito do pH esteja relacionado ao aumento da taxa de decomposição do H_2O_2 quando o pH está em torno de 11.

Para CRITTENDEN (1999), um aumento do pH da solução diminui a taxa de oxidação de substrato. Isto ocorre porque a concentração do íon carbonato, eventualmente gerado pela hidrólise do íon cianato, aumenta com o aumento do pH e este íon é um seqüestrador de radicais hidroxil muito mais eficiente que os radicais bicarbonato. Ademais, a forma dissociada do peróxido de hidrogênio (HO_2^-) em meio alcalino reage com radicais hidroxil mais rapidamente que o peróxido de hidrogênio. Pelo mesmo motivo, valores mais elevados de pH promovem a decomposição do peróxido de hidrogênio. O coeficiente de extinção molar do HO_2^- é cerca de 10 vezes maior que do H_2O_2 (com o mesmo rendimento quântico), o que aumenta a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os experimentos L e B, plotados na **Figura 7.21** e BD plotado na **Figura 7.22** ilustram testes que foram feitos sem radiação UV e com uma concentração inicial de cianeto igual a 100 mg/L, com diferentes valores de pH e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$. Os gráficos demonstram que os testes realizados em pH 9,5 e razão

molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-]$ igual a 1, mostraram-se mais eficientes que os realizados em pH 11 com uma razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-]$ igual a 3. Os mesmos experimentos, quando realizados na presença de radiação, apresentaram comportamento inicial semelhante, como mostram os testes BCD e CD na **Figura 7.22** – o termo “inicial” foi empregado para referir-se apenas às velocidades iniciais, pois os gráficos com razão molar maior apresentam um comportamento diferente que será mais detalhado em 7.2.4. O mesmo pode ser dito em relação aos experimentos, ilustrados nas **Figuras 7.23 e 7.24**, com concentração inicial de cianeto igual à 300 mg/L, na presença de radiação. Do ponto de vista econômico, este comportamento é muito importante, pois significa que é mais vantajoso diminuir o pH do efluente e adicionar uma quantidade estequiométrica de oxidante do que adicionar um excesso de oxidante e trabalhar com o pH natural do efluente que é cerca de 11.

Ao final dos testes de oxidação, foi verificado que, na ausência de UV, a queda do valor do pH não é muito grande, cerca de 0,3 unidades de pH. Entretanto, na presença de radiação UV, esta queda do valor do pH aumenta para cerca de 1,5 a 2 unidades de pH, atingindo um pH quase neutro na faixa de 7,2 a 7,5. Neste pH, estima-se que o cianato formado durante a oxidação se hidrolise, gerando íon amônio e carbonato de acordo com a reação:



Para SERPONE *et al* (1987), a diminuição do pH durante o curso da reação pode ser resultante das reações (3.26), (3.28) e (3.29) ou reações equivalentes. CRITTENDEN *et al* (1999) acreditam que esta diminuição do pH possa ser creditada a formação de espécies relacionadas ao íon carbonato.

7.2.3

Influência da Potência de UV Irrradiada

Os gráficos das **Figuras 7.21 a 7.24** mostram o comportamento cinético do cianeto ao longo dos testes de oxidação na ausência e na presença de radiação UV para soluções em diferentes condições operacionais.

Durante o tratamento estatístico dos dados, esta variável mostrou-se a mais significativa. O peróxido de hidrogênio sozinho, alcançou uma eficiência de 50% em uma hora de tratamento. No entanto, na presença de radiação UV foi possível oxidar 99,9% do cianeto presente, na metade do tempo. Este resultado concorda com os estudos de LEAHY (1990), SERPONE *et al* (1987) e TEIXEIRA *et al* (1994). Como já foi dito anteriormente, a radiação UV, que neste caso atua como um reagente e não como catalisador, é absorvida pelo peróxido de hidrogênio que se torna uma molécula com um nível de energia superior ao estado fundamental (molécula excitada). Com quebra da ligação covalente entre os átomos de oxigênio, o nível de energia diminui, formando os radicais hidroxil. Apesar do H_2O_2 ser um forte oxidante, os radicais hidroxil - $\bullet OH$ - são oxidantes muito mais potentes, apresentando um potencial de oxiredução menor apenas que o do flúor. Os resultados obtidos pelo presente trabalho mostram que apesar do oxidante em questão apresentar uma capacidade de absorção (coeficiente de extinção ou absorvidade molar) máxima em 200 nm, como mostra a **Figura 3.6** (RAJESHWAR, 1997), é possível obter resultados bastante satisfatórios, mesmo empregando uma lâmpada que emita radiação com comprimento de onda em torno de 254 nm, faixa onde a absorvidade molar do peróxido de hidrogênio é menor.

Foi medida a transmitância de algumas soluções-teste antes de submetê-las ao tratamento. Todas eram translúcidas e apresentaram transmitância igual à 100%, ou absorvância igual a 0. Isto quer dizer que não havia espécies em solução que fossem absorvedoras de radiação na faixa de 254 nm. Este fato contribuiu para a formação de uma quantidade útil de radicais hidroxil.

A taxa de geração destes radicais depende da intensidade da radiação e é determinante na eficácia do processo. Isto pode ser explicado pela lei de Bouguer - Lambert, expressa como:

$$I_t = I_0 10^{-a}$$

Onde: I_t é a intensidade da luz transmitida em w/cm^2 .

I_0 é a intensidade da radiação incidente em w/cm^2 e é igual a radiação transmitida mais a radiação absorvida $-I_a$ pela solução ($I_0 = I_t + I_a$);

a é a absorvância da luz dada pela lei de Beer.

Ou

$$(I_0 - I_a)/I_0 = 10^{-a}$$

Para GUROL (1991) e ALNAIZY *et al* (2000), a taxa de fotólise da reação (4.14) é representada por:

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\phi_{\text{H}_2\text{O}_2} f_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 (1 - e^{-2,303 A_t})$$

$$A_t = l \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Onde:

$\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = rendimento quântico do H_2O_2 (mol/fóton)

$f_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = fração de radiação absorvida pelo H_2O_2 que é igual a 1, considerando que nenhuma outra espécie absorva a radiação.

I_0 = intensidade da radiação ultravioleta (W/cm^2)

A_t = absorvância total em 254 nm

$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = coeficiente de absorção molar ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = concentração (mol/L)

l = espessura da camada absorvedora (cm)

Assim, verifica-se matematicamente que o aumento da intensidade da radiação aumenta a absorvância de UV pela solução e, conseqüentemente, a

eficiência de geração dos radicais livres. Isto também pode ser comprovado pela lei de Beer.

A configuração do reator empregado nos testes de oxidação não permitia a variação da intensidade da radiação. No entanto, como o equipamento utilizado nos testes preliminares consistia de 3 lâmpadas, foi possível variar este parâmetro. Foi comprovado que, para uma intensidade de radiação de 30 W, atingiu-se uma concentração de 0,4 ppm de cianeto em solução. Para uma intensidade de radiação de 45W, a concentração chegou a 0,2 ppm. A diferença entre as duas concentrações não é gritante porque uma intensidade de radiação de 30 W é suficientemente elevada para gerar uma quantidade eficiente de radicais livres.

O tipo de fonte de radiação é um fator decisivo na eficiência do processo. Do ponto de vista químico, a potência da lâmpada está relacionada com o número de fótons emitidos. Quanto maior a potência, maior o número de fótons emitidos, mais moléculas de H_2O_2 absorvem a energia do fóton, mais radicais hidroxil são gerados. A maioria das lâmpadas disponíveis no mercado emitem radiação com comprimento de onda igual a 254 nm. Porém, já existem lâmpadas que emitem radiação com comprimento de onda, em uma faixa onde a absorvidade molar do H_2O_2 é maior. O emprego destas lâmpadas acarretaria uma maior absorvância da radiação UV pela solução e, conseqüentemente, uma maior taxa de geração de radicais livres. O aumento da taxa de geração de radicais hidroxil, tanto pelo aumento da potência como pela diminuição do comprimento de onda da radiação emitida, nem sempre é um fator favorável. Se esta for muito alta resultará rapidamente em uma concentração de radicais hidroxil elevada. Os radicais podem se recombinar, de acordo com a reação (3.21), página 21, ou reagir com outras espécies que não sejam de interesse.

Um ponto importante a ser observado diante dos resultados obtidos nos testes preliminares é a degradação do cianeto, na ausência de peróxido, apenas com aplicação de radiação. Isto poderia sugerir uma degradação por fotólise direta. Entretanto, como a transmitância da solução sem peróxido de hidrogênio é total e o sistema de oxidação empregado nos testes preliminares é aberto, estima-se que a radiação ultravioleta atue sobre o oxigênio dissolvido na solução,

provocando sua fotólise e a conseqüente formação de oxigênio singlete ($O(^1D)$). O oxigênio singlete apresenta elevado poder de oxidação e oxida os íons cianeto a cianato. Ainda pode-se supôr a existência de um mecanismo de degradação natural envolvendo a volatilização do HCN promovida pela neutralização gradual da alcalinidade da água, através de absorção de CO_2 atmosférico.

7.2.4

Influência da razão molar $[H_2O_2]/[CN]$

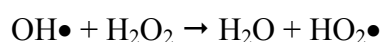
Através da **Tabela 7.1** é possível notar que, na ausência de radiação UV, o aumento da razão molar de 1:1 para 3:1 quase duplicava a velocidade inicial de reação (vide experimentos 2 e 10, 3 e 11, 3 e 13).

Nos testes feitos na presença de radiação UV, também foi observado um aumento da taxa de oxidação, que, como já foi dito anteriormente, é dada pela equação:

$$r = -\frac{d[CN]}{dt} = k[CN^-][H_2O_2]$$

Desta forma, à medida que a razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ aumenta (para uma mesma concentração inicial de cianeto), a taxa de oxidação do cianeto aumenta. Seria esperável que este aumento da taxa fosse proporcional ao acréscimo da razão molar, já que, com o aumento da concentração de oxidante, deveria aumentar a absorvância, de acordo com a lei de Beer. No entanto, este efeito não apresenta um valor substancial como esperado (vide experimentos 5 e 12, 6 e 14, 7 e 15). Os resultados estão de acordo com os resultados obtidos por SERPONE (1987).

Tal efeito já foi estudado no estado da técnica e foi observado que diante de concentrações mais elevadas de peróxido de hidrogênio, radicais hidroxil formam os radicais $\bullet O_2H$, que são menos reativos que $\bullet OH$, através da reação:



Apresentada no item 3.2.1.

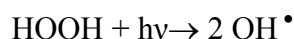
Os gráficos das **Figuras 7.21 - 7.22 e 7.23 - 7.24** mostram as diferenças entre testes feitos com diferentes níveis de razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ para uma mesma concentração inicial de cianeto. Como já foi dito anteriormente, a velocidade inicial do teste feito em pH 9,5 e razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ igual a 1 é maior que a velocidade inicial do teste realizado em pH 11 com uma razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ igual a 3. Entretanto, os gráficos supracitados mostram que nos experimentos feitos com razão molar no nível inferior, a velocidade de oxidação diminui significativamente nos minutos finais. Para os experimentos feitos com uma razão molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ igual a 3, a velocidade nos pontos finais não diminui tanto, fazendo com que estes experimentos consigam atingir valores de concentração mais baixos em tempos de retenção menores. Tal fato ressalta a importância da otimização da quantidade de oxidante do ponto de vista operacional, ambiental e econômico.

7.3

Modelamento matemático da oxidação do cianeto pelo sistema H₂O₂/UV e aplicação deste nos resultados experimentais

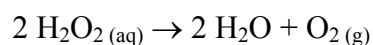
As reações envolvidas no processo de oxidação do cianeto a cianato pelo peróxido de hidrogênio fotoativado são:

A- Primeiramente, ocorre a reação de irradiação do peróxido de hidrogênio gerando os radicais hidroxil:



B- Em seguida, o cianeto é oxidado a cianato pelo radical hidroxil. No entanto, o mecanismo desta reação ainda é desconhecido.

C- Concomitantemente, ocorre a decomposição do peróxido em água e oxigênio, de acordo com a reação:



Desta forma, a taxa de reação dos processos supracitados podem ser descritas pelas equações:

1. Processo A e B:

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_c [\text{CN}^-]^\beta [\text{H}_2\text{O}_2]^\gamma$$

1

onde: β é a ordem de reação em relação ao íon cianeto;

γ é a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio;

k_c é a constante de velocidade para a taxa de reação de oxidação.

2. Processo C:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_h [H_2O_2]^\alpha \quad 2$$

onde: α é a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio;

k_h é a constante de velocidade para a taxa de reação de autodecomposição do peróxido de hidrogênio.

Para iniciar os cálculos, foi considerado que $\alpha = \beta = \gamma = 1$, baseado no modelo de LEAHY (1990). Esta hipótese serviu para verificar se a ordem de reação era 1 em relação ao peróxido de hidrogênio e o íon cianeto, o que facilitaria o desenvolvimento matemático do modelo.

Assim, a equação 1 tornou-se:

$$-\frac{d[CN^-]}{dt} = k_c [CN^-][H_2O_2] \quad 3$$

e a equação 2 tornou-se:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_h [H_2O_2] \quad 4$$

A integração por partes da equação 4 resultou em:

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 e^{-k_h t} \quad 5$$

A substituição da equação 5 na equação 4 fornece uma expressão que define a relação entre a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e a concentração de cianeto em um tempo t qualquer, ou seja:

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_c [\text{CN}^-] [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-k_h t} \quad 6$$

Integrando esta equação diferencial, obteve-se:

$$[\text{CN}^-] = [\text{CN}^-]_0 \exp \left\{ \frac{k_c}{k_h} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 (e^{-k_h t} - 1) \right\} \quad 7$$

A equação 7 é a equação do modelo que exprime a concentração de cianeto ao longo do tempo em função de parâmetros conhecidos como a concentração inicial de cianeto e a concentração inicial de peróxido de hidrogênio. No entanto, os valores de k_c e k_h são desconhecidos.

A **Tabela 7.5** demonstra os valores de k_c e k_h obtidos pelo modelo para cada experimento, a correlação linear entre o modelo e os resultados obtidos e o valor da concentração de cianeto em um tempo t infinito, ou seja, a concentração de equilíbrio do cianeto.

Como o valor de k_h foi calculado para uma ordem de reação em relação ao peróxido igual a 1, a unidade desta constante é min^{-1} . Na equação 3, foi considerada uma ordem de reação igual a 1 para cada um dos reagentes envolvidos. Assim, a ordem de reação global é 2 e a constante k_c tem por unidade (mol/L.min).

O experimento AC apresentou uma correlação baixa decorrente de erros experimentais inerentes a qualquer trabalho prático, realizado em laboratório e sujeito a erros humanos, degradação de reagentes e condições ambientais.

Tabela 7.5 - Valores de k_c e k_h obtidos pelo modelo para cada experimento, a correlação linear entre o modelo e os resultados obtidos e os valores de concentração de cianeto de equilíbrio em um tempo t infinito.

Cód	pH	UV W	H ₂ O ₂ /CN ⁻	[CN ⁻] _o mol/L	[H ₂ O ₂] _o	10 ³ x k_h min ⁻¹	10 ⁶ x k_c Mol/L.min ⁻¹	Correl. %	[CN ⁻] _∞ ppm
BC	11	28	1,00	100	100	2,00	570	98	4,2 x 10 ⁻¹¹
BCD	11	28	3,00	100	300		500	98	2,7 x 10 ⁻³¹
ABC	11	28	1,00	300	300		180	95	5,6 x 10 ⁻¹⁰
ABCD	11	28	3,00	300	900		110	100	9,5 x 10 ⁻²⁰
C	9,5	28	1,00	100	100		1200	99	8,8 x 10 ⁻²⁵
CD	9,5	28	3,00	100	300		800	100	7,7 x 10 ⁻⁵¹
AC	9,5	28	1,00	300	300		100	81	9,2 x 10 ⁻⁵
ACD	9,5	28	3,00	300	900		180	99	2,0 x 10 ⁻³³

O valor de k_h interpolado para todos os experimentos foi $2,00 \times 10^3 \text{ min}^{-1} \cdot k_c$, por sua vez, é obtido pela expressão:

$$-\log k_c = 0,2940 \cdot \text{pH} + 0,001041 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_o$$

8

Estes valores foram obtidos por minimização funcional não-linear utilizando o método simplex, disponível em programas de cálculo matemático.

A **Figura 7.25** ilustra o gráfico desta função para os dois valores de pH. O gráfico em verde foi plotado para os experimentos realizados com pH igual a 9,5 e o gráfico em vermelho foi plotado para os experimentos realizados com pH igual a 11. Verifica-se que, principalmente os experimentos realizados em pH 9,5, o modelo se adapta bem aos resultados experimentais, encaixando-se bem à curva apresentada. Note-se que o ponto verde cheio corresponde ao experimento AC que não se enquadrou bem ao modelo, provavelmente devido a erros experimentais.

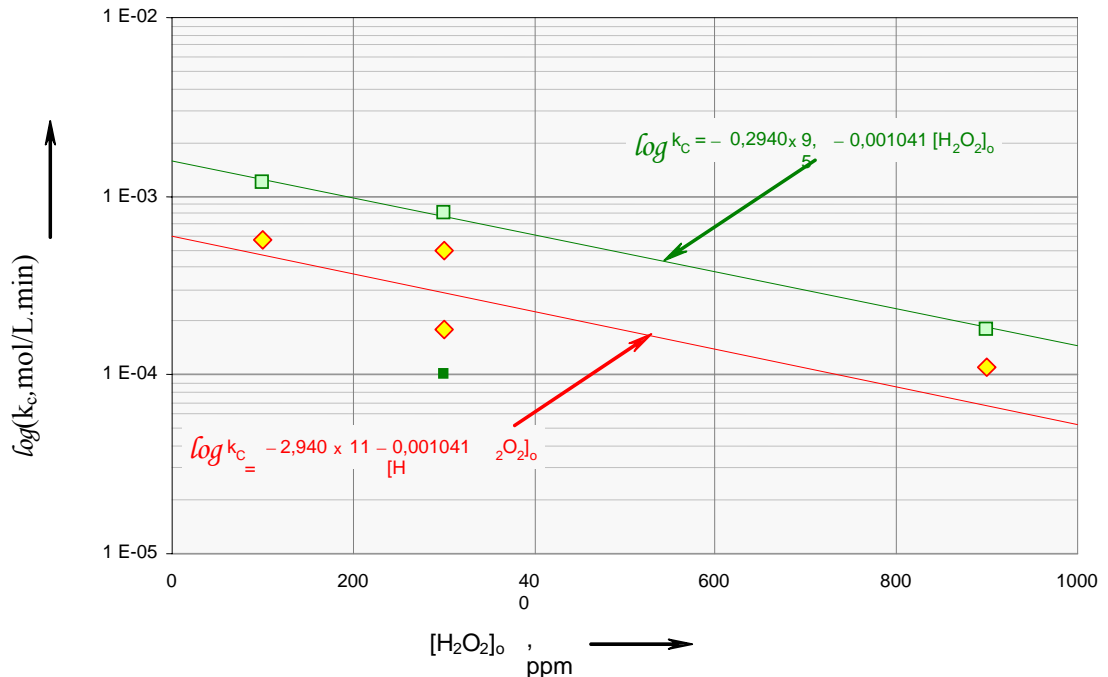


Figura 7.25 - Gráfico da função de k_c para os dois valores de pH, onde o ponto quadrado cheio corresponde ao experimento AC.

A **Figura 7.26** mostra o ajuste das curvas cinéticas de oxidação do cianeto, onde é possível visualizar uma comparação entre os valores experimentais de $\log [\text{CN}^-]$ e os valores calculados pelo modelo dados por $\log [\text{CN}^-]$. Os pontos menores em vermelho correspondem aos valores obtidos no experimento AC, ressaltando novamente que este experimento não se adequou ao modelo obtido. Através desta curva, constata-se que os pontos obtidos experimentalmente se adaptam ao modelo, confirmando a hipótese levantada de que a ordem de reação para cada reagente é 1 e a ordem global da reação de oxidação do cianeto a cianato é 2. À título de ilustração um gráfico de ajuste do modelo encontra-se apresentado na **Figura 7.27** para o experimento c. Os pontos são resultados experimentais, a curva vermelha o ajuste local e a azul o global.

O ajuste do modelo que mostra a correlação linear entre os valores experimentais e os modelados foi de 96 %.

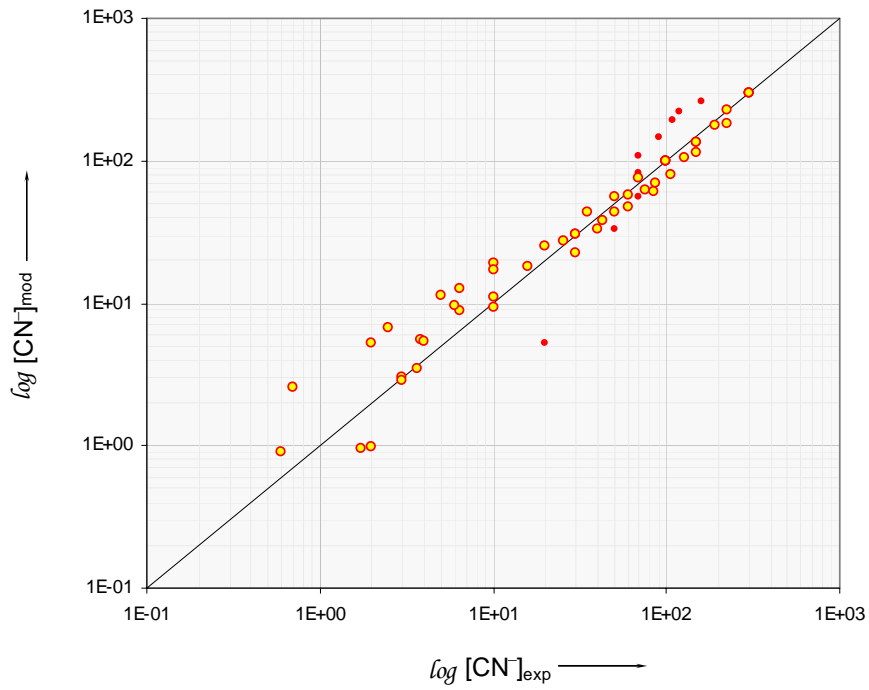


Figura 7.26 - Gráfico de correlação entre os valores de $\log [CN^-]_{mod}$ calculados pelo modelo e os $\log [CN^-]_{exp}$ experimentais. (Os pontos cheios correspondem ao experimento AC)

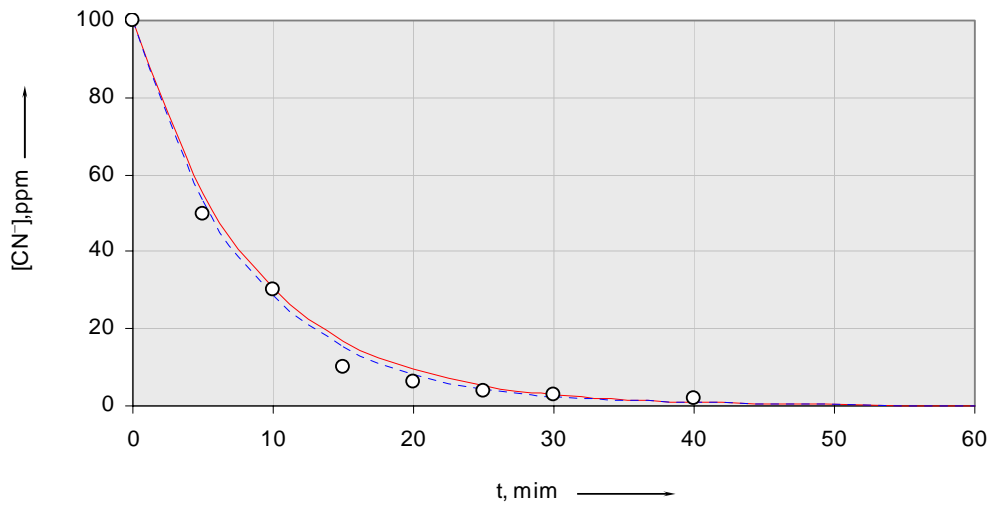


Figura 7.27 - Gráfico do progresso da concentração de cianeto com o tempo para o experimento C.