

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**POTENCIALIDADE DO USO DE SOLUÇÃO ALCALINA DO ÍON FERRATO(VI)
NA OXIDAÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x) PRESENTES EM
EMISSÕES GASOSAS**

MARLIZE CANTELLI

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Recursos Hídricos.

Orientador: Sérgio João de Luca

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide
Prof. Dra. Maria Teresa Raya Rodriguez
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

DHT/CCET/UFMS
CENECO/UFRGS
DEQUI/UFRGS

Porto Alegre, agosto de 2003

APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação de Sérgio João de Luca, professor daquele Instituto.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que participaram e contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Aos meus pais e irmãs, pela vida moldada através do amor, alegria, dedicação e perseverança para conquistar a realização.

Ao Peter, que sempre a meu lado com seu amor, carinho, energia e compreensão, deu-me forças para continuar esta caminhada.

Ao Prof. Sérgio João de Luca pela disponibilidade incondicional, incentivo e colaboração na orientação deste trabalho.

Aos amigos, Gerti, Jeanine, Maria do Carmo, Adriene, Mayte, Rubem, Claudio e Bauer pela energia expressa em palavras e disponibilidade em ouvir, apoiar e trocar idéias, sem os quais seria mais difícil concluir este trabalho.

À Fernanda, que com carinho e dedicação auxiliou-me nos testes e análises químicas de laboratório.

Aos alunos bolsistas de iniciação científica que auxiliaram na condução dos experimentos laboratoriais.

Ao Departamento de Engenharia Química da PUCRS que cedeu espaço no Laboratório de Processos Ambientais para montagem e realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental por proporcionarem meu enriquecimento na área de conhecimento do estudo.

Aos funcionários do IPH e colegas de curso pela amizade havida.

RESUMO

O ferrato(VI) de potássio, composto fortemente oxidante, foi testado em uma coluna de absorção de gases a fim de remover o NO presente em gases oriundos de fontes fixas de queima de combustíveis fósseis. O poder oxidativo do ferrato(VI) e seu comportamento através da cinética de decaimento do NO foram avaliados com o propósito de melhor entender a reação de oxidação.

O sistema lavador de gases foi constituído por três subsistemas: o primeiro, um cilindro contendo uma mistura de NO/N₂ com concentrações de NO de 50 e 98 ppm; o segundo, os lavadores de gases, constituído por dois reatores/lavadores com capacidade de 1.000 mL que foram completados com 600 mL de solução lavadora e com 400 mL de anéis de Rasching de vidro e um terceiro, reator/lavador que continha 400 mL da mesma solução dos demais, sem os anéis; o terceiro subsistema, constituído por equipamentos analisadores de NO e NO₂. Os equipamentos de medição foram os da marca Oldham, modelo TX 2000, para NO, com escala de medida de 0-100 ppm NO e TX 2000, para NO₂, com escala de medida de 0-30 ppm NO₂.

O ferrato(VI) de potássio foi obtido via úmida e analisado por volumetria de oxidação-redução. Os testes de oxidação foram realizados à temperatura de 25°C ± 0,5°C e pressão de uma atmosfera.

Inicialmente, testou-se técnicas padrões de remoção de NO de gases a frio. Hidróxido de sódio e hidróxido de potássio tem sido empregados comercialmente na remoção de NO_x. As soluções de hidróxido de potássio e de sódio apresentaram a mesma remoção de NO quando a concentração inicial do NO no gás foi de 50 ppm. A maior eficiência de remoção de NO deu-se para a razão molar de 5 OH⁻ / 1 NO em cinco minutos de tempo de detenção, utilizando solução de ferrato(VI): 86% para a concentração inicial de 50 ppm e 85% para a concentração inicial de 98 ppm.

Os resultados experimentais mostram que a solução de ferrato(VI) de potássio apresentou eficiência de remoção 25% superior à das outras soluções testadas.

Apesar das reações de oxidação do NO serem bastante complexas, em função dos resultados analíticos realizados em termos de nitritos e nitratos, pode-se concluir que o NO é oxidado a NO₂ e este passa a NO₂⁻ e NO₃²⁻ em solução, confirmando o mecanismo proposto por diversos autores.

A abordagem cinética mostrou que a reação de oxidação pelo íon ferrato(VI) é de primeira ordem em relação ao NO e a constante média de velocidade de reação resultante dos dados experimentais foi de $9,80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A viabilidade técnica do uso do ferrato(VI) de potássio como oxidante do NO_x em torres absorvedoras de gases foi comprovada, pois o composto mostrou-se um eficiente oxidante para o NO nas condições testadas.

ABSTRACT

Potassium ferrate(VI), a strongly oxidizing compound, was tested in a gas absorption column, in order to remove the NO present in gases from fixed sources of fossil fuel burning. The oxidative power of ferrate(VI) and its behavior through the kinetics of NO decay were evaluated in order to improve understanding of the oxidation reaction.

The gas scrubbing system was constituted by three subsystems: the first, a cylinder containing a mixture of NO/N₂, with NO concentrations of 50 and 98 ppm; the second, the gas scrubbers, consisting of two reactors/scrubbers, with a 1,000 mL capacity, that were completed with 600 mL of scrubbing solution and 400 mL of glass Rasching rings (a third reactor/scrubbers contained 400 mL of the same solution as the rest, without the rings); the third subsystem, consisted of equipment to analyze NO and NO₂. The measuring equipments were Oldham, model TX 2000 for NO, with a measuring scale of 0-100 ppm NO and TX 2000 for NO₂, with a measuring scale of 0-30 ppm NO₂.

The potassium ferrate(VI) was obtained by a wet process and analyzed by oxidation-reduction volumetrics. The oxidation tests were performed at a temperature of 25°C +/- 0.5°C, and a pressure of one atmosphere.

Initially, the standard techniques for the cold removal of NO from gases were tested. Sodium hydroxide and potassium hydroxide have been used commercially to remove NO_x. The potassium hydroxide and sodium hydroxide solutions presented the same NO removal when the initial NO concentration in gas was 50 ppm. The highest efficiency of NO removal occurred for the molar ratio of 5 OH[•] / 1 NO in five minutes of detention time, using ferrate(VI) solution: 86% for the initial concentration of 50 ppm and 85% for the initial concentration of 98 ppm.

The experimental results show that the potassium ferrate(VI) solution presented a removal efficiency 25% higher than that of the other solutions tested.

Despite the fact that NO oxidation reactions are rather complex because of the analytic results obtained in terms of nitrites and nitrates, it may be concluded that NO is oxidized to NO₂ and this becomes NO₂⁻ and NO₃²⁻ in solution, confirming the mechanism proposed by several authors.

The kinetic approach showed that the oxidation reaction by the ferrate(VI) ion is of the first order for NO and the mean velocity reaction constant resulting from the experimental data was $9.80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

The technical feasibility of using potassium ferrate(VI) as NO_x oxidizer in gas absorbing towers was proved, since the compound was an effective oxidizer for NO under the conditions tested.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO E AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
SUMÁRIO	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE ANEXOS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivos	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 Considerações iniciais	3
2.2 Fontes de NO_x atmosférico	5
2.2.1 <u>Fontes naturais de NO_x</u>	6
2.2.2 <u>Fontes antropogênicas de NO_x</u>	6
2.3 Compostos de nitrogênio na atmosfera	7
2.4 Efeitos danosos dos óxidos de nitrogênio (NO_x)	9
2.4.1 <u>NO_x e a saúde humana</u>	10
2.4.2 <u>NO_x em animais e plantas</u>	11
2.4.3 <u>NO_x e o efeito estufa</u>	12
2.4.4 <u>NO_x e a camada de ozônio</u>	13
2.4.5 <u>NO_x e a deposição ácida</u>	14
2.4.6 <u>NO_x e o <i>smog</i> fotoquímico</u>	15
2.5 Tecnologias de controle do NO_x	16
2.5.1 <u>Tecnologias de combustão</u>	16
2.5.1.1 <i>Redução do ar em excesso</i>	17

2.5.1.2 <i>Combustão em estágios de ar</i>	18
2.5.1.3 <i>Requeima</i>	18
2.5.1.4 <i>Queima com baixa emissão de NO_x</i>	19
2.5.1.5 <i>Recirculação do gás da chaminé</i>	19
2.5.1.6 <i>Injeção de água</i>	20
2.5.1.7 <i>Combustão em leito fluidizado</i>	20
2.5.2 <u>Tecnologias de pós-combustão</u>	21
2.5.2.1 <i>Redução Seletiva Catalítica (SCR)</i>	21
2.5.2.2 <i>Redução Seletiva Não-Catalítica (SNCR)</i>	22
2.5.2.3 <i>Lavadores de gases</i>	23
2.5.2.3.1 <i>Lavagem com hidróxido de sódio</i>	23
2.5.2.3.2 <i>Lavagem com hidrosulfeto de sódio</i>	24
2.5.2.3.3 <i>Lavagem com peróxido de hidrogênio</i>	24
2.5.2.3.4 <i>Lavagem com outras soluções</i>	25
2.6 Oxidação do NO_x	26
2.7 O ferrato(VI)	27
2.7.1 <u>Produção do ferrato(VI)</u>	28
2.7.2 <u>Estabilidade do íon ferrato(VI) em soluções aquosas</u>	29
2.7.3 <u>Solubilidade do ferrato(VI)</u>	31
2.7.4 <u>O poder oxidante do ferrato(VI)</u>	32
2.7.5 <u>Cinética de oxidação pelo ferrato(VI)</u>	33
2.8 Cinética de reatores	34
2.8.1 <u>Métodos para testar mecanismos de reações</u>	35
2.8.1.1 <i>Método do excesso</i>	35
2.8.1.2 <i>Método diferencial</i>	36
2.8.1.3 <i>Método integral</i>	37
2.8.1.4 <i>Método das velocidades iniciais</i>	37
2.8.1.5 <i>Método das meias-vidas</i>	37
2.9 Descontaminação de gases em torres lavadoras	38
2.9.1 <u>Absorção em torre lavadora</u>	39
2.9.2 <u>Tipos de absorção</u>	41
2.9.3 <u>Solubilidade dos gases nos líquidos</u>	43
2.10 Análise do NO_x	44

	x
2.11 Considerações finais	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Planejamento do experimento	48
3.2 Obtenção do ferrato(VI)	50
3.2.1 <u>Produção do ferrato(VI)</u>	51
3.3 Tratamento do gás contaminado com NO_x em escala de bancada	52
3.3.1 <u>Testes para definição da vazão de gás</u>	55
3.4 Análise cinética da reação de oxidação	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 Sistema lavador de gases	60
4.1.1 <u>Avaliação do efeito da vazão de gás utilizada</u>	60
4.1.2 <u>Avaliação da variação das concentrações de NO no gás</u>	63
4.2 Avaliação da cinética da oxidação do NO	74
4.2.1 <u>Verificando reação de primeira ordem</u>	74
4.2.2 <u>Cinética de reação de oxidação</u>	77
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	80
5.1 Conclusões	80
5.2 Recomendações	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXOS	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Concentrações de equilíbrio de NO _x (calculado)	9
Tabela 2.2:	Taxa de oxidação do NO no ar à temperatura ambiente	26
Tabela 2.3:	Valores selecionados da constante da lei de Henry, <i>H</i> (em água a 25 ⁰ C)	44
Tabela 3.1:	Parâmetros do processo	49
Tabela 3.2:	Definição dos níveis dos fatores controláveis	49
Tabela 3.3:	Esquema experimental	50
Tabela 3.4:	Dimensões do recheio	53
Tabela 4.1:	Eficiências de remoção (%) de NO com solução lavadora de K ₂ FeO ₄	60
Tabela 4.2:	Eficiências de remoção (%) de NO com solução lavadora de NaOH	61
Tabela 4.3:	Eficiências de remoção (%) de NO com solução lavadora de KOH	61
Tabela 4.4:	Eficiências de remoção (%) de NO com água deionizada	61
Tabela 4.5:	Comparação das eficiências de remoção de NO	62
Tabela 4.6:	Balanço de massa de nitrogênio no sistema lavador de gases (Q=0,21 L/min)	73
Tabela 4.7:	Comparação entre os coeficientes de correlação e determinação	78
Tabela 4.8:	Constantes de velocidade calculadas para Q = 0,21 L/min	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Decaimento da pureza do ferrato(VI) de potássio da 19 ^a síntese	51
Figura 3.2:	Ferrato(VI) de potássio sólido	52
Figura 3.3:	Representação esquemática do sistema lavador de gases	53
Figura 3.4:	Recheio do reator	55
Figura 3.5:	Analísadores dos gases NO e NO ₂	55
Figura 3.6:	Lavadores de gases com recheio e solução lavadora	56
Figura 3.7:	Sistema lavador de gases completo	56
Figura 3.8:	Teste para equação de taxa de primeira ordem	59
Figura 4.1:	Tempo de detenção versus percentagem de remoção de NO (Q=0,21 L/min, concentração NO=50 ppm e razão molar x 500)	63
Figura 4.2:	Tempo de detenção versus concentração de NO na saída dos lavadores (concentração inicial de NO = 50 ppm)	64
Figura 4.3:	Tempo de detenção versus concentração de NO na saída dos lavadores (concentração inicial de NO = 98 ppm)	65
Figura 4.4:	Eficiência de remoção para razão 2/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 50 ppm)	65
Figura 4.5:	Eficiência de remoção para razão 5/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 50 ppm)	66
Figura 4.6:	Eficiência de remoção para razão 10/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 50 ppm)	66
Figura 4.7:	Eficiência de remoção para razão 2/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 98 ppm)	67
Figura 4.8:	Eficiência de remoção para razão 5/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 98 ppm)	67
Figura 4.9:	Eficiência de remoção para razão 10/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 98 ppm)	68
Figura 4.10:	Eficiência de remoção para a razão 2/1 nas duas concentrações iniciais de NO	69
Figura 4.11:	Eficiência de remoção para a razão 5/1 nas duas concentrações iniciais de NO	69

Figura 4.12: Eficiência de remoção para a razão 10/1 nas duas concentrações iniciais de NO	69
Figura 4.13: Eficiência de remoção para razão 1/1 (concentração inicial = 98 ppm NO e Q = 0,21 L/min)	70
Figura 4.14: Eficiência de remoção para três razões mais a água a Q = 0,11 L/min e 98 ppm do NO	71
Figura 4.15: Eficiência de remoção nas três razões molares (K ₂ FeO ₄) para a concentração inicial de NO de 50 ppm e Q = 0,21 L/min	71
Figura 4.16: Eficiência de remoção nas quatro razões molares (K ₂ FeO ₄) para a concentração inicial de NO de 98 ppm e Q = 0,21 L/min	72
Figura 4.17: Eficiência de remoção do NO em função da razão molar – tempo de detenção de 5 minutos	72
Figura 4.18: Cinética de 1 ^a ordem para razão molar 2/1 – 50 ppmi NO – Q=0,21 L/min	75
Figura 4.19: Cinética de 1 ^a ordem para razão molar 5/1 – 50 ppmi NO – Q=0,21 L/min	75
Figura 4.20: Cinética de 1 ^a ordem para razão molar 10/1 – 50 ppmi NO – Q=0,21 L/min	76
Figura 4.21: Cinética de 1 ^a ordem para razão molar 2/1 – 98 ppmi NO – Q=0,21 L/min	76
Figura 4.22: Cinética de 1 ^a ordem para razão molar 5/1 – 98 ppmi NO – Q=0,21 L/min	77
Figura 4.23: Cinética de 1 ^a ordem para razão molar 10/1 – 98 ppmi NO – Q=0,21 L/min	77

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Resultados dos testes para as três vazões de gás testadas – 0,11; 0,21 e 0,43 L/min, e as três soluções lavadoras – KOH, NaOH e K ₂ FeO ₄ mais a água	91
Anexo 2: Resultados para os tempos de detenção de 5, 15 e 30 minutos, para as soluções: K ₂ FeO ₄ , NaOH, KOH e H ₂ O	122
Anexo 3: Resultados para as três razões molares (2/1, 5/1 e 10/1) e soluções de K ₂ FeO ₄ , KOH e H ₂ O; com tempo de detenção de 1 hora e concentração inicial de NO = 50 ppm = 61.224 µg/m ³ = 0,0612 mg/L	127
Anexo 4: Resultados para as quatro razões molares (1/1, 2/1, 5/1 e 10/1) e soluções de K ₂ FeO ₄ , KOH e H ₂ O; com tempo de detenção de 1 hora e concentração inicial de NO = 98 ppm = 120.000 µg/m ³ = 0,1200 mg/L	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CFCs - Compostos de clorofluorcarbonos
- CHP - Hidroperóxido cumeno
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DOE - Department of Environment, Inglaterra
- EPA - Environmental Protection Agency, EUA
- H* - Constante de Henry
- HC - Hidrocarbonetos
- HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Performance
- hν* - Quanta de radiação
- iv* - Radiação infravermelho
- K_s* - Constante de velocidade das reações de oxidação
- MBES - Sistema de Queima com Mínima Emissão de gases
- PAN - Peroxi Acetil Nitrato
- PRONAR - Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
- PUCRS - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
- R₃N - compostos orgânicos nitrogenados
- UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UV - Radiação Ultra Violeta
- λ - comprimento de onda

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Óxidos de nitrogênio são oriundos da combustão em fontes fixas, cuja emissão pode ser reduzida por modificações nas técnicas de combustão, mas isto pode diminuir a eficiência de operação das máquinas, muitas vezes não atingindo os limites de emissão requeridos pela legislação ambiental. O padrão primário de qualidade do ar para o NO_2 é de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (anual) segundo CONAMA nº 003/1990. O controle pós-combustão também é difícil de executar pois as técnicas são onerosas e os compostos químicos utilizados na redução seletiva catalítica, não-catalítica e nos lavadores de gases são tóxicos e de difícil manuseio.

Este trabalho discute ensaios de viabilidade do emprego de um oxidante forte, ambientalmente seguro, para remover NO de gases.

O capítulo 2 apresenta uma fundamentação teórica sobre os óxidos de nitrogênio (NO_x), sua origem e reações na atmosfera, seus efeitos danosos e as tecnologias de controle do composto. Ao final do capítulo apresenta-se como analisar o NO_x . Este capítulo apresenta ainda, um estudo sobre o íon ferrato(VI), sua produção, estabilidade, poder oxidante e cinética de oxidação.

Os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho são apresentados no capítulo 3, que descreve como foi obtido o ferrato(VI) para utilização nos testes, o sistema de lavagem de gases e o planejamento do experimento.

O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões acerca dos testes realizados. A discussão está baseada em gráficos e tabelas que visam avaliar o poder oxidante do ferrato(VI) frente ao óxido de nitrogênio e também, avaliar a cinética de oxidação. Neste capítulo faz-se uma abordagem comparativa da solução de ferrato(VI) em relação às outras soluções lavadoras testadas, hidróxido de sódio e potássio e água, quanto à remoção do óxido

de nitrogênio do gás. Verificou-se que o ferrato(VI) de potássio realiza a oxidação do óxido de nitrogênio (NO) a dióxido de nitrogênio (NO₂) com maior eficiência em relação às outras soluções testadas.

As conclusões e recomendações são apresentadas no capítulo 5.

1.2 Objetivos

O trabalho teve como objetivo testar, sob temperatura constante, o emprego de um novo oxidante na lavagem de gases contaminados com NO_x utilizando-se para isto o ferrato(VI) de potássio. O desenvolvimento desta técnica possibilitará um maior conhecimento sobre o poder oxidante do ferrato(VI) na oxidação de compostos gasosos nitrogenados, através do decaimento do gás NO num lavador de gases.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Avaliar a cinética de reação do ferrato(VI) na oxidação do NO;
- Comparar a eficiência de remoção do NO utilizando solução de ferrato(VI), em relação às soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e água;
- Avaliar o efeito da vazão de gás utilizada no sistema lavador de gases;
- Avaliar o efeito da variação de concentração de NO no gás a ser tratado.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Considerações iniciais

A poluição do ar pode ser provocada por fontes naturais ou antropogênicas. As fontes de contaminação atmosférica são muito numerosas e concentram-se, principalmente, em torno de ambientes urbanos e em áreas de elevada densidade industrial. Os poluentes gasosos podem ser agressivos ao homem, fauna, flora e materiais, ou seja, ao ambiente. Os gases contaminados que são lançados na atmosfera, retornam ao nível do solo por deposição seca ou úmida. Isto pode comprometer os recursos hídricos e o solo. O controle das emissões atmosféricas é uma das formas de preservar o meio ambiente, na medida em que retiram do ar os poluentes que poderiam ser incorporados ao meio.

Os mais importantes gases poluentes são o dióxido de enxofre (SO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), óxidos de nitrogênio (NO_x), amônia (NH_3), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), ozônio (O_3) e peroxiacetil nitrato (PAN) (Freedmann, 1995).

Os óxidos de nitrogênio incluem seis conhecidos compostos gasosos: óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), óxido nitroso (N_2O), trióxido de nitrogênio (N_2O_3), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e pentóxido de nitrogênio (N_2O_5). Os dois óxidos de nitrogênio de maior importância em poluição atmosférica são o NO e o NO_2 , coletivamente chamados de NO_x , sendo os únicos emitidos em quantidades significativas para a atmosfera (Yen, 1999; Chironna e Altshuler, 1999). O NO_2 é rapidamente solúvel em água formando ácido nítrico e ácido nitroso ou óxido nítrico. O ácido nitroso (HNO_2) e o óxido nítrico (NO) precipitam-se na forma de chuva ácida. Como um bom absorvedor de energia no espectro do ultravioleta, o NO_2 , conseqüentemente, participa na produção de contaminantes secundários como o ozônio (Peavy et alii, 1986).

Os processos de lavagem de gases através de agentes oxidantes tem-se mostrado eficientes na remoção de compostos de enxofre e óxidos de nitrogênio como forma de controle de emissões atmosféricas. Estudos da utilização do ferrato(VI) para remoção de compostos de enxofre, resultaram em um processo desenvolvido no Japão, conhecido como KONOX. Kasai (1975) após verificação de vários processos de oxidação do sulfeto de hidrogênio, concluiu que o método de absorção em torre recheada, além de trabalhar a baixa pressão de vapor, apresenta alta capacidade de absorção em relação a outros processos de controle da poluição do ar. Processo semelhante foi realizado para o controle de emissões de NO_x , utilizando-se o peróxido de hidrogênio para oxidação em fase gasosa a 500°C , gerando gases ácidos (HNO_2 e HNO_3) que foram removidos por lavagem alcalina, alcançando uma eficiência de remoção de 90% (Haywood e Cooper, 1998).

As emissões de NO_x (NO e NO_2) de processos de combustão têm-se tornado um motivo de preocupação, pois o NO_x é um precursor primário na destruição da camada de ozônio (o NO catalisa a decomposição do O_3), contribui para a precipitação de chuvas ácidas, combina-se com outros poluentes atmosféricos originando o PAN, O_3 e particulados em suspensão, contribuindo na formação do *smog* fotoquímico, além dos efeitos diretos sobre a saúde humana advindos do NO_2 (McQueen et alii, 1995; O'Neill, 1994; EPA, 1995).

O incremento da queima de combustíveis fósseis, principalmente derivados de petróleo e carvão mineral, vem ocasionando sensíveis alterações na qualidade do ar atmosférico pela liberação de elevadas cargas de compostos de nitrogênio e enxofre, causando situações críticas nas áreas urbanas e industriais (Revelle e Revelle, 1988; Chowdhury, 1996).

Os três óxidos de nitrogênio normalmente encontrados na atmosfera são o óxido nitroso (N_2O), o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2).

Entre os gases de interesse na atmosfera, o dióxido de enxofre (SO_2) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) são os mais importantes precursores primários da acidificação global. O NO_x antropogênico contribui para a formação do ozônio troposférico e para a mudança da concentração dos radicais OH^\bullet , o que determina o tempo de vida dos gases responsáveis pelo efeito estufa resultando numa espécie chave para o aquecimento global (Macintyre, 1990; Kato e Akimoto, 1992).

2.2 Fontes de NO_x atmosférico

O nitrogênio (N₂) é o maior componente da atmosfera terrestre: sua fração volumétrica no ar seco é de 78,08%. Frações pequenas são fixadas por microrganismos no solo e nos oceanos, bem como nas queimadas e relâmpagos. Esta é a primeira fonte para a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x), isto é, NO e NO₂. A queima de combustíveis fósseis e a queimada de florestas e savanas são as maiores fontes do NO_x troposférico, embora a contribuição da atividade microbiana no solo e o resultado de relâmpagos também sejam significantes (Henderson-Sellers, 1984; Freedman, 1995).

Pesquisas mostram que é curta a vida do NO_x na troposfera, variando de 0,5 a 5 dias e suas fontes são geograficamente concentradas. O NO, o qual representa de 90 a 95% das emissões de NO_x de combustíveis fósseis, tem uma média de vida na troposfera de no máximo uns poucos minutos porque é rapidamente oxidado a NO₂. Um efetivo declínio do NO_x é também dependente do tempo e da localização: mecanismos de remoção são associados em parte com atividades fotoquímicas e em parte com a deposição seca e úmida. Portanto as concentrações na atmosfera flutuam em grande escala, a distribuição global é um fenômeno complicado, e atualmente é pouco entendido. As concentrações tem aumentado substancialmente em regiões importantes da atmosfera como resultado de atividades antropogênicas. Contudo, é evidente a necessidade urgente de uma melhor descrição das fontes, declínio e do ciclo atmosférico para o NO_x.

Infelizmente, não está claro qual é a extensão do NO_x emitido pela indústria, pelos transportes ou pela queima da biomassa, e conseqüentemente é incerta a magnitude da influência global das atividades antropogênicas. A resolução deste importante problema requer cuidados experimentais e rigorosa investigação teórica da transformação e processos de transporte do NO_x oriundo de fontes industriais e queima de biomassa para a troposfera global (Badr e Probert, 1993).

Mais de 50% das emissões globais de NO_x para a atmosfera são devidas a atividades humanas. As maiores taxas de emissão tendem a ocorrer no hemisfério norte em regiões altamente populosas, como as regiões industrializadas da Europa, América do Norte e Japão. Nas regiões menos populosas as fontes naturais são as mais importantes.

2.2.1 Fontes naturais de NO_x

As fontes naturais de NO_x predominam, em quantidade, na alta troposfera bem como em regiões remotas na baixa troposfera. Elas incluem atividades microbianas no solo, relâmpagos e o transporte vindo da estratosfera. Acredita-se que a amônia (NH₃) estratosférica pode ser removida por reações na atmosfera formando o NO e o NO₂ como os principais produtos (Badr e Probert, 1993).

No solo, o NO_x é produzido por microrganismos no processo de nitrificação (isto é, oxidação do amônio, NH₄⁺, a nitrato, NO₃⁻, em condições aeróbias) e por denitrificação (redução do nitrato a espécies gasosas de nitrogênio em condições ambientais anaeróbias), e por uma série de reações químicas envolvendo o nitrito (NO₂⁻). Acredita-se que a nitrificação é o principal mecanismo para a formação do NO_x no solo.

Os relâmpagos são reconhecidos, há muitos anos, como o mecanismo para a produção de nitrogênio fixo na atmosfera. As descargas dos relâmpagos aquecem grandes quantidades de ar a temperaturas acima de 2.000°C por dissipação de choques de ondas, produzindo quantidades significativas de NO_x atmosférico através da alta temperatura de dissociação do N₂ atmosférico e O₂.

2.2.2 Fontes antropogênicas de NO_x

Estas fontes incluem principalmente, a queima de combustíveis fósseis em fontes estacionárias e móveis, queima de biomassa, as queimadas e uso de fertilizantes nitrogenados. O NO_x também pode ser emitido para a atmosfera como resultado da incineração de resíduos sólidos municipais, pelo uso de explosivos, produção de ácido nítrico e outros processos industriais.

A queima de combustíveis fósseis é a maior fonte antropogênica do NO_x atmosférico. O NO_x é formado durante a queima de combustíveis fósseis através de três mecanismos. O primeiro mecanismo resulta da combustão do nitrogênio atmosférico com o oxigênio a altas temperaturas, encontradas nas chamas. Esta fonte é chamada de NO_x térmico. O segundo mecanismo envolve a liberação dos compostos básicos de nitrogênio contidos naturalmente em alguns combustíveis (tipicamente óleo e carvão) na presença de oxigênio. A temperaturas

apropriadas, alguns destes compostos são convertidos a NO_x . Este é o chamado NO_x do combustível. O terceiro mecanismo envolve a fragmentação do combustível à temperatura da chama que então ataca o nitrogênio atmosférico o qual é subsequentemente convertido a NO_x . Devido ao fato desta fonte ocorrer muito perto da origem da chama, ele é chamado de NO_x imediato. Esta fonte é normalmente pequena para a maioria das chamas na indústria (Sandell, 1998; McQueen et alii, 1995; Irwin, 1995; Wood, 1994; Bozzuto e Moriarty, 1994).

Veículos motores produzem grandes quantidades de NO_x mesmo que o combustível usado tenha pequena quantidade de nitrogênio. Espécies de NO_x , neste caso, são produzidas pela fixação direta do N_2 atmosférico a altas temperaturas e pressões encontradas na combustão interna das máquinas.

A queima da biomassa é uma atividade usada nos trópicos. Ela serve para limpar o solo para a agricultura, converte florestas em terras para agricultura e pasto. O nitrogênio contido na biomassa queimada é a maior fonte de NO_x emitido porque a temperatura de queima é baixa para a fixação de N_2 atmosférico. Durante o processo de queima da biomassa, o nitrogênio orgânico da vegetação é volatilizado e oxidado, produzindo compostos de nitrogênio reativos na atmosfera. O rendimento do NO_x é diretamente relacionado com o nitrogênio contido na vegetação (Badr e Probert, 1993).

2.3 Compostos de nitrogênio na atmosfera

Os dois maiores componentes do ar seco a nível do solo (em volume) são o nitrogênio (78,08%) e o oxigênio (20,95%). O argônio (0,934%) e o dióxido de carbono (0,034%) podem ser classificados como os menores componentes da atmosfera. O ar pode conter de 0,1 a 5% de água em volume, com uma média normal de 1 a 3%. As porcentagens dos gases nobres, em volume, no ar seco a nível de solo são: neon, $1,818 \times 10^{-3}\%$; hélio, $5,24 \times 10^{-4}\%$; criptônio, $1,14 \times 10^{-4}\%$ e xenônio, $8,7 \times 10^{-6}\%$ (Manahan, 1991).

Os mais importantes gases de nitrogênio são a amônia (NH_3), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), e óxido nitroso (N_2O), segundo Freedman (1995) e Manahan (1991).

O N_2O é produzido por processos microbiológicos e é um componente de atmosferas não poluídas a níveis de aproximadamente 0,3 ppm. Este gás é relativamente não reativo e provavelmente não influencia significativamente as reações químicas na baixa atmosfera.

O gás incolor e inodoro NO e o NO_2 , que tem odor acre e cor marrom avermelhada, são muito importantes em atmosferas poluídas. Coletivamente designados por NO_x , estes gases entram na atmosfera devido a fontes naturais, como os relâmpagos, processos biológicos e por fontes poluentes antropogênicas. As fontes antropogênicas são muito mais significantes por causa das concentrações regionais de NO_x , as quais causam severa deterioração da qualidade do ar. Praticamente toda a origem antropogênica de NO_x é resultante da utilização de combustíveis fósseis em fontes móveis e estacionárias. Quando combustíveis fósseis são queimados, compostos de NO_x são produzidos, parte pelo nitrogênio contido no combustível e parte como resultado do nitrogênio presente no ar de combustão (Freedman, 1995; Manahan, 1991).

O N_2O passa gradualmente da troposfera para a estratosfera onde é rapidamente convertido a NO_2 (95%) e NO (5%). Radiações solares com comprimento de onda abaixo de 250 nm (raios ultravioleta ($h\nu$)) tem energia suficiente para quebrar as moléculas de N_2O . A fotólise do N_2O somente ocorre a altitudes acima de 20 km porque as radiações de ondas curtas são absorvidas por moléculas como as de N_2O e O_3 e então passam diretamente para a mesosfera (O'Neill, 1994).



Além disso o NO pode ser formado pela reação do N_2O com oxigênio atômico que também é produzido por radiações de ondas curtas.



O NO é capaz de catalisar a decomposição do ozônio que pode permitir que mais radiações ultravioletas danosas cheguem à superfície da Terra. O NO reage com o oxigênio atômico ou ozônio para formar o NO_2 , que então combina-se com a água dando ácido nítrico (HNO_3). O ácido nítrico é então removido como um ácido livre ou combinado com amônia, como o nitrato de amônia (NH_4NO_3). Uma série de outras reações ocorrem envolvendo a

oxidação e remoção de óxidos de nitrogênio, especialmente na troposfera. Esta ainda é uma área de grandes incertezas. Devido à baixa concentração das moléculas envolvidas é difícil descrever o fenômeno (O'Neill, 1994).

A queima de combustíveis fósseis em fornos e em veículos automotores aumentam a temperatura dos gases suficientemente para permitir a combinação do O_2 e N_2 . Em geral o aumento da temperatura de combustão, aumenta a quantidade dos óxidos de nitrogênio (O'Neill, 1994; Macintyre, 1990). A concentração de equilíbrio do NO e NO_2 varia com a temperatura. De acordo com os dados mostrados na tabela 2.1, explica-se a maior quantidade de NO do que de NO_2 em gases de combustão.

Tabela 2.1: Concentração de equilíbrio de NO_x (calculado)

Reações: $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2 NO$ e $2 NO + O_2 \leftrightarrow 2 NO_2$

Temperatura ($^{\circ}C$)	NO (ppm)	NO_2 (ppm)
27	$3,4 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^{-4}$
527	2,3	0,71
1127	800	5,6
1600	6100	12

(Fonte: Chironna e Altshuler, 1999)

2.4 Efeitos danosos dos óxidos de nitrogênio (NO_x)

O dióxido de nitrogênio é um poluente onipresente em ambientes urbanos. Ele é um subproduto da combustão de combustíveis fósseis a altas temperaturas oriundo de fontes em ambientes internos e ambientes externos (atmosfera). A primeira fonte antropogênica do NO_2 atmosférico são os veículos, a queima de combustíveis fósseis para a geração de energia e caldeiras industriais. A concentração de NO_2 em ambientes internos é influenciada pelos níveis atmosféricos e pelas fontes internas como fogões a gás, aquecedores a querosene e fumaça de cigarros. Ainda, a concentração no ambiente doméstico pode ser afetada por variáveis como a utilização de exaustão na combustão e ventilação no ambiente (Levy et alii, 1998).

2.4.1 NO_x e a saúde humana

O NO e o NO₂ são gases tóxicos. Embora a média total de concentração do NO_x na atmosfera seja pequena quando considerado diretamente a toxicidade advinda da inalação, exposições a altas concentrações ocorrem como resultado de altos níveis de NO_x de várias fontes (ex.: tráfego e uso doméstico de combustíveis fósseis) a nível do solo (Badr e Probert, 1993).

Quando inalado, NO forma nitrito que oxida o ferro da hemoglobina, provocando um transporte ineficiente de oxigênio. O efeito de asfixia provocado por esta reação é mais pronunciado nas crianças. O nitrito pode também combinar-se com aminas para formar compostos cancerígenos.

Existem outros efeitos adversos, que podem surgir devido à exposição ao NO e NO₂, especialmente em asmáticos. Além de causar bronquite e pneumonia, o NO_x pode baixar a resistência à infecções respiratórias.

Compostos de NO_x contribuem para incrementar outros perigosos poluentes atmosféricos – PAN (peroxiacetil nitrato), O₃ e particulados em suspensão. O ácido nítrico, um produto de reações atmosféricas do NO_x, pode causar problemas respiratórios se inalado. A produção de PAN pode levar ao incremento de casos de irritação nos olhos. O O₃ é uma substância altamente tóxica, que conduz a problemas de respiração a concentrações acima de 500 ppbv. Exposições ao O₃ podem também incrementar a susceptibilidade à doenças infecciosas e incrementar a probabilidade do desenvolvimento de reações alérgicas. Nitratos particulados podem entrar nos pulmões, onde podem produzir o ácido nítrico.

A mais comum exposição de poluentes descritas anteriormente são consequência da formação do *smog* fotoquímico (isto é, uma camada cinza sobre áreas urbanas com grande concentração de poluentes aéreos, primeiramente como consequência de NO_x e hidrocarbonetos em grandes quantidades). Este *smog* contribui também para a redução da visibilidade (Badr e Probert, 1993).

Exposições agudas ao NO₂ podem ser bastante danosas à saúde, fato que deve ser considerado em operações realizadas em laboratório envolvendo este gás tóxico. Os efeitos do NO₂ variam com o grau de exposição. Em exposições que variam de alguns minutos a uma

hora, a níveis de 50 a 100 ppm de NO₂, causam inflamação no tecido do pulmão num período de 6 a 8 semanas, após este tempo a inflamação normalmente retrocede. Exposições a concentrações de 150 a 200 ppm causam bronquiolite fibrosa, condição fatal após 3-5 semanas de exposição. Geralmente resultam em morte exposições de 2 a 10 dias a concentrações de 500 ppm de NO₂ (Manahan, 1991).

Levy et alii (1998) realizaram um estudo onde avaliaram o impacto da exposição ao dióxido de nitrogênio residencial sobre as pessoas. No estudo foram medidas as concentrações de NO₂ durante o período de dois dias de inverno em ambientes internos e na atmosfera. Estas concentrações foram comparadas com medidas simultâneas em exposições pessoais em 18 cidades de 15 países do hemisfério norte. Em cidades com elevada taxa de concentração em ambientes internos por concentração na atmosfera de NO₂, as fontes internas como fogões a gás e aquecedores são fontes dominantes de exposição pessoal ao NO₂. Mudanças no tipo de combustível ou no sistema de ventilação podem ser o primeiro passo importante para a redução da exposição pessoal e conseqüentemente para a redução das doenças respiratórias.

Um dos maiores contribuintes para a exposição em ambientes internos ao NO₂, e também um dos fatores mais importantes na exposição pessoal, tem sido o uso de fogões a gás. Em Nova York a média semanal de concentração de NO₂ em cozinhas domésticas com fogões a gás é de 49,1 ppb e, de 8,3 ppb em cozinhas domésticas com fogões elétricos (Palmer et alii, apud Levy et alii, 1998). Um estudo similar realizado em Londres aponta a média horária de 72,3 ppb de concentração de NO₂ em cozinhas com fogão a gás e 9,5 ppb em cozinhas com fogões elétricos (Mella et alii apud Levy et alii, 1998).

2.4.2 NO_x em animais e plantas

Os efeitos do NO e NO₂ sobre os animais no meio ambiente natural não tem sido muito estudados porque acredita-se que não apresentam riscos para a fauna. Entretanto, demonstrou-se que o NO₂ é 4 vezes mais tóxico que o NO em estudos de mortalidade dos animais. Concentrações extremas de NO (isto é, maior que 1 g/m³) causam danos às vias respiratórias e ao sistema nervoso central. Curta exposição a altas concentrações de NO₂ (isto é, maior que 200 mg/m³) tem-se mostrado fatais para o sistema respiratório (Badr e Probert, 1993).

Ácido nítrico e nitratos, em deposição úmida e seca, podem influir na vida de pequenos animais que vivem nas plantações rasteiras.

Tem sido observado que compostos de NO_x podem causar danos às folhas, talvez reduzindo a taxa de crescimento e a capacidade de produção das plantas e, também, mostra-se que o NO_2 pode diminuir temporariamente a vitalidade das mesmas e sua resistência a doenças e pestes.

A deposição do ácido nítrico e nitratos (isto é, os produtos do NO_x após oxidação e/ou sua dissolução em água) afeta diretamente o tecido das folhas, deste modo resultando na quebra de substâncias, estruturas e redução da taxa de crescimento e rendimento. Entretanto, nitrato em baixa concentração pode ser vantajoso para as plantas (isto é, promovendo nutrição por nitrogênio). Ozônio, outro produto da oxidação do NO_x na atmosfera, causa prejuízo às plantas e deste modo resulta eventualmente na redução da taxa de crescimento e altas taxas de mortalidade.

Embora danos a plantas foram observados em áreas recebendo altas exposições de NO_x , a maioria deste dano provavelmente resultou de produtos secundários dos óxidos de nitrogênio como o PAN formado no *smog*.

A exposição de plantas a muitos ppm de NO_2 no laboratório causam manchas nas folhas e quebra do tecido da folha. Exposições a 10 ppm de NO causam um reversível decaimento na taxa de fotossíntese. O efeito a longo tempo nas plantas a exposições a poucos décimos de ppm de NO_2 não é conhecido e deveria ser objeto de futuras pesquisas (Manahan, 1991; Chowdhury, 1996).

2.4.3 NO_x e o efeito estufa

Apesar do CO_2 ser o mais importante contribuinte para o aquecimento global, outros gases juntos contribuem com cerca de 50% do aumento total da temperatura da Terra (Harrison, 1992). O ácido nítrico e o PAN são formados pelas reações atmosféricas do NO_x que tem absorção de infravermelho nas janelas atmosféricas e então contribuem para o efeito estufa global.

Outros gases antropogênicos relacionados com o efeito estufa incluem o CO_2 , CH_4 , CFCs e N_2O . A quantidade de emissão desses gases está crescendo rapidamente e tem potencial para mudar o clima se não forem reduzidos (Schnoor, 1996).

Os óxidos de nitrogênio não provocam diretamente o efeito estufa mas eles contribuem para a produção de ozônio, que é um importante gás para este efeito, na baixa e média troposfera. Como resultado do incremento dos níveis de NO_x na atmosfera, a concentração de ozônio na troposfera em zonas rurais da Europa central tem mais que dobrado em relação ao século passado. Em zonas rurais do leste dos USA, a concentração de O_3 cresceu entre 20 e 100% desde 1940. A taxa de crescimento da concentração de O_3 na superfície da Terra é de 1% ao ano ou mais, em cidades populosas e centros industriais (Badr e Probert, 1993; McQueen et alii, 1995).

2.4.4 NO_x e a camada de ozônio

O NO é um dos mais importantes radicais envolvidos nas reações catalíticas em cadeia que primeiro destroem o ozônio estratosférico; também cerca de 50% do ozônio perdido na estratosfera é atribuído diretamente ou indiretamente à atividade do NO_x . A maior fonte do NO na estratosfera é a oxidação do óxido nitroso (N_2O). NO_x tem vida curta na atmosfera e a maioria do NO_x troposférico é removido da atmosfera pela deposição úmida e seca. Entretanto, há a possibilidade de alguma fuga para a estratosfera, especialmente de emissões oriundas do tráfego aéreo (O'Neill, 1994; Macintyre, 1990; McQueen et alii, 1995; Altshuller e Lefohn, 1996).

Cerca de metade do ozônio perdido na estratosfera é atribuído direta ou indiretamente à atividade do NO_x permitindo que mais radiação $h\nu$ chegue à superfície da Terra. A depleção da camada de ozônio pode afetar a distribuição do aquecimento solar resultando numa mudança climática global (Chowdhury, 1996).

Muita preocupação tem sido expressa a cerca da possibilidade do NO_x emitido para a atmosfera pelo transporte aéreo supersônico, atuar como catalisador na destruição parcial da camada de ozônio estratosférico, que absorve radiações ultravioleta de comprimentos de onda curtos danosos (240-300 nm) (Manahan, 1991).

2.4.5 NO_x e a deposição ácida

Deposição ácida é o termo usado para definir a deposição de compostos químicos ácidos como os nitratos, nitritos, sulfatos e sulfitos da atmosfera para a superfície da Terra, no solo ou água. A deposição pode ocorrer via chuva, neve, cerração e nuvens (isto é, deposição úmida ou chuva ácida), ou mesmo partículas secas (deposição seca) (Henry e Heinke, 1989, Badr e Probert, 1993; Chowdhury, 1996).

As emissões de NO_x junto com as de SO_x, determinam a acidez da precipitação. Nos últimos anos, a contribuição total do NO_x para a acidez da chuva em regiões industrializadas tem aumentado (Badr e Probert, 1993).

A neve, geralmente, tem igual ou maior concentração de NO_x do que de SO_x. O *smog* e as nuvens contêm altas concentrações de nitratos e sulfatos. A deposição seca de compostos de nitrogênio pode ser muito significativa em certos locais. A quantidade relativa da deposição seca ou úmida de nitrogênio varia de país para país e são dependentes da frequência e quantidade de chuvas.

O efeito mais importante da deposição ácida nos sistemas aquáticos é o decaimento da população dos peixes o que prejudica a pesca influenciando o turismo e a economia. Outros efeitos aquáticos são a redução de certos grupos de zooplâncton, algas e plantas aquáticas que interferem na cadeia alimentar dos lagos, prejudicando o equilíbrio ecológico (Henry e Heinke, 1989).

A deposição ácida também provoca dano substancial a prédios históricos e monumentos construídos em mármore e pedra calcária. Isto resulta na corrosão do aço e cobre, enfraquecimento de alguns tecidos e branqueamento de tintas (Chowdhury, 1996).

Em áreas industriais, a deposição ácida tem sido e continua a ser de grande impacto na saúde humana e no meio ambiente. Excessivas quantidades de deposição ácida no solo pode deixá-lo acidificado. Isto resulta na redução das taxas de crescimento das plantas, perda das folhas, danos nas raízes e aumento da vulnerabilidade do ataque de doenças, insetos e geada. A deposição ácida também afeta processos microbiológicos no solo e talvez influencie na mineralização dos nutrientes. Ambas, a deposição ácida seca e úmida, diretamente sobre a

vegetação, podem reduzir a taxa de crescimento vegetal trazendo sérios impactos negativos nas florestas e na produção agrícola.

Reações químicas na atmosfera convertem NO_x a ácido nítrico, sais inorgânicos de nitratos, nitratos orgânicos e peroxiacetil nitrato. O tempo de vida do NO_x foi medido em plumas de ar poluído em áreas urbanas. Uma taxa constante de uma pseudo reação de primeira ordem para o NO_x foi de 0,18 por hora sob condições diurnas, com um range de 0,14 a 0,24 por hora. Estas taxas sugerem que o NO_x fica de 5 a 6 horas em atmosferas urbanas. Visto que o dióxido de enxofre fica muito mais tempo na atmosfera que o NO_x , isto sugere que a chuva ácida originada do NO_x tende a ser em fontes localizadas mais do que a originada por SO_2 (Manahan, 1991).

2.4.6 NO_x e o *smog* fotoquímico

Em geral a alta temperatura de combustão aumenta a quantidade de óxidos de nitrogênio. Em termos globais, emissões antropogênicas oriundas destas fontes são somente 8% dos óxidos de nitrogênio produzidos naturalmente. Entretanto em áreas urbanas os níveis relativos podem ser incrementados centenas de vezes sob certas condições climáticas considerando que a concentração global de NO_x é 0,003 ppm. Quando associados com altos níveis de hidrocarbonetos e luz solar, esta alta concentração local de óxidos de nitrogênio conduz ao desenvolvimento do *smog* fotoquímico. O *smog* fotoquímico contém uma grande variedade de compostos orgânicos, como os peróxidos (compostos oxidantes), aldeídos e cetonas (formam os aerossóis) e organo-nitratos (compostos lacrimogêneos) que são nocivos em vários graus.

Em condições atmosféricas de estagnação devido à temperatura de inversão, como em Los Angeles e cidade do México, o *smog* fotoquímico desenvolveu-se “in situ”. Porém quando as concentrações de óxidos de nitrogênio e de hidrocarbonetos são altas, a presença elevada dos níveis de ozônio troposférico e de outros produtos que induzem as reações fotoquímicas são muito comuns.

A baixa taxa de reação provoca a aparição dos poluentes a milhas de distância onde os reagentes foram lançados na atmosfera. Por exemplo, o Grand Canyon nos EUA é atualmente

afetado pelo smog fotoquímico que tem sua fonte de óxidos de nitrogênio principalmente em Las Vegas. Alguns destes são de ocorrência natural.

O incremento na formação do *smog* fotoquímico tem sido influenciado pelo crescimento do uso de veículos automotores pois estes lançam óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos para a atmosfera (O'Neill, 1994; Badr e Probert, 1993).

2.5 Tecnologias de Controle do NO_x

As emissões de NO_x dependem não somente do tipo de tecnologia de combustão mas também da quantidade e do tipo de combustível utilizado. Estas emissões podem ser controladas modificando-se o sistema de combustão, limpando-se os gases emitidos nas chaminés ou pela combinação de vários métodos.

Existem duas grandes técnicas para o controle das emissões de NO_x: tecnologias de combustão e tecnologias de pós-combustão. A tecnologia de controle pela ação no combustor depende do mecanismo de formação do NO_x, enquanto que o controle após a combustão independe da maneira pela qual o NO_x foi formado (McQueen et alii, 1995; Sandell, 1998).

2.5.1 Tecnologias de Combustão

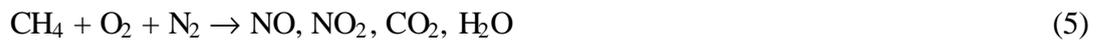
O NO_x é formado durante a combustão de combustíveis fósseis através de três mecanismos: térmico, imediato e do combustível.

O NO_x térmico resulta da combustão do nitrogênio atmosférico com o oxigênio a altas temperaturas, encontradas nas chamas, conforme a reação simplificada:



O NO_x térmico aumenta exponencialmente com a temperatura, e acima de 1.090⁰C é normalmente o mecanismo dominante.

O NO_x imediato é formado pela reação, relativamente rápida, entre o nitrogênio, oxigênio e radicais de hidrocarbonetos (CH₄) dada pela reação global:



Os radicais de hidrocarbonetos são espécies intermediárias formadas durante a reação. Este é geralmente um mecanismo importante a baixas temperaturas.

O NO_x do combustível é formado pela oxidação direta de compostos organo-nitrogenados (R_3N) contidos no combustível e é dado pela reação global:



O NO_x do combustível não é importante para combustíveis gasosos naturais como o gás natural ou o propano, que normalmente não contém compostos organo-nitrogenados, mas pode ser importante nos óleos e carvões, que podem conter quantidades significantes destes compostos (McQueen et alii, 1995; Irwin, 1995; Wood, 1994; Bozzuto e Moriarty, 1994; Baukal e Romano, 1992).

As técnicas de controle serão mais ou menos efetivas dependendo do mecanismo dominante na formação do NO_x . Na combustão de óleo, o NO_x do combustível contribui com aproximadamente 80% do NO_x gerado. Na queima do carvão, o NO_x do combustível representa de 50% a 60% do total, o restante é NO_x térmico (Bozzuto e Moriarty, 1994)

2.5.1.1 Redução do ar em excesso

A redução do ar em excesso diminui a disponibilidade de oxigênio para que a reação de queima aconteça reduzindo a formação de NO_x . As limitações deste método são a eficiência da combustão e a estabilidade da chama. A taxa de produção do NO_x térmico é proporcional ao quadrado da concentração de oxigênio inicial, sendo assim o nível de redução é modesto (Bozzuto e Moriarty, 1994). A eficiência de remoção de NO_x para este processo fica entre 1 e 15%, podendo-se chegar até 50% (Wood, 1994).

Os fabricantes de caldeiras têm aperfeiçoado sistemas de combustores, entre os quais: combustores de vários estágios, recirculação do gás combustível e combustão com redução na taxa de excesso de ar, queima tangencial, etc.. Técnicas modernas de projeto de fornalhas compatibilizam sua forma e dimensões com as exigências dos combustores, a fim de que as emissões de NO_x sejam minimizadas.

2.5.1.2 Combustão em estágios de ar

A combustão em estágios é realizada modificando-se a estequiometria do primeiro estágio de combustão, isto é, baixando a taxa de ar/combustível. Nos próximos estágios ajusta-se o fluxo de ar disponível. O objetivo é limitar a quantidade de oxigênio disponível na primeira etapa do processo de combustão e adicionar mais tarde o oxigênio quando as temperaturas são reduzidas e a concentração total de oxigênio é baixa (Bozzuto e Moriarty, 1994; Chowdhury, 1996). A pressão do ar de combustão leva a um melhor controle do fluxo de ar em estágios. Isto garante uma velocidade de ar suficiente para produzir boa mistura de ar-combustível e uma boa chama (Garg, 1994). Eficiências de 25 a 35% de redução de NO_x podem ser alcançadas através deste método.

2.5.1.3 Requeima

O objetivo desta técnica é reduzir o NO_x já formado anteriormente à nitrogênio e monóxido de carbono durante a combustão. A técnica envolve a injeção do combustível na segunda zona de combustão permitindo que os radicais hidrocarbonetos do combustível secundário reduzam o NO_x produzido na primeira zona. A combustão é dividida em três zonas. Na primeira o combustível principal é queimado numa atmosfera oxidante ou levemente redutora. Na próxima zona de combustão, o combustível secundário (ou combustível de requeima) é injetado numa atmosfera redutora produzindo radicais de hidrocarbonetos. A requeima é realizada com o desvio de 10 a 20% do combustível da caldeira. A combustão é então finalizada através da injeção do ar de combustão remanescente na última zona de queima (Chowdhury, 1996; Makansi, 1996). A eficiência na remoção de NO_x fica entre 40 e 75%.

A técnica de requeima pode, em princípio, ser usada em todos os tipos de caldeiras que queimam combustíveis fósseis. Em geral, o combustível de requeima deve ser altamente reativo para ser efetivo. Gás natural, óleo e carvão pulverizado tem sido usados como combustíveis. A requeima pode ser aplicada em tecnologias que não usam modificações nos processos de combustão pois necessita manter a alta temperatura nos fornos. Em muitos casos, a requeima pode ser mais econômica do que o controle de NO_x pós-combustão (EPA, 1995).

2.5.1.4 *Queima com baixa emissão de NO_x*

Os queimadores com baixa emissão de NO_x foram desenhados para realizar a combustão interna em estágios. O fluxo de ar e de combustível é dividido e a taxa desejada de ar/combustível é controlada reduzindo, assim, a formação de NO_x resultando numa queima completa dentro do forno. A técnica é aplicada para praticamente todos os projetos de combustão com design circular dos queimadores alcançando eficiências de remoção de NO_x de 30 a 50% (Wood, 1994; Garg, 1994). Bradford et alii (2002) citam uma remoção de 60% em NO_x na queima de gás natural, utilizando esta técnica.

A forma mais comum de realizar esta técnica é pela entrada de ar em múltiplos estágios que pode ser ou não ajustável. Deste modo, o combustível com alguma quantidade de ar primário é injetado no centro do queimador. O ar secundário é introduzido ao redor do tubo de combustível provocando um redemoinho. O ar terciário é empregado para manter uma porção do ar longe do combustível durante o processo inicial de combustão. O objetivo desta técnica é aquecer o combustível e liberar os compostos de nitrogênio contidos no mesmo enquanto mantêm-se um meio ambiente gasoso deficiente em oxigênio. O ar remanescente é introduzido posteriormente no processo resultando na combustão completa dos compostos carbonáceos sem queimar os compostos de nitrogênio (Bozzuto e Moriarty, 1994).

A “Altex Technologies Corporation” identificou um sistema chamado MBES (Sistema de Queima com Mínima Emissão) que é uma queima com ultra baixa emissão de NO_x com potencial de alcançar pouquíssima emissão de NO_x a custos baixos. Testes de bancada mostraram o potencial do método baixando a emissão do NO_x a menos de 10 ppm (18.770 µg/m³). O queimador é simples, não requer material especial e é projetado para ter um custo de controle de poluição de \$ 300/t de NO_x removido (Kelly, 1997).

2.5.1.5 *Recirculação do gás da chaminé*

Esta técnica recircula uma parte do gás que deixa o processo de combustão para introduzi-lo na janela de entrada do queimador. A recirculação pode ser utilizada para reduzir a concentração de oxigênio localmente e reduzir a temperatura de pico da chama pela diluição com gás relativamente frio. O gás recirculado está na ordem de 10 a 20%, ou no máximo até 30% do ar de combustão, promovendo suficiente diluição para diminuir as emissões de NO_x.

A recirculação do gás da chaminé é provavelmente o mais efetivo e menos trabalhoso sistema para redução de NO_x em combustores que queimam gás, atingindo eficiências de 40 a 80%. Uma das vantagens da recirculação dos gases da chaminé é que ele pode ser utilizado com outros métodos de controle na combustão. Muitos sistemas de queimadores industriais com baixa emissão de NO_x disponíveis no mercado incorporam a recirculação do gás da chaminé (Bozzuto e Moriarty, 1994; Wood, 1994).

2.5.1.6 *Injeção de água*

A injeção de água é um outro método que trabalha com o princípio da diluição na combustão, muito similar à recirculação do gás de chaminé. Em adição à diluição, o método reduz a temperatura do ar de combustão pela absorção do calor latente de vaporização da água antes que o ar de combustão alcance a primeira zona de combustão. A injeção de água representa um efeito térmico puro. O objetivo é resfriar a chama (Wood, 1994). Eficiências de 50 a 60% podem ser alcançadas na remoção de NO_x (Bradford et alii, 2002).

2.5.1.7 *Combustão em leito fluidizado*

Esta tecnologia reduz emissões de SO_2 e NO_x na queima de carvões minerais. Carvão e calcário são misturados e queimados na caldeira. As principais vantagens deste método são: a combustão é muito eficiente; o calcário reage com o SO_2 formado; a temperatura de combustão é menor que na queima convencional sendo pouca a quantidade de NO_x formado (Chowdhury, 1996).

A grande vantagem da combustão em leito fluidizado é a baixa emissão de NO_x e SO_x , entretanto ocorrem altos níveis de emissão de N_2O e grande geração de resíduos sólidos. O último problema é causado principalmente pela pobre utilização do cálcio durante a captura do enxofre pelo composto calcário/dolomita. Um novo método é proposto para controlar simultaneamente SO_x e N_2O com a utilização do cálcio. O método é baseado na injeção de solução de sal orgânico de cálcio/magnésio na combustão. Isto é seguido pela evaporação de água in situ, pela decomposição dos sais e a formação do sorvente CaO/MgO de alta porosidade (Wojtowicz, 1997).

2.5.2 Tecnologias de pós-combustão

As técnicas de controle pós-combustão, utilizadas para fontes móveis e estacionárias envolvem as tecnologias de redução não-catalítica, redução catalítica e lavagem de gases (McQueen et alii, 1995).

2.5.2.1 *Redução Seletiva Catalítica (SCR)*

Esta técnica é utilizada quando os limites de NO_x não podem ser alcançados por controle na combustão. Neste método a concentração de NO_x contida no fluxo gasoso é reduzida através da injeção de amônia vaporizada na presença de um catalisador. A temperatura dos gases fica na faixa de 288°C a 538°C . Os produtos formados são nitrogênio e água. A reação é seletiva, de modo que a oxidação da amônia e do dióxido de enxofre não ocorram. A atividade do catalisador é importante para o nível de redução do NO_x . A seletividade do catalisador define a extensão desejada para a reação ocorrer. O decréscimo na seletividade permite que reações indesejáveis aconteçam, como a oxidação do SO_2 . Amônia reage com SO_3 na presença de água produzindo bissulfato de amônio, um composto viscoso que pode causar corrosão (Chowdhury, 1996). Os catalisadores geralmente usados em plantas SCR são o dióxido de titânio (TiO_2), trióxido de tungstênio (WO_3), pentóxido de vanádio (V_2O_5) e trióxido de molibdênio (MoO_3) e zeolita (Cho, 1994).

Alguns dos critérios que determinam o tipo de catalisador a ser usado são: a quantidade requerida de redução de NO_x , a temperatura do fluxo gasoso, a possibilidade de oxidação do SO_2 , a possibilidade de decaimento de amônia, a concentração de poluentes no fluxo gasoso de entrada, a homogeneidade do fluxo gasoso. Estes fatores determinam a eficiência de redução do NO_x pelo processo SCR. O processo reduz mais do que 80% do NO_x formado e é o método com maior rendimento utilizado comercialmente (Pickens, 1996). Reduções entre 90 e 97% podem ser alcançadas na queima de gás natural (Bradford et alii, 2002).

A maioria dos NO_x emitidos na queima de combustíveis fósseis em plantas termelétricas é o NO , que é insolúvel em água e de difícil remoção por lavagem. Conseqüentemente, o controle do NO_x é realizado usando modificações na combustão ou,

usando técnicas de redução química para transformar NO_x em N_2 . A técnica de SCR realiza com eficiência a redução mas é muito cara (Kasper et alii, 1996).

O agente redutor comumente utilizado na redução seletiva catalítica é a amônia a qual é tóxica e de difícil manuseio. A técnica realiza a oxidação do NO a NO_2 à temperatura suficientemente baixa para favorecer o equilíbrio da formação do NO_2 (Wickham e Karpuk, 1995).

2.5.2.2 Redução Seletiva Não-Catalítica (SNCR)

A redução seletiva não-catalítica (SNCR) é realizada pela injeção de compostos de nitrogênio selecionados no fluxo gasoso quente das fontes estacionárias de combustão na faixa de temperatura (760°C a 1.204°C) adequada para a reação produzir nitrogênio, água e dióxido de carbono. Este processo não requer catalisador e é seletiva quanto aos reagentes, pois reagem somente com o NO_x , excluindo todos os outros componentes do fluxo gasoso. As primeiras aplicações do processo foram limitadas à injeção de compostos amoniacais anidros ou aquosos obtendo-se uma redução entre 50 e 75% de NO_x . O processo evoluiu com o uso de compostos como a uréia obtendo-se uma redução de até 90% de NO_x (Pickens, 1996; Steuch et alii, 1996).

O SNCR tem custo mais baixo quando comparado com o SCR, mas sua capacidade é limitada pelo controle de temperatura para o controle de NO_x , pela pouca utilização do N-Agente (amônia ou uréia) e pela formação do N_2O com a injeção da uréia. Seeker (1997) pesquisa a performance do processo SNCR na presença de agentes promotores. O estudo mostra que a injeção de Promotores N-Agente no processo podem eliminar ou minimizar todas as limitações descritas anteriormente. Os promotores são sais inorgânicos solúveis em água, os quais são adicionados em pequenas quantidades na solução N-Agente. O objetivo deste projeto é alcançar 90% de remoção de NO_x numa planta piloto com menos de 5% de concentração de promotor. Em combinação com outros métodos de controle de menor custo (como a queima com baixa emissão de NO_x e/ou requeima), o processo torna possível a redução de NO_x a níveis superiores a 95%. A análise de custos indica que a injeção do Agente-N Promotor é significativamente menor que outras tecnologias. O custo, em termos de $\$/t$ de NO_x removido, é inferior em fator 2 que o custo do SNCR convencional e por um fator 6 quando comparado com o SCR.

2.5.2.3 Lavadores de gases

Outra tecnologia pós-combustão é a dos lavadores de gases, ou absorção de gases, que envolve a oxidação do NO a NO₂ e uma lavagem do NO₂ usando uma solução básica, formando nitrato. Os lavadores são projetados para transferir poluentes da fase gasosa para a fase líquida os quais podem ser recuperados, reciclados ou dispostos.

A absorção com solução aquosa é usualmente sugerida como um método alternativo para a remoção de NO_x. Uma desvantagem desta técnica é que o NO precisa ser oxidado a NO₂ para ser removido (Haywood e Cooper, 1998).

A maioria das soluções aquosas utilizadas na lavagem de gases tem alta capacidade para absorção do NO₂ mas não tem sido economicamente viáveis e ambientalmente eficientes para a remoção de NO. Isto se deve à baixa solubilidade do NO em soluções aquosas, traduzida pela constante de Henry. Conseqüentemente o equipamento utilizado neste processo deve contemplar a oxidação do NO a NO₂ e após, realizar a absorção do NO₂ para reduzir substancialmente as emissões de NO_x (Yang, 1999).

2.5.2.3.1 Lavagem com hidróxido de sódio

Este é um método muito comum de remoção de NO_x que envolve a lavagem do gás de exaustão com uma solução alcalina de NaOH (Rossi e Unfried, 1997). As reações de oxidação são as seguintes:



Embora efetivo na remoção de NO_x, a soda cáustica produz nitratos e nitritos de sódio que devem ser dispostos. Teoricamente estes sais podem ser posteriormente processados e vendidos, o que não ocorre em termos práticos, em vez disto, os sais são usualmente incorporados no efluente líquido.

2.5.2.3.2 Lavagem com hidrosulfeto de sódio

O hidrosulfeto de sódio (NaHS) é largamente utilizado como solução de lavagem do NO_x por ser barato e altamente eficiente. Com o NaHS é possível lavar altas concentrações de NO_x a altas velocidades do fluxo gasoso. As reações são as seguintes:



A alta alcalinidade da solução de lavagem deverá ser neutralizada antes da disposição. A reação de neutralização gera sulfeto de hidrogênio gasoso (H_2S) e outras mercaptanas que tem odor desagradável a baixas concentrações e propriedades muito tóxicas a altas concentrações. Muitos usuários do NaHS tem investigado a lavagem com outras soluções, mesmo mais caras, simplesmente para eliminar o odor gerado com o uso do NaHS (Rossi e Unfried, 1997).

2.5.2.3.3 Lavagem com peróxido de hidrogênio

No passado, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) não era considerado como solução lavadora do NO_x devido ao custo elevado quando comparado com a soda cáustica e o hidrosulfeto de sódio. Entretanto, quando os custos totais (custo de manutenção do lavador, recuperação do ácido nítrico, e remoção de odor) são considerados, o peróxido de hidrogênio pode ser uma alternativa atrativa (Rossi e Unfried, 1997). As reações envolvidas no processo são as seguintes:



A remoção do NO_x em lavadores de gases pode ser aumentada pela oxidação em fase gasosa do NO a NO_2 , HNO_2 e HNO_3 (os gases ácidos são muito mais solúveis em água do que o NO). Esta oxidação pode ser acompanhada pela injeção líquida de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no gás de saída da chaminé; o H_2O_2 vaporiza e se dissocia em radicais hidroxila (que formam radicais $\text{HO}_2\cdot$), e estes radicais são extremamente reativos. A essência da base teórica para esta tecnologia é que os radicais $\text{OH}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$ gerados pelo peróxido de hidrogênio abaixo da temperatura de chama, reagem rapidamente com o NO para formar NO_2 até HNO_2 e HNO_3 (Collins et alii, 2001).

Esta técnica de controle do NO_x pode ser economicamente possível em plantas onde existam lavadores para SO_2 . Os altos custos químicos para o H_2O_2 podem ser reduzidos se comparados com a alternativa tipo a SCR (Kasper et alii, 1996).

A oxidação do NO_x usando peróxido de hidrogênio foi realizada em planta piloto com vazão de $750 \text{ m}^3/\text{h}$ de gases, de termelétricas a carvão. As espécies oxidadas do NO_x foram removidas pela lavagem com solução cáustica atingindo uma eficiência de 90% de remoção. No que tange à avaliação econômica para o processo, Haywood e Cooper (1998) verificaram que a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NO}_x$ é um fator muito importante a ser considerado. A melhor razão molar testada foi de 1,92:1,0 (a razão molar teórica é 0,5:1,0) mas não foi a mais econômica. Uma análise de custos mostra que a uma razão molar de 1,37:1,0; o método é uma alternativa economicamente viável quando comparado com o método SCR.

2.5.2.3.4 Lavagem com outras soluções

Testes realizados em bancada por Shaw e Perlmutter (1997) mostram que o NO pode ser absorvido numa solução com um agente oxidante forte. A melhor solução absorvente inorgânica é o clorito de sódio (NaClO_2), hipoclorito de sódio (NaClO) ou cloro (Cl_2) em ácido nítrico. O estudo realiza o desenvolvimento de uma solução lavadora alcalina de hidroperóxido cumeno (CHP) que é mais econômica do que os sistemas com oxicloreto.

Allerton et alii (1997), utilizaram uma solução lavadora alternativa, composta de soda cáustica e permanganato de potássio para tratar o NO_x emitido numa planta de produtos de alumínio. O permanganato de potássio oxida o NO_2 e a soda cáustica absorve o NO_2 , assegurando a neutralização do vapor de ácido nítrico formado. A reação básica é:



Nos processos de lavagem de gases quando a concentração de NO_x for menor que 50 ppm é desejável promover uma reação química rápida visando uma taxa de absorção razoável. Devido a isso, investigações tem sido realizadas para verificar a performance de diferentes compostos químicos como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, o permanganato de potássio, o sulfito de sódio, Fe-EDTA e compostos clorados em soluções lavadoras de gases (Yang, 1999).

2.6 Oxidação do NO_x

Estudos da oxidação do NO mostram que a mesma é significativamente de pendente da sua concentração no ar, como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Taxa de oxidação do NO no ar à temperatura ambiente

<i>Concentração de NO no ar (ppm)</i>	<i>Tempo para metade do NO ser oxidado a NO₂ (minutos)</i>
20.000	0,175
10.000	0,35
1.000	3,5
100	35
10	350 (5,84h)

(Fonte: Chironna e Altshuler, 1999)

Chironna e Altshuler (1999) concluíram que é impraticável reduzir a concentração do efluente abaixo de poucas centenas de partes por milhão (ppm) de NO_x se a concentração inicial é relativamente baixa. A baixa taxa de oxidação do NO no ar pode ser incrementada pela adição de um oxidante como o O₃ (ozônio) ou ClO₂ (dióxido de cloro). A oxidação do NO na fase gasosa pelo ozônio ou dióxido de cloro ocorre muito mais rapidamente que a oxidação na fase líquida porque a taxa de absorção do NO em soluções aquosas é lenta. O ozônio é capaz de oxidar o NO não somente a NO₂, mas também a peróxido de dinitrogênio (N₂O₅), que rapidamente reage com a água ou soluções alcalinas para formar ácido nítrico ou nitratos. O ozônio, entretanto, é muito caro, tornando esta possibilidade não econômica na maioria dos casos.

As constantes de velocidade k , para a oxidação do NO_x pelo OH, em fase gasosa à 25°C são mostradas a seguir.



$$k = 7,4 \times 10^{-31} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [\text{N}_2] \quad (\text{Lide, 1997})$$

$$k = 3,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Lide, 1997})$$

$$k = 7,0 \times 10^{-31} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Brasseur et alii, 1999})$$



$$k = 2,6 \times 10^{30} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{N}_2] \quad (\text{Lide, 1997})$$

$$k = 6,0 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Lide, 1997})$$

$$k = 2,5 \times 10^{30} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Brasseur et alii, 1999})$$

Para a oxidação em solução aquosa, tem-se o que segue.



$$k = 2,0 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Strehlow e Wagner, 1982})$$

$$k = 1,0 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \text{ pH} = 7 \quad (\text{Seddon et alii, 1973})$$

$$k = 1,7 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Treinin e Hayon, 1970})$$



$$k = 4,5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \text{ pH} = 9,5 \quad (\text{Logager e Sehested, 1993})$$

$$k = 1,2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Wagner et alii, 1980})$$

$$k = 1,3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Graetzel et alii, 1970})$$

$$k = 1,0 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Brasseur et alii, 1999})$$

2.7 O Ferrato(VI)

O ferro apresenta-se com os números de oxidação +2 e +3, em seus compostos mais comuns, podendo obter-se ainda, números de oxidação maiores para este elemento, ou seja, +4 +5 +6, e até +8 (Santana, 1997). O ferro hexavalente encontra-se sob a forma de íon FeO_4^{-2} que é o ânion derivado do ácido férrico, H_2FeO_4 .

Muitos contaminantes presentes em efluentes líquidos podem ser removidos pelo Fe(VI) em segundos ou minutos, com formação de produtos não tóxicos. O Fe(VI) é um desinfetante e coagulante e, portanto, um promissor agente químico que pode ser utilizado com múltiplos propósitos no tratamento de efluentes (Sharma, 2002).

O primeiro pesquisador a sintetizar o ferrato(VI) de potássio foi Fremy em 1841 (apud Mellor, 1934). A partir de então, uma grande variedade destes sais vem sendo preparados com modificações nos processos que implicam em diferentes rendimentos e/ou pureza.

2.7.1 Produção do ferrato(VI)

A produção do ferrato(VI) de potássio pode ser realizada através de três maneiras: por via seca, por via úmida e por eletrólise.

A produção por via seca é realizada através de uma oxidação de sais de ferro por uma fusão oxidante. Fremy em 1841 (apud Mellor, 1934) produziu ferrato(VI) de potássio num cadinho de porcelana contendo ferro e nitrato de potássio fundido (KNO_3). Estes compostos fundidos foram resfriados e obtiveram uma massa de cor vermelho-violeta contendo o ferrato(VI) de potássio.

Outra maneira de produzir o ferrato(VI) de potássio é por via úmida: pela oxidação do Fe(III) em soluções alcalinas. Thompson, Ockerman e Schreyer, publicaram um método de produção e purificação do ferrato(VI) de potássio, em 1951. Ainda hoje utiliza-se este método de produção. O rendimento teórico é de até 76,4% e a pureza de 96,3% K_2FeO_4 . O ferrato(VI) é obtido pela oxidação do nitrato férrico através do hipoclorito de sódio. O cloreto de sódio formado é removido por filtração e hidróxido de potássio é adicionado para precipitação do ferrato(VI) de potássio. A purificação é feita através de lavagens sucessivas com benzeno, álcool etílico e éter etílico.

Delaude e Laszlo (1996) aprimoraram o método de Thompson et alii (1951) mudando os compostos orgânicos da purificação por n-pentano, ciclohexano, n-heptano e tolueno, obtendo um rendimento teórico de até 80% e uma pureza de 99%.

O ferrato(VI) também pode ser obtido a partir de rejeitos contendo ferro. Cantelli (1988) obteve o ferrato(VI) de potássio a partir de hematita (rejeito da ustulação da pirita) obtendo uma pureza média de 86,4% e um rendimento de 10,26% em relação à massa teórica.

A terceira maneira de obter-se o ferrato(VI) é por eletrólise, processo este, que iniciou com Haber e Pick (apud Mellor, 1934) estudando as soluções de sais férricos e ferrosos que eram rapidamente oxidadas a ferrato(VI) por oxigênio eletrolítico.

Denvir e Pletcher (1996) produziram ferrato(VI) em solução de NaOH 10M usando uma célula eletrolítica com membrana separando as câmaras. O ânodo era constituído de

limalha de ferro. A influência da corrente elétrica bem como a concentração de NaOH e a temperatura foram estudadas para otimizar a produção do ferrato(VI) na célula eletrolítica.

O processo eletrolítico permite a obtenção de ferrato(VI) tanto a partir de compostos de sódio como de compostos de potássio (Deininger et alii, 1984).

De Luca et alii (2003), visando otimizar o processo de geração eletrolítica de ferrato(VI), investigaram o rendimento do processo utilizando como eletrólito o KOH e o NaOH, e concluíram que com KOH a eficiência no rendimento em ferrato(VI) foi muito inferior àquela obtida com NaOH. Os resultados do estudo revelam que a geração eletrolítica de ferrato(VI) pode ser realizada com boa eficiência, em solução fortemente alcalina de NaOH.

A análise do ferrato(VI) produzido pode ser feita através da técnica de volumetria de oxidação-redução, método do cromito (Schreyer et alii, 1950) ou por espectrofotometria UV-visível, conforme proposto por Wood (1958). Estas são as duas técnicas analíticas mais utilizadas para este composto.

2.7.2 Estabilidade do íon ferrato(VI) em soluções aquosas

A decomposição do íon ferrato(VI) em soluções aquosas, gera óxido de ferro hidratado (precipitado), oxigênio molecular e íon oxidrila (Waite, 1979b; De Luca et al, 1991), conforme a reação (19):



Conforme a reação (19), a decomposição do ferrato(VI) em soluções aquosas, torna as soluções de ferrato(VI) instáveis. A taxa de decomposição do ferrato(VI) depende da concentração inicial do composto, da coexistência de íons, do pH e temperatura da solução (Jiang e Lloyd, 2002). Em soluções alcalinas o ferrato(VI) é estável mas, em pH menores que 6 ou 7, ele decompõe-se (Waite, 1979a). A taxa de decomposição é também influenciada em algum grau pelas características da superfície do íon hidróxido formado na decomposição. O ferrato(VI) é mais estável em meio básico forte (Ide, 1994). O entendimento do impacto

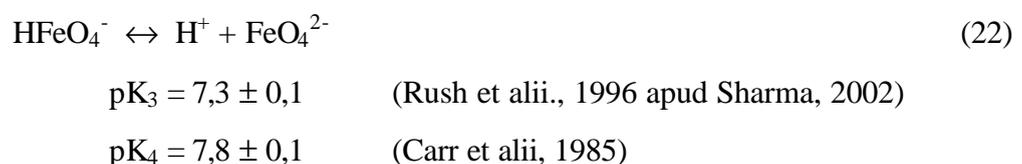
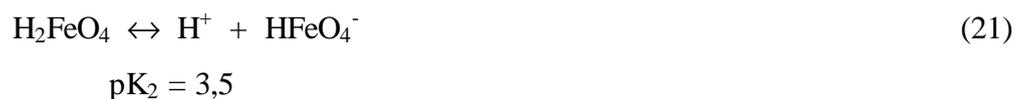
destes fatores na estabilidade das soluções de ferrato(VI) é um pré-requisito essencial para o eficiente uso do ferrato(VI) no tratamento de águas e efluentes.

A estabilidade do ferrato(VI) em soluções aquosas é maior em soluções diluídas de ferrato(VI) de potássio do que em soluções concentradas (Schreyer, 1951). Wagner et alii (1952) verificaram que soluções de ferrato(VI) de $1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ são somente 37,4% decompostas depois de 3h e 50 min à 25°C .

Em presença de fosfatos e, à baixas temperaturas, a taxa de decomposição do ferrato(VI) decresce (Wood, 1958; Schreyer, 1951; Wagner et alii, 1952). Segundo Wagner et alii (1952), a luz tem efeito insignificante na decomposição do ferrato(VI) em solução.

De Luca (1981) verificou que a ordem de reação depende de soluções tampões, pH e substratos orgânicos, presentes no meio aquoso, sendo com isso a curva da taxa de oxidação pelo ferrato(VI) de primeira ou segunda ordem. Na falta de redutores, em altas concentrações, o ferrato(VI) se decompõe em solução aquosa formando radicais e “singlets” de oxigênio, tais como $\text{H}\cdot$, elétrons hidratados, $\text{e}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{H}_2\text{O}_2\cdot$ e $\text{OH}\cdot$.

Carr et alii. (1985) estudaram as propriedades cinéticas do ferrato(VI) como função do pH em solução de fosfato 0,2 M a 25°C , e perceberam a existência de pelo menos duas formas instáveis protonadas, H_2FeO_4 e HFeO_4^- . Um estudo similar foi realizado por Rush et alii. (1996) apud Sharma (2002), onde três formas protonadas de Fe(VI) foram sugeridas para uma solução de fosfato-acetato de 0,025 M a 23°C (equações (20), (21) e (22)). Os pK 's para $\text{HFeO}_4^- / \text{FeO}_4^{2-}$ (equação (22)) têm valores diferentes para os dois estudos.



Estes valores de pK 's sugerem a presença de quatro espécies de ferrato(VI) em toda escala de pH.

Haire (1965) estudando a ordem de reação de oxidação do ferrato(VI), verificou que à concentração de $10^{-3}M$ ocorre decomposição segundo uma reação de segunda ordem em ferrato(VI) e primeira ordem em íon hidrogênio, entre pH 7,7 e 9,5. Para a mesma escala de pH e em concentrações de ferrato(VI) entre $10^{-5}M$ e $10^{-4}M$, as taxas das reações foram estimadas como de primeira ordem em ferrato(VI).

Carr et alii. (1985) sugerem que o decaimento do Fe(VI) ocorre segundo cinética de primeira e segunda ordem em solução de fosfato 0,2 M. A reação de 1ª ordem do Fe(VI) com água em função do pH foi interpretada usando diferentes espécies protonadas de Fe(VI) em solução (equações (21) e (22)) e catálise ácida pelo íon fosfato. A reação de 2ª ordem em Fe(VI) pode ser causada pelo equilíbrio do diferrato(VI) formado (equação (23)).



2.7.3 Solubilidade do ferrato(VI)

A solubilidade do K_2FeO_4 foi medida em soluções aquosas de NaOH e KOH com concentração total de 12M contendo várias taxas molares de KOH:NaOH na faixa de 12:0 a 3:9. Para a determinação da concentração de ferrato foi utilizada a titulação potenciométrica com uma solução alcalina de As_2O_3 . A hipótese usada foi de que o ferrato se dissocia em soluções concentradas de KOH predominantemente a KFeO_4^- . A constante de solubilidade, S , definida como o produto da concentração molar do íon potássio, K^+ , e o ânion ferrato, KFeO_4^- foi medida resultando em $0,044 \pm 0,006 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ para 20°C , $0,093 \pm 0,004 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ para 40°C e $0,15 \pm 0,09 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ para 60°C . Para estes resultados o calor de dissolução do K_2FeO_4 foi calculado e encontrado, $-14,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. A 60°C o aumento da decomposição do ferrato a alta temperatura conduziu a um maior desvio nos valores de solubilidade comparados com os dados para 20°C e 40°C . Ocorreu uma redução de 20% quando comparado com os dados previamente estudados (Thompson et alii, 1951). A razão é que Thompson usou um método analítico que dava a concentração de todo o ferro na solução. Isto significa que a solubilidade inclui não somente a concentração de ferrato(VI) mas também outros compostos de ferro (Bailie et alii, 1996).

2.7.4 O poder oxidante do ferrato(VI)

Em sistemas aquosos com uma grande variedade de constituintes orgânicos e inorgânicos, verifica-se que o comportamento do ferrato(VI) de potássio é muito complexo, pois ocorre uma combinação de oxidação, coagulação e reações de precipitação (Waite e Gray, 1984).

O principal responsável pela remoção de poluentes presentes na água é o $\text{OH}\cdot$ (Nickelsen et alii. (1995) apud Sharma, 2002). Em águas naturais, a eficiência de remoção é afetada pela presença de radicais trocadores como os radicais bicarbonatos e carbonatos.



Em estudos utilizando radiação foi sugerido que a oxidação de contaminantes pelo Fe(VI) pode ser, em princípio, significativamente acelerada pela adição de um redutor efetivo que converta Fe(VI) em Fe(V) (Sharma, 2002). Utilizando-se radiação em presença de Fe(VI) ocorrerá a formação de Fe(V) (equação (26)) além de $\text{OH}\cdot$, e então ocorrerá a remoção de contaminantes.



O ferrato(VI) é um oxidante poderoso pois possui um potencial redox $\epsilon^0 = 2,20 \pm 0,03\text{V}$ para a semi-reação: $\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ em ácido e, um potencial $\epsilon^0 = 0,72 \pm 0,03\text{V}$ para a semi-reação: $\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5(\text{OH})^-$ em base, segundo Wood (1958).

O ferrato(VI) de sódio (Na_2FeO_4) foi utilizado por Kasai (1975) para oxidar o sulfeto de hidrogênio numa coluna de absorção de gases obtendo enxofre elementar e o composto reduzido, o qual pode ser reoxidado para o estado de ferrato(VI) com ar.

Delaude e Laszlo (1996) desenvolveram um reagente para a oxidação seletiva baseado no ferrato(VI) de potássio, utilizando seu poder oxidante, em combinação com um sólido de

aluminossilicato. A combinação do sal férrico com a argila resultou num catalisador com utilização em síntese orgânica, incluindo a moderada e seletiva oxidação de álcoois a derivados carbonílicos, a oxidação de compostos orgânicos nitrogenados e a oxidação de hidrocarbonetos.

Johnson (1998) cita o ferrato(VI) como um oxidante “amigo do meio ambiente”, representando um substituto ideal para outros oxidantes como o cromato e o cloreto, os quais prejudicam o meio ambiente.

Santana (1997) utilizou uma solução de ferrato(VI) em uma torre lavadora para remoção de SO₂ contido em ar poluído. Kasper et alii (1996) e após, Haywood e Cooper (1998) utilizaram um oxidante forte (H₂O₂) para oxidar o NO_x também num processo de lavagem de gases. Conjugando-se estes três estudos, vislumbra-se a possibilidade da utilização do ferrato(VI) na remoção de NO_x utilizando oxidação em fase gasosa, valendo-se do forte poder oxidante do ferrato(VI).

2.7.5 Cinética de oxidação pelo ferrato(VI)

A cinética de reação do íon ferrato(VI), FeO₄²⁻, para várias espécies contendo enxofre em solução aquosa, tem sido investigada. Johnson e Read (1996) e Read et alii (2001) concluíram que para redutores em excesso, o ferrato rapidamente oxida tiosulfato a sulfito, benzenosulfinato a benzenosulfonato, metionine a seu correspondente sulfóxido e dimetilsulfóxido a dimetilsulfona. A taxa de reação para cada composto foi de primeira ordem com respeito a cada reagente, e de primeira ordem com respeito à concentração de íon hidrogênio.

A reação de oxidação do sulfeto de hidrogênio a sulfato pelo ferrato(VI) foi estudada por Sharma et alii (1997) a várias temperaturas e pH. Os estudos cinéticos foram realizados considerando reação de pseudoprimeira ordem com excesso de sulfeto de hidrogênio. Concluíram que a reação era de primeira ordem em relação ao Fe(VI), sendo $k=1,43 \pm 0,07 \text{ s}^{-1}$ (a pH=12 e T=15°C) e também de primeira ordem em relação ao sulfeto, resultando em uma taxa de segunda ordem para a reação global, sendo $k = 2179 \pm 190 \text{ M}^1 \text{ s}^{-1}$, para a reação global, nas mesmas condições de temperatura e pH. Verificaram também, que a taxa de reação decrescia com o aumento do pH.

Johnson e Sharma (1999) estudaram a cinética e o mecanismo de redução do ferrato(VI) por um elétron redutor usando ferrocianeto e pentacianoaquaferrato(II). Cada uma das taxas de reação foram de primeira ordem dependentes da concentração do redutor, do Fe(VI) e da concentração de hidrogênio.

As taxas de oxidação da amônia, nitrito, cianeto, anilina, sulfeto de hidrogênio, tiouréia e tiocetamida, pelo Fe(VI) foram medidas a pH entre 8,0 e 12 e à temperaturas variando entre 15 e 35°C (Sharma e Smith, 1995, Sharma e Hollyfield, 1995, Sharma et alii, 1997, 1998, 1999 e 2000, apud Sharma (2002)). Estes estudos mostraram que as cinéticas das reações foram de primeira ordem para cada um dos reagentes.

2.8 Cinética de reatores

A maior parte das reações que têm importância nos processos industriais é de natureza complexa pois seus mecanismos de reação são consideravelmente diferentes das equações estequiométricas. Nestes casos, o mecanismo de reação pode frequentemente ser determinado por tentativas, postulando-se que a reação se dá em duas ou mais etapas, cada uma sendo uma reação elementar. A expressão obtida para a velocidade final é, então, comparada com os dados experimentais para se examinar o grau de concordância (Perry e Chilton, 1980; Levenspiel, 2000).

As reações homogêneas são realizadas em equipamentos que podem ser de três tipos gerais (Levenspiel, 2000; Missen et alii, 1999; Fogler, 2002):

- (a) reator descontínuo ou em batelada, é simples, necessita de poucos acessórios e é ideal para estudos experimentais de pequena escala sobre cinética de reação;
- (b) reator em estado estacionário – contínuo, é ideal para finalidades industriais, quando grandes quantidades de material devem ser processadas e quando a taxa de reação é razoavelmente ou extremamente alta;
- (c) reator em estado transiente ou semicontínuo – semibatelada, é um sistema flexível porém mais difícil de analisar do que os outros tipos de reatores. Ele apresenta um bom controle da velocidade de reação, pois a reação ocorre à medida que os reagentes são adicionados.

O reator semicontínuo possui as vantagens de permitir um bom controle de temperatura e a capacidade de minimizar reações laterais indesejáveis através da manutenção de uma baixa

concentração de um dos reagentes. Este reator pode ser utilizado para reações bifásicas nas quais usualmente um gás é borbulhado continuamente através do líquido (Fogler, 2002). Este é o caso do presente estudo.

2.8.1 Métodos para testar mecanismos de reações

As equações cinéticas de primeira ordem frequentemente ocorrem simultaneamente com reações de outras ordens, fazendo parte de um mecanismo global. Assim sendo, algumas vezes, processos químicos mais complexos são ajustados de tal forma que a velocidade de reação global medida torna-se dependente de apenas um termo da concentração. As reações que permitem tal simplificação recebem a denominação de reações de “pseudoprimeira ordem”. O mesmo acontece para reações irreversíveis de segunda ordem do tipo: $A + B \rightarrow$ produtos. Se a concentração de B inicial for muito maior que a concentração de A inicial, a concentração de B permanecerá praticamente constante durante o tempo todo. Assim, a reação de segunda ordem se tornará uma reação de “pseudoprimeira ordem (Silveira, 1996; Levenspiel, 2000).

Ao se propor um mecanismo de reação, tem-se que elaborar um esquema de reação e tipos de intermediários, baseando-se nas características dos compostos que tomam parte nas reações. Os mecanismos podem ser em cadeia ou não. Os tipos de intermediários possíveis incluem complexos de transição, moléculas, íons e radicais livres, de alta reatividade (Perry e Chilton, 1980; Levenspiel, 2000).

Os métodos apresentados a seguir são empregados para a determinação de parâmetros cinéticos de reações homogêneas: ordem de reação e velocidade específica de reação, em reatores batelada (Fogler, 2002; Missen et alii, 1999, Levenspiel, 2000).

2.8.1.1 *Método do excesso*

O método do excesso pode ser aplicado para determinar a relação entre r_A e a concentração de outros reagentes. Para a reação irreversível:



Com a lei de velocidades:

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (28)$$

sendo, α e β ordens de reação desconhecidas. A reação poderia ser realizada primeiramente com excesso de B, de forma que C_B permanecesse essencialmente inalterada durante o curso da reação e,

$$-r_A = k^i C_A^\alpha \quad (29)$$

onde:

$$k^i = k C_B^\beta \approx k C_{B_0}^\beta \quad (30)$$

Após a determinação de α , a reação é conduzida com excesso de A, neste caso a lei de velocidade é dada por:

$$-r_A = k^{ii} C_B^\beta \quad (31)$$

Então, determinados α e β , k_A pode ser calculada a partir das medidas de $-r_A$ para concentrações conhecidas de A e B:

$$k_A = \frac{-r_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} = (\text{L/mol})^{\alpha+\beta-1}/\text{s} \quad (32)$$

2.8.1.2 Método diferencial

Este método é utilizado quando tem-se reações irreversíveis e consiste na diferenciação numérica dos dados de concentração em função do tempo. O método é aplicável quando as condições de reação são tais que a velocidade é, essencialmente, uma função da concentração de apenas um reagente, como para a reação de decomposição a seguir:

A \rightarrow produtos

$$-r_A = k_A C_A^n \quad \text{lei da velocidade da reação} \quad (33)$$

Para sistemas a volume constante:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k C_A^n \quad (34)$$

Neste método, plota-se um gráfico de C_A x t e, determina-se dC_A/dt a partir do gráfico. Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação (34), tem-se:

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A \quad (35)$$

Então, plota-se $\ln(-dC_A/dt)$ x $\ln C_A$. A inclinação da reta fornecerá a ordem da reação n e o coeficiente linear fornecerá o $\ln k$.

2.8.1.3 Método integral

A utilização deste método prevê a suposição de uma determinada ordem de reação e então integra-se a equação diferencial usada para modelar o sistema batelada. Se a ordem assumida for a correta, o gráfico da função resultante da concentração em função do tempo deve ser linear. Se o gráfico não for linear, tenta-se uma nova ordem e repete-se o procedimento.

2.8.1.4 Método das velocidades iniciais

A utilização deste método requer muitos experimentos e aplica-se quando ocorre a presença significativa de uma reação inversa e reações lentas e, então, o método diferencial torna-se ineficaz. Neste caso, o método das velocidades iniciais poderia ser usado para determinar a ordem da reação e sua velocidade específica.

Neste método, uma série de experimentos é realizada com diferentes concentrações iniciais, C_{A0} , e a velocidade inicial de reação, $-r_{A0}$ é determinada para cada ensaio. A velocidade inicial pode ser encontrada, diferenciando-se os dados e extrapolando-se o resultado para o tempo zero. Utilizando vários tipos de gráficos para relacionar $-r_{A0}$ a C_{A0} , ou técnicas de análise numérica, pode-se obter a lei de velocidades de reação apropriada.

2.8.1.5 Método das meias-vidas

Este método tem a vantagem de não exigir o cálculo da velocidade de reação, mas depende da realização de vários experimentos em diferentes concentrações iniciais. Ele é bastante útil para se fazer uma estimativa preliminar da ordem da reação. O tempo de meia-

vida ($t_{1/2}$) é definido como o tempo necessário para que a concentração dos reagentes caia à metade do valor original.

Plota-se um gráfico de $\ln t_{1/2}$ em função de $\ln C_{A_0}$ que dará uma reta, a partir da qual obtém-se a ordem da reação, calculando-se seu coeficiente angular e a constante específica de velocidade de reação, calculando seu coeficiente linear.

2.9 Descontaminação de gases em torres lavadoras

Tem-se comumente empregado torres lavadoras em processos de descontaminação de gases poluídos. O tipo de equipamento a ser utilizado para uma operação de lavagem deve levar em conta a temperatura de operação e a de entrada do gás ou ar contaminado. O tipo de recheio a ser utilizado e a altura da torre dependem do comportamento químico dos elementos envolvidos (Foust et al, 1982).

As torres recheadas geralmente são utilizadas para materiais muito corrosivos, para líquidos que espumam, para torres com pouca queda de pressão e para operação em pequena escala, ou seja, para diâmetros de torre menores que 0,6 m. O tipo de recheio é selecionado baseado na resistência corrosiva, resistência mecânica, capacidade de variação de fluxo gasoso, eficiência na transferência de massa e custo (Perry e Chilton, 1980; Perry, 1999, Seader e Henley, 1998).

Geralmente, a pressão de operação nas torres absorvedoras deve ser alta, para favorecer a solubilidade do soluto no solvente, e a temperatura baixa, para minimizar o número de estágios requeridos e/ou vazão de líquido absorvente. Entretanto, a maioria das torres são operadas à pressão do gás de alimentação, a qual pode ser maior que a pressão atmosférica, e à temperatura ambiente, a qual pode ser conseguida por resfriamento do gás de alimentação (Perry, 1999).

Temperaturas baixas do solvente aumentam a solubilidade do soluto e diminuem a taxa de líquido necessária para a absorção. Segundo Perry e Chilton (1980), raramente se justifica o resfriamento do solvente abaixo da temperatura do gás rico no soluto.

2.9.1 Absorção em torre lavadora

A absorção de gás ou lavagem de gases é uma operação unitária em que um ou mais de um componente de uma mistura gasosa é dissolvido num líquido. A absorção pode ser um fenômeno puramente físico, quando não há significativa reação química entre soluto e absorvente ou, pode envolver a solubilização da substância no líquido seguida por uma reação rápida com um ou mais de um constituinte do líquido, neste caso o processo é chamado de absorção química ou absorção reativa (Perry e Chilton, 1980; Peavy et alii, 1986; Seader e Henley, 1998).

Duas características no processo de absorção são importantes: (a) a solubilidade do gás no líquido e (b) a taxa de transferência de massa (dissolução). A reação química pode aumentar significativamente a solubilidade do gás, reduzindo a quantidade de solvente requerida para uma remoção especificada. Nos casos em que a reação química é rápida o suficiente, este aumento da taxa de absorção aumenta o coeficiente global de transferência de massa e, conseqüentemente, reduz as dimensões requeridas para a coluna, seja esta de pratos ou recheio (Carvalho e Pereira, 1998). O recheio no interior da torre mantém o contato contínuo entre as fases favorecendo a transferência de massa entre as fases (Caldas e Lacerda, 1988).

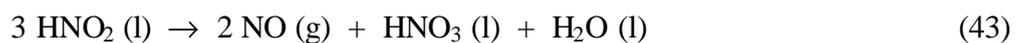
A absorção com absorvente na forma líquida é realizada fazendo-se o gás passar ou ter contato com um líquido no qual seja solúvel. A massa de gás pela dissolução é transferida para o líquido. A remoção do gás será acompanhada por solução direta ou por solução seguida de uma reação química. Escolhe-se um líquido que reaja quimicamente com o gás, e esta solução passa por uma nova reação com um produto químico, dando como produto um composto insolúvel, o qual poderá ser filtrado e removido, reaproveitando-se em certos casos o solvente. Muitos gases podem ser tratados dessa forma como o SO_2 , H_2S , HCl , Cl_2 , NH_3 , NO_x , e alguns hidrocarbonetos. O solvente muitas vezes usado é a água, embora ele deva ser escolhido de maneira que sua solubilidade seja alta, sua pressão de vapor seja baixa, seja barato, não tóxico, não inflamável e quimicamente estável com um baixo ponto de congelamento (Macintyre, 1990; Henderson-Sellers, 1984). Condições operacionais demandam que seja relativamente barato, de fácil disponibilidade e não corrosivo, se possível para reduzir custos de operação e de manutenção (Danielson (1973) apud Peavy et alii, 1986).

Os óxidos de nitrogênio podem ser absorvidos pela água, hidróxidos e soluções carbonatadas, pelo ácido sulfúrico e soluções orgânicas. Quando soluções alcalinas como NaOH e Mg(OH)₂ são usadas, a completa remoção requer que a metade do NO seja primeiramente oxidado a NO₂. A melhor absorção ocorre quando a taxa molar do NO/NO₂ é 1:1, a qual indica que a absorção do óxido combinado, N₂O₃ é mais favorável (Wark e Warner, 1976).

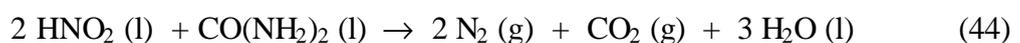
Segundo Mahfud et alii. (1998) dentre as operações de absorção, a absorção de NO_x é provavelmente a mais complexa. A absorção do NO_x em presença de oxigênio numa solução aquosa se traduz nas seguintes reações:



Em solução, o ácido nitroso (HNO₂) é instável e se decompõe em ácido nítrico (HNO₃) e em monóxido de nitrogênio (NO) segundo a reação:



Em seus estudos, Mahfud et alii. (1998), utilizaram a uréia ou ácido sulfâmico como redutor na solução para orientar a decomposição do ácido nitroso em nitrogênio e dióxido de carbono ou ácido sulfúrico, de acordo com as reações não poluentes:



A absorção de NO_x de um fluxo gasoso tem sido investigada em conjunto com os óxidos de enxofre (SO_x). Tem sido encontradas remoções de 60 a 70% de NO_x e de 97 a 99% de SO_x simultaneamente. Entretanto, outros estudos usando soluções absorvedoras similares, indicam somente 20% de remoção de NO_x (National Air Pollution Control Administration, 1970 apud Peavy et alii, 1986).

2.9.2 Tipos de absorção

Existem dois tipos de absorção: a absorção física, e neste caso existem no mercado métodos adequados para o projeto e controle do processo; e a absorção química, onde há a ocorrência de reações químicas e os métodos adequados para o cálculo do projeto são praticamente inexistentes.

A necessidade de se permitir que uma reação química ocorra, resulta do interesse em se controlar o processo através da fase gasosa. E a razão disto é clara, pois se ocorrer um processo de absorção física, o coeficiente de difusão na fase gasosa é cerca de 10.000 vezes superior ao da fase líquida e, o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa é cerca de 50 vezes superior. Desta maneira, se um sistema usando um determinado solvente propicia uma elevada solubilidade para o soluto gasoso ou, em outras palavras, se a pressão parcial de equilíbrio é baixa, a resistência da fase líquida à transferência é minimizada (Caldas e Lacerda, 1988). Neste caso, a maior resistência se encontra na fase gasosa, onde as taxas de transferência são maiores que na fase líquida.

Através da equação (46) pode-se estimar o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa.

$$k_{OG} \cdot a = 1 / ((1/k_G \cdot a) + (m/k_L \cdot a)) \quad (46)$$

onde:

k_{OG} é o coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa;

“a” é a superfície interfacial específica da transferência de massa por volume de recheio;

k_G é o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa

“m” é a média logarítmica;

k_L é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida.

Se m é pequeno ou se aproxima de zero, então $k_{OG} \cdot a = k_G \cdot a$. Como, geralmente $k_G \cdot a$ é maior do que $k_L \cdot a$, o processo será mais rápido no sistema controlado pela fase gasosa e o equipamento será menor. Com o objetivo de se trabalhar com sistemas onde m é pequeno, ou seja com alta solubilidade, geralmente utilizam-se processos que incluem uma reação rápida e irreversível entre o soluto gasoso e um reagente químico dissolvido na fase líquida, ou com a própria fase líquida como reagente (Caldas e Lacerda, 1988; Seader e Henley, 1998).

A ocorrência de uma reação química irreversível, na fase líquida, causa uma pressão parcial de equilíbrio efetivamente nula ($m=0$) sobre uma faixa bem ampla de concentrações. Entretanto, a consequência proveniente da equação anterior (46), de que a fase gasosa torna-se controladora, não é sempre verdadeira. As resistências relativas das fases líquida e gasosa, no mecanismo de difusão na absorção acompanhada de reação química, não são agora apenas função das difusividades do soluto gasoso nas fases líquida e gasosa, da solubilidade e do tempo de penetração.

A absorção do NO_x em soluções aquosas de hidróxido de sódio e carbonato de sódio é importante no controle da poluição e também na obtenção de nitrito de sódio. Este caso de absorção com reação química é uma das mais complexas quando comparada com outros processos de absorção.

Pradhan e Joshi (1999) estudaram o processo de absorção do NO_x em soluções aquosas de NaOH e verificaram que fatores como a temperatura, a pressão, a composição do NO_x , a pressão parcial do oxigênio e da água na fase gasosa influenciam muito a taxa de absorção e a seletividade.

A absorção de gases é, freqüentemente, realizada com um solvente que seja reativo frente ao gás ou, que contenha um soluto capaz de reagir com ele. Quando ocorre uma reação química no líquido, com as moléculas que se difundem, os perfis de concentração são alterados; por isso, a taxa de absorção também é modificada. Num líquido estacionário, ou com um escoamento laminar em camadas cilíndricas, é possível escrever equações de difusão, pertinentes a estados transientes, como a equação (47), representando a difusão com reações de vários tipos (Perry e Chilton, 1980).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 c}{\partial s^2} \quad (47)$$

onde: c é a concentração

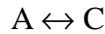
t é o tempo

D_v é o coeficiente de difusão

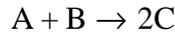
s é a distância

Algumas equações de difusão foram resolvidas, representando os seguintes casos (Perry e Chilton, 1980):

(a) absorção acompanhada por uma reação de primeira ordem:



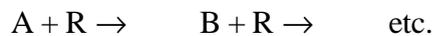
(b) absorção acompanhada por uma reação de segunda ordem, muito rápida:



(c) absorção acompanhada por uma reação reversível de segunda ordem, com velocidade finita:



(d) absorção simultânea de dois ou mais gases que reagem rapidamente com uma substância no líquido:



(e) dois gases que se dissolvem num meio inerte e reagem um com o outro.

2.9.3 Solubilidade dos gases nos líquidos

Os dados de equilíbrio necessários para os cálculos de absorção incluem a solubilidade do gás no solvente. Para que a solubilidade seja completamente definida, os dados devem indicar a temperatura, a concentração do gás na fase líquida, a pressão do gás na fase gasosa e a pressão total do sistema. Em pressões baixas, a pressão total do sistema não é muito importante, mas quando ela é elevada pode ter influência significativa sobre a solubilidade do gás. Os dados de equilíbrio aparecem, em geral, sob três formas: como solubilidade, em base ponderal ou molar, ou na forma da constante de Henry (H); como pressão de vapor dos componentes puros; ou como coeficientes de distribuição (Perry e Chilton, 1980).

A lei de Henry vale para muitos gases quando a pressão parcial do gás é menor que 1 atm. Quando as pressões parciais são superiores a 1 atm, o parâmetro H é raramente independente da pressão parcial. Nestes casos, H varia com a pressão parcial, e um dado valor vale apenas sobre uma faixa estreita de pressões.

O NO_x não pode ser removido eficientemente em lavadores com cal ou carbonato de cálcio, como o SO_2 , devido à baixa solubilidade do NO, principal constituinte do NO_x em gases de processos de combustão. A solubilidade dos gases contendo nitrogênio pode ser aumentada pela oxidação do NO a NO_2 , HNO_2 e HNO_3 (gases ácidos que são muito mais

solúveis em água que o NO) que é refletida pela constante da lei de Henry (Haywood e Cooper, 1998). A Tabela 2.3 mostra valores da constante da lei de Henry para alguns gases selecionados.

Tabela 2.3: Valores selecionados da constante da lei de Henry, H (em água a 25°C)

Gás	H, atm/mol
N ₂	86.400
NO	28.700
NO ₂	113
N ₂ O ₄	0,71
HNO ₂	0,020
HNO ₃	4,8x10 ⁻⁶
SO ₂	44

(Fonte: Kasper et alii, 1996)

2.10 Análise do NO_x

O NO e NO₂ podem ser monitorados pelas seguintes técnicas instrumentais: amperometria, colorimetria, potenciometria, absorção ultravioleta, absorção infravermelho, quimiluminescência (Manahan, 1991; Peavy et alii, 1986) e cromatografia iônica (Nonomura e Hobo, 1998; Christian, 1994).

A amperometria é a aplicação de medida voltamétrica a um potencial fixo para detectar mudanças em correntes como função da concentração das espécies eletroativas, por exemplo, na titulação para detecção do ponto final (Christian, 1994). A corrente a um potencial fixo na região limite de corrente é medida como função do volume de reagente (Skoog e Leary, 1992).

A colorimetria é um método muito sensível para a determinação do NO₂ na atmosfera, envolve a absorção do NO₂ em uma solução absorvedora produzindo cor cuja intensidade é medida espectrofotometricamente a 550 nm. A concentração do NO₂ corresponde à absorbância da solução absorvedora após o borbulhamento do gás na mesma. Concentrações de 0,005 a 5 ppm de NO₂ na atmosfera podem ser medidos. Todos os óxidos

de nitrogênio, excluindo o óxido nitroso, podem ser determinados em efluentes gasosos de combustão através desta técnica. (Christian, 1994; ABNT, 1992a e 1992b).

O método potenciométrico de análises é baseado nas medidas do potencial da célula eletroquímica na ausência apreciável de corrente. A concentração iônica é obtida diretamente do potencial do eletrodo de membrana íon-seletiva. Tais eletrodos são relativamente livres de interferência e promovem uma rápida e conveniente estimativa da medida quantitativa de numerosos e importantes ânions e cátions. O equipamento requerido para o método potenciométrico é simples e barato e inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um medidor de potencial (Skoog e Leary, 1992; Christian, 1994).

A espectroscopia de absorção ultravioleta ($h\nu$) é um método conveniente para amostras de ar que possam ser coletados diretamente num solvente apropriado ou adsorvido em sílica gel para subsequente extração com solvente. A absorção $h\nu$ ou radiação visível geralmente resulta da excitação de corpos de elétrons, como consequência, o comprimento de onda dos picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de corpos que existem nas espécies em estudo. A espectroscopia de absorção molecular é, então, valiosa para identificar grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da $h\nu$ e espectroscopia de absorção visível para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorvedores. Um número de ânions inorgânicos exibem picos de absorção na região $h\nu$. A quantidade de absorbância é diretamente proporcional a concentração do material presente na solução. Exemplos incluem os íons: nitrato (313 nm), carbonato (217 nm), nitrito (360 e 280 nm), entre outros (Skool e Leary, 1992; Lodge, 1989).

A espectroscopia de absorção infravermelho (iv) é um instrumento poderoso por causa de sua especificidade, sensibilidade, versatilidade, velocidade e simplicidade. A radiação iv passa através de uma câmara contendo a amostra, após, cada radiação é dispersada e detectada. A quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração do componente (Lodge, 1989).

A EPA recomenda a quimiluminescência em fase gasosa como um método padrão para análise de NO_x .

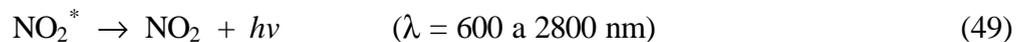
A análise de gases por quimiluminescência representa um significativo avanço sobre as técnicas analíticas por via úmida porque não necessita de reagentes aquosos. A determinação

instrumental das espécies de interesse são disponíveis em tempo real (de 1 a 5 segundos de tempo de resposta), com pouca interferência. As vantagens adicionais são a linearidade, sensibilidade e a facilidade de uso numa faixa ampla de medidas (Lodge, 1989).

O fenômeno de quimiluminescência resulta da emissão de luz de espécies eletronicamente excitadas formados por uma reação química. No caso do NO, o ozônio é utilizado para realizar a reação, produzindo o dióxido de nitrogênio eletronicamente excitado (NO_2^*):



Estas espécies perdem energia e retornam ao estado original através da emissão de luz na faixa de 600 a 3.000 nm:



O ozônio do eletrogerador e a amostra atmosférica são alimentados continuamente no vaso de reação, onde a radiação luminescente é monitorada por um tubo fotomultiplicador. A luz emitida é medida no fotomultiplicador, e esta intensidade é proporcional à concentração de NO. Uma resposta linear é reportada para concentrações de NO de 1 ppb a 10.000 ppm (Skoog e Leary, 1992; Manahan, 1991).

Como o sistema de detecção por quimiluminescência depende da reação do O_3 com o NO, é necessário converter o NO_2 a NO da amostra, antes da análise. Isto é realizado passando-se a amostra de ar sobre um conversor térmico, o qual realizará a conversão desejada. A análise dará o NO_x que é a soma do NO e NO_2 . A análise por quimiluminescência sem passar pelo conversor térmico dará somente o NO. A diferença entre estes dois resultados é o NO_2 (Manahan, 1991).

A concentração de NO e NO_2 , em uma corrente gasosa, pode ser, também, determinada em equipamento analisador de gases que mede a voltagem proporcional à quantidade do gás que é detectado em um sensor eletroquímico.

A aplicação de técnicas do HPLC (cromatografia líquida de alta performance) para a cromatografia de troca iônica tem sido conhecida como cromatografia iônica. Esta técnica combina a força de separação da troca iônica com a universalidade do detetor de

condutividade. Na cromatografia por troca iônica comum, o detetor de condutividade é limitado no uso por causa da alta condutância original (miliohms) do agente eluente.

A cromatografia iônica é particularmente usada para a determinação de ânions. Um agente típico eluente consiste de uma mistura de NaHCO_3 e Na_2CO_3 e estes são convertidos a ácido carbônico de baixa condutividade. Ânions como F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SCN^- , IO_3^- e ClO_4^- , bem como ácidos orgânicos ou seus sais, podem ser prontamente determinados na matéria em minutos, em ppm ou ppb (Christian, 1994).

2.11 Considerações finais

O NO_x presente em emissões gasosas oriunda da queima de combustíveis fósseis é um importante precursor primário da acidificação global, ainda contribui para a formação de ozônio troposférico e pela mudança dos radicais OH^\bullet influenciando o tempo de vida dos gases responsáveis pelo efeito estufa, contribuindo assim, com o aquecimento global do planeta.

As emissões de NO_x dependem do tipo de tecnologia empregada na combustão, da quantidade e do tipo de combustível usado. Estas emissões podem ser controladas modificando-se o sistema de combustão, minimizando o impacto dos gases emitidos ou pela combinação de vários métodos. Neste trabalho será empregado o processo de lavagem de gases numa torre recheada.

Santana (1997) utilizou uma solução de ferrato(VI) em uma torre lavadora para remoção de SO_2 contido em ar poluído. Kasper et alii (1996) e após, Haywood e Cooper (1998) utilizaram um oxidante forte (H_2O_2) para oxidar o NO_x também num processo de lavagem de gases. Conjugando-se estes três estudos, vislumbrou-se a possibilidade da utilização do ferrato(VI) na remoção de NO_x utilizando oxidação em fase gasosa, valendo-se do forte poder oxidante do ferrato(VI) e por não deixar resíduos tóxicos no meio ambiente, quando utilizado no tratamento de águas e efluentes industriais. De acordo com a revisão bibliográfica, o composto ainda não foi testado com esta finalidade, fato inspirador desta pesquisa.

Os capítulos seguintes apresentam os materiais e métodos utilizados no trabalho, bem como os resultados obtidos, conclusões e sugestões para futuras pesquisas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Planejamento do experimento

O objetivo central do projeto de um experimento é achar o ajuste ótimo dos parâmetros do sistema de forma a maximizar o desempenho do sistema, minimizar custos e tornar o desempenho do sistema pouco sensível ao efeito dos fatores de ruído (fatores não controláveis). Para atingir esses objetivos será definida uma seqüência de ensaios, econômica e eficiente para uma posterior avaliação estatística dos resultados. Desta maneira assegura-se o respaldo científico e maximizam-se as informações obtidas (Ribeiro, 1996).

O principal objetivo do experimento foi estudar a oxidação do NO_x contido num gás contaminado utilizando uma solução absorvedora de ferrato(VI).

As características de qualidade do experimento se referem à oxidação do NO que quanto maior for, melhor será, enquanto que a dosagem do ferrato(VI) será melhor quanto menor for esta.

A variável de resposta é a eficiência de remoção de NO, que quanto maior for, melhor será a resposta. A eficiência de remoção será calculada com base no balanço material dos óxidos de nitrogênio.

Os parâmetros do processo proposto são apresentados no Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros do processo

<i>Designação</i>	<i>Intervalo de Variação</i>	<i>Unidade</i>
Concentração de NO no gás	61,22 – 120,00	10 ³ µg/m ³
Concentração de ferrato(VI)	0,96 – 77,50	mg/L
Concentração de KOH	0,45 – 36,12	mg/L
Concentração de NaOH	0,32 – 25,80	mg/L
Vazão	0,11 - 0,43	L/min
Temperatura	25	°C
Pressão	1	atm
Tempo de contato	5 - 15 - 60	min

Os fatores controláveis no experimento são a concentração de ferrato(VI), a concentração de KOH, a concentração de NO, a vazão do gás, a temperatura e o tempo. O intervalo de variação das concentrações das soluções absorvedoras foram calculadas em função da concentração do NO no gás, que foi determinada a partir da escala de medida do equipamento analisador de gases (máximo de 100 ppm).

Os níveis dos fatores controláveis foram definidos e estão especificados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Definição dos níveis dos fatores controláveis

<i>Fator</i>	<i>Número de níveis</i>	<i>Níveis</i>	<i>Unidade</i>
Concentração de K ₂ FeO ₄	3	2 – 5 - 10	Razão molar
Concentração de KOH	3	2 – 5 - 10	Razão molar
Concentração de NaOH	3	2 – 5 - 10	Razão molar
Concentração de NO no gás	2	61,22 – 120,00	10 ³ µg/m ³
Vazão	3	0,11 – 0,21 – 0,43	L/min
Temperatura	1	25	°C
Tempo	3	5 - 15 - 60	min

As possíveis interações entre os fatores controláveis são:

- concentração de ferrato(VI) x concentração de NO;
- concentração de KOH x concentração de NO;
- vazão de gás x concentração de ferrato(VI).

As restrições experimentais foram de que só poderiam ser realizados no máximo dois ensaios por dia.

O modelo estatístico utilizado foi a análise fatorial fracionada (Ribeiro, 1996; Walpole, 1979 apud De Luca, 1981). Os experimentos fatoriais tem a vantagem de serem mais econômicos pois não há a necessidade de rodar o experimento completo e, permitem que se avalie interações (Ribeiro, 1996; Hair et alii, 1998; Barros Neto et al., 1995).

A Tabela 3.3, a seguir, mostra um esquema do experimento para cada uma das três soluções lavadoras testadas.

Tabela 3.3: Esquema experimental

<i>Vazão de gás (L/min)</i>	<i>concentração da solução</i>		
	x100	x500	x1000
0,11	X		X
0,21		XXX	
0,43	X		X

X = teste realizado

Para o teste central, concentrações médias, foram realizados três testes idênticos para poder-se estimar o erro experimental, e a partir daí avaliar a significância estatística dos efeitos (Barros Neto et al., 1995).

3.2 Obtenção do ferrato(VI)

A oxidação do NO presente em corrente gasosa foi estudada em um lavador de gases utilizando-se soluções alcalinas de ferrato(VI), de hidróxido de potássio e de hidróxido de sódio. A água deionizada também foi testada como solução lavadora e foi considerada como o teste branco, ou seja, para desprezar-se o efeito de absorção pela água presente nas soluções alcalinas.

Como não havia a disponibilidade de compra do composto (ferrato(VI) porque o mesmo não é produzido comercialmente, produziu-se o mesmo em laboratório. O ferrato(VI)

de potássio foi obtido via úmida no Laboratório de Processos Ambientais – LAPA, da PUCRS, de acordo com a síntese de Thompson et alii (1951).

A quantidade de ferrato(VI) produzida foi analisada por volumetria de oxidação-redução através do método do cromito de acordo com Schreyer et alii (1950).

3.2.1 Produção do ferrato(VI)

O ferrato(VI) de potássio utilizado nos testes foi produzido por via úmida como descrito nos Fundamentos teóricos, ítem 2.7.1, e resulta num K_2FeO_4 sólido, bastante estável. Após várias sínteses de produção do composto foram realizados testes para verificar a estabilidade do mesmo. Verificou-se que o ferrato(VI) de potássio mantinha sua pureza pouco alterada após meses de produção (um exemplo encontra-se na Figura 3.1). Cabe salientar que a produção via úmida é demorada, isto é, leva em torno de 7 horas para ser concluída e resulta em aproximadamente 4 gramas do composto, em sínteses bem sucedidas. Devido a demora na síntese e no preparo da mesma (lavagem de vidrarias e filtros e secagem dos mesmos, preparo de soluções) só foi possível realizar no máximo duas sínteses por semana.

Foram realizadas na pesquisa, vinte sínteses com sucesso, obtendo-se um total em massa de 88,10g com pureza média de 94,73% (de 91,16 a 99,28%) em ferrato(VI) de potássio. A produção por síntese esteve em torno de 3,00 a 7,00 gramas. A pureza do ferrato(VI) foi determinada pelo método do cromito (Schreyer et alii, 1950). A figura 3.1 mostra um exemplo de curva de decaimento de pureza do ferrato(VI) de potássio.

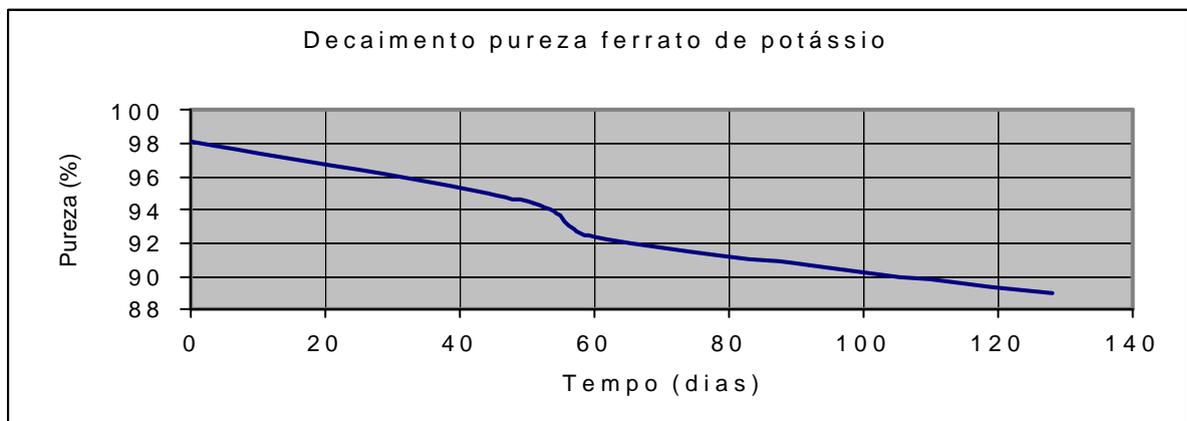


Figura 3.1: Decaimento da pureza do ferrato(VI) de potássio da 19ª síntese

A figura 3.2 mostra o ferrato(VI) de potássio produzido via úmida, o qual foi utilizado nos testes de oxidação.



Figura 3.2: Ferrato(VI) de potássio sólido

3.3 Tratamento do gás contaminado com NO em escala de bancada

Os testes para verificação da remoção de NO em gás contaminado foi desenvolvido em equipamento de bancada como descrito a seguir. Optou-se por uma mistura NO/N₂ pois conforme a revisão bibliográfica, a concentração do NO nos gases de queima é de 90 a 95% do NO_x gerado. Não foi encontrado um fornecedor de gases que nos formulasse uma mistura de NO/NO₂/ar com certificação de concentração de NO_x. Como não tinha-se um analisador de gases para a entrada do sistema não podia-se utilizar um gás sem certificação de concentração.

O experimento foi constituído de três subsistemas:

- (1) Fase gasosa. Constituída de uma mistura NO/N₂, adquirida da Air Líquid em cilindro de 1,0 m³ a 21°C e 1,0 atm. Concentração de NO: 50 ppm – certificado nº 428 , cilindro nº 1.752 tipo B-10. Concentração de NO: 98 ppm – certificado nº 807, cilindro nº 6.970 tipo B-10. A vazão de gás afluyente ao sistema foi medida em rotâmetro da marca Omel com escala de 0-0,5 NL/min – 760 mmHg, 21°C.
- (2) Lavadores de gases. Os reatores/lavadores C e D (Figura 3.3) tem capacidade de 1.000 mL e diâmetro interno de 5,5 cm (área de seção transversal, $S = 23,76 \text{ cm}^2$) e foram completados com 600 mL de solução lavadora e com 400 mL de anéis de Rasching de vidro, resultando numa altura de coluna recheada de 20 cm. As dimensões dos anéis encontram-se na Tabela 3.4. O reator/lavador E continha 400 mL da mesma solução dos

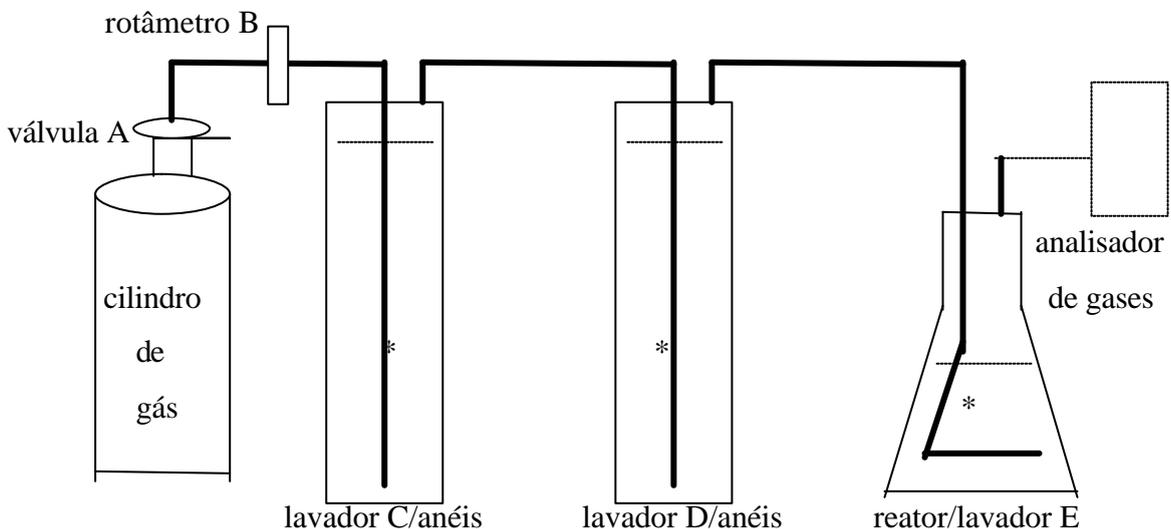
cilindros C e D sem os anéis. O subsistema dos lavadores de gases foi colocado num banho térmico a 25⁰C para poder-se manter a temperatura constante durante os ensaios.

Tabela 3.4: Dimensões do Recheio
Anéis de Rasching de vidro

Diâmetro externo (mm)	10,56
Espessura (mm)	1,55
Altura (mm)	11,00
Massa (g)	1,3352
Volume externo (mm ³)	963,41
Área externa (mm ²)	364,93
Área interna (mm ²)	257,80

- (3) Equipamentos analisadores de NO e NO₂. Os equipamentos utilizados foram da marca Oldham (Oldham France S.A.), modelo TX 2000 para NO com escala de medida de 0-100 ppm NO e TX 2000 para NO₂ com escala de medida de 0-30 ppm NO₂. Sensibilidade menor que 5% da escala de medida (Figura 3.5).

A Figura 3.3 mostra um esquema do experimento que foi montado dentro de uma capela de exaustão de gases visando a segurança do pessoal envolvido nos testes, caso algum vazamento de NO ou NO₂ ocorresse. As figuras 3.6 e 3.7 mostram o sistema lavador de gases.



* soluções alcalinas (K₂FeO₄ e KOH)

Figura 3.3: Representação esquemática do sistema lavador de gases

Os lavadores foram utilizados para realizar a reação de oxidação do NO e também para separar o HNO₂ e o HNO₃ do fluxo gasoso de exaustão. Os testes de oxidação foram realizados utilizando-se 3 razões molares baseadas na estequiometria das reações (conforme

mostrado abaixo), sendo K_2FeO_4/NO , KOH/NO e $NaOH/NO$ igual a 2:1; 5:1 e 10:1. Testes foram realizados também, com água deionizada (branco), para efeitos de comparação em termos de eficiência de oxidação.

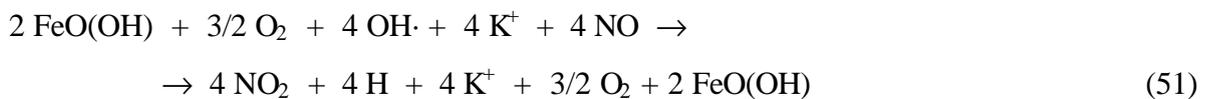
a) Decomposição do ferrato(VI)



estequiometria: $2 FeO_4^{2-} / 4 OH\cdot$

razão: 0,5/1,0

b) Oxidação do NO_x pelo $OH\cdot$



estequiometria: $1 OH\cdot / 1 NO$

razão: 1,0/1,0

c) Outras reações



estequiometria: $1 OH\cdot / 1 NO_2$

razão: 1,0/1,0



estequiometria: $1 OH\cdot / 1 HNO_2$

razão: 1,0/1,0



estequiometria: $1 OH\cdot / 1 HNO_3$

razão: 1,0/1,0

Amostras da solução contida nos três lavadores foram coletadas, medido o pH (medidor de pH marca Nova Técnica - modelo NT PH2) e analisados os nitritos e nitratos contidos na mesma pelo método colorimétrico (espectrofotômetro marca Micronal – modelo B442) nas dependências do LAPA e, método espectrofotométrico de ultravioleta (espectrofotômetro UV marca Varian – modelo Cary 50) na Faculdade de Química da PUCRS, respectivamente (APHA, 1998).

Analisando a concentração de NO contido no gás de entrada e o NO na saída do gás dos lavadores foi possível avaliar a eficiência do sistema proposto.

3.3.1 Testes para definição da vazão de gás

Os testes realizados para definição da vazão de gás utilizada nos lavadores foi determinada com uma concentração de gás NO de 50 ppm ($61.224 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à 25°C e 1 atm). Os testes obedeceram o planejamento do experimento, como descrito no item anterior. As figuras mostram o sistema lavador de gases e seus acessórios.



Figura 3.4: Recheio do reator



Figura 3.5: Analisadores dos gases NO e NO₂



Figura 3.6: Lavadores de gases com recheio e solução lavadora



Figura 3.7: Sistema lavador de gases completo

Os analisadores de gases foram colocados em uma câmara vedada pois os mesmos medem o ar ambiente. Como era necessário medir o gás de saída dos lavadores, os analisadores precisaram ficar confinados para medir somente o gás de saída e não o gás/ar da capela de exaustão de gases, como mostra a figura 3.7.

Os testes iniciais foram realizados com tempo de detenção de cinco(5) minutos e vazões de 0,11; 0,16; 0,21; 0,32; 0,43; 0,53; 0,60 e 1,00 L/min, sendo que ao final destes, determinou-se que seriam empregadas as seguintes vazões: 0,11 L/min; 0,22 L/min e 0,43 L/min. Vazões estas, que não arrastavam o recheio e resultavam numa relativa eficiência de remoção de NO (melhor transferência de massa). A quantidade de massa transferida para a solução foi determinada experimentalmente a partir da medida da concentração de nitrito e nitrato (na fase líquida) e de NO (na fase gasosa).

3.4 Análise cinética da reação de oxidação

A avaliação da cinética de decaimento do NO devido a oxidação pelo ferrato(VI) será realizada pelo método do excesso conforme descrito no item 2.8 do Capítulo 2 – Fundamentação teórica.

Estudos realizados por Johnson e Read (1996), Read et alli (2001), Sharma et alli (1997) e Johnson e Sharma (1999), mostram que o Fe(VI) oxida diversos compostos segundo uma reação de primeira ordem com relação ao ferrato(VI) e também com relação aos compostos oxidados. Estes estudos postularam reações de pseudoprimeira ordem. Esta abordagem é a que foi adotada para o estudo cinético neste trabalho.

O método empregado inicia-se por utilizar um excesso de um dos reagentes da reação. Neste caso o excesso foi de ferrato(VI) de potássio conferindo então, ao sistema uma reação de pseudoprimeira ordem. Os dados cinéticos foram analisados segundo o método integral, onde foi suposto uma forma particular de equação de taxa e, depois de integração apropriada e manipulação matemática, obtém-se uma linha reta em um gráfico que expresse uma determinada concentração versus tempo. Os dados são colocados em forma gráfica e se uma reta for razoavelmente obtida, então a taxa de reação ajusta os dados de forma satisfatória.

As reações irreversíveis de primeira ordem a volume constante, podem ser representadas pelas seguintes equações (Levenspiel, 2000; Perry, 1999):



$$\text{equação cinética: } \left(-r_A \right) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (56)$$

onde:

r_A = velocidade de reação

C_A = concentração do componente A

t = tempo

k = constante específica de velocidade

n = ordem da reação

As reações estequiométricas esperadas no processo de oxidação do NO são resultantes das equações (52), (53) e (54), oxidação do NO_x pelo OH·, resultante da reação de decomposição do ferrato(VI), dada pela equação (50).

$$\text{equação cinética: } -r_A = -\frac{dC_{NO}}{dt} = kC_{NO}^a C_{OH}^b = k^i C_{OH}^b \quad (57)$$

onde: $k^i = kC_{NO}^a = \text{constante}$

Esta abordagem pode ser feita pois a concentração de OH· nos testes foi bem superior à do NO, permanecendo aproximadamente constante permitindo a simplificação para uma equação cinética de primeira ordem.

Sendo a cinética da reação de primeira ordem, pode-se calcular k pela inclinação da reta plotada em um gráfico de $-\ln(C_A/C_{AO})$ x tempo, como mostra a figura 3.8.

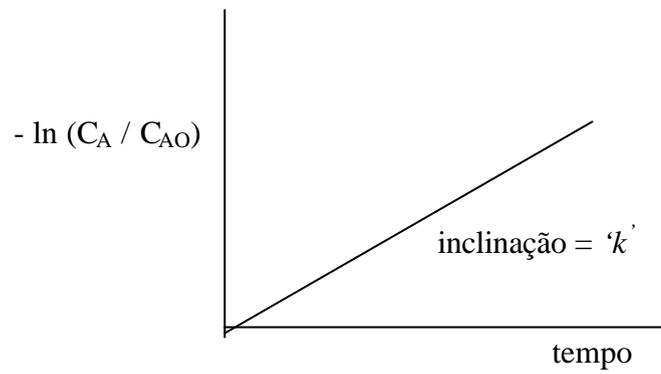


Figura 3.8: Teste para equação de taxa de primeira ordem

Fonte: Levenspiel (2000)

Obtendo-se uma reta, como a da figura 3.8, a cinética de reação, em relação ao NO, deve ser de primeira ordem.

O capítulo seguinte apresenta os resultados obtidos nos experimentos, bem como as discussões relativas ao estudo proposto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Sistema lavador de gases

4.1.1 Avaliação do efeito da vazão de gás utilizada

A avaliação da melhor vazão a utilizar nos testes, com as duas concentrações de NO (50 ppm e 98 ppm), foi realizada utilizando-se três vazões pré-selecionadas, como descrito no capítulo 3 – Materiais e métodos. As tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, a seguir, mostram os resultados obtidos para as três vazões selecionadas, três concentrações dos compostos, três soluções lavadoras mais o branco (água deionizada) a um tempo de detenção de 5 minutos e uma concentração inicial de NO igual a 50 ppm (Anexo 1). A eficiência de remoção do NO foi calculada com base na concentração de entrada no sistema lavador de gases e na concentração de saída, medidos no equipamento analisador de NO. Ao final das tabelas apresenta-se, também, o erro experimental calculado para a condição central, isto é, para a vazão de gás de 0,21 L/min e para a concentração da solução lavadora de 500x a razão molar. As razões molares estequiométricas foram multiplicadas por 100, 500 e 1000 para que a concentração de ferrato(VI) na solução ficasse maior a fim de não degradar a solução antes do início dos testes. Isto deu porque a concentração de NO no gás era baixa (50 ppm).

Tabela 4.1: Eficiências de remoção (%) de NO com solução lavadora de K_2FeO_4

	$K_2FeO_4 + H_2O$		
Vazão de gás (L/min)	Razão molar x 100	Razão molar x 500	Razão molar x 1000
0,11	94% (6,76 mg FeO_4^{2-} /L)		98% (67,60 mg FeO_4^{2-} /L)
0,21		86% (63,10 mg FeO_4^{2-} /L)	
0,43	38% (27,20 mg FeO_4^{2-} /L)		36% (252,70 mg FeO_4^{2-} /L)

Erro = 4,16%

Tabela 4.2: Eficiências de remoção (%) de NO com solução lavadora de NaOH

		NaOH + H₂O	
Vazão de gás (L/min)	Razão molar x 100	Razão molar x 500	Razão molar x 1000
0,11	90% (2,73 mg NaOH/L)		94% (27,30 mg NaOH/L)
0,21		60% (25,50 mg NaOH/L)	
0,43	26% (11,00 mg NaOH/L)		30% (110,00 mg NaOH/L)

Erro = 0,67%

Tabela 4.3: Eficiências de remoção (%) de NO com solução lavadora de KOH

		KOH + H₂O	
Vazão de gás (L/min)	Razão molar x 100	Razão molar x 500	Razão molar x 1000
0,11	92% (3,82 mg KOH/L)		94% (38,20 mg KOH/L)
0,21		60% (35,70 mg KOH/L)	
0,43	20% (15,36 mg KOH/L)		30% (153,60 mg KOH/L)

Erro = 1,33%

Tabela 4.4: Eficiências de remoção (%) de NO com água deionizada

	Água
Vazão de gás (L/min)	
0,11	84 %
0,21	54 %
0,43	14 %

Erro = 1,76%

A tabela 4.5 apresenta as eficiências de remoção de NO para a vazão de gás de 0,21 L/min em função da solução lavadora.

Tabela 4.5: Comparação das eficiências de remoção de NO

<i>Solução lavadora</i>	<i>Eficiência de remoção (%)</i>
Água	54 a
Hidróxido de potássio	60 a
Hidróxido de sódio	60 a
Ferrato(VI) de potássio	86 b

Obs.: a e b são parâmetros para análise de Duncan

Analisando-se os dados da tabela 4.5, pode-se realizar uma comparação dos resultados obtidos através do teste de Duncan (Hines e Montgomery, 1980) com 95% de significância. Comparando-se as letras apresentadas ao lado das eficiências, pode-se dizer que o teste com o ferrato(VI) de potássio apresentou diferença de eficiência de remoção significativa em relação às outras soluções, pois é o único que apresenta a letra “b”. No teste de Duncan, letras iguais indicam que não existe diferença significativa entre os resultados e letras diferentes, indicam diferença significativa. Daí conclui-se que a solução de ferrato(VI) de potássio remove com maior eficiência o NO do gás do que a solução de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e a água, sugerindo então, que o ferrato(VI) de potássio tem maior poder oxidante que os outros compostos testados para a vazão de 0,21 L/min, tempo de detenção de cinco minutos e condição central do experimento.

Verifica-se também, que a solubilização do ferrato(VI) de potássio em água produz uma solução alcalina com pH entre 9 e 12, dependendo da concentração do íon (anexos 1, 3 e 4), o que é uma vantagem na remoção do NO, pois a lavagem de gases contendo óxidos de nitrogênio é realizada, comercialmente, com soluções alcalinas.

Comparando-se as tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, verifica-se que com a menor vazão de gás e maior concentração da solução lavadora, obteve-se a maior eficiência de remoção de NO: 98% para o ferrato(VI) de potássio, 94% para o hidróxido de sódio, 94% para o hidróxido de potássio e 84% para a água.

Testes com três tempos de detenção (5, 10 e 30 minutos) foram realizados na condição central do experimento para as três soluções mais o branco a fim de verificar a influência do tempo de detenção na remoção do NO (Anexo 2). A Figura 4.1 apresenta a eficiência de remoção em função do tempo de detenção para as soluções testadas.

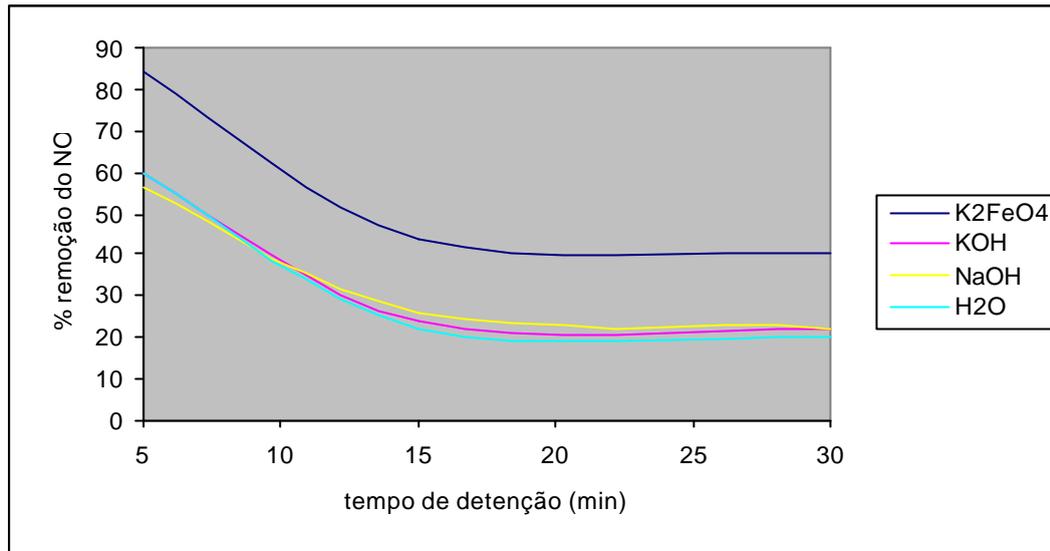


Figura 4.1: Tempo de detenção versus percentagem de remoção de NO
($Q=0,21$ L/min, concentração NO=50 ppm e razão molar x 500)

Verifica-se que a solução de ferrato(VI) de potássio é a que apresenta maior eficiência de remoção de NO, aproximadamente 20% superior às outras soluções. As duas outras soluções mais o branco apresentaram praticamente a mesma remoção. Observa-se, também, que a medida que o tempo passa a eficiência de remoção decai, talvez pelo fato de que o sistema seja semi-contínuo pois a solução lavadora tem volume constante e a vazão de gás é que é contínua. Então, com o passar do tempo, a solução passa a não dispor mais de radicais OH^\bullet para reagir com o NO resultando numa eficiência menor de remoção.

Após os testes apresentados anteriormente definiu-se trabalhar com uma vazão de 0,21 L/min que nos dava uma remoção aceitável de NO e definiu-se, também, três razões molares e o tempo de detenção a ser utilizado na etapa seguinte do trabalho, o que será abordado no item que segue.

4.1.2 Avaliação da variação das concentrações de NO no gás

Tendo como objetivo estudar a eficiência de remoção do NO de gases contaminados com NO_x e verificar a cinética do sistema, realizaram-se testes com três razões molares para o $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{NO}$ iguais a: 2/1, 5/1 e 10/1, com vazão de gás igual a 0,21L/min e tempo de detenção de uma hora. As três razões molares escolhidas foram determinadas em função da concentração da solução lavadora a ser utilizada nos testes que era função da concentração de NO do gás de entrada e da geometria do sistema lavador de gases. Em cada teste foi

verificada a concentração de NO na saída dos lavadores, de minuto em minuto, até completar uma hora e foi analisada a quantidade de nitrito e nitrato remanescente nos três lavadores após cada rodada do experimento. Cada teste foi feito em triplicata, ou seja, para 3 razões, 2 soluções testadas ($K_2FeO_4 + H_2O$ e $KOH + H_2O$) mais a água e com 2 concentrações de NO no gás de entrada (50 ppm e 98 ppm), totalizando 27 testes nos lavadores com uma hora de tempo de detenção (Anexo 3 e Anexo 4). Os testes foram realizados à temperatura de 25°C e a 1 atmosfera de pressão. A partir deste momento abandonou-se a solução de NaOH pois após os primeiros testes, a mesma apresentou os mesmos resultados do que a solução de KOH.

As figuras a seguir mostram gráficos resultantes dos testes mencionados e tem por finalidade avaliar o desempenho do composto ferrato(VI) de potássio como solução lavadora de gases, em específico o gás NO. A abordagem que segue, leva em conta somente a concentração de NO na entrada e saída dos lavadores. Cabe salientar que em nenhum teste verificou-se a presença do gás NO_2 na saída do sistema, acredita-se que o NO presente no gás foi oxidado a NO_2 e este, em solução passou a nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) conforme mostram os resultados analíticos da solução lavadora (Tabela 4.5).

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam a concentração de NO na saída dos lavadores em função do tempo de detenção. Cabe salientar que os dados de concentração de saída de NO dos lavadores foram tomadas de minuto em minuto, resultando num registro contínuo.

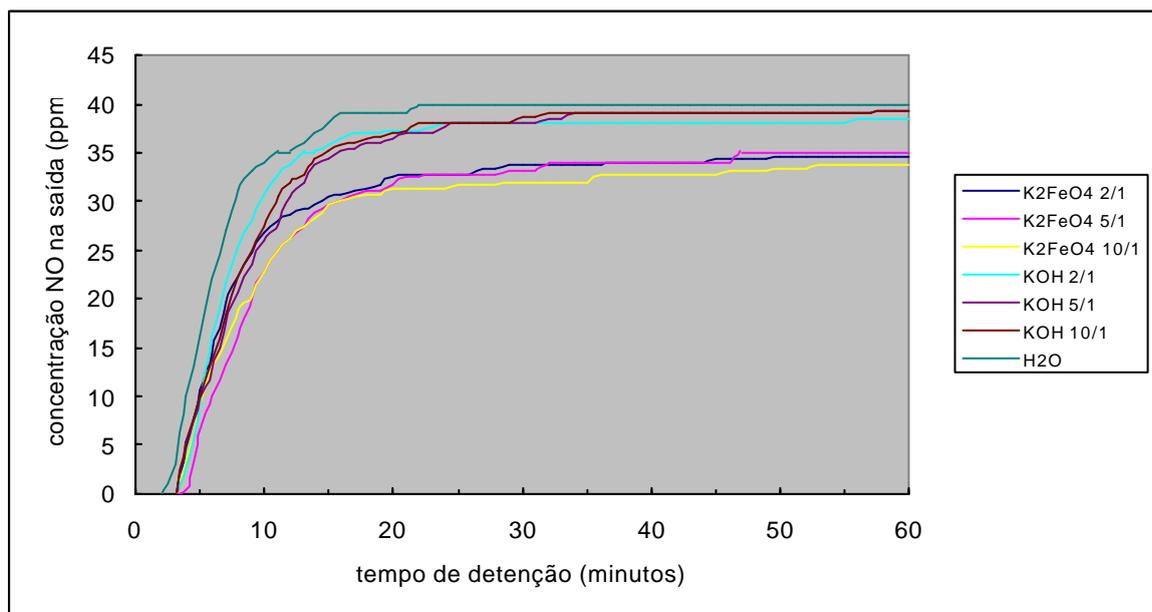


Figura 4.2: Tempo de detenção versus concentração de NO na saída dos lavadores (concentração inicial de NO = 50 ppm)

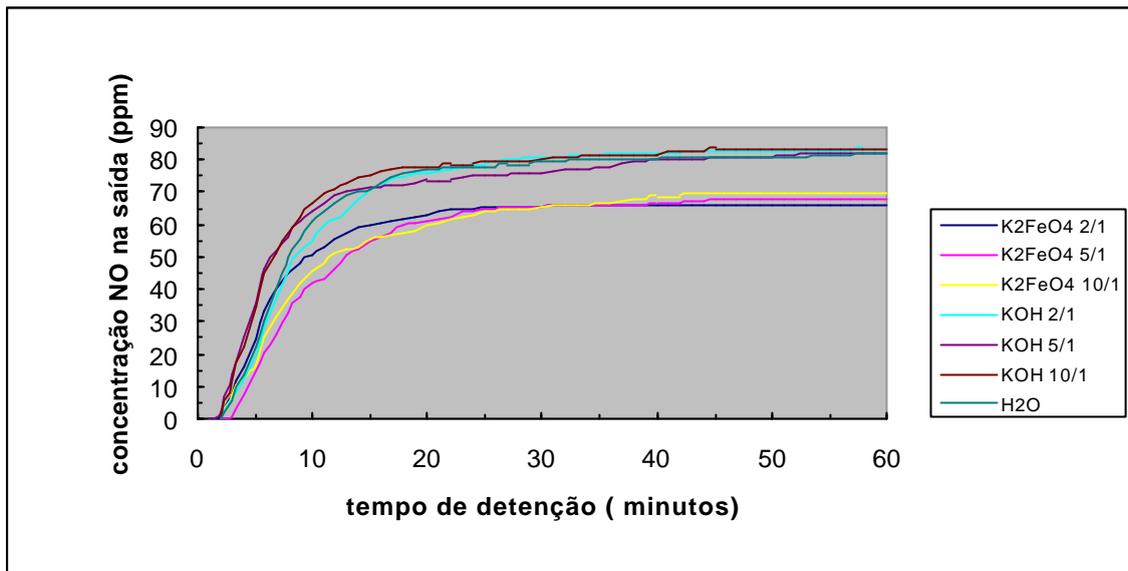


Figura 4.3: Tempo de detenção versus concentração de NO na saída dos lavadores (concentração inicial de NO = 98 ppm)

Verificam-se duas famílias de curvas, tanto para a concentração inicial de 50 ppm de NO como para a concentração de 98 ppm de NO. As concentrações mais altas de saída, verificam-se com a solução de KOH e de H₂O, que apresentam praticamente o mesmo comportamento. A família de curvas que apresenta a concentração mais baixa de NO na saída dos lavadores é a da solução de K₂FeO₄, concluindo-se que esta solução é a que apresenta uma melhor remoção do gás estudado.

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam a eficiência de remoção de NO para as três razões molares testadas para a concentração inicial de 50 ppm de NO, em 60 minutos de teste.

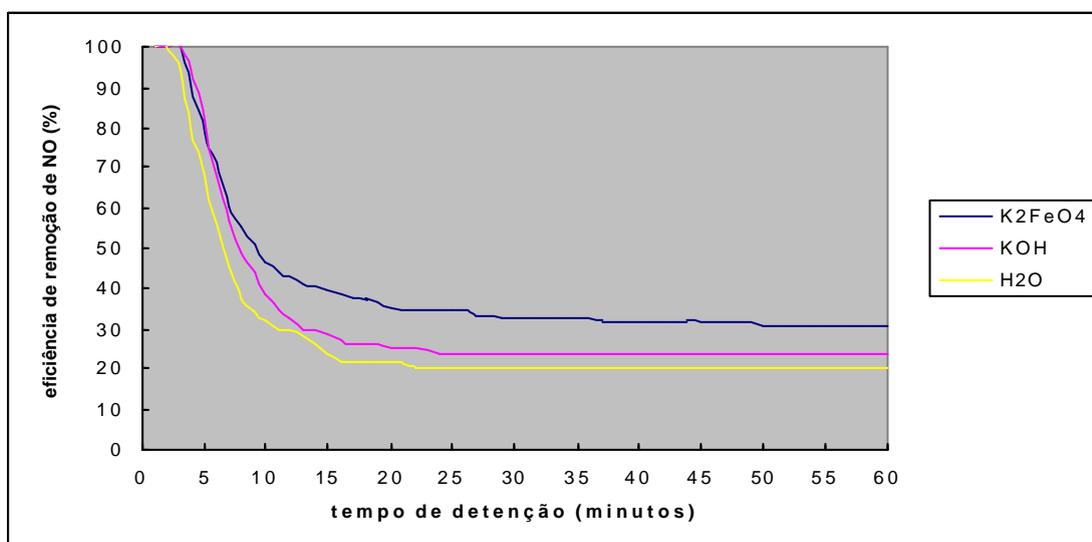


Figura 4.4: Eficiência de remoção para razão 2/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 50 ppm)

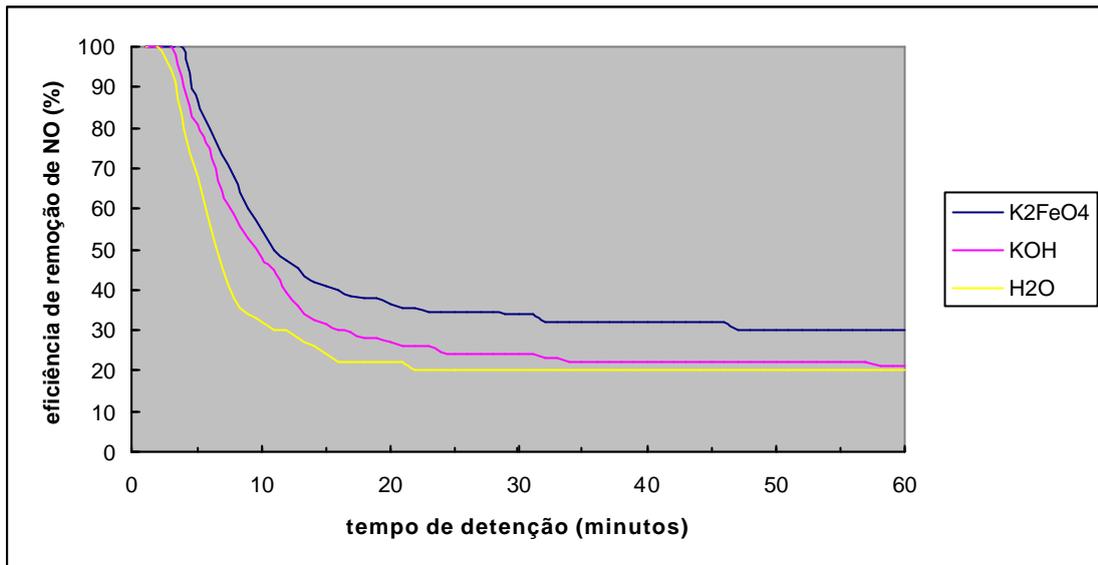


Figura 4.5: Eficiência de remoção para razão 5/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 50 ppm)

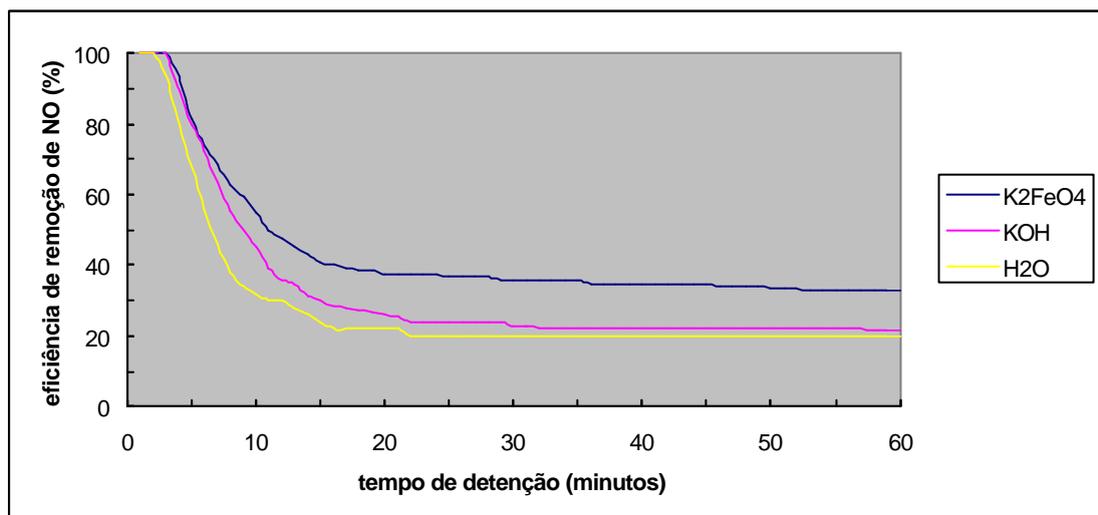


Figura 4.6: Eficiência de remoção para razão 10/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 50 ppm)

Analisando cada gráfico, observa-se que a solução de ferrato(VI) de potássio apresentou uma eficiência maior de remoção em relação à solução de hidróxido de potássio e à água deionizada.

Os gráficos apresentados nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram a eficiência de remoção de NO em 60 minutos, para as três razões molares testadas e para a concentração inicial de 98 ppm de NO.

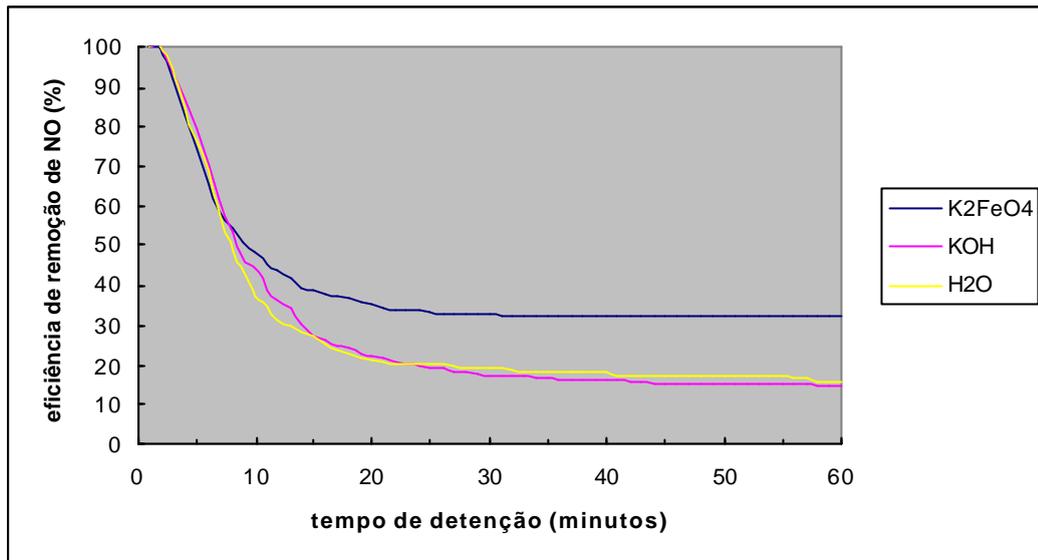


Figura 4.7: Eficiência de remoção para razão 2/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 98 ppm)

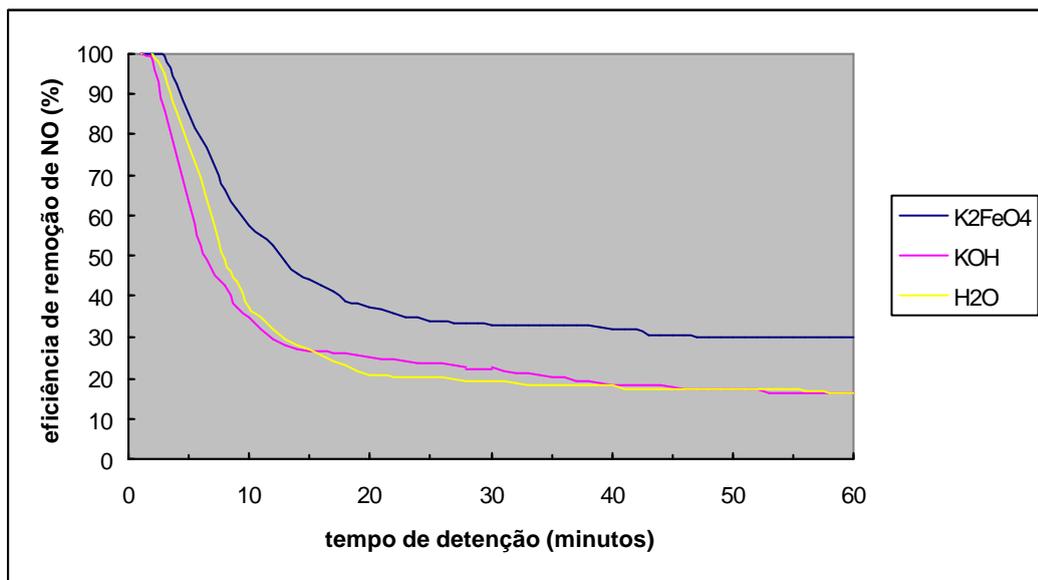


Figura 4.8: Eficiência de remoção para razão 5/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 98 ppm)

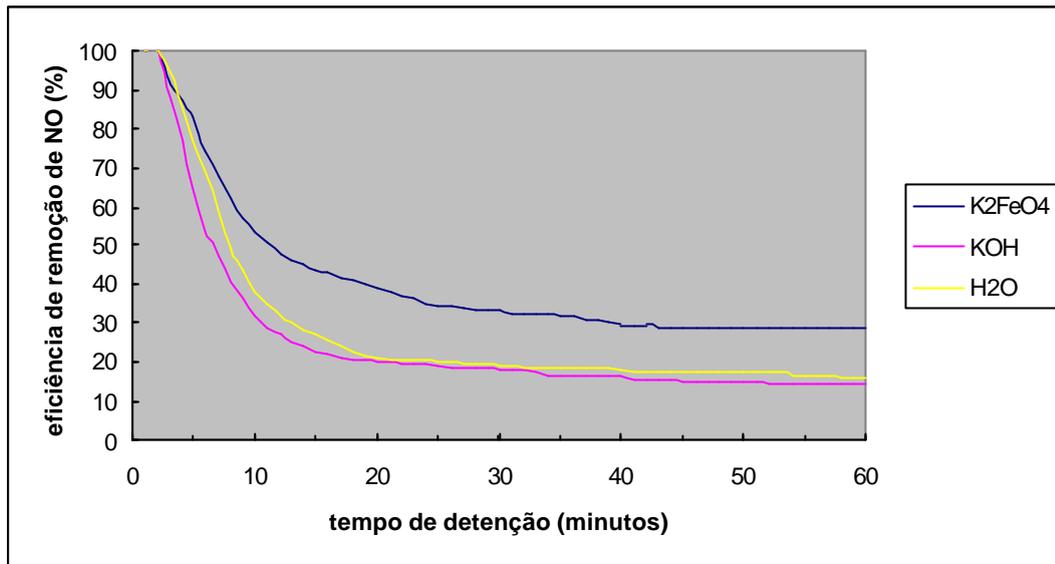


Figura 4.9: Eficiência de remoção para razão 10/1 versus tempo de detenção (concentração inicial de NO = 98 ppm)

Observa-se novamente o mesmo comportamento da solução de ferrato(VI) de potássio frente às soluções de hidróxido e à água, do que para a concentração inicial de 50 ppm de NO.

Em todas as situações apresentadas anteriormente, observa-se que a partir dos 15 minutos de teste, a eficiência de remoção permanece praticamente constante e baixa. Após 5 minutos de teste, a eficiência de remoção para o K₂FeO₄ estava em torno de 80%, superior às outras soluções.

As figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam uma comparação entre a eficiência de remoção e as duas concentrações iniciais de NO testadas, para as razões 2/1, 5/1 e 10/1, respectivamente.

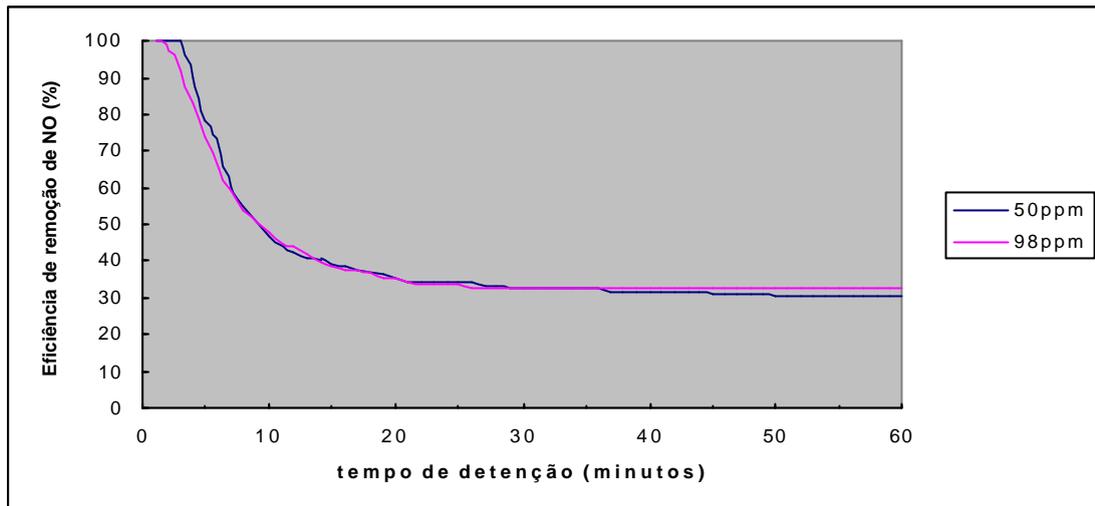


Figura 4.10: Eficiência de remoção para a razão 2/1 nas duas concentrações iniciais de NO

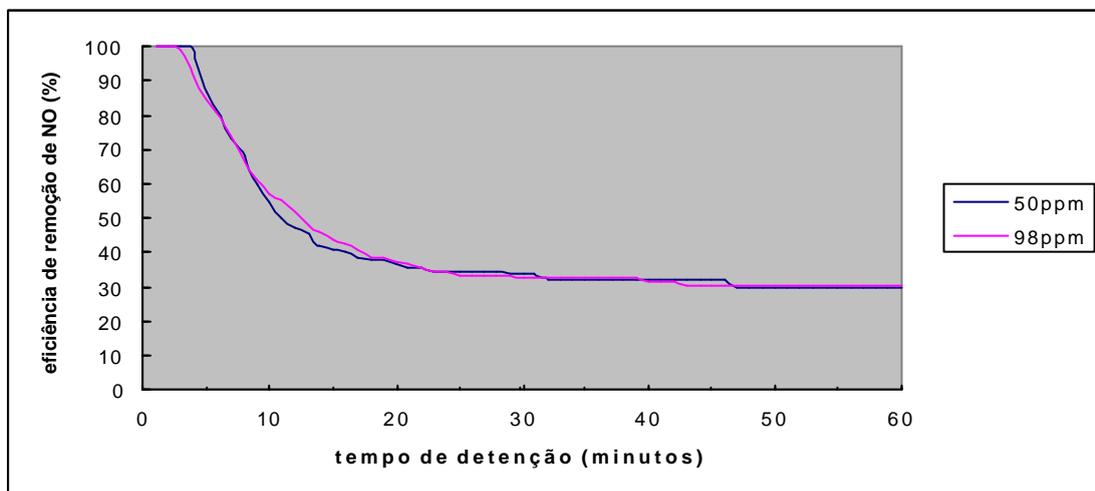


Figura 4.11: Eficiência de remoção para a razão 5/1 nas duas concentrações iniciais de NO

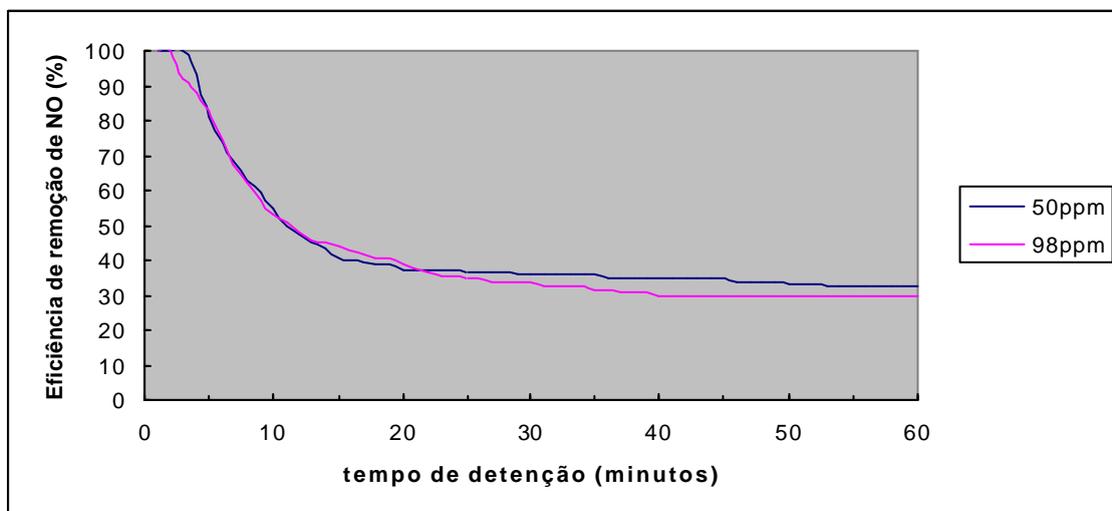


Figura 4.12: Eficiência de remoção para a razão 10/1 nas duas concentrações iniciais de NO

Verifica-se um comportamento semelhante nos três gráficos, ou seja, parece que a concentração inicial do gás NO não tem influência na eficiência de remoção para as situações testadas.

Em função dos resultados não terem apresentado diferença significativa na eficiência de remoção do NO para as três razões testadas, foi realizado um teste com razão 1/1 com 98 ppm iniciais de NO a fim de verificar o comportamento do sistema (Anexo 4). A figura 4.13 apresenta esta situação.

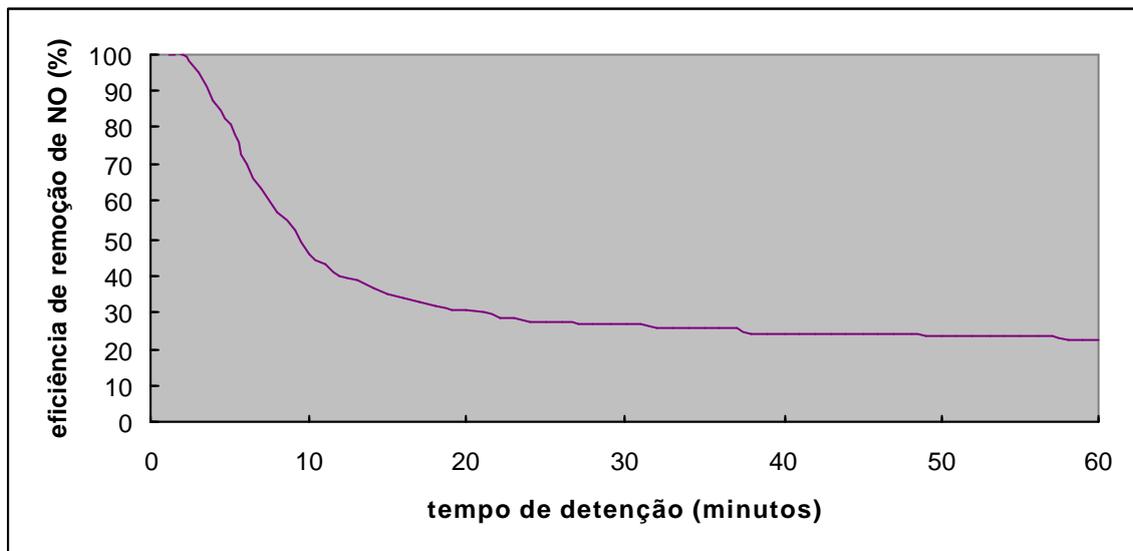


Figura 4.13: Eficiência de remoção para a razão 1/1
(concentração inicial = 98 ppm NO e Q = 0,21 L/min)

Observa-se que para a razão 1/1 houve um decréscimo de aproximadamente 10% na remoção de NO em relação às outras razões testadas.

Para a concentração de 98 ppm de NO foi possível realizar testes com a vazão de gás mais baixa, 0,11 L/min, e para as três razões molares: 2/1, 5/1 e 10/1 (Anexo 4). Com a concentração mais alta de NO no gás, a quantidade de ferrato(VI) de potássio na solução era também maior, não degradando a solução, sendo possível trabalhar-se com a vazão mais baixa. Estes resultados encontram-se na figura 4.14.

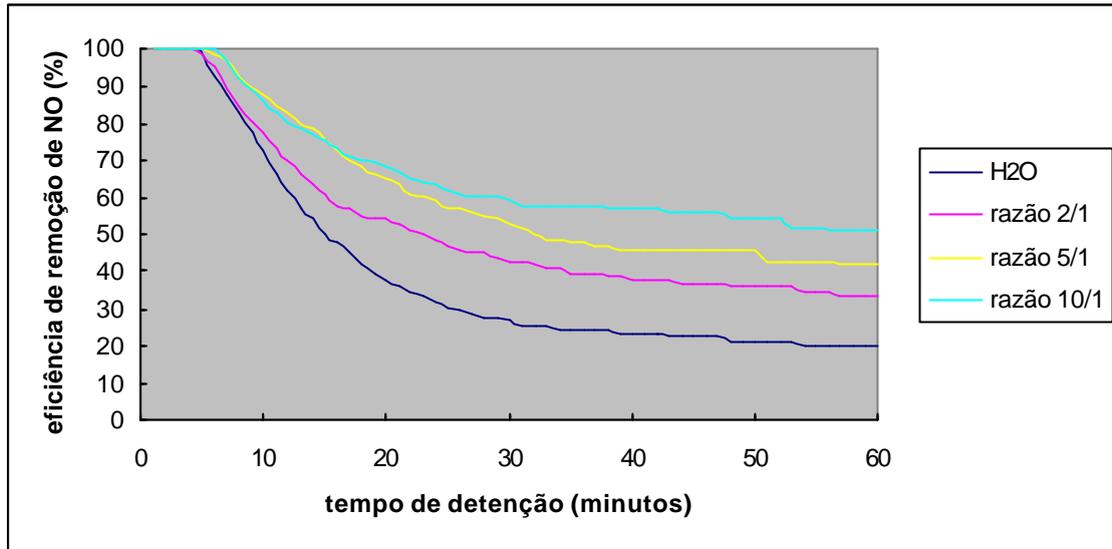


Figura 4.14: Eficiência de remoção para três razões molares mais a água a $Q=0,11$ L/min e 98 ppm de NO

Neste gráfico pode-se observar que a razão molar teve influência na eficiência de remoção de NO. Em concentrações maiores de ferrato(VI) obteve-se maior eficiência de remoção. Nota-se também que a eficiência foi maior na vazão menor de gás (0,11 L/min) do que com a vazão de 0,21 L/min. A velocidade menor do gás favoreceu a transferência de massa na torre de absorção.

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam a eficiência de remoção de NO para as razões molares testadas e para as duas concentrações iniciais de NO para a vazão de 0,21 L/min.

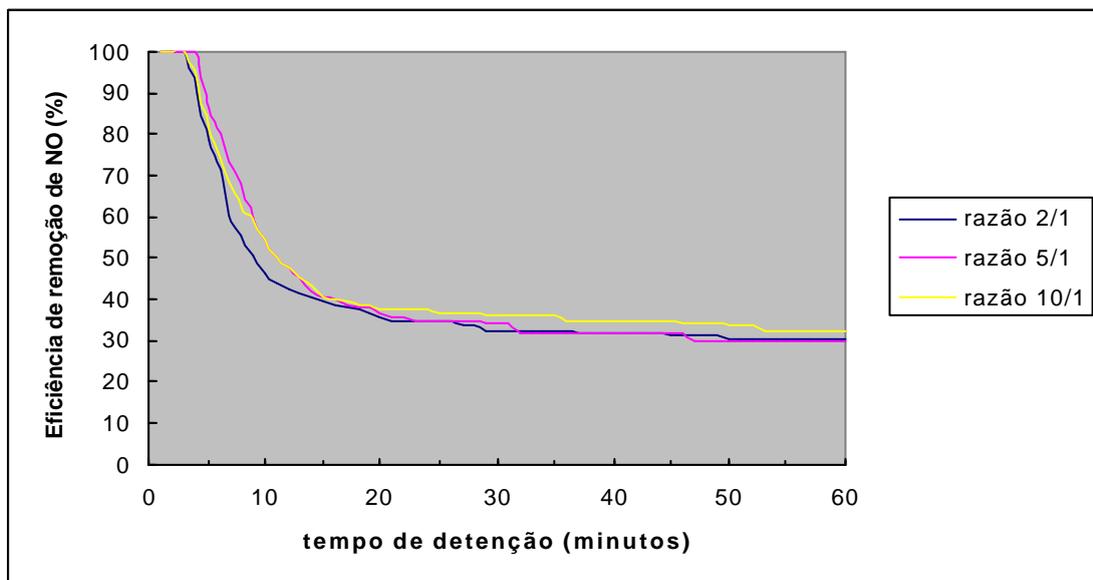


Figura 4.15: Eficiência de remoção nas três razões molares (K_2FeO_4) para a concentração inicial de NO de 50 ppm e $Q = 0,21$ L/min

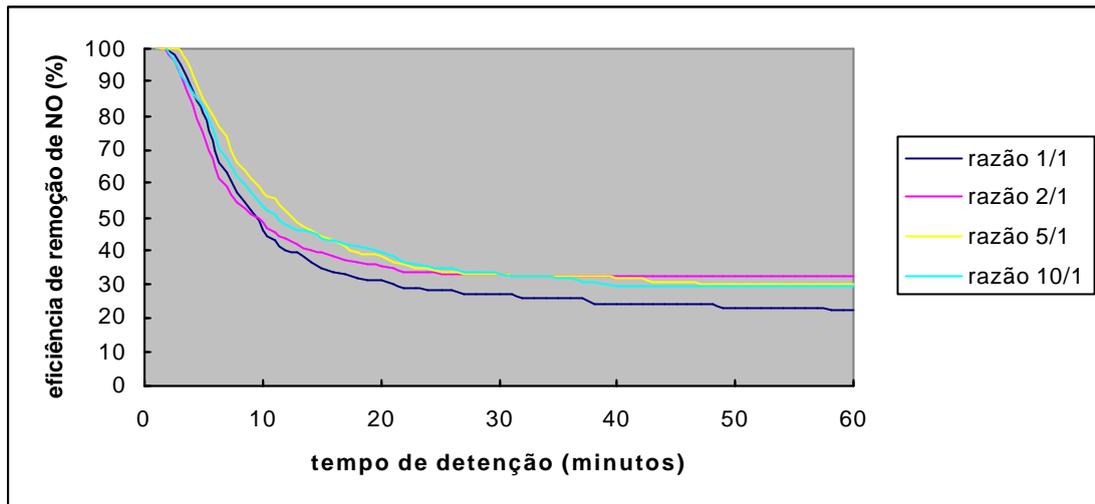


Figura 4.16: Eficiência de remoção nas quatro razões molares (K_2FeO_4) para a concentração inicial de NO de 98 ppm e $Q = 0,21$ L/min

Observa-se na figura 4.16 que para a razão molar 1/1 a eficiência de remoção é menor do que para as outras três razões durante o tempo de detenção do teste.

A figura 4.17, a seguir, mostra um gráfico de barras sintetizando os testes realizados.

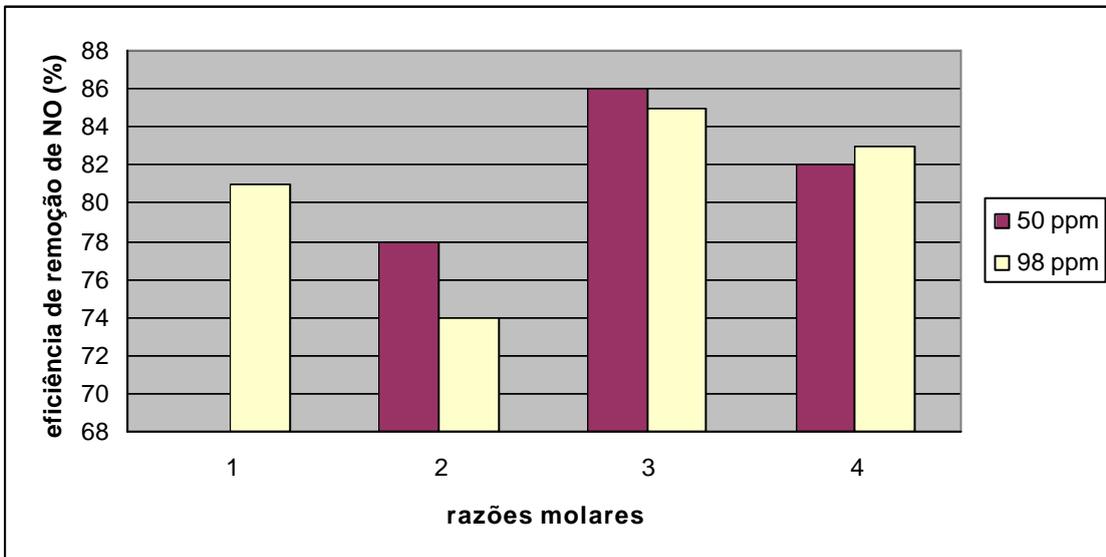


Figura 4.17: Eficiência de remoção do NO em função da razão molar – tempo de detenção de 5 min

(1 = razão molar 1/1; 2 = razão molar 2/1; 3 = razão molar 5/1; 4 = razão molar 10/1)

Verifica-se que para um tempo de detenção de cinco minutos a maior eficiência de remoção deu-se à razão molar de 5/1 para as duas concentrações de NO iniciais testadas.

Através da abordagem realizada, verifica-se que a concentração da solução de ferrato(VI) de potássio influencia na eficiência de remoção do NO, bem como a vazão de gás no lavador. Para uma vazão de 0,11 L/min obteve-se a melhor remoção de NO do gás.

Durante a realização dos experimentos analisou-se também a quantidade de nitrito e nitrato que estavam presentes na solução lavadora após os testes (Anexos 1, 3 e 4). A tabela 4.6 apresenta um balanço de nitrogênio nos lavadores, para cada razão molar e para cada concentração inicial de gás testados. Este procedimento permitiu realizar um balanço de massa de nitrogênio no processo a fim de comprovar os dados de literatura (Collins et alii., 2001; Haywood e Cooper, 1998; Kasper et alii., 1996) que indicam a oxidação do NO a NO₂ e a HNO₂ e HNO₃ na solução lavadora de gases.

Tabela 4.6: Balanço de massa de nitrogênio no sistema lavador de gases (Q= 0,21 L/min)

	NO _i (mg)	NO _s (mg)	m N acum. (mg)	m N-NO ₂ (mg)	m N-NO ₃ (mg)	m N-lavs. (mg)	erro balanço N (%)
razão 2/1-50ppm	0,771	0,524	0,115	0,046	0,056	0,102	11,3
razão 5/1-50ppm	0,771	0,524	0,115	0,018	0,088	0,106	7,8
razão 10/1-50ppm	0,771	0,509	0,122	0,014	0,102	0,116	4,9
razão 2/1-98ppm	1,512	1,021	0,229	0,060	0,158	0,218	4,8
razão 5/1-98ppm	1,512	1,046	0,217	0,012	0,196	0,208	4,1
razão 10/1-98ppm	1,512	1,063	0,209	0,010	0,182	0,192	8,1

NO_i = massa de nitrogênio do NO que entra em 60 minutos

NO_s = massa de nitrogênio do NO que sai em 60 minutos

m N acum. = massa de nitrogênio acumulada no sistema, calculada em função de NO_i e NO_s

m N-NO₂ = massa de nitrogênio em nitritos

m N-NO₃ = massa de nitrogênio em nitratos

m N-lavs. = massa de nitrogênio nos lavadores (m N-NO₂ + m N-NO₃)

erro balanço N = erro no balanço de massa de nitrogênio, calculado como sendo 100% a m N acum.

A análise de nitritos e nitratos foi realizada a fim de verificar se a oxidação do óxido de nitrogênio iria até estes compostos em solução. O que percebe-se na tabela 4.6 é que quanto maior a quantidade de ferrato(VI) na solução lavadora maior é a massa de nitrato do que a de nitrito, concluindo-se que a oxidação foi mais eficiente nestes casos. Apesar do erro no balanço de massa de nitrogênio ter sido bastante grande para determinados testes, não invalida as discussões feitas pois a abordagem realizada anteriormente com a explanação gráfica foi baseada nos resultados de NO medidos nos equipamentos analisadores de gases.

Kasper et alii.(1996) em um experimento similar para remoção de NO_x presente em fonte gasosa, realizaram um balanço de massa de nitrogênio encontrando um erro de $-6,3$ a $12,9$ mg%, e consideraram o mesmo razoável. O NO e o NO_2 foram analisados pelo método da quimiluminescência e o nitrito e nitrato em solução foram medidos por análise colorimétrica.

4.2 Avaliação da cinética de oxidação do NO

A cinética de decaimento do NO devido à oxidação pelo ferrato(VI) foi estudada empregando-se o método do excesso (Perry, 1999; Levenspiel, 2000; Fogler, 2002) e a cinética de primeira ordem foi verificada segundo o método integral.

Estudos cinéticos foram realizados sob condições de pseudoprimeira ordem com excesso de K_2FeO_4 por Johnson e Sharma (1999). Sharma et alii. em 1997 verificaram a taxa de velocidade da reação de oxidação de vários compostos pelo ferrato(VI) com excesso de 5 vezes a concentração da equação estequiométrica. Johnson e Read (1996) usaram um excesso de 10 vezes em ferrato(VI) em relação à estequiometria da reação.

Neste trabalho usou-se um excesso de 4, 10 e 20 vezes em relação à estequiometria da reação do NO com o $\text{OH}\cdot$ representada na equação (50) citada no capítulo anterior. Este excesso foi representado pelas razões molares de 2/1, 5/1 e 10/1.

As condições do experimento foram fixadas em 25°C , 1 atm de pressão e o tempo para a análise cinética foi considerado o de meia-vida, que situou-se entre 9 e 12 minutos, tempo a partir do qual estabilizava a remoção de NO (Figuras 4.2 a 4.12).

4.2.1 Verificando reação de primeira ordem

Sendo a cinética da reação de pseudoprimeira ordem, pode-se calcular k' pela inclinação da reta plotada em um gráfico de $-\ln(C_A/C_{AO})$ x tempo, pelo método integral. As figuras a seguir mostram os gráficos referentes às razões molares testadas: 2/1 (figura 4.18), 5/1 (figura 4.19) e 10/1 (figura 4.20) para uma concentração inicial de NO no gás de 50 ppm.

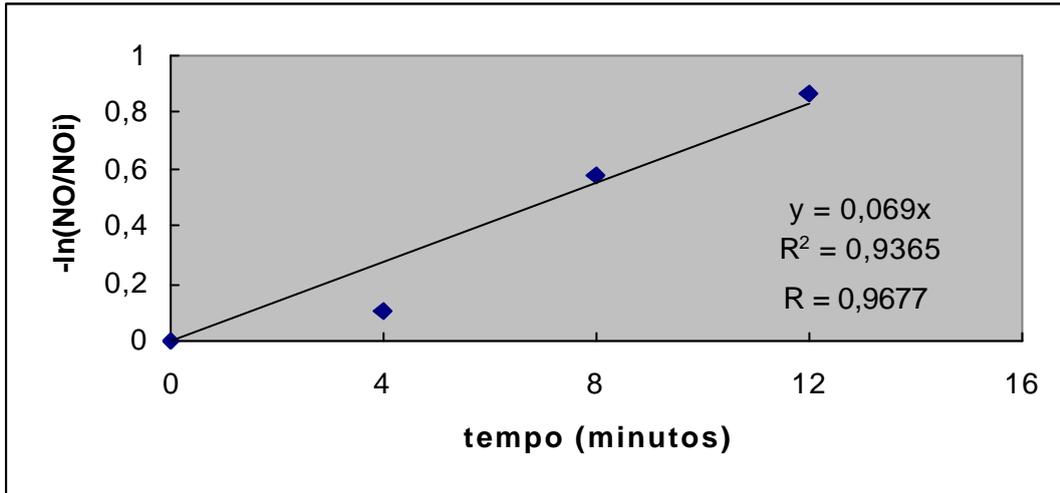


Figura 4.18: Cinética de 1ª ordem para razão molar 2/1 – 50 ppmi NO – $Q=0,21$ L/min
 $k' = 11,60 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

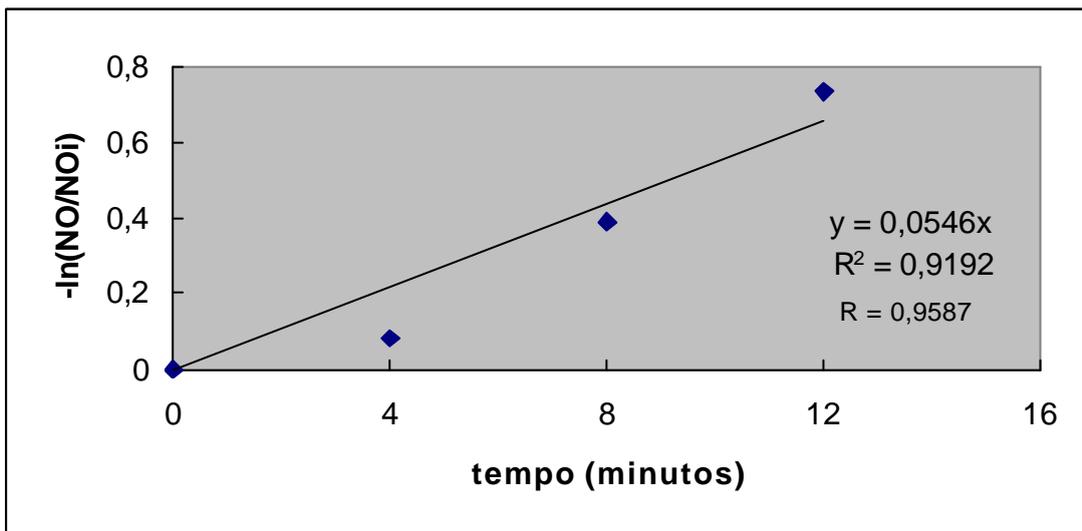


Figura 4.19: Cinética de 1ª ordem para razão molar 5/1 – 50 ppmi NO – $Q=0,21$ L/min
 $k' = 9,15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

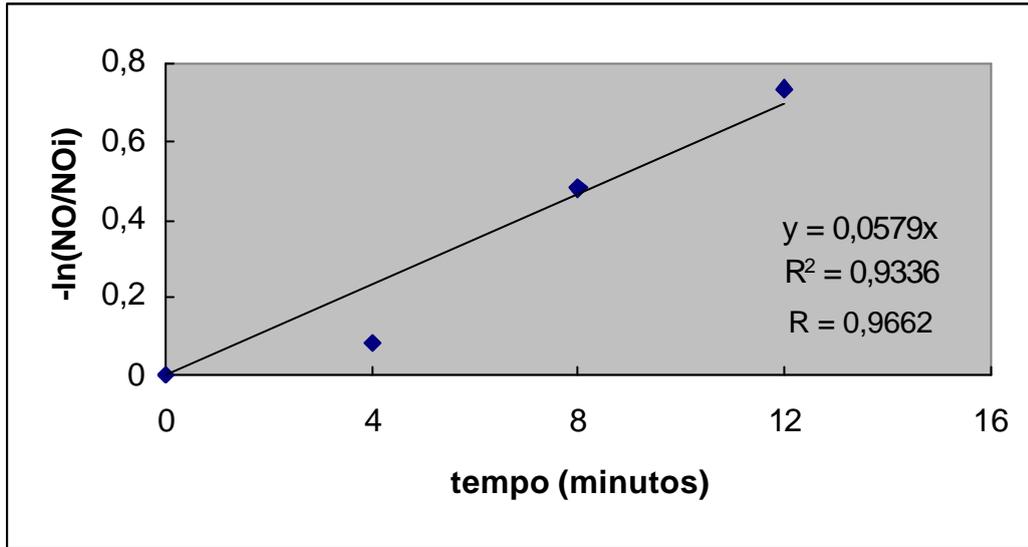


Figura 4.20: Cinética de 1ª ordem para razão molar 10/1 – 50 ppmi NO – $Q=0,21\text{L}/\text{min}$
 $k = 9,70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

As figuras a seguir mostram os gráficos referentes à concentração inicial de NO de 98 ppm para as razões molares: 2/1 (figura 4.21), 5/1 (figura 4.22) e 10/1 (figura 4.23).

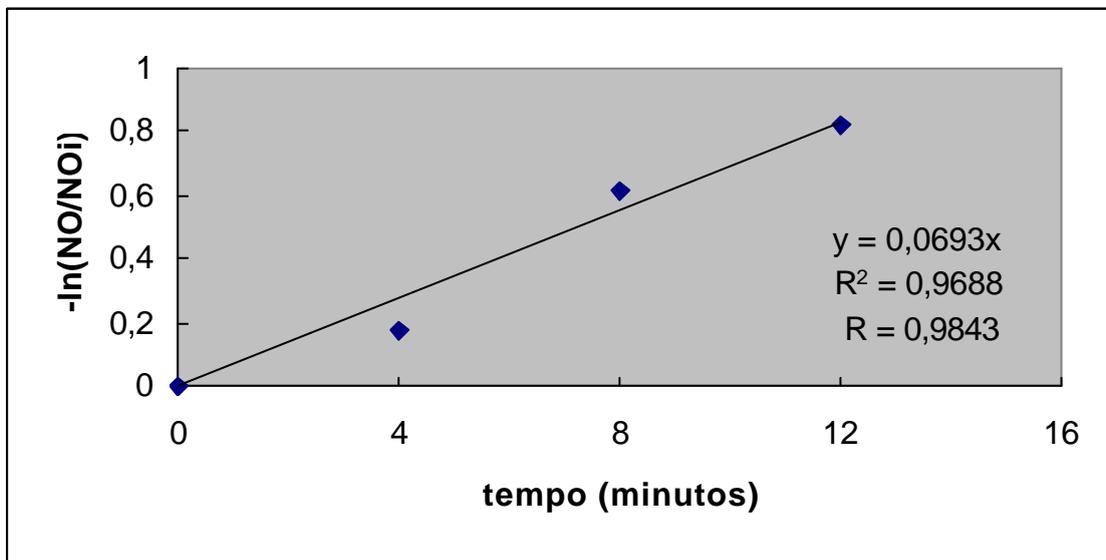


Figura 4.21: Cinética de 1ª ordem para razão molar 2/1 – 98 ppmi NO – $Q=0,21 \text{ L}/\text{min}$
 $k' = 11,00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

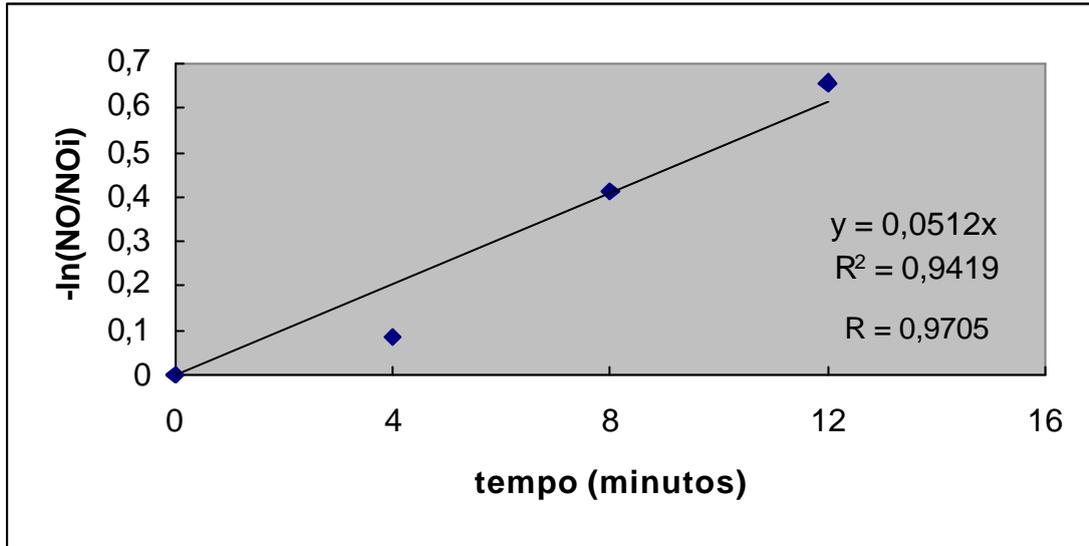


Figura 4.22: Cinética de 1ª ordem para razão molar 5/1 – 98 ppmi NO – Q=0,21 L/min

$$k' = 8,50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

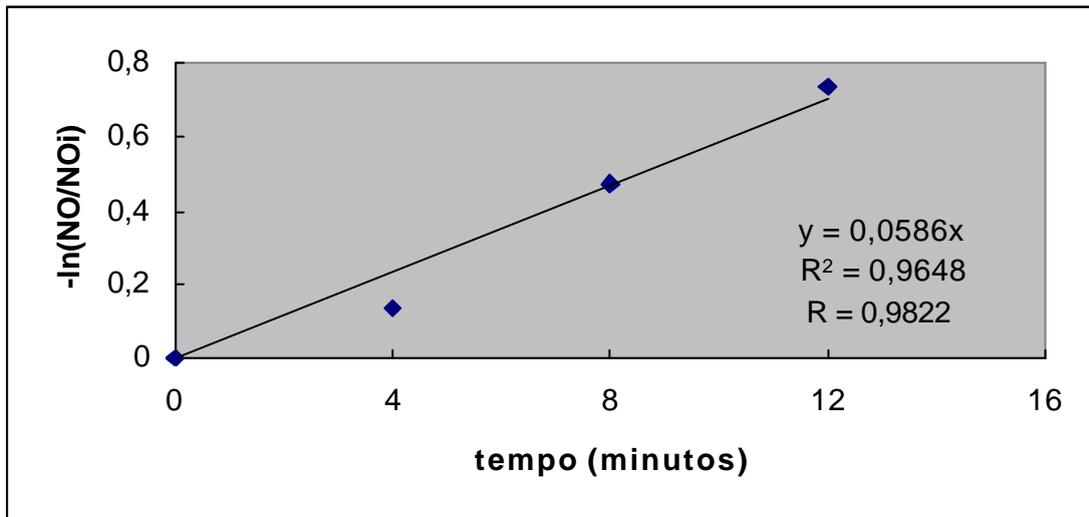


Figura 4.23: Cinética de 1ª ordem para razão molar 10/1 – 98 ppmi NO – Q=0,21 L/min

$$k' = 9,80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

4.2.2 Cinética de reação de oxidação

A definição da cinética de reação de oxidação do NO pelo ferrato(VI) de potássio foi baseada nos coeficientes de correlação (R), calculados a partir dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos através de regressão linear simples e, apresentados nos gráficos

para cinética de primeira ordem. A Tabela 4.7 mostra um comparativo dos coeficientes de correlação e dos coeficientes de determinação para os testes realizados.

Tabela 4.7: Comparação entre os coeficientes de correlação e determinação

C_{NOi} / razões molares		Cinética de 1 ^a ordem	
		R^2 (%)	R
50 ppm	2/1	93,65	0,9677
	5/1	91,92	0,9587
	10/1	93,36	0,9662
98 ppm	2/1	96,88	0,9843
	5/1	94,19	0,9705
	10/1	96,48	0,9822

Comparando-se os coeficientes encontrados nos gráficos para verificação de cinética de primeira ordem, nota-se que os coeficientes de correlação estão acima de 95% para todas as situações testadas e que para a concentração inicial de 98 ppm a regressão linear apresentou coeficiente de correlação acima de 97%. O melhor resultado obtido, foi para a concentração inicial de NO de 98 ppm e razão molar de 2/1, apresentando um coeficiente de correlação de 0,9843, o que significa que 96,88% da variação dos pontos em torno da média pode ser explicada pelo relacionamento entre as duas variáveis. Deste modo assume-se que a cinética de reação é de primeira ordem em relação ao NO.

Sendo então a cinética de reação de primeira ordem em relação ao NO, mostra-se na Tabela 4.8 as constantes de velocidades, k' , calculadas pela inclinação das retas obtidas das figuras 4.18 a 4.23. Assumindo que a reação de oxidação, também é de primeira ordem em relação ao ferrato(VI), conforme verificado na revisão bibliográfica, calculou-se a constante de reação, k , (equação (57)) que também é mostrada na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Constantes de velocidade calculadas para $Q = 0,21$ L/min

C_{NO_i} / razões molares		k' (s^{-1})	k ($M^{-1} s^{-1}$)
50 ppm	2/1	$11,60 \times 10^{-4}$	$29,00 \times 10^{-5}$
	5/1	$9,15 \times 10^{-4}$	$9,15 \times 10^{-5}$
	10/1	$9,70 \times 10^{-4}$	$4,85 \times 10^{-5}$
98 ppm	2/1	$11,00 \times 10^{-4}$	$27,50 \times 10^{-5}$
	5/1	$8,50 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-5}$
	10/1	$9,80 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-5}$

As constantes apresentadas na tabela 4.8, foram calculadas utilizando-se o método do excesso, ou seja, quantidades de ferrato(VI) superiores à razão estequiométrica foram utilizadas nos testes. Conforme este método, quanto maior for o excesso utilizado, mais k' se aproxima da constante k real. Sendo assim, para as condições do teste: temperatura de 25°C , pressão de 1 atm, pH aproximadamente 10,0 e vazão de gás de 0,21 L/min, a constante de velocidade para o NO é de $9,8 \times 10^{-4} s^{-1}$.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 Conclusões

O potencial de utilização do ferrato(VI) no controle do NO presente em fontes gasosas foi estudado em um sistema de lavagem de gases à pressão atmosférica e temperatura de 25°C. A análise dos dados obtidos após inúmeros testes a fim de verificar a oxidação do NO pelo ferrato(VI) apontam as seguintes conclusões:

- A viabilidade técnica do uso do ferrato(VI) de potássio como oxidante do NO_x em torres absorvedoras de gases foi comprovada pois o oxidante mostrou-se capaz de remover o NO do gás, nas condições testadas.
- A solução de ferrato(VI) de potássio apresentou eficiência de remoção 25% superior à das outras soluções testadas: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e água. A maior eficiência de remoção de NO deu-se para a razão molar de 5/1 em cinco minutos de tempo de detenção: 86% para a concentração inicial de 50 ppm e 85% para a concentração inicial de 98 ppm. Para a razão molar de 10/1 a eficiência de remoção foi de 82% para a concentração inicial de 50 ppm de NO e 83% para a concentração inicial de 98 ppm de NO. Conclui-se que a razão molar tem influência na quantidade de NO removido do gás e sob as condições dos testes a razão molar mais apropriada foi a de 5 OH⁻ / 1 NO.
- Para a concentração inicial de NO de 98 ppm houve uma eficiência de remoção em torno de 20% superior do ferrato(VI) em relação à solução de KOH e a água, em 10 minutos de teste.
- A curva de eficiência de remoção em função do tempo de detenção apresentou-se semelhante para as duas concentrações iniciais de NO e para as razões molares testadas, podendo-se concluir que a concentração inicial no gás não teve influência significativa na eficiência do processo de oxidação.

- Descontando-se a influência da água e da alcalinidade na remoção do NO, verifica-se que nos testes com razões molares 5/1 e 10/1 e com NO inicial de 98 ppm, a remoção pela ação do ferrato(VI) foi 20 % superior quando comparada com a solução de KOH, ao longo de todo o teste (60 minutos).
- Apesar das reações de oxidação do NO serem bastante complexas, em função dos resultados analíticos realizados em termos de nitritos e nitratos em solução, conclui-se que o NO é oxidado a NO₂ e este passa a NO₂⁻ e NO₃²⁻ em solução o que concorda com a revisão bibliográfica realizada.
- A abordagem cinética mostrou que a reação de oxidação pode ser de primeira ordem em relação ao NO e a constante de velocidade de reação calculada pelo método do excesso, resultante dos dados experimentais, foi $9,80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

5.2 Recomendações

Este trabalho não esgota as necessidades de pesquisas posteriores quanto ao poder oxidante do ferrato(VI) e também quanto à absorção do NO_x em torres lavadoras. As seguintes ações são recomendadas:

- Testar um sistema lavador de gases com vazão contínua para o gás e para o líquido afim de aumentar a eficiência de remoção de NO, evitando a estabilização da reação de oxidação a partir de um determinado tempo, como ocorreu com o processo semi-contínuo.
- Testar uma mistura de gases contendo ar e NO_x (NO + NO₂). Para isso é necessário um analisador *on line* na entrada do sistema para determinar a concentração exata de NO e NO₂ que estará entrando no processo de lavagem de gases.
- Verificar a remoção do NO_x com ferrato(VI) de sódio produzido via eletrolítica. Esta produção do composto é mais limpa do que a por via úmida. Poderia-se fazer borbulhar o gás com NO_x na cuba eletrolítica que produz o ferrato(VI) de sódio continuamente.

- Testar gases com concentrações mais altas de NO_x e verificar se à concentrações mais altas a eficiência de remoção também se eleva, conforme citado na revisão bibliográfica.
- Realizar um estudo cinético com o processo sendo contínuo e à concentrações maiores de NO_x no gás.
- Verificar a viabilidade econômica e ambiental do processo de oxidação do NO_x pelo ferrato(VI) em torre de absorção de gases.
- Verificar a possibilidade de utilizar o resíduo do lavador de gases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLERTON, H. G.; TODD, R.; JACOBS, J. H.; PROBER, R. Improved scrubbing of NO_x emissions from na Aluminum Anodizing Brite-Dip System using Alkaline permanganate. *TRW Vehicle Safety Systems Inc.*, Washington, MI; *TRW Vehicle Safety Systems Ltd.*, Midland, Ontario; *Metcalf & Eddy, Inc.*, Cleveland, OH. 1997.
- ALTSHULLER, A. P.; LEFOHN, A. S. Background ozone in the planetary boundary layer over the united states. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Pittsburgh, v.46, p.134-141, feb. 1996.
- APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed., Washington, DC, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12619*: Determinação de nitrito - Método da sulfanilamida e N-(1-naftil)-etilenodiamina. Rio de Janeiro, 1992a. 4f.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12620*: Determinação de nitrato - Métodos do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico. Rio de Janeiro, 1992b. 5f.
- BADR, O.; PROBERT, S. D. Oxides of nitrogen in the earth's atmosphere: trends, sources, sinks and environmental impacts. *Applied Energy*, Great Britain, v.46, p.1-67, 1993.
- BAILIE, A. G.; BOUZEK, K.; LUKÁSEK, P.; ROUSAR, I.; WRAGG, A. A. Solubility of potassium ferrate in 12 M alkaline solutions between 20⁰C and 60⁰C. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Great Britain, v.66, p.35-40, 1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. 2^a ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp. 1995. 299p.
- BAUKAL, C. E.; ROMANO, F. J. Reducing NO_x and Particulate. *Pollution Engineering*, p.76-79, sep. 1992.
- BOZZUTO, C. R.; MORIARTY, R. J. Overview of current NO_x control technologies. *Energy Engineering*, v.91, n.4, p.6-16, 1994.
- BRADFORD, M.; GROVER, R.; PAUL, P. Controlling NO_x Emissions. Part I. *www.cepmagazine.org*, March 2002, p.42-46.

- BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Cap.7, New York, Oxford, 654p. 1999.
- CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I. *Torres recheadas*. Rio de Janeiro: JR, 1988. 266p.
- CANTELLI, M. *Síntese e aplicação do Ferrato(VI) de potássio no tratamento de efluentes industriais*. Porto Alegre, 1988. 81f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRGS, 1988.
- CARR, J. D.; KELTER, P. B.; TABATABAI, A ; SPLICHAL, D.; ERICKSON, J.; McLAUGHLIN, W. Properties of ferrate(VI) in aqueous solution: an alternate oxidant in wastewater treatment. In: Conference on water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact Health Effects, 5., 1984. *Proceedings*. Chelsea, R. L. Jolley. Chap.99, p.1285-99, 1985.
- CARVALHO, F. O.; PEREIRA, J. A. F. R. Estratégias numéricas para a solução de modelos para absorção gasosa com reações químicas complexas (regime estacionário e dinâmico). *12^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Porto Alegre/RS, 10p.set 1998.
- CHIRONNA, R. J.; ALTSHULER, B. Chemical Aspects of NO_x Scrubbing. *Pollution Engineering*, p.32-36, April 1999.
- CHO, S. M. Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO_x Removal. *Chemical Engineering Progress*, New York, p.39-45, jan. 1994.
- CHOWDHURY, B. H. Emission Control Alternatives for Electric Utility Power Plants. *Energy Sources*, USA, v.18, p. 393-406, 1996.
- CHRISTIAN, G. D. *Analytical chemistry*. 5.ed. New York, NY: J. Wiley, 1994. 812p.
- COLLINS, M.M.; COOPER, C. D.; DIETZ, J.D.;CLAUSEN III, C. A.; TAZI, L. M. Pilot-Scale Evaluation of H₂O₂ Injection to Control NO_x Emissions. *Journal of Environmental Engineering*, p.329-336, April 2001.
- CONAMA. Resolução n^o 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar. *Diário Oficial da União*, Brasília, p.15.937-15.939, 22 ago. 1990. Seção 1.
- DEININGER, J.P.; DOTSON, R.L. INGLATERRA. Process for making a calcium/sodium ferrate adduct by the electrochemical formation of sodium ferrate. *EUA Patent* 4.451,338., 1984.
- DELAUDE, L.; LASZLO, P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI). *J. Org. Chem.*, v.61, n.18, p.6360-6370, 1996.
- DE LUCA, S. J. *Removal of organic compounds by oxidation-coagulation with potassium ferrate*. Ph.D. Thesis. North Carolina State Univ. 1981.

- DE LUCA, S.J.; REIS, M. F.; DE LUCA, M.A. Oxidação de sulfetos e de contaminantes de efluentes industriais por íons Ferrato(VI). *Revista do Couro*. Estância Velha-RS,V.17,n ° 81, p.34-37, set.1991.
- DE LUCA, M. A.; DE LUCA, S. J.; SANTANA, M. A. Síntese eletroquímica do íon ferrato(VI). *Química Nova*. V.26, no.3, p.420-424, maio/jun, 2003.
- DENVIR, A.; PLETCHER, D. Electrochemical generation of ferrate. Part I: Dissolution of an iron wool bed anode. *Journal of Applied Electrochemistry*. Great Britain, Chapman & Hall, v.26, p.815-822, 1996.
- EPA. Combustion Modification Control of Nitrogen Oxides. *Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory*, Research Triangle Park, NC EPA Report EPA/600/F-95-012, August 1995, <<http://www.epa.gov/appcdwww/crb/aptb/pia.html>> (28/7/98).
- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3.ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC. 2002, 892p.
- FOUST, A. S. et al. *Princípios das operações unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 670p.
- FREEDMAN, B. *Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses*. 2.ed. San Diego, CA: Academic Press, 1995. 606p.
- GARG, A. Specify Better Low-NO_x Burners For Furnaces. *Chemical Engineering Progress*, New York, p.46-49, jan. 1994.
- GRAETZEL, M.; HENGLEIN, A.; TANIGUCHI, S. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74(3): 292-8 (1970) <http://www.rede.nd.edu/compilations/Misc/MIS_3.HTM>(05/02/02).
- HAIR Jr., J. F. et al. *Multivariate data analysis*. 5.ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1998. 730p.
- HAIRE, R. G. A study of the decomposition of potassium ferrate(VI) in aqueous solution. Ph.D. Thesis, Univ. of Michigan, 1965.
- HARRISON, R. M. *Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution*. 2.ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992. 326p.
- HAYWOOD, J. M.; COOPER, C. D. The Economic Feasibility of Using Hydrogen Peroxide for the Enhanced Oxidation and Removal of Nitrogen Oxides from Coal-Fired Power Plant Flue Gases. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Pittsburgh, v.48, p.238-246, mar. 1998.
- HENDERSON-SELLERS, B. *Pollution of our atmosphere*. Bristol: Adam Hilger, 1984. 210p.
- HENRY, J. G.; HEINKE, G. W. *Environmental science and engineering*. New Jersey: Prentice-Hall, 1989. 728p.

- HINES, W. W.; MONTGOMERY, D. C. Probability and Statistics in Engineering and Management Science. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons. 1980. 634p.
- IDE, C.N.. *Eficiência da estabilização de lodos de ETEs com cal e ferrato(VI) de potássio*. Porto Alegre, 1994. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRGS, 1994.
- IRWIN, B. NO_x Reduction Techniques. *The American Ceramic Society Bulletin*, USA, v.74, n.10, p. 81-84, oct. 1995.
- JIANG, J.-Q.; LLOYD, B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment *Water Research*. Oxford, Elsevier Pergamon, v.36, p. 1397-1408, 2002.
- JOHNSON, M. D.; READ, J. F. Kinetics and Mechanism of the Ferrate Oxidation of Thiosulfate and Other Sulfur-Containing Species. *Inorg. Chem.* V. 35, p. 6795-6799, 1996.
- JOHNSON, M. D. EUA Patent 5,746,994. Method for Synthesizing Ferrate and Ferrate Produced Thereby. May 5, 1998.
- JOHNSON, M. D.; SHARMA, K. D. Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants. *Inorganica Chimica Acta*, n. 293, p. 229-233, 1999.
- KASAI, T. KONOX process removes H₂S. *Hydrocarbon Processing*, v.2, p.93-95, 1975.
- KASPER, J. M.; CLAUSEN III, C. A; COOPER, C. D. Control of Nitrogen Oxide Emission by Hydrogen Peroxide-Enhanced Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Pittsburgh, v. 46, p. 127-133, feb. 1996.
- KATO, N.; AKIMOTO, H. Anthropogenic Emissions of SO₂ and NO_x in Asia: Emission Inventories. *Atmospheric Environment*, Great Britain, v.26A, n.16, p. 2997-3017, 1992.
- KELLY, J. Minimum Emission Burner System for Water-Tube Boilers. *Prevention and Control of NO_x, VOCs, SO₂, and Toxic Air Emissions*. Jan 1997 <http://earth2.epa.gov/ncercqa_abstracts/sbir/94/topicc12.html>(23/01/98).
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. 3. ed. Edgard Blücher, 2000. 563p.
- LEVY, J. I.; LEE, K.; SPENGLER, J. D.; YANAGISAWA, Y. Impact of Residential Nitrogen Dioxide Exposure on Personal Exposure: Na International Study. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Pittsburgh, v.48, p.553-560, jun. 1998.
- LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics: a ready reference book of chemical and physical data*. 78 ed. 1997-1998, Boca Taton, CRC Press. 1997
- LODGE Jr, J. P. *Methods of air sampling and analysis*. 3. ed. Boca Raton: Lewis, 1989. 763p.

- LOGAGER, T.; SEHESTED, K. J. Phys. Chem. 97(25): 6664-9 (1993)
<http://www.rede.nd.edu/compilations/Misc/MIS_3.HTM>(05/02/02).
- MACINTYRE, A. J. *Ventilação industrial e controle da poluição*. 2. ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara, 1990. 403p.
- MAHFUD, L.; RONZE, D.; WEHRER, A.; ZOULALIAN, A. Réduction de l'acide nitreux par une solution aqueuse d'urée ou d'acide sulfamique en vue du traitement des NO_x d'un effluent gazeux. *Chemical Engineering Journal*. Amsterdam, Elsevier Science, v.70, p. 85-92, 1998.
- MAKANSI, J. Emissions Control - Despite market uncertainty, a few new approaches come forward. *Power*, New York, p.25-32, mar. 1996.
- MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*. 4. ed. Michigan, NJ: Lewis Publishers, 1991. 612p.
- McQUEEN, A T.; BORTZ, S. J.; HATCH, M. S.; LEONARD, R. L. Cement Kiln NO_x Control. *IEEE Transactions on Industry Applications*, Nex York, v.31, n.1, p. 36-43, jan/feb. 1995.
- MELLOR, J. W. *Comprehensive treatise on organic and theoretical chemistry*. V.XIII, Part II: 929-937, 1934.
- MISSEN, R. W.; MIMS, C. A.; SAVILLE, B. A. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. New York, John Wiley & Sons. 672p. 1999.
- NONOMURA, M; HOBBO, T. Simultaneous determination of sulphur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by means of an automated ion chromatographic system. *Journal of Chromatography A*, Amsterdam, v.804, p.151-155, 1998.
- OHLWEILER, O. A. *Química inorgânica*. São Paulo: E. Blücher, 1973. 2v.
- O'NEILL, P. *Environmental chemistry*. 2. ed. London: Chapman Holl, 1994. 268p.
- PEAVY, H. S.; ROWE, D. R.; TCHOBANOGLOUS, G. *Environmental engineering*. Singapore: McGraw-Hill, 1986. 699p.
- PERRY, R. H. *Perry's chemical engineers's handbook*. New York, NY, McGraw-Hill, 1999.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Manual de engenharia química*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
- PICKENS, R. D. Add-on control techniques for nitrogen oxide emissions during municipal waste combustion. *Journal of Hazardous Materials*, v.47, p. 195-204, 1996.
- PRADHAN, M. P.; JOSHI, J. B. Absorption of NO_x in Aqueous NaOH Solutions: Selectivity and Optimization. *AIChE Journal*, v.45, n.1, p.38-50, january 1999.

- READ, J. F.; JOHN, J.; MacPHERSON, J.; SCHAUBEL, C.; THERIAULT, A. The kinetics and mechanism of the oxidation of inorganic oxysulfur compounds by potassium ferrate. Part I. Sulfite, thiosulfate and dithionite ions. *Inorganica Chimica Acta*, v.315, p.96-106, 2001.
- REVELLE, P.; REVELLE, C. *The environment: issues and choices for society*. 3. ed. Boston: Jones and Bartlett, 1988. 749p.
- RIBEIRO, J. L. D. *Projeto de Experimentos na Otimização de Produtos e Processos*. UFRGS- PPGE. Apostila, jun. 1996.
- ROSSI, N. J.; UNFRIED, K. G. Solvay Interlox, Houston NO_x Control with Hydrogen Peroxide. *Metal Finishing*, p.16-19, apr. 1997.
- SANDELL, M. Putting NO_x in a Box. *Pollution Engineering*, p. 56-58, March 1998.
- SANTANA, C. G. *Utilização de ferrato(VI) no tratamento de ar poluído com SO₂*. Porto Alegre, 1997. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRGS, 1997.
- SCHNOOR, J. L. *Environmental modeling fate and transport of pollutants in water, air and soil*. New York, NY: J. Wiley, 1996. 628p.
- SCHREYER, J. M. EUA. Use of alkali metal ferrate as a decolorizing agent for caustic solution. *Patent* 2.536.703 Jan. 2., 1951.
- SCHREYER, J. M.; THOMPSON, G. W.; OCKERMAN, L. T. Oxidation of chromium(III) with potassium ferrate(VI). *Anal. Chem*, v.22, p.1426-1427, 1950.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. *Separation Process Principles*. New York, NY: John Wiley & Sons. 886p. 1998.
- SEDDON, W. A.; FLETCHER, J. W.; SOPCHYSHYN, F. C. *Can. J. Chem.* 51(7):1123-30 (1973) <http://www.rede.nd.edu/compilations/Misc/MIS_3.HTM>(05/02/02).
- SEEKER, W. R. High Efficiency and Low Cost NO_x Control via Promoted N-Agent Injection. *Prevention and Control of NO_x, VOCs, SO₂, and Toxic Air Emissions*. Oct 1997 <http://earth2.epa.gov/ncerqa_abstracts/sbir/97/air1/seeker.html> (23/01/98).
- SHARMA, V. K.; SMITH, J. O.; MILLERO, F. J. Ferrate(VI) Oxidation of Hydrogen Sulfide. *Environ. Sci. Technol.*, Washington, v.31, n.9, p.2486-2491, 1997.
- SHARMA, V. K. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*. Amsterdam, Elsevier Science, v. 6, p. 143-156, 2002.
- SHAW, H.; PERLMUTTER, H. D. Development of Aqueous Scrubber to Oxidize and Absorb NO_x. *Dept. of Chemical Engineering, Chemistry and Environmental Science, NJIT*. 1997.
- SILVEIRA, B. I. *Cinética das reações homogêneas*. São Paulo, E. Blücher. 1996. 172p.

- SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. *Principles of instrumental analysis*. 4. ed. New York, NY: Saunders College, 1992. 830p.
- STEUCH, H. E.; HILLE, J. T.; SUN, W. H.; BISNETT, M. J.; KIRK, D. W. Reduction of NO_x Emissions from a Dry Process Preheater Kiln with Calcliner Through the Use of the Urea-Based SNCR Process. *IEEE Transactions on Industry Applications*, New York, v.32, n.4, p.753-759, jul/aug. 1996.
- STREHLOW, H.; WAGNER, I. Z. *Phys. Chem. (Wiesbaden)* 132(2): 151-60 (1982) <http://www.rede.nd.edu/compilations/Misc/MIS_3.HTM>(05/02/02).
- THOMPSON, G. W.; OCKERMAN, L. T.; SCHREYER, J. M. Preparation and purification of potassium ferrate(VI). *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, v.73, p.1379-13-81, 1951.
- TREININ, A.; HAYON, E. *J. Am. Chem. Soc.* 92(20): 5821-8 (1970) <http://www.rede.nd.edu/compilations/Misc/MIS_3.HTM>(05/02/02).
- YANG, C.-L. Pulse-Energized Wet Tubular Electrostatic Precipitator for NO_x Emission Control. *Environmental Progress*, v.18, n.2, p.80-86, 1999.
- YEN, T. F. *Environmental chemistry: essentials of chemistry for engineering practice*. New Jersey: Prentice-Hall, 1999. 762p.
- WAGNER, I.; STREHLOW, H.; BUSSE, G. Z. *Phys. Chem. (Wiesbaden)* 123(1): 1-33 (1980) http://www.rede.nd.edu/compilations/Misc/MIS_3.HTM>(05/02/02).
- WAGNER, W. F.; GUMP, J. R.; HART, E. N. Factors Affecting the stability of aqueous potassium ferrate solution. *Anal. Chem.*, v.24, p.1497-1498, 1952.
- WAITE, T. D. Feasibility of wastewater treatment with ferrate. *Journal of the Environmental Engineering Division*. ASCE, EEG. P.1023-1034. 1979a.
- WAITE, T. D. USF. Rann Final Report Env. 76-83897. 1979b.
- WAITE, T. D.; GRAY, K. A. Oxidation and coagulation of wastewater effluent utilizing ferrate(VI) ion. *Stu. Environ. Sci. Chem. Prot. Environ.*, v.23, p.407-420, 1984.
- WARK, K.; WARNER, C. F. *Air pollution: its origin and control*. New York, NY: Harper & Row, 1976. 519p.
- WICKHAM, D.; KARPUK, M.E. Prevention and Control of NO_x, VOCs, SO₂ and toxic air emissions. *TDA Research*, 1995.
- WOJTOWICZ, M. A Novel Method for Simultaneous SO₂/N₂O Control in Coal Combustion. *Prevention and Control of NO_x, VOCs, SO₂, and Toxic Air Emissions*. Jan 1997. <http://earth2.epa.gov/ncercqa_abstracts/sbir/94/topicc10.html> (23/01/98).

WOOD, S. C. Select the Right NO_x Control Technology. *Chemical Engineering Progress*, New York, v.90, p.32-38, jan. 1994.

WOOD, R. H. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, v.80, p.2038-2041, 1958.

ANEXO 1

Resultados dos testes para as três vazões de gás testadas – 0,11; 0,21 e 0,43 L/min, e as três soluções lavadoras – KOH, NaOH e K₂FeO₄ mais a água

Limite de detecção do nitrito: 0,001 – 0,50 mg/L

Limite de detecção do nitrato: 0,001 – 2,20 mg/L

A1 - 22/09/00 - ÁGUA

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,43 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente= 26°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração do NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

t (segundos)	Conc. NO(ppm)	Conc. NO ₂ (ppm)
0	0	0
15	2	0
30	3	0
45	8	0
60	13	0
75	15	0
90	20	0
105	23	0
120	25	0
135	28	0
150	30	0
165	32	0
180	34	0
195	35	0
210	37	0
225	38	0
240	39	0
255	39	0
270	41	0
285	41	0
300	42	0

lavadores	pH	nitrito(mg/L)	nitrato(mg/L)
Lo	6,4	0,00	0,00
L1	6,5	0,00	0,00
L2	6,5	0,00	0,02
L3	6,5	0,00	0,00

A2 - 30/10/01 - ÁGUA

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,43 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 22°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração do NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	2	0
30	3	0
45	8	0
60	15	0
75	18	0
90	22	0
105	23	0
120	25	0
135	30	0
150	32	0
165	35	0
180	35	0
195	37	0
210	39	0
225	39	0
240	40	0
255	42	0
270	42	0
285	43	0
300	43	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 14%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	6,2	0,00	0,00
L1	6,2	0,00	0,01
L2	6,2	0,00	0,00
L3	6,2	0,00	0,01

A3 - 31/10/01 - ÁGUA

tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 22°C

Temperatura do banho= 25°C

Concentração do NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	1	0
45	2	0
60	3	0
75	5	0
90	6	0
105	7	0
120	9	0
135	11	0
150	13	0
165	14	0
180	15	0
195	18	0
210	19	0
225	20	0
240	21	0
255	22	0
270	22	0
285	23	0
300	23	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 54%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	6,0	0,00	0,00
L1	5,9	0,00	0,01
L2	6,1	0,00	0,01
L3	6,0	0,00	0,01

A4 - 01/11/01 - ÁGUA

tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 23°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração do NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	2	0
45	2	0
60	5	0
75	7	0
90	8	0
105	8	0
120	10	0
135	10	0
150	12	0
165	12	0
180	13	0
195	14	0
210	16	0
225	16	0
240	18	0
255	18	0
270	19	0
285	20	0
300	21	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 58%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	5,99	0,00	0,00
L1	5,28	0,00	0,01
L2	5,30	0,00	0,01
L3	5,43	0,00	0,00

A5 - 05/11/01 - ÁGUA

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,11 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 23°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	1	0
135	1	0
150	1	0
165	1	0
180	2	0
195	2	0
210	2	0
225	3	0
240	3	0
255	3	0
270	5	0
285	5	0
300	7	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 86%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	5,3	0,00	0,00
L1	5,6	0,00	0,01
L2	5,9	0,00	0,01
L3	5,6	0,00	0,01

A6 - 06/11/01 - ÁGUA

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,11 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 24°C

Temperatura do banho= 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	1	0
135	1	0
150	1	0
165	1	0
180	2	0
195	2	0
210	3	0
225	4	0
240	5	0
255	5	0
270	7	0
285	8	0
300	9	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 82%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	5,8	0,00	0,00
L1	5,8	0,00	0,01
L2	5,9	0,00	0,01
L3	5,9	0,00	0,01

A7 - 09/11/01 - ÁGUA

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,11 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 24°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	1	0
120	1	0
135	1	0
150	1	0
165	2	0
180	2	0
195	3	0
210	4	0
225	5	0
240	5	0
255	6	0
270	7	0
285	8	0
300	8	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 84%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	5,9	0,00	0,00
L1	5,8	0,00	0,00
L2	5,9	0,00	0,00
L3	5,9	0,00	0,00

A8 - 14/11/01 - ÁGUA

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 24°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração do NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	1	0
45	2	0
60	3	0
75	5	0
90	6	0
105	7	0
120	9	0
135	11	0
150	13	0
165	15	0
180	16	0
195	18	0
210	19	0
225	20	0
240	21	0
255	22	0
270	23	0
285	23	0
300	24	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 52%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	6,0	0,00	0,00
L1	5,9	0,00	0,01
L2	6,1	0,00	0,00
L3	6,0	0,00	0,01

A9 - 27/11/01 - ÁGUA

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,43 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 24°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Concentração da solução = água deionizada

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	2	0
30	3	0
45	8	0
60	15	0
75	18	0
90	22	0
105	25	0
120	28	0
135	33	0
150	34	0
165	36	0
180	35	0
195	37	0
210	39	0
225	40	0
240	41	0
255	41	0
270	42	0
285	43	0
300	43	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 14%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	6,2	0,00	0,00
L1	6,2	0,00	0,00
L2	6,2	0,00	0,01
L3	6,2	0,00	0,01

K1 - 26/03/02 - HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO - KOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,11 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 1000

t (segundos)	Conc. NO(ppm)	Conc. NO ₂ (ppm)
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	0	0
150	0	0
165	0	0
180	0	0
195	0	0
210	1	0
225	1	0
240	1	0
255	1	0
270	2	0
285	2	0
300	3	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 94%

lavadores	pH	alcalinidade(mgCaCO ₃ /L)
Lo	11,2	18,96
L1	11,2	17,42
L2	11,2	17,42
L3	11,2	18,45

K2 - 17/04/02 - HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO - KOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,11 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x
100

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	1	0
120	1	0
135	1	0
150	1	0
165	1	0
180	1	0
195	2	0
210	2	0
225	2	0
240	2	0
255	3	0
270	3	0
285	4	0
300	4	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 92%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>alcalinidade(mgCaCO₃/L)</i>
Lo	8,6	14,38
L1	8,6	15,25
L2	7,9	15,50
L3	7,7	15,85

K3 - 18/04/02 - HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO - KOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 26°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	1	0
30	2	0
45	3	0
60	7	0
75	7	0
90	8	0
105	9	0
120	10	0
135	11	0
150	12	0
165	13	0
180	14	0
195	14	0
210	14	0
225	15	0
240	16	0
255	17	0
270	18	0
285	19	0
300	20	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 60%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>alcalinidade(mgCaCO₃/L)</i>
Lo	11,3	19,47
L1	11,4	18,45
L2	11,4	18,96
L3	11,3	18,96

K4 - 18/04/02 - HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO - KOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 26°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	1	0
60	2	0
75	3	0
90	7	0
105	8	0
120	9	0
135	10	0
150	11	0
165	11	0
180	11	0
195	12	0
210	13	0
225	14	0
240	16	0
255	17	0
270	18	0
285	19	0
300	20	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 60%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>alcalinidade(mgCaCO₃/L)</i>
Lo	11,4	17,24
L1	11,5	17,86
L2	11,5	16,89
L3	11,5	16,56

K5 - 19/04/02 - HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO - KOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,43 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 26°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 1000

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	1	0
30	8	0
45	11	0
60	13	0
75	15	0
90	17	0
105	18	0
120	20	0
135	23	0
150	25	0
165	26	0
180	28	0
195	29	0
210	30	0
225	31	0
240	32	0
255	33	0
270	34	0
285	34	0
300	35	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 30%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>alcalinidade(mgCaCO₃/L)</i>
Lo	12,2	80,5
L1	12,2	78,9
L2	12,2	79,9
L3	12,2	79,9

K6 - 22/04/02 - HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO - KOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,43 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 24°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 100

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	2	0
30	10	0
45	14	0
60	15	0
75	18	0
90	20	0
105	22	0
120	24	0
135	26	0
150	28	0
165	30	0
180	31	0
195	33	0
210	35	0
225	36	0
240	37	0
255	37	0
270	38	0
285	39	0
300	40	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 20%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>alcalinidade(mgCaCO₃/L)</i>
Lo	10,2	8,20
L1	10,2	8,20
L2	10,2	8,20
L3	10,2	8,20

K7 - 22/04/02 - HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO - KOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 24°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração do NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	1	0
45	3	0
60	5	0
75	7	0
90	8	0
105	9	0
120	10	0
135	11	0
150	13	0
165	13	0
180	14	0
195	15	0
210	16	0
225	17	0
240	18	0
255	19	0
270	20	0
285	21	0
300	21	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 58%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>alcalinidade(mgCaCO₃/L)</i>
Lo	11,0	19,47
L1	11,2	19,47
L2	11,1	19,47
L3	11,2	19,47

S1 - 23/01/01 - HIDRÓXIDO DE SÓDIO - NaOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	2	0
30	5	0
45	5	0
60	6	0
75	6	0
90	7	0
105	8	0
120	9	0
135	9	0
150	10	0
165	11	0
180	11	0
195	12	0
210	13	0
225	14	0
240	15	0
255	19	0
270	19	0
285	20	0
300	21	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 58%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	11,3	0,00	0,00
L1	11,1	0,00	0,22
L2	11,1	0,00	0,22
L3	11,1	0,00	0,43

S2 - 06/02/02 - HIDRÓXIDO DE SÓDIO - NaOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,11 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 100

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	1	0
150	1	0
165	1	0
180	2	0
195	2	0
210	2	0
225	2	0
240	2	0
255	3	0
270	3	0
285	3	0
300	5	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 90%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	9,1	0,00	0,00
L1	9,4	0,00	0,00
L2	9,4	0,00	0,00
L3	9,2	0,00	0,00

S3 - 06/02/02 - HIDRÓXIDO DE SÓDIO - NaOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,11 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 1000

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	0	0
150	0	0
165	0	0
180	1	0
195	1	0
210	1	0
225	1	0
240	1	0
255	1	0
270	2	0
285	2	0
300	3	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 94%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	10,8	0,00	0,01
L1	10,9	0,00	0,00
L2	10,9	0,00	0,00
L3	10,8	0,00	0,00

S4 - 07/02/02 - HIDRÓXIDO DE SÓDIO - NaOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,43 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 100

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	1	0
30	8	0
45	9	0
60	12	0
75	13	0
90	16	0
105	17	0
120	20	0
135	21	0
150	24	0
165	25	0
180	28	0
195	29	0
210	30	0
225	31	0
240	32	0
255	33	0
270	34	0
285	35	0
300	37	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 26%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	10,1	0,00	0,00
L1	10,2	0,00	0,00
L2	10,3	0,00	0,00
L3	10,1	0,00	0,00

S5 - 07/02/02 - HIDRÓXIDO DE SÓDIO - NaOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,43 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração do NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 1000

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	3	0
45	7	0
60	8	0
75	13	0
90	14	0
105	17	0
120	18	0
135	21	0
150	23	0
165	25	0
180	27	0
195	29	0
210	30	0
225	31	0
240	32	0
255	33	0
270	33	0
285	34	0
300	35	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 30%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	11,5	0,00	0,00
L1	11,5	0,00	0,02
L2	11,5	0,00	0,00
L3	11,5	0,00	0,00

S6 - 25/04/02 - HIDRÓXIDO DE SÓDIO - NaOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 26°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	1	0
60	2	0
75	3	0
90	5	0
105	8	0
120	9	0
135	10	0
150	11	0
165	12	0
180	13	0
195	14	0
210	15	0
225	16	0
240	16	0
255	17	0
270	18	0
285	19	0
300	20	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 60%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	11,0	0,00	0,00
L1	11,0	0,00	0,02
L2	10,9	0,00	0,01
L3	11,0	0,00	0,00

S7 - 26/04/02 - HIDRÓXIDO DE SÓDIO - NaOH

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 26°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de hidróxido = razão estequiométrica x 500

t (segundos)	Conc. NO(ppm)	Conc. NO ₂ (ppm)
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	1	0
60	2	0
75	3	0
90	5	0
105	8	0
120	10	0
135	11	0
150	12	0
165	12	0
180	13	0
195	15	0
210	16	0
225	17	0
240	17	0
255	18	0
270	19	0
285	20	0
300	20	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 60%

lavadores	pH	nitrito(mg/L)	nitrato(mg/L)
Lo	11,6	0,00	0,00
L1	11,5	0,00	0,00
L2	11,4	0,00	0,00
L3	11,0	0,01	0,00

F1 - 18/10/00 - FERRATO
Tempo de detenção = 5 min
Q = 0,21 L/min
P = 1,0 atm
Temperatura ambiente = 27°C
Temperatura do banho = 25°C
Concentração do NO no gás = 50 ppm
Conc. da solução de ferrato = razão molar x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	1	0
150	1	0
165	1	0
180	1	0
195	1	0
210	1	0
225	1	0
240	1	0
255	1	0
270	2	0
285	2	0
300	2	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 96%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	9,9	0,00	0,00
L1	9,77	0,01	0,70
L2	9,82	0,00	0,70
L3	9,85	0,00	0,00

F2 - 31/10/00 - FERRATO
Tempo de detenção = 5 min
Q = 0,21 L/min
P = 1,0 atm
Temperatura ambiente = 23°C
Temperatura do banho = 25°C
Concentração do NO no gás = 50 ppm
Conc. da solução de ferrato = razão molar x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	1	0
90	1	0
105	1	0
120	2	0
135	2	0
150	3	0
165	3	0
180	5	0
195	5	0
210	7	0
225	7	0
240	7	0
255	8	0
270	8	0
285	9	0
300	9	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 82%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	10,54	nd	nd
L1	11,75	0,002	nd
L2	12,25	0,002	1,641
L3	12,47	0,001	0,321

F3 - 07/11/00 - FERRATO

Tempo de detenção = 5 min

Q = 0,21 L/min

P = 1,0 atm

Temperatura ambiente = 25°C

Temperatura do banho = 25°C

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Conc. da solução de ferrato = razão molar x 500

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	1	0
105	1	0
120	1	0
135	2	0
150	2	0
165	2	0
180	3	0
195	3	0
210	3	0
225	5	0
240	5	0
255	5	0
270	5	0
285	7	0
300	7	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 86%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	10,5	0,00	0,00
L1	10,8	0,01	0,10
L2	10,7	0,00	0,70
L3	10,7	0,01	0,20

F4 - 13/12/00 - FERRATO
Tempo de detenção = 5 min
Q = 0,11 L/min
P = 1,0 atm
Temperatura ambiente = 27°C
Temperatura do banho = 25°C
Concentração de NO no gás = 50 ppm
Conc. da solução de ferrato = razão molar x 1000

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	1	0
150	1	0
165	1	0
180	1	0
195	1	0
210	2	0
225	2	0
240	2	0
255	2	0
270	2	0
285	3	0
300	3	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 94%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	10,3	0,00	0,00
L1	10,3	0,02	0,00
L2	10,3	0,02	0,00
L3	10,2	0,02	0,00

F5 - 03/09/01 - FERRATO
Tempo de detenção = 5 min
Q = 0,43 L/min
P = 1,0 atm
Temperatura ambiente = 23°C
Temperatura do banho = 25°C
Concentração do NO no gás = 50 ppm
Conc. da solução de ferrato = razão molar x 1000

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	2	0
30	4	0
45	7	0
60	9	0
75	11	0
90	12	0
105	13	0
120	14	0
135	18	0
150	20	0
165	21	0
180	22	0
195	23	0
210	23	0
225	25	0
240	27	0
255	28	0
270	29	0
285	30	0
300	32	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 36%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	9,6	0,00	0,00
L1	9,9	0,00	0,01
L2	10,0	0,00	0,04
L3	9,9	0,00	0,00

F6 - 07/11/01 - FERRATO
Tempo de detenção = 5 min
Q = 0,11 L/min
P = 1,0 atm
Temperatura ambiente = 23°C
Temperatura do banho = 25°C
Concentração do NO no gás = 50 ppm
Conc. da solução de ferrato = razão molar x 1000

t (segundos)	Conc. NO(ppm)	Conc. NO₂(ppm)
0	0	0
15	0	0
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	1	0
150	1	0
165	1	0
180	1	0
195	1	0
210	1	0
225	1	0
240	1	0
255	1	0
270	1	0
285	1	0
300	1	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 98%

lavadores	pH	nitrito(mg/L)	nitrato(mg/L)
Lo	10,9	0,00	0,00
L1	10,4	0,00	0,08
L2	10,6	0,00	0,04
L3	10,5	0,00	0,11

F7 - 19/11/01 - FERRATO
Tempo de detenção = 5 min
Q = 0,43 L/min
P = 1,0 atm
Temperatura ambiente = 23°C
Temperatura do banho = 25°C
Concentração de NO no gás = 50 ppm
Conc. da solução de ferrato = razão molar x 100

<i>t (segundos)</i>	<i>Conc. NO(ppm)</i>	<i>Conc. NO₂(ppm)</i>
0	0	0
15	2	0
30	3	0
45	5	0
60	9	0
75	13	0
90	14	0
105	15	0
120	17	0
135	19	0
150	21	0
165	22	0
180	22	0
195	23	0
210	24	0
225	26	0
240	27	0
255	28	0
270	29	0
285	30	0
300	31	0

Eficiência de remoção em relação ao NO inicial = 38%

<i>lavadores</i>	<i>pH</i>	<i>nitrito(mg/L)</i>	<i>nitrato(mg/L)</i>
Lo	10,8	0,00	0,00
L1	10,7	0,00	0,04
L2	10,7	0,00	0,03
L3	10,7	0,00	0,02

ANEXO 2

**Resultados para os tempos de detenção de 5, 15 e 30 minutos, para as soluções: K_2FeO_4 ,
NaOH, KOH e H_2O**

Planilha 1 - K_2FeO_4

Tempos de detenção = 5, 15 e 30 minutos

Q = 0,21 L/min

razão estequiométrica x 500

Concentração de NO inicial = 50 ppm

Concentração da solução de ferrato(VI) = 63,100 mg/L

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
1	0	0	0	
2	2	1	2	
3	5	3	3	
4	7	5	5	
5	9	7	8	
%rem.NO	82	86	84	84

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
5	15	18	16	
6	17	21	20	
7	20	23	22	
8	22	25	24	
9	23	25	25	
10	24	26	25	
11	25	27	26	
12	26	28	27	
13	27	28	27	
14	27	28	28	
15	27	28	28	
%rem.NO	46	44	44	44

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
15	27	28	28	
16	27	29	28	
17	28	29	28	
18	28	29	29	
19	28	29	29	
20	28	29	29	
21	28	29	29	
22	29	29	29	
23	30	30	29	
24	30	30	29	
25	31	30	30	
26	31	30	30	
27	31	30	30	
28	31	30	30	
29	31	30	30	
30	31	30	30	
%rem.NO	38	40	40	40

Planilha 2 - KOH
Tempos de detenção = 5, 15 e 30 minutos
Q = 0,21 L/min
razão estequiométrica x 500
Concentração de NO inicial = 50 ppm
Concentração da solução de hidróxido de potássio = 35,700 mg/L

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
1	7	2	5	
2	10	9	10	
3	14	11	14	
4	16	16	18	
5	20	20	22	
%rem.NO	60	60	56	60

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
5	26	22	23	
6	29	25	25	
7	31	27	25	
8	31	30	28	
9	32	31	30	
10	32	33	32	
11	33	35	34	
12	35	36	36	
13	35	37	36	
14	35	37	37	
15	35	38	38	
%rem.NO	30	24	24	24

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
15	35	33	35	
16	35	35	35	
17	35	35	36	
18	35	35	36	
19	36	35	36	
20	36	35	37	
21	36	35	37	
22	36	36	37	
23	36	36	37	
24	36	37	38	
25	37	37	38	
26	37	38	38	
27	37	38	38	
28	38	39	39	
29	39	40	39	
30	39	40	39	
%rem.NO	22	20	22	22

Planilha 3 - NaOH
Tempos de detenção = 5, 15 e 30 minutos
Q = 0,21 L/min
razão estequiométrica x 500
Concentração de NO inicial = 50 ppm
Concentração da solução de hidróxido de sódio = 25,500 mg/L

	teste 1	teste2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
1	3	7	5	
2	10	11	9	
3	14	15	13	
4	17	19	17	
5	20	23	22	
%rem.NO	60	54	56	56

	teste 1	teste2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
5	20	23	22	
6	23	27	23	
7	25	29	25	
8	28	31	27	
9	29	33	29	
10	31	34	32	
11	31	35	33	
12	32	36	35	
13	33	36	35	
14	33	37	36	
15	33	38	37	
%rem.NO	34	24	26	26

	teste 1	teste2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
15	38	37	37	
16	38	37	37	
17	38	38	37	
18	38	38	38	
19	39	38	38	
20	39	38	38	
21	39	38	38	
22	39	39	39	
23	39	39	39	
24	39	39	39	
25	39	39	39	
26	39	40	39	
27	39	40	39	
28	39	40	39	
29	39	40	39	
30	39	40	39	
%rem.NO	22	20	22	22

Planilha 4 - H₂O
Tempos de detenção = 5, 15 e 30 minutos
Q = 0,21 L/min
razão estequiométrica x 500
Concentração de NO inicial = 50 ppm
Concentração da solução = água deionizada

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
1	3	1	2	
2	9	8	8	
3	13	12	12	
4	16	16	17	
5	20	20	21	
%rem.NO	60	60	58	60

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
5	20	20	20	
6	23	24	23	
7	26	27	25	
8	29	29	27	
9	31	31	30	
10	33	33	32	
11	34	35	34	
12	35	37	35	
13	36	38	36	
14	37	38	37	
15	37	39	39	
%rem.NO	26	22	22	22

	teste 1	teste 2	teste 3	
<i>t (min)</i>	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	Conc.NO(ppm)	% rem.NO -teste Q
0	0	0	0	
15	39	39	38	
16	39	39	38	
17	40	39	39	
18	40	39	39	
19	40	39	39	
20	40	40	39	
21	40	40	39	
22	40	40	40	
23	40	40	40	
24	40	40	40	
25	40	40	40	
26	40	41	40	
27	40	41	40	
28	40	41	40	
29	40	41	40	
30	40	41	40	
%rem.NO	20	18	20	20

ANEXO 3

Resultados para as três razões molares (2/1, 5/1 e 10/1) e soluções de K_2FeO_4 , KOH e H_2O ; com tempo de detenção de 1 hora e concentração inicial de $NO = 50 \text{ ppm} = 61.224 \text{ mg/m}^3 = 0,0612 \text{ mg/L}$

Limite de detecção do nitrito: 0,001 – 0,50 mg/L

Limite de detecção do nitrato: 0,001 – 2,20 mg/L

K₂ FeO₄ - razão 2/1

Q = 0,21 L/min

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Concentração de FeO₄²⁻ na solução = 3,852 mg/L

Tempo de detenção = 1 h

data	<i>30/Jul</i>	<i>08/Ago</i>	<i>15/Ago</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	2	7	5	5
5	9	12	11	11
6	12	16	15	14
7	16	22	21	20
8	20	24	23	22
9	23	26	25	25
10	25	28	27	27
11	27	29	28	28
12	29	29	28	29
13	29	30	29	29
14	30	30	29	30
15	30	31	30	30
16	31	31	30	31
17	32	31	30	31
18	33	31	30	31
19	33	31	31	32
20	33	32	32	32
21	34	32	32	33
22	34	32	32	33
23	34	32	32	33
24	34	32	32	33
25	34	32	32	33
26	34	32	32	33
27	35	32	33	33
28	35	32	33	33
29	35	33	33	34
30	35	33	33	34
31	35	33	33	34
32	35	33	33	34
33	35	33	33	34
34	35	33	33	34
35	35	33	33	34
36	35	33	33	34
37	35	34	33	34
38	35	34	33	34
39	35	34	33	34
40	35	34	33	34
41	35	34	33	34
42	35	34	33	34
43	35	34	33	34
44	35	34	33	34
45	36	34	33	34
46	36	34	33	34
47	36	34	33	34
48	36	34	33	34

cont.				
49	36	34	33	34
50	36	34	34	35
51	36	34	34	35
52	36	34	34	35
53	36	34	34	35
54	36	34	34	35
55	36	34	34	35
56	36	34	34	35
57	36	34	34	35
58	36	34	34	35
59	36	34	34	35
60	36	34	34	35
Efic. rem.	28%	32%	32%	31%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,10	0,00	0,00	
L2	0,10	0,01	0,05	
L3	0,00	0,01	0,04	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,03	
L2	0,02	0,02	0,03	
L3	0,00	0,01	0,05	
	pH	pH	pH	
Lo	9,3	8,5	8,9	
L1	9,2	8,8	9,0	
L2	9,2	8,7	9,5	
L3	9,3	8,7	9,5	

K₂ FeO₄ - razão 5/1

Q = 0,21 L/min

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Concentração de FeO₄²⁻ na solução = 9,630 mg/L

Tempo de detenção = 1 h

data	<i>24/Jul</i>	<i>31/Jul</i>	<i>12/Ago</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	3	5	5	4
5	5	8	7	7
6	9	11	10	10
7	12	15	13	13
8	14	19	15	16
9	17	22	21	20
10	20	25	23	23
11	23	27	25	25
12	25	28	26	26
13	26	29	27	27
14	28	30	29	29
15	29	30	30	30
16	30	30	30	30
17	31	30	31	31
18	31	31	31	31
19	31	31	31	31
20	32	31	32	32
21	33	32	32	32
22	33	32	32	32
23	34	32	32	33
24	34	32	32	33
25	34	32	32	33
26	34	32	32	33
27	34	32	32	33
28	34	32	32	33
29	34	32	33	33
30	34	32	33	33
31	35	32	33	33
32	35	33	33	34
33	35	33	33	34
34	35	33	33	34
35	35	33	33	34
36	35	33	33	34
37	35	33	33	34
38	35	33	33	34
39	35	33	33	34
40	35	33	34	34
41	35	33	34	34
42	35	33	34	34
43	35	33	34	34
44	35	33	34	34
45	36	33	34	34
46	36	33	34	34
47	36	34	34	35
48	36	34	35	35

cont.				
49	36	34	35	35
50	36	34	35	35
51	36	34	35	35
52	36	34	35	35
53	36	34	35	35
54	36	34	35	35
55	36	34	35	35
56	36	34	35	35
57	36	34	35	35
58	36	34	35	35
59	36	34	35	35
60	36	34	35	35
Efic. rem.	28%	32%	30%	30%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,01	0,00	0,01	
L2	0,00	0,01	0,00	
L3	0,00	0,03	0,02	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,04	0,00	0,02	
L1	0,15	0,05	0,02	
L2	0,18	0,07	0,04	
L3	0,21	0,04	0,04	
	pH	pH	pH	
Lo	9,4	9,5	9,4	
L1	9,8	9,5	9,7	
L2	9,8	9,4	10,0	
L3	9,8	9,6	10,0	

K₂ FeO₄ - razão 10/1

Q = 0,21 L/min

Concentração de NO no gás = 50 ppm

Concentração de FeO₄²⁻ na solução = 19,260 mg/L

Tempo de detenção = 1 h

data	<i>25/Jul</i>	<i>07/Ago</i>	<i>14/Ago</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	3	5	4	4
5	9	9	10	9
6	13	13	13	13
7	15	16	16	16
8	18	19	19	19
9	20	21	20	20
10	23	23	22	23
11	25	25	25	25
12	27	26	26	26
13	28	27	27	27
14	29	28	28	28
15	30	29	30	30
16	30	30	30	30
17	31	30	30	30
18	31	30	31	31
19	31	30	31	31
20	32	31	31	31
21	32	31	31	31
22	32	31	31	31
23	32	31	31	31
24	32	31	31	31
25	33	31	31	32
26	33	31	31	32
27	33	31	31	32
28	33	31	31	32
29	34	31	31	32
30	34	31	31	32
31	34	31	31	32
32	34	31	31	32
33	34	31	31	32
34	34	31	31	32
35	34	31	31	32
36	34	32	32	33
37	34	32	32	33
38	34	32	32	33
39	34	32	32	33
40	34	32	32	33
41	34	32	32	33
42	34	32	32	33
43	34	32	32	33
44	34	32	32	33
45	34	32	32	33
46	34	33	32	33
47	34	33	32	33
48	34	33	32	33

cont.				
49		34	33	32
50		34	33	33
51		34	33	33
52		34	33	33
53		35	33	33
54		35	33	33
55		35	33	33
56		35	33	33
57		35	33	33
58		35	33	33
59		35	33	33
60		35	33	33
Efic. rem.		30%	34%	34%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo		0,00	0,00	0,00
L1		0,00	0,01	0,00
L2		0,01	0,01	0,01
L3		0,01	0,00	0,02
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo		0,02	0,00	0,00
L1		0,10	0,02	0,03
L2		0,07	0,04	0,10
L3		0,01	0,05	0,06
	pH	pH	pH	
Lo		9,8	9,5	9,6
L1		9,8	9,7	9,8
L2		9,8	9,7	9,8
L3		9,8	9,6	9,9

KOH - razão 2/1**Q = 0,21 L/min****Concentração de NO no gás = 50 ppm****Concentração de KOH na solução = 1,799 mg/L****Tempo de detenção = 1 h**

data	<i>31/Jul</i>	<i>01/Ago</i>	<i>13/08/02</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	3	0	5	3
5	11	7	10	9
6	17	15	16	16
7	22	22	21	22
8	26	25	25	25
9	29	27	28	28
10	31	30	31	31
11	33	33	32	33
12	34	34	33	34
13	35	35	35	35
14	35	35	35	35
15	36	35	36	36
16	37	36	36	36
17	37	37	37	37
18	37	37	37	37
19	37	37	37	37
20	37	38	37	37
21	37	38	37	37
22	37	38	37	37
23	38	38	37	38
24	38	38	38	38
25	38	38	38	38
26	38	38	38	38
27	38	38	38	38
28	38	38	38	38
29	38	38	38	38
30	38	38	38	38
31	38	38	38	38
32	38	38	38	38
33	38	38	38	38
34	38	38	38	38
35	38	38	38	38
36	38	38	38	38
37	38	38	38	38
38	38	38	38	38
39	38	38	38	38
40	38	38	38	38
41	38	38	38	38
42	38	38	38	38
43	38	38	38	38
44	38	38	38	38
45	38	38	38	38
46	38	38	38	38
47	38	38	38	38
48	38	38	38	38

Cont.	38	38	38	38
49	38	38	38	38
50	38	38	38	38
51	38	38	38	38
52	38	38	38	38
53	38	38	38	38
54	38	38	38	38
55	38	38	38	38
56	38	39	38	38
57	38	39	38	38
58	38	39	38	38
59	38	39	38	38
60	38	39	38	38
Efic. rem.	24%	22%	24%	24%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,10	0,00	0,00	
L2	0,10	0,00	0,00	
L3	0,00	0,00	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,01	
L2	0,00	0,00	0,00	
L3	0,00	0,00	0,01	
	pH	pH	pH	
Lo	7,9	7,8	7,6	
L1	7,3	7,5	7,6	
L2	7,1	7,5	7,6	
L3	7,7	7,5	7,6	

KOH - razão 5/1**Q = 0,21 L/min****Concentração de NO no gás = 50 ppm****Concentração de KOH na solução = 4,499 mg/L****Tempo de detenção = 1 h**

data	<i>05/Ago</i>	<i>19/Ago</i>	<i>21/Ago</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	5	4	6	5
5	10	9	10	10
6	13	13	12	13
7	17	18	18	18
8	21	20	21	21
9	24	23	24	24
10	26	26	26	26
11	28	28	27	28
12	31	30	30	30
13	32	32	32	32
14	34	34	33	34
15	35	34	34	34
16	35	35	35	35
17	35	36	35	35
18	36	36	36	36
19	36	36	36	36
20	37	36	36	36
21	37	37	37	37
22	37	37	37	37
23	37	37	37	37
24	38	38	37	38
25	38	38	38	38
26	38	38	38	38
27	38	38	38	38
28	38	38	38	38
29	38	38	38	38
30	38	38	38	38
31	38	38	38	38
32	39	38	38	38
33	39	38	38	38
34	39	39	39	39
35	39	39	39	39
36	39	39	39	39
37	39	39	39	39
38	39	39	39	39
39	39	39	39	39
40	39	39	39	39
41	39	39	39	39
42	39	39	39	39
43	39	39	39	39
44	39	39	39	39
45	39	39	39	39
46	39	39	39	39
47	39	39	39	39
48	39	39	39	39

Cont.				
49	39	39	39	39
50	39	39	39	39
51	39	39	39	39
52	39	39	39	39
53	39	39	39	39
54	39	39	39	39
55	39	39	39	39
56	39	39	39	39
57	39	39	39	39
58	39	40	39	39
59	39	40	39	39
60	39	40	39	39
Efic. rem.	22%	20%	22%	22%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,01	
L1	0,10	0,00	0,10	
L2	0,10	0,20	0,00	
L3	0,00	0,10	0,10	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,01	0,00	0,02	
L1	0,02	0,04	0,02	
L2	0,02	0,02	0,02	
L3	0,03	0,02	0,04	
	pH	pH	pH	
Lo	9,6	9,7	9,7	
L1	9,7	9,7	9,6	
L2	9,6	9,4	9,6	
L3	9,6	9,5	9,6	

KOH - razão 10/1**Q = 0,21 L/min****Concentração de NO no gás = 50 ppm****Concentração de KOH na solução = 8,999 mg/L****Tempo de detenção = 1 h**

data	<i>06/Ago</i>	<i>22/Ago</i>	<i>26/Ago</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	5	6	5	5
5	10	11	9	10
6	14	14	13	14
7	19	18	18	18
8	22	23	22	22
9	25	24	26	25
10	28	27	27	27
11	30	31	30	30
12	32	32	32	32
13	33	32	33	33
14	35	34	34	34
15	35	35	35	35
16	36	35	36	36
17	36	36	36	36
18	36	36	37	36
19	37	36	37	37
20	37	37	37	37
21	37	38	37	37
22	38	38	38	38
23	38	38	38	38
24	38	38	38	38
25	38	38	38	38
26	38	38	38	38
27	38	38	38	38
28	38	38	38	38
29	38	38	38	38
30	38	39	39	39
31	38	39	39	39
32	39	39	39	39
33	39	39	39	39
34	39	39	39	39
35	39	39	39	39
36	39	39	39	39
37	39	39	39	39
38	39	39	39	39
39	39	39	39	39
40	39	39	39	39
41	39	39	39	39
42	39	39	39	39
43	39	39	39	39
44	39	39	39	39
45	39	39	39	39
46	39	39	39	39
47	39	39	39	39
48	39	39	39	39

cont.				
49	39	39	39	39
50	39	39	39	39
51	39	39	39	39
52	39	39	39	39
53	39	39	39	39
54	39	39	39	39
55	39	39	39	39
56	39	39	39	39
57	39	39	39	39
58	39	39	40	39
59	39	39	40	39
60	39	39	40	39
Efic. rem.	22%	22%	20%	22%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,1	
L1	0,10	0,00	0	
L2	0,10	0,10	0	
L3	0,00	0,10	0,01	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0	
L1	0,01	0,00	0	
L2	0,00	0,00	0	
L3	0,00	0,02	0	
	pH	pH	pH	
Lo	10,0	9,9	10,3	
L1	10,0	10,0	10,1	
L2	10,0	10,0	10,1	
L3	10,0	10,1	10,2	

H₂O
Q = 0,21 L/min - Concentração no = 50 ppm - td = 1 h
Concentração de NO no gás = 50 ppm
Tempo de detenção = 1 h

data	<i>30/Jul</i>	<i>02/Ago</i>	<i>02/Ago</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	3	0	5	3
4	11	9	10	10
5	17	16	16	16
6	22	21	22	22
7	27	27	26	27
8	30	31	31	31
9	33	33	32	33
10	34	34	33	34
11	35	35	34	35
12	36	35	35	35
13	37	36	36	36
14	37	37	37	37
15	38	38	39	38
16	38	39	39	39
17	39	39	39	39
18	39	39	39	39
19	39	39	39	39
20	39	39	39	39
21	39	40	39	39
22	39	40	40	40
23	40	40	40	40
24	40	40	40	40
25	40	40	40	40
26	40	40	40	40
27	40	40	40	40
28	40	40	40	40
29	40	40	40	40
30	40	40	40	40
31	40	40	40	40
32	40	40	40	40
33	40	40	40	40
34	40	40	40	40
35	40	40	40	40
36	40	40	40	40
37	40	40	40	40
38	40	40	40	40
39	40	40	40	40
40	40	40	40	40
41	40	40	40	40
42	40	40	40	40
43	40	40	40	40
44	40	40	40	40
45	40	40	40	40
46	40	40	40	40
47	40	40	40	40
48	40	40	40	40
49	40	40	40	40
50	40	40	40	40

cont.				
51	40	40	40	40
52	40	40	40	40
53	40	40	40	40
54	40	40	40	40
55	40	40	40	40
56	40	40	40	40
57	40	41	40	40
58	40	41	40	40
59	40	41	40	40
60	40	41	40	40
Efic. rem.	20%	18%	20%	20%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,00	0,00	0,00	
L3	0,00	0,01	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,01	
L1	0,00	0,02	0,00	
L2	0,01	0,00	0,00	
L3	0,00	0,01	0,00	
	pH	pH	pH	
Lo	5,4	5,9	5,9	
L1	5,9	6,0	6,0	
L2	6,1	6,0	6,0	
L3	6,9	6,5	6,7	

Médias dos testes com Q=0,21 L/min e Concentração de NO=50ppm							
t(min)	K₂FeO₄			KOH			H₂O
	média razão 2/1	média razão 5/1	média razão 10/1	média razão 2/1	média razão 5/1	média razão 10/1	média
	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	3
4	5	4	4	3	5	5	10
5	11	7	9	9	10	10	16
6	14	10	13	16	13	14	22
7	20	13	16	22	18	18	27
8	22	16	19	25	21	22	31
9	25	20	20	28	24	25	33
10	27	23	23	31	26	27	34
11	28	25	25	33	28	30	35
12	29	26	26	34	30	32	35
13	29	27	27	35	32	33	36
14	30	29	28	35	34	34	37
15	30	30	30	36	34	35	38
16	31	30	30	36	35	36	39
17	31	31	30	37	35	36	39
18	31	31	31	37	36	36	39
19	32	31	31	37	36	37	39
20	32	32	31	37	36	37	39
21	33	32	31	37	37	37	39
22	33	32	31	37	37	38	40
23	33	33	31	38	37	38	40
24	33	33	31	38	38	38	40
25	33	33	32	38	38	38	40
26	33	33	32	38	38	38	40
27	33	33	32	38	38	38	40
28	33	33	32	38	38	38	40
29	34	33	32	38	38	38	40
30	34	33	32	38	38	39	40
31	34	33	32	38	38	39	40
32	34	34	32	38	38	39	40
33	34	34	32	38	38	39	40
34	34	34	32	38	39	39	40
35	34	34	32	38	39	39	40
36	34	34	33	38	39	39	40
37	34	34	33	38	39	39	40
38	34	34	33	38	39	39	40
39	34	34	33	38	39	39	40
40	34	34	33	38	39	39	40
41	34	34	33	38	39	39	40
42	34	34	33	38	39	39	40
43	34	34	33	38	39	39	40
44	34	34	33	38	39	39	40
45	34	34	33	38	39	39	40
46	34	34	33	38	39	39	40
47	34	35	33	38	39	39	40
48	34	35	33	38	39	39	40
49	34	35	33	38	39	39	40
50	35	35	33	38	39	39	40
51	35	35	33	38	39	39	40
52	35	35	33	38	39	39	40

cont.								
53	35	35	34	38	39	39	40	
54	35	35	34	38	39	39	40	
55	35	35	34	38	39	39	40	
56	35	35	34	38	39	39	40	
57	35	35	34	38	39	39	40	
58	35	35	34	38	39	39	40	
59	35	35	34	38	39	39	40	
60	35	35	34	38	39	39	40	
Efic. rem.	31%	30%	33%	24%	22%	22%	20%	

ANEXO 4

**Resultados para as quatro razões molares (1/1, 2/1, 5/1 e 10/1) e soluções de K_2FeO_4 ,
KOH e H_2O ; com tempo de detenção de 1 hora e concentração inicial de
NO = 98 ppm = $120.000 \text{ mg/m}^3 = 0,1200 \text{ mg/L}$**

Limite de detecção do nitrito: 0,001 – 0,50 mg/L

Limite de detecção do nitrato: 0,001 – 2,20 mg/L

K₂ FeO₄ - razão 2/1

Q = 0,21 L/min

Concentração de NO no gás = 98 ppm

Concentração de FeO₄²⁻ = 7,550 mg/L

Tempo de detenção = 1 h

data	<i>09/Out</i>	<i>11/Out</i>	<i>25/Out</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	2	1
3	8	7	9	8
4	17	15	17	16
5	20	19	20	20
6	34	35	33	34
7	40	40	41	40
8	44	45	45	45
9	46	49	48	48
10	48	49	48	48
11	54	54	53	54
12	56	55	55	55
13	57	57	56	57
14	58	58	57	58
15	59	58	58	58
16	61	60	61	61
17	62	61	61	61
18	62	61	62	62
19	63	62	63	63
20	64	63	64	64
21	64	64	64	64
22	65	64	65	65
23	65	64	65	65
24	65	64	65	65
25	66	64	66	65
26	66	65	66	66
27	66	65	66	66
28	66	65	66	66
29	66	65	66	66
30	66	65	66	66
31	66	66	66	66
32	66	66	66	66
33	66	66	66	66
34	66	66	66	66
35	66	66	66	66
36	66	66	66	66
37	66	66	66	66
38	66	66	66	66
39	66	66	66	66
40	67	66	66	66
41	67	66	66	66
42	67	66	66	66
43	67	66	66	66
44	67	66	66	66
45	67	66	66	66
46	67	66	66	66
47	67	66	66	66
48	67	66	66	66

cont.				
49	67	66	66	66
50	67	66	66	66
51	67	66	66	66
52	67	66	66	66
53	67	66	66	66
54	67	66	66	66
55	67	66	66	66
56	67	66	66	66
57	67	66	66	66
58	67	66	66	66
59	67	66	66	66
60	67	66	66	66
Efic. rem.	32%	33%	33%	33%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,04	0,04	0,03	
L2	0,03	0,04	0,03	
L3	0,02	0,03	0,01	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,01	
L1	0,03	0,09	0,10	
L2	0,10	0,12	0,14	
L3	0,05	0,08	0,04	
	pH	pH	pH	
Lo	9,4	9,7	9,5	
L1	9,5	9,9	9,7	
L2	9,5	9,8	9,8	
L3	9,7	9,7	9,9	

K₂FeO₄ - razão 5/1

Q = 0,21 L/min

Concentração de NO = 98 ppm

Concentração de FeO₄²⁻ = 18,875 mg/L

Tempo de detenção = 1h

data	<i>08/Out</i>	<i>28/Out</i>	<i>29/Out</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	2	1
4	8	7	8	8
5	15	14	15	15
6	21	20	20	20
7	27	25	26	26
8	33	34	33	33
9	38	38	37	38
10	42	41	43	42
11	43	43	45	44
12	47	45	48	47
13	51	50	51	51
14	53	52	54	53
15	55	54	55	55
16	56	56	56	56
17	58	58	57	58
18	60	61	58	60
19	60	61	60	60
20	61	61	61	61
21	62	62	61	62
22	63	63	62	63
23	64	63	64	64
24	64	64	64	64
25	65	65	64	65
26	65	65	65	65
27	65	65	66	65
28	65	65	66	65
29	65	65	66	65
30	66	65	66	66
31	66	66	66	66
32	66	66	66	66
33	66	66	66	66
34	66	66	66	66
35	66	66	66	66
36	66	66	66	66
37	66	66	66	66
38	66	66	66	66
39	66	66	67	66
40	67	67	67	67
41	67	67	67	67
42	67	67	67	67
43	68	67	68	68
44	68	67	68	68
45	68	68	68	68
46	68	68	68	68
47	69	68	68	68
48	69	68	68	68

cont.				
49	69	68	68	68
50	69	68	68	68
51	69	68	68	68
52	69	68	68	68
53	69	68	68	68
54	69	68	68	68
55	69	68	68	68
56	69	68	68	68
57	69	68	68	68
58	69	68	68	68
59	69	68	68	68
60	69	68	68	68
Efic. rem.	30%	31%	31%	31%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,01	0,00	
L2	0,00	0,01	0,00	
L3	0,00	0,00	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,15	0,11	0,20	
L2	0,12	0,15	0,09	
L3	0,08	0,10	0,10	
	pH	pH	pH	
Lo	9,7	9,5	9,8	
L1	9,9	9,8	9,8	
L2	10,0	9,9	10,2	
L3	10,0	10,3	10,5	

K₂ FeO₄ - razão 10/1

Q = 0,21 L/min

Concentração de NO no gás = 98 ppm

Concentração de FeO₄²⁻ na solução = 37,750 mg/L

Tempo de detenção = 1 h

data	<i>07/Out</i>	<i>30/Out</i>	<i>31/Out</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	8	7	9	8
4	14	12	13	13
5	18	19	19	19
6	25	24	26	25
7	32	32	31	32
8	37	38	37	37
9	42	43	41	42
10	43	44	42	43
11	48	49	48	48
12	51	52	50	51
13	53	53	52	53
14	54	54	53	54
15	54	55	54	54
16	56	56	56	56
17	57	57	57	57
18	58	57	58	58
19	59	58	58	58
20	63	61	61	62
21	63	61	62	62
22	63	61	63	62
23	63	62	63	63
24	63	63	64	63
25	64	64	64	64
26	64	64	64	64
27	65	65	64	65
28	65	65	65	65
29	65	65	65	65
30	66	65	65	65
31	66	66	66	66
32	66	66	66	66
33	66	66	66	66
34	66	66	67	66
35	67	66	67	67
36	67	66	67	67
37	68	67	68	68
38	68	68	68	68
39	69	68	68	68
40	69	69	69	69
41	69	69	69	69
42	69	69	69	69
43	69	69	70	69
44	69	69	70	69
45	69	69	70	69
46	69	69	70	69
47	69	69	70	69
48	69	69	70	69

cont.				
49	69	69	70	69
50	69	69	70	69
51	69	69	70	69
52	69	69	70	69
53	69	69	70	69
54	69	69	70	69
55	69	69	70	69
56	69	69	70	69
57	69	69	70	69
58	69	69	70	69
59	69	69	70	69
60	69	69	70	69
Efic. rem.	30%	30%	29%	30%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,00	0,01	0,00	
L3	0,00	0,01	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,02	0,15	0,12	
L2	0,23	0,10	0,20	
L3	0,04	0,08	0,02	
	pH	pH	pH	
Lo	10,2	10,5	10,0	
L1	10,3	10,8	10,2	
L2	10,4	10,8	10,5	
L3	10,5	10,7	10,5	

KOH - razão 2/1**Q = 0,21 L/min****Concentração de NO no gás = 98 ppm****Concentração de KOH na solução = 5,600 mg/L****Tempo de detenção = 1 h**

data	<i>15/Out</i>	<i>01/Nov</i>	<i>04/Nov</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	5	7	7	6
4	12	13	12	12
5	20	21	19	20
6	30	29	28	29
7	38	37	37	37
8	46	46	45	46
9	52	51	53	52
10	55	54	55	55
11	60	59	60	60
12	63	62	61	62
13	65	64	63	64
14	69	68	68	68
15	72	70	71	71
16	72	72	72	72
17	74	73	74	74
18	74	75	74	74
19	76	75	76	76
20	76	76	76	76
21	77	77	76	77
22	78	78	77	78
23	78	79	78	78
24	79	79	78	79
25	79	79	79	79
26	80	79	79	79
27	80	80	80	80
28	80	80	80	80
29	81	80	81	81
30	81	81	81	81
31	81	81	81	81
32	81	81	81	81
33	81	81	82	81
34	81	82	82	82
35	81	82	82	82
36	82	82	82	82
37	82	82	82	82
38	82	82	82	82
39	82	82	82	82
40	82	82	82	82
41	82	82	82	82
42	82	82	83	82
43	82	83	83	83
44	83	83	83	83
45	83	83	83	83
46	83	83	83	83
47	83	83	83	83
48	83	83	83	83

cont.				
49	83	83	83	83
50	83	83	83	83
51	83	83	83	83
52	83	83	83	83
53	83	83	83	83
54	83	83	83	83
55	83	83	83	83
56	83	83	83	83
57	83	83	83	83
58	83	83	84	83
59	83	83	84	83
60	83	83	84	83
Efic. rem.	15%	15%	14%	15%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,00	0,00	0,02	
L3	0,00	0,00	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,01	0,00	0,01	
L3	0,00	0,00	0,02	
	pH	pH	pH	
Lo	9,6	9,8	10,0	
L1	9,5	9,9	10,1	
L2	9,5	9,7	9,9	
L3	9,4	9,5	9,8	

KOH - razão 5/1**Q = 0,21 L/min****Concentração de NO no gás = 98 ppm****Concentração de KOH na solução = 14,100 mg/L****Tempo de detenção = 1 h**

data	<i>16/Out</i>	<i>06/Nov</i>	<i>07/Nov</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	2	3	0	2
3	14	15	13	14
4	25	26	24	25
5	36	36	35	36
6	46	48	45	46
7	52	54	51	52
8	56	57	56	56
9	61	62	60	61
10	64	65	63	64
11	67	67	66	67
12	68	69	69	69
13	70	71	70	70
14	71	72	71	71
15	72	72	72	72
16	72	72	72	72
17	72	73	72	72
18	73	73	72	73
19	73	73	73	73
20	74	74	73	74
21	74	74	74	74
22	74	74	74	74
23	75	74	74	74
24	75	75	75	75
25	75	75	75	75
26	75	75	75	75
27	75	76	75	75
28	76	76	76	76
29	76	76	76	76
30	76	76	76	76
31	77	76	76	76
32	77	77	77	77
33	77	77	77	77
34	78	77	77	77
35	78	78	78	78
36	78	78	78	78
37	79	79	79	79
38	80	79	79	79
39	80	80	79	80
40	80	80	80	80
41	80	80	80	80
42	80	80	80	80
43	80	80	80	80
44	80	81	80	80
45	80	81	81	81
46	81	81	81	81
47	81	81	81	81
48	81	81	81	81

cont.				
49	81	81	81	81
50	81	81	81	81
51	81	82	81	81
52	81	82	81	81
53	82	82	82	82
54	82	82	82	82
55	82	82	82	82
56	82	82	82	82
57	82	82	82	82
58	82	82	82	82
59	82	83	82	82
60	82	83	82	82
Efic. rem.	16%	15%	16%	16%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,00	0,00	0,00	
L3	0,00	0,00	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,01	0,00	
L2	0,00	0,00	0,00	
L3	0,00	0,00	0,00	
	pH	pH	pH	
Lo	10,0	10,2	9,9	
L1	10,0	10,1	10,2	
L2	10,1	10,0	10,1	

KOH - razão 10/1**Q = 0,21 L/min****Concentração de NO no gás = 98 ppm****Concentração de KOH na solução = 28,200 mg/L****Tempo de detenção = 1 h**

data	<i>17/Out</i>	<i>18/Out</i>	<i>11/Nov</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	15	9	12	12
4	26	19	22	22
5	39	30	35	35
6	50	40	45	45
7	57	47	50	51
8	63	53	58	58
9	68	57	62	62
10	72	60	68	67
11	75	63	71	70
12	76	65	73	71
13	78	67	75	73
14	79	68	77	75
15	79	69	78	75
16	80	70	79	76
17	80	71	80	77
18	81	72	81	78
19	81	72	81	78
20	81	73	81	78
21	81	73	81	78
22	81	74	81	79
23	81	74	81	79
24	81	75	81	79
25	82	75	81	79
26	82	76	81	80
27	82	76	81	80
28	82	76	81	80
29	82	76	81	80
30	83	77	81	80
31	83	78	81	81
32	83	78	81	81
33	83	79	81	81
34	83	79	82	81
35	83	79	82	81
36	83	80	82	82
37	83	80	82	82
38	83	80	82	82
39	83	80	82	82
40	83	80	82	82
41	84	81	83	83
42	84	81	83	83
43	84	81	83	83
44	84	81	83	83
45	84	82	84	83
46	84	82	84	83
47	84	82	84	83
48	84	82	84	83

cont.				
49	84	82	84	83
50	84	82	84	83
51	84	82	84	83
52	84	83	84	84
53	84	83	84	84
54	84	83	84	84
55	84	83	84	84
56	84	83	84	84
57	84	83	84	84
58	84	83	84	84
59	84	83	84	84
60	84	83	84	84
Efic. rem.	14%	15%	14%	14%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,00	0,00	0,00	
L3	0,00	0,00	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,00	0,00	0,00	
L3	0,00	0,00	0,00	
	pH	pH	pH	
Lo	10,5	10,6	10,3	
L1	10,5	10,6	10,3	
L2	10,5	10,6	10,5	
L3	10,6	10,5	10,6	

H₂O				
Q = 0,21 L/min				
Concentração de NO no gás = 98 ppm				
Tempo de detenção = 1 h				
data	<i>10/Out</i>	<i>10/Out</i>	<i>08/Nov</i>	<i>média</i>
t(min)	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	5	6	5	5
4	14	15	14	14
5	23	23	22	23
6	31	30	30	30
7	40	41	40	40
8	50	51	49	50
9	55	55	56	55
10	60	62	61	61
11	64	64	63	64
12	67	66	68	67
13	69	68	69	69
14	71	70	70	70
15	72	71	71	71
16	73	74	72	73
17	75	75	74	75
18	76	76	75	76
19	77	77	76	77
20	77	78	77	77
21	78	78	77	78
22	78	78	78	78
23	78	78	78	78
24	78	78	78	78
25	78	79	78	78
26	78	79	78	78
27	79	79	78	79
28	79	79	79	79
29	79	79	79	79
30	79	80	79	79
31	79	80	79	79
32	80	80	79	80
33	80	80	80	80
34	80	80	80	80
35	80	80	80	80
36	80	80	80	80
37	80	80	80	80
38	80	80	80	80
39	80	80	80	80
40	80	81	80	80
41	81	81	81	81
42	81	81	81	81
43	81	81	81	81
44	81	81	81	81
45	81	81	81	81
46	81	81	81	81
47	81	81	81	81
48	81	81	81	81
49	81	81	81	81

cont.				
50	81	81	81	81
51	81	81	81	81
52	81	81	81	81
53	81	81	81	81
54	81	81	82	81
55	81	81	82	81
56	81	82	82	82
57	81	82	82	82
58	82	82	83	82
59	82	82	83	82
60	82	82	83	82
Efic. rem.	16%	16%	15%	16%
mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,00	0,00	0,00	
L2	0,00	0,00	0,00	
L3	0,00	0,00	0,00	
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	
Lo	0,00	0,00	0,00	
L1	0,01	0,00	0,00	
L2	0,00	0,00	0,02	
L3	0,00	0,00	0,00	
	pH	pH	pH	
Lo	5,9	6,0	6,2	
L1	6,1	6,2	6,5	
L2	6,3	6,3	6,6	
L3	6,6	6,5	6,8	

Médias dos testes com Q=0,21 L/min e Concentração de NO=98ppm

t(min)	K₂FeO₄			KOH			H₂O
	<i>razão 2/1</i>	<i>razão 5/1</i>	<i>razão 10/1</i>	<i>razão 2/1</i>	<i>razão 5/1</i>	<i>razão 10/1</i>	<i>NO (ppm)</i>
	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NO (ppm)</i>
1	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	2	0	0
3	8	1	8	6	14	12	5
4	16	8	13	12	25	22	14
5	20	15	19	20	36	35	23
6	34	20	25	29	46	45	30
7	40	26	32	37	52	51	40
8	45	33	37	46	56	58	50
9	48	38	42	52	61	62	55
10	48	42	43	55	64	67	61
11	54	44	48	60	67	70	64
12	55	47	51	62	69	71	67
13	57	51	53	64	70	73	69
14	58	53	54	68	71	75	70
15	58	55	54	71	72	75	71
16	61	56	56	72	72	76	73
17	61	58	57	74	72	77	75
18	62	60	58	74	73	78	76
19	63	60	58	76	73	78	77
20	64	61	62	76	74	78	77
21	64	62	62	77	74	78	78
22	65	63	62	78	74	79	78
23	65	64	63	78	74	79	78
24	65	64	63	79	75	79	78
25	65	65	64	79	75	79	78
26	66	65	64	79	75	80	78
27	66	65	65	80	75	80	79
28	66	65	65	80	76	80	79
29	66	65	65	81	76	80	79
30	66	66	65	81	76	80	79
31	66	66	66	81	76	81	79
32	66	66	66	81	77	81	80
33	66	66	66	81	77	81	80
34	66	66	66	82	77	81	80
35	66	66	67	82	78	81	80
36	66	66	67	82	78	82	80
37	66	66	68	82	79	82	80
38	66	66	68	82	79	82	80
39	66	66	68	82	80	82	80
40	66	67	69	82	80	82	80
41	66	67	69	82	80	83	81
42	66	67	69	82	80	83	81
43	66	68	69	83	80	83	81
44	66	68	69	83	80	83	81
45	66	68	69	83	81	83	81
46	66	68	69	83	81	83	81
47	66	68	69	83	81	83	81
48	66	68	69	83	81	83	81
49	66	68	69	83	81	83	81
50	66	68	69	83	81	83	81
51	66	68	69	83	81	83	81
52	66	68	69	83	81	84	81

cont.							
53	66	68	69	83	82	84	81
54	66	68	69	83	82	84	81
55	66	68	69	83	82	84	81
56	66	68	69	83	82	84	82
57	66	68	69	83	82	84	82
58	66	68	69	83	82	84	82
59	66	68	69	83	82	84	82
60	66	68	69	83	82	84	82
Efic. rem.	33%	31%	30%	15%	16%	14%	16%

$K_2 FeO_4$ - razão 1/1

Q = 0,21 L/min

Concentração de NO no gás = 98 ppm

Concentração de FeO_4^{2-} na solução = 6,040 mg/L

Tempo de detenção = 1 h

<i>data</i>	<i>21/Out</i>	
<i>t(min)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>Eficiência de remoção (%)</i>
1	0	100
2	0	100
3	5	95
4	12	88
5	21	79
6	29	70
7	36	63
8	42	57
9	47	52
10	50	49
11	56	43
12	59	40
13	60	39
14	62	37
15	62	37
16	65	34
17	66	33
18	67	32
19	68	31
20	69	30
21	69	30
22	70	29
23	70	29
24	71	28
25	71	28
26	71	28
27	72	27
28	72	27
29	72	27
30	72	27
31	72	27
32	73	26
33	73	26
34	73	26
35	73	26
36	73	26
37	73	26
38	74	24
39	74	24
40	74	24
41	74	24
42	74	24
43	74	24
44	74	24
45	74	24
46	74	24
47	74	24
48	74	24
cont.		

49	75	23
50	75	23
51	75	23
52	75	23
53	75	23
54	75	23
55	75	23
56	75	23
57	75	23
58	76	22
59	76	22
60	76	22
Efic. rem.	22%	
mg/L	<i>nitrito</i>	
Lo	0,00	
L1	0,04	
L2	0,03	
L3	0,02	
mg/L	<i>nitrate</i>	
Lo	0,00	
L1	0,00	
L2	0,00	
L3	0,01	
	<i>pH</i>	
Lo	9,3	
L1	9,4	
L2	9,4	
L3	9,4	

K₂ FeO₄**Q = 0,11 L/min****Concentração NO no gás = 98 ppm****Tempo de detenção = 1 h****Razão 2/1 = 6,328 mg FeO₄²⁻ / L****Razão 5/1 = 15,819 mg FeO₄²⁻ / L****Razão 10/1 = 31,639 mg FeO₄²⁻ / L**

data	22/Out razão 2/1	23/Out razão 5/1	23/Out razão 10/1	24/Out H ₂ O
t(min)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	1	0	0	1
6	5	1	0	7
7	10	3	3	12
8	15	7	8	17
9	19	10	11	22
10	22	12	14	27
11	26	15	17	33
12	29	17	19	37
13	33	20	21	42
14	36	21	23	45
15	38	24	24	49
16	41	27	26	51
17	42	29	28	54
18	44	31	29	57
19	45	33	30	59
20	45	34	31	61
21	46	36	32	63
22	48	38	34	64
23	49	39	35	65
24	50	40	36	67
25	52	42	37	68
26	53	42	38	69
27	54	43	39	70
28	54	44	39	71
29	55	45	39	71
30	56	46	40	72
31	56	47	41	73
32	57	49	41	73
33	58	50	41	73
34	58	50	41	74
35	59	51	41	74
36	59	51	41	74
37	59	52	41	74
38	60	52	42	74
39	60	53	42	75
40	61	53	42	75
41	61	53	42	75
42	61	53	42	75
43	61	53	43	76
44	62	53	43	76
45	62	53	43	76

cont.				
46	62	53	43	76
47	62	53	43	76
48	63	53	45	77
49	63	53	45	77
50	63	53	45	77
51	63	56	45	77
52	63	56	45	77
53	63	56	47	77
54	64	56	47	78
55	64	56	47	78
56	64	56	48	78
57	65	57	48	78
58	65	57	48	78
59	65	57	48	78
60	65	57	48	78
Efic. rem.	34%	42%	51%	20%

mg/L	nitrito	nitrito	nitrito	nitrito
Lo	0,00	0,00	0,00	0,00
L1	0,01	0,00	0,00	0,00
L2	0,01	0,00	0,00	0,00
L3	0,00	0,00	0,00	0,00
mg/L	nitrato	nitrato	nitrato	nitrato
Lo	0,00	0,00	0,00	0,00
L1	0,01	0,03	0,01	0,00
L2	0,00	0,02	0,00	0,00
L3	0,00	0,06	0,01	0,00
	pH	pH	pH	pH
Lo	9,3	9,8	9,3	5,3
L1	9,2	9,8	9,7	6,0
L2	9,1	9,8	9,6	6,0
L3	9,3	10,0	9,5	6,3