

## II-464 – CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE REATOR TUBULAR ELETROFOTOCATALÍTICO NA DEGRADAÇÃO DO FENOL

**Francisco Javier C. Terán<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Escola Politécnica – Universidade de São Paulo (USP). Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor da Escola de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade de Goiás (UFG)

**Fernando Miguel de Amorim Lino<sup>(2)</sup>**

Farmacêutico pela Universidade Federal de Goiás (UFG). Mestrando em Farmácia pela Universidade Federal de Goiás (UFG).

**Renata M. Frayne Cuba<sup>(3)</sup>**

Química Bacharelado pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP). Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora da Escola de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade de Goiás (UFG)

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Praça Universitária, 1488, Setor Universitário. Goiânia/GO. Brasil. CEP. 74605-220- e-mail: paco.ufg@gmail.com.

### RESUMO

A contaminação do meio ambiente é o principal vilão da sustentabilidade. Apesar de esforços legais na regulamentação de parâmetros para descarte de efluentes, os métodos convencionais não são eficazes no tratamento levando a problemas de toxicidade do bioma relacionados com a bioacumulação de poluentes. Dessa forma, este estudo focou-se na construção e otimização de um reator eletrofotocatalítico para remediação de uma solução sintética de fenol usando processos oxidativos avançados como princípio de funcionamento. A ênfase nas características do meio reacional permitiu obter rendimento máximo de 54,73% por um período de 3 horas de funcionamento em regime de recirculação contínua. Os resultados obtidos, indicam a influência de fatores, não considerados neste estudo, importantes na otimização do reator eletrofotocatalítico construído.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise, Fenol, Processos Oxidativos Avançados, Reator Eletrofotocatalítico.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos sistemas produtivos tem se sustentado em uma relação entre sociedade e natureza caracterizada por uma série de inadequações que levaram a variadas formas de impactos ambientais que ameaçam entre outras a qualidade de vida do homem. (SILVA, O., 2007).

No entanto, na atualidade, verifica-se o esforço de diferentes setores da sociedade em promover ações com o intuito de evitar ou, pelo menos, mitigar tais impactos. Entre eles, destacam-se os diferentes estudos objetivando desenvolver tecnologia capaz de minimizar a toxicidade de diferentes compostos presentes em efluentes industriais, que de forma geral, segundo Gabardo Filho (2005) são de difícil decomposição e requerem investimentos elevados para atingir os padrões de emissão exigidos pela legislação ambiental.

Entre esses compostos encontram-se os fenóis e seus derivados empregados e gerados em diversos processos de indústrias têxteis, de tintas, corantes, resinas, isolantes, papel e de fármacos (paracetamol, aspirina®) (CESCONETTO, 2002). Devido à vasta aplicação e dificuldade de tratamento, o fenol e seus derivados são comumente encontrados em concentrações de 80 a 123 mg/L em seus efluentes não tratados (GHOSE, 2002).

De forma geral, o tratamento de efluentes contendo fenol ocorre em duas etapas. A primeira consiste em um tratamento físico-químico visando redução da toxicidade do efluente e propiciando condições favoráveis para a etapa posterior, o tratamento biológico (XAVIER, 2012) que é mais exigente com relação às condições para funcionamento do sistema. (XAVIER, 2012; SILVA, F., 2007).

Entre os processos físico-químicos capazes de degradar compostos refratários, como os fenólicos, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA) devido ao fato de serem passíveis de aplicação em solos e águas,

levar à degradação total ou à formação de compostos menos poluentes (SILVA, 2007; XAVIER, 2012; LI,LI,HOU, 2004; CAVICHIOLI, GUTZ, 2001; GKIKA *et al*, 2005; ROBERTSON, ROBERTSON, LAWTON, 2005) e em menor tempo (FREIRE *et al*, 2000; XAVIER,2012). Além disso, podem ser aplicados em qualquer etapa do processo de tratamento dependendo da finalidade a que se destina (remoção de cor e odor, remediação de compostos orgânicos, eliminação de microrganismos, precipitação de metais) (LI,LI,HOU, 2004; GKIKA *et al*, 2005; ROBERTSON, ROBERTSON, LAWTON, 2005).

Os POA são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), espécie extremamente reativa e pouco seletiva, que pode ser formada mediante processos químicos, eletroquímicos ou fotoquímicos (XAVIER, 2012; MELO *et al* 2009, NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Dentre os processos fotoquímicos a fotocatalise heterogênea é o que se destaca na literatura sendo eficaz na degradação de inúmeros poluentes orgânicos utilizando-se, principalmente, o semicondutor  $\text{TiO}_2$  como catalisador. (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA, LEAL, 2004).

Segundo Nogueira e Jardim (1998) o princípio do processo envolve reações redox induzidas pela ativação do semicondutor por luz ultravioleta (UV) com  $\lambda < 380\text{nm}$ . Essa ativação conduz à geração de potenciais na faixa de +2,0 a 3,5 eV, suficientemente, positivo para gerar radicais hidroxilas  $\text{HO}\cdot$ , a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. No entanto, apesar das vantagens do processo, de acordo com Nogueira e Jardim (1998), o principal problema para o emprego de POA no tratamento de efluentes industriais é o desenvolvimento e a otimização de reatores em escala industrial.

Uma das possibilidades para otimizar o processo seria a utilização conjunta de uma segunda técnica que contribuísse para o aumento da eficiência da degradação do poluente, como por exemplo, os processos eletrolíticos (MAGRI, 2009).

O método eletroquímico consiste basicamente na eletrólise da efluente, com um potencial que seja capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse, transformando os poluentes em substâncias mais simples, e às vezes até a completa mineralização. (ALVES, 2010).

O processo pode ocorrer por meio da oxidação direta ou indireta dos poluentes. No caso do processo indireto a reação de oxidação do poluente ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente como, por exemplo, ions cloretos que ao serem adiconados ao efluente melhoraram a condutividade e geram o acido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) e íons hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ), que atuam como principal agente oxidante na degradação do poluente (COSTA;OLIVI, 2009; ALVES, 2010).

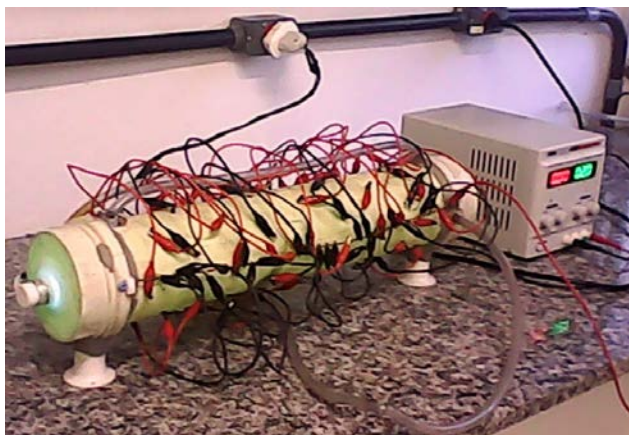
No tratamento de efluentes com a presença de poluentes recalcitrantes o processo é bastante estudado e alcança resultados satisfatórios, conforme apresentados por Saracco *et al* (2000), Martinez-Huitle e Ferro (2006), Alves (2010), Ahmed Basha *et al* (2012) entre outros. No entanto, eficiência depende de fatores como pH do meio, fornecimento de energia e tensão da célula, fatores operacionais do reator, como temperatura, hidrodinâmica, eletrodos entre outros. (ALVES, 2010). Dessa forma, a pesquisa no desenvolvimento e otimização de reatores combinando POA é de importância econômico-ambiental

Pelo exposto, o objetivo do presente trabalho foi construir um reator tipo tubular, em regime de recirculação continua, associando princípios de fotocatalise e eletrólise para remediação de fenol comumente usado como composto modelo de substancias aromáticas refratárias.

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG).

## MATERIAIS E MÉTODOS

O reator tubular construído encontra-se apresentado na Figura 1.



**Figura 1: Reator tubular eletrofotocatalítico utilizado no experimento.**

O reator (Figura 1) apresenta capacidade volumétrica total de  $4562 \pm 15$  mL sendo  $680 \pm 10$  mL de volume morto (reservatório externo, não visualizado) e  $3885 \pm 15$  mL de volume efetivo (volume interno do reator). A bomba de refluxo, no interior do reservatório externo, operou em vazão mínima de  $104,4 \pm 7,2$  L/h.

Apesar da importância da potência e tipo de lâmpada geradora de UV no rendimento total do processo de remediação, a lâmpada de potência 18W foi empregada em todos os experimentos, exceto em eletrólise.

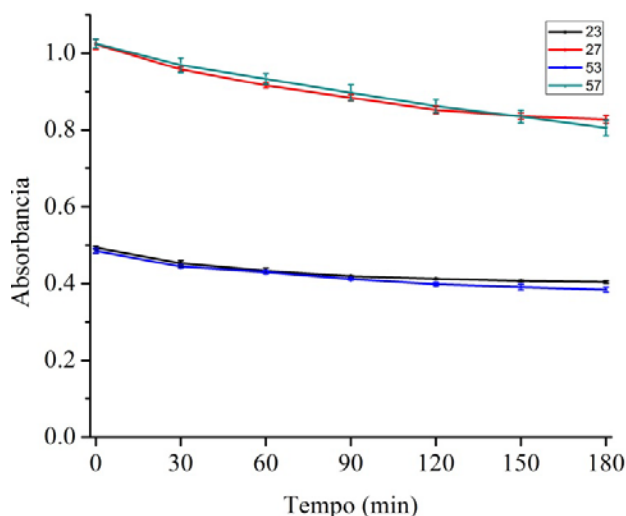
Os eletrodos utilizados foram os bastões de carbono retirados de pilhas usadas (1,5V AA Rayovac<sup>®</sup>) com dimensões de 4 mm de diâmetro e 4,7 cm de comprimento. Na construção do reator foram usados 58 bastões obtendo-se uma área eletroativa teórica de  $349,84 \text{ cm}^2$ . Por motivos técnicos e relacionados à resistência dos eletrodos empregados nos experimentos, foram aplicados 9V de potencial, em meio ácido, como forma de evitar a desintegração do cátodo evitando alterações na área eletroativa.

Com o objetivo verificar a influência do pH e da concentração de fenol no rendimento dos diferentes tipos de tratamento foram realizados planejamentos fatoriais completos do tipo  $2^2$  nos ensaios de fotólise, eletrólise e emprego simultâneo de fotólise e eletrólise e, nos processos de eletrocatalise e eletrofotocatalise, foram testadas, também, a concentração de catalizador ( $\text{TIO}_2$ ) utilizando planejamentos fatoriais completos do tipo  $2^3$ . O afluente foi preparado com água destilada acrescida de fenol (Fenol cristal PA) suficiente para obtenção de concentração de 3mg/L e 7mg/L. Para todos os ensaios a alteração do pH foi realizada com solução de ácido clorídrico PA (HCl) com o intuito de fornecer condutividade e íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) necessários para formação de agentes oxidantes nos processos eletroquímicos. Os valores de pH testados foram 3 e 5 e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

O controle operacional do sistema foi realizado por meio da quantificação da concentração de fenol ao longo do tempo. O método utilizado foi o 9065 proposto pela United States Environmental Protection Agency (USEPA).

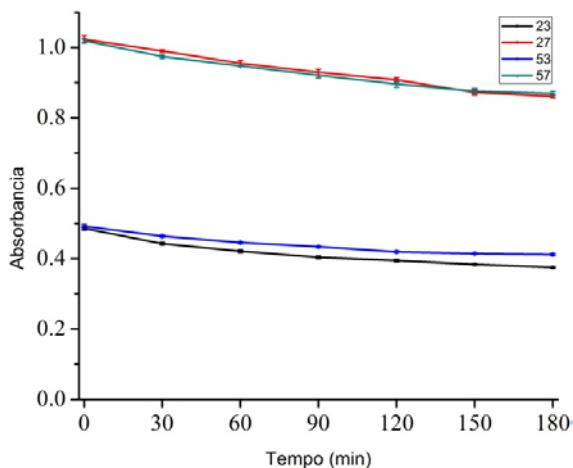
## RESULTADOS

A Figura 2 apresenta a curva de decaimento da concentração de fenol no processo de fotólise usando lâmpada germicida de 18W de potência.

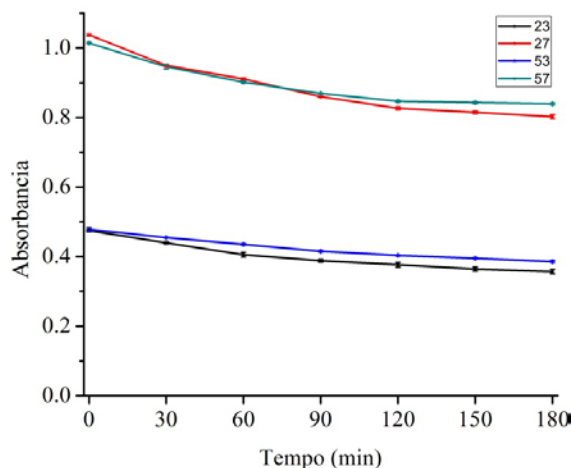


**Figura 2 :Resultados obtidos nos ensaios de fotólise.** 23 (pH 2 e 3 mg/L), 27 (pH 2 e 7 mg/L), 53 (pH 5 e 3 mg/L) e 57 (pH 5 e 7 mg/L).

Ao analisar a Figura 2 pode-se verificar que ao alterar o valor de pH no meio, para ambas as concentrações de fenol, não houve diferença significativa, ao longo do tempo, na remoção do composto. Esse mesmo comportamento pode ser verificado, também, nos ensaios de eletrólise e fotólise combinada com eletrólise., conforme apresentado nas Figuras 3 e 4.



**Figura 3. Resultados obtidos no planejamento fatorial 2<sup>2</sup> da eletrólise** 23 (pH 2 e 3 mg/L), 27 (pH 2 e 7 mg/L), 53 (pH 5 e 3 mg/L) e 57 (pH 5 e 7 mg/L).



**Figura 4. Resultados obtidos no planejamento fatorial 2<sup>2</sup> da fotólise combinada com eletrólise** 23 (pH 2 e 3 mg/L), 27 (pH 2 e 7 mg/L), 53 (pH 5 e 3 mg/L) e 57 (pH 5 e 7 mg/L).

No entanto, ao se comparar o rendimento de remoção de fenol para os três processos e nas diferentes condições, os resultados já apresentam valores mais significativos, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1: Rendimentos de remoção de fenol obtidos nas diferentes condições de estudo.**

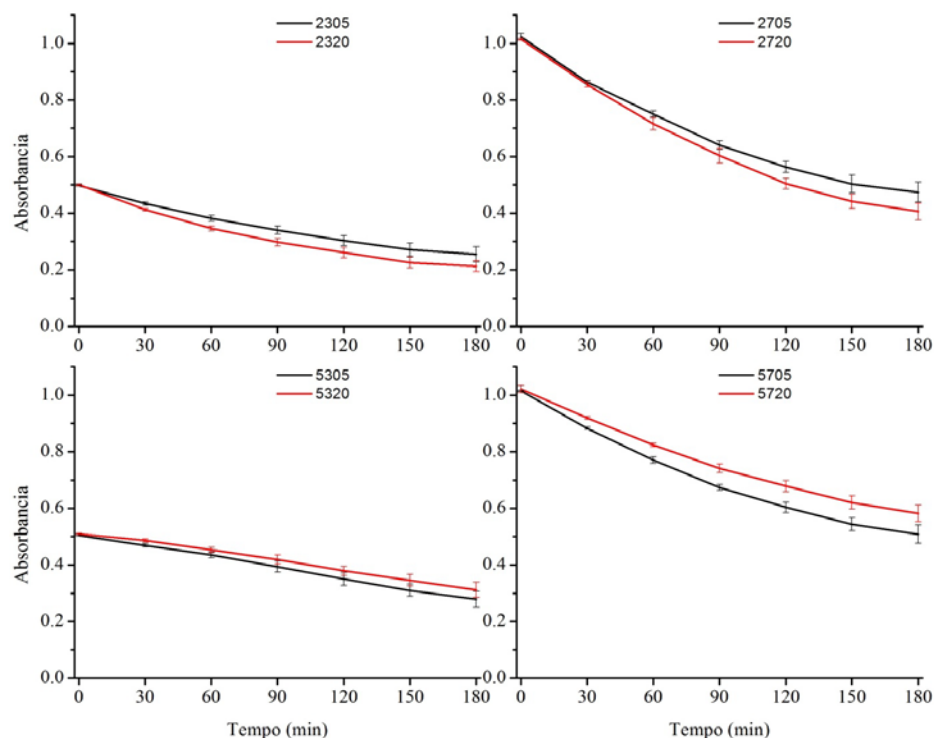
Concentração Fenol (mg/L)	Fotólise		Eletrólise		Fotólise/Eletrólise	
	pH		pH		pH	
	2	5	2	5	2	5
3	18,23 ±3,22%	20,82 ±3,57%	22,84 ± 3,85%	16,32 ± 2,95%	24,72 ± 4,26%	19,36 ± 3,37%
7	19,09 ±3,58%	21,46 ±3,86%	22,67 ± 4,27%	14,68 ± 2,74%	22,67 ± 4,27%	17,26 ± 3,26%

Com relação à influência do pH na eficiência final de remoção fenol pode-se verificar que, após 180 minutos de operação, a remoção de fenol ficou abaixo dos 30% para ambas as concentrações e valores de pH.

Para os resultados da fotólise verifica-se que aumentos na concentração de fenol e pH contribuem para um maior do rendimento. Para a eletrólise o melhor rendimento (22,84%) ocorreu em concentração de 3 mg/L de fenol e pH 2. De forma geral, o aumento da concentração e do pH geraram menores rendimentos. Na eletrofotólise observa-se que os fatores analisados têm influencia no processo de remediação. Na menor concentração e no pH menor obteve-se o maior rendimento (24,72%), entretanto o aumento dos níveis desses parâmetros resultou no menor rendimento obtido (17,26%).

A influência do valor de pH na eletrólise e na eletrofotólise poderia ser explicada se levado em consideração uma menor concentração de íons cloreto disponíveis para formação dos agentes oxidantes.

Na Figura 5 são apresentados os resultados obtidos com planejamento 2<sup>3</sup>. da variação temporal da concentração de fenol, que apresentaram variação no valor de pH e concentração de catalisador influenciaram na degradação do fenol.



**Figura 5 - Resultados do planejamento 2<sup>3</sup> da fotocatalise.** 2305 (pH 2; 3 mg/L fenol; 0,5 mg/L TiO<sub>2</sub>), 2320 (pH 2; 3 mg/L fenol; 2,0 mg/L TiO<sub>2</sub>), 2705 (pH 2; 7 mg/L fenol; 0,5 mg/L TiO<sub>2</sub>), 2720 (pH 2; 7 mg/L fenol; 2,0 mg/L TiO<sub>2</sub>), 5305 (pH 5; 3 mg/L fenol; 0,5 mg/L TiO<sub>2</sub>), 5320 (pH 5; 3 mg/L fenol; 2,0 mg/L TiO<sub>2</sub>), 5705 (pH 5; 7 mg/L fenol; 0,5 mg/L TiO<sub>2</sub>), 5720 5305 (pH 5; 7 mg/L fenol; 2,0 mg/L TiO<sub>2</sub>).



Os resultados de eficiência de remoção em função do pH e concentração do catalisador encontram-se apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2: Rendimentos obtidos na fotocatalise.**

pH	Fenol (mg/L)	TiO <sub>2</sub> (mg/L)	Rendimento (%)
2	3	0,5	48,79 ± 4,45
5	3	0,5	57,40 ± 5,24
2	7	0,5	53,66 ± 5,04
5	7	0,5	59,98 ± 5,63
2	3	2,0	44,72 ± 4,19
5	3	2,0	38,78 ± 3,67
2	7	2,0	49,92 ± 4,64
5	7	2,0	43,21 ± 4,02

Comparando-se os resultados obtidos no processo de fotocatalise e eletrofotocatalise verifica-se as mesmas tendências, porém os rendimentos são inferiores no processo eletrofotocatalítico. Dessa forma, a associação da eletrólise ao processo fotocatalítico diminuiu o rendimento do reator para os mesmos níveis avaliados. Porém, conforme o esperado a adição de catalisador no meio aumentou a eficiência de remoção do fenol quando comparados com os ensaios sem catalisador.

Os baixos rendimentos obtidos nos processos de fotólise, eletrólise e eletrofotólise em detrimento dos processos de fotocatalise e eletrofotocatalise demonstram a importância das tecnologias dos processos oxidativos avançados. Apesar dessa importância, a otimização de reatores usando processos oxidativos avançados como princípios de funcionamento também são de grande importância para o rendimento do reator. Os baixos rendimentos obtidos em relação aos encontrados por outros autores (SILVA, 2007; XAVIER, 2012; CESCO NETO, 2002) deve-se principalmente à baixa potencia da fonte de luz UV, ao uso de eletrodos não quimicamente modificados que são pouco eficientes no processo de remediação eletroquímica e à pequena área eletródica disponível. Estes são fatores principais para obter melhores rendimentos.

## CONCLUSÃO

Apesar das características do meio reacional influenciarem no rendimento do reator, fatores como o tipo e a potencia da lâmpada, a área eletródica disponível, a superfície eletródica, o diâmetro do reator e a obtenção de uma razão ótima de reciclo são parâmetros essenciais e também com influencia no rendimento total.

Com base nos resultados obtidos, estudos posteriores envolvendo o reator construído devem focar na otimização dos parâmetros acima citados visando obter melhores rendimentos para o fenol e outras substancia de importância ambiental.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPPEG pelo financiamento da pesquisa e pela bolsa de estudos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED BASHA *et al* Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems. Desalination. v. 285(31). p.188-197. 2012
2. ALVES, P.A Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes de indústria têxtil. São Carlos 2010. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2010
3. BASHA, C. A. Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems. Desalination. v.285 p. 188–197. 2012
4. BENVENUTI, T. et al Tratamento de efluentes de eletrodeposição de níquel por fotoeletrooxidação. Revista Escola de Minas. v.65(3), p.349-356. Jul 2012.
5. CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R., In-Line TiO<sub>2</sub>-assisted Photodigestion of Organic Matter in Aqueous Solution for Voltammetric Flow Analysis of Heavy Metals in Water Samples, Analytica Chimica Acta, v. 445, p 127-138, 2001.

6. CESCONETTO NETO, G. Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea. 2002. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Química, Departamento de Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <[http://www.worldpack.com.br/artigos/decomposicao\\_de\\_fenol.pdf](http://www.worldpack.com.br/artigos/decomposicao_de_fenol.pdf)>. Acesso em: 12 jul. 2013.
7. COSTA, C.R.; OLIVI P. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater . *Electrochimica Acta*. v.54, p. 2046–2052. 2009
8. FREIRE, R. S.; PELEGRINE; R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. , Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas, *Química Nova*, v. 23 (4), p 504-511,2000.
9. GABARDO FILHO, H. Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos. Campinas. 2005. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química.Universidade Estadual de Campinas. 2005
10. GHOSE, M. K., Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents, *Water Research*, v.36, 1127-1134. 2002
11. GKIKA, E.; TROUPIS, A.; HISKIA,A.; Papaconstantinou,E., Photocatalytic Reduction of Chromium and Oxidation of Organics by Polyoxometalates, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 62, p 28–34, 2005.
12. LI, F. B.; LI, X. Z.; HOU, M. F., Photocatalytic Degradation of 2- mercaptobenzothiazole in Aqueous  $\text{La}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  Suspension for Odor Control, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004.
13. NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. *Química Nova*. São Paulo, p. 69-72. 04 jul. 1997. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421998000100011&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421998000100011&script=sci_arttext)>. Acesso em: 13 maio 2014.
14. MAGRI, T.C. Eletro-oxidação do corenta preto ácido 201 na presença de íons cloreto. Ribeirão Preto. 2009. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras-Universidade de São Paulo 2009.
15. MARTINEZ-HUITLE C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* v. 35, p. 1324–1340. 2006
16. MELO, S. A. S. *et al* . Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Quim. Nova*, v.32, n.1. p. 188-197, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n1/v32n1a34.pdf>. Acesso em: 30/04/2015.
17. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*. São Paulo, p. 69-72. jul. 1998. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421998000100011&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421998000100011&script=sci_arttext)>. Acesso em: 13 maio 2014.
18. ROBERTSON, J. M. C.; ROBERTSON, P. K. J.; LAWTON, L. A., A Comparison of the Effectiveness of  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis and UVA Photolysis for the Destruction of Three Pathogenic Micro-organisms, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005
19. SARACCO, G. *et al* Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations.. *Electrochimica Acta* v. 46 p. 373–380. 2000
20. SILVA, O. V. da. .Sistemas produtivos, desenvolvimento econômico e degradação ambiental. *Revista Científica Eletônica de Turismo*.. n. 6. 2007Disponível em: [http://www.faei.revista.inf.br/imagens\\_arquivos/arquivos\\_destaque/OVUx1OmdgdbdQPc\\_2013-5-20-17-56-4.pdf](http://www.faei.revista.inf.br/imagens_arquivos/arquivos_destaque/OVUx1OmdgdbdQPc_2013-5-20-17-56-4.pdf). Acesso em: 30/04/2015.
21. SILVA, F. V.. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto. 2007. Dissertação de Mestrado - Curso de Escola de Engenharia, Departamento de Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/10356/000596747.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 13 maio 2014.
22. SILVA, S.W. da. Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation. / *Chemosphere*. v. 119 . p. 101–108. 2015
23. TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por btxs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova*, v. 27, n. 3, p.441-446, 2004. <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n3/20172.pdf>.
24. XAVIER, J. L. N. Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos aromáticos refratários. 2012.. Dissertação de Mestrado - Curso de Escola de Engenharia, Departamento de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/60736/000862621.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 30/04/2015.