

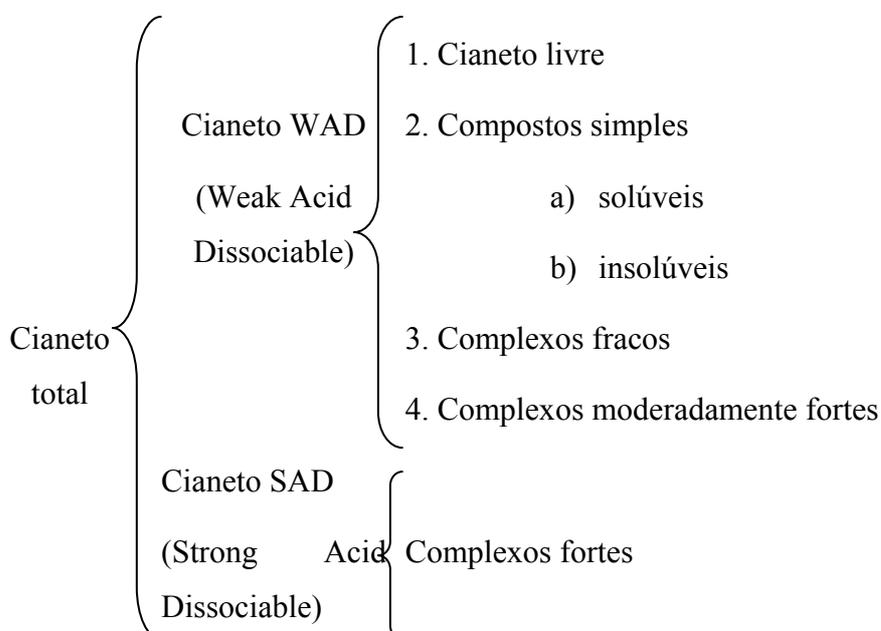
3

ASPECTOS QUÍMICOS E FOTOQUÍMICOS DO SISTEMA H₂O₂/UV APLICADO A EFLUENTES CONTENDO ESPÉCIES CIANÍDRICAS

3.1

Química das Soluções Cianídricas

Os compostos de cianeto presentes em soluções e efluentes industriais incluem cianeto livre, sais de metais alcalinos terrosos e complexos metálicos cianetados. Podem ser classificados nas cinco categorias descritas abaixo, de acordo com sua estabilidade e solubilidade (SMITH e MUDDER, 1991):



3.1.1

Cianeto Livre

O cianeto livre é definido como a forma de cianeto molecular ou iônica liberada em solução aquosa pela diluição ou dissociação de compostos ou complexos de cianeto. Assim, o termo cianeto livre compreende duas espécies: iônica – íon cianeto (CN⁻) – e a molecular – cianeto de hidrogênio, também chamado de ácido cianídrico ou ácido hidrocianico (HCN) (SMITH e MUDDER, 1991).

Os íons cianeto podem ser protonados na água formando HCN de acordo com a reação abaixo:



O ácido cianídrico (HCN) é um ácido fraco e incolor. Este ácido é extraordinariamente tóxico e apresenta dissociação incompleta em água através da reação:



A **Figura 3.1** mostra a fração, α , de íons cianeto em cianeto livre (isto é, $[\text{CN}^-]/([\text{CN}^-] + [\text{HCN}])$) em função do pH. Através deste diagrama, observa-se que, em pH aproximadamente igual a 9,3, metade do cianeto total existe como HCN e a outra metade como íons cianeto. Em pH 10,2, mais de 90% do cianeto livre está como a espécie iônica CN⁻, enquanto que, em pH 8,4, mais de 90% existe como HCN. Este fato é muito importante do ponto de vista operacional, pois o HCN tem uma pressão de vapor alta (100 kPa a 26°C) e, conseqüentemente, volatiliza prontamente na superfície líquida, causando perda de cianeto da solução. A taxa de volatilização depende da concentração de HCN, pressão, área superficial e profundidade do líquido, temperatura e fenômenos de transporte associados com a agitação (MARSDEN e HOUSE, 1993; BONAN, 1992).

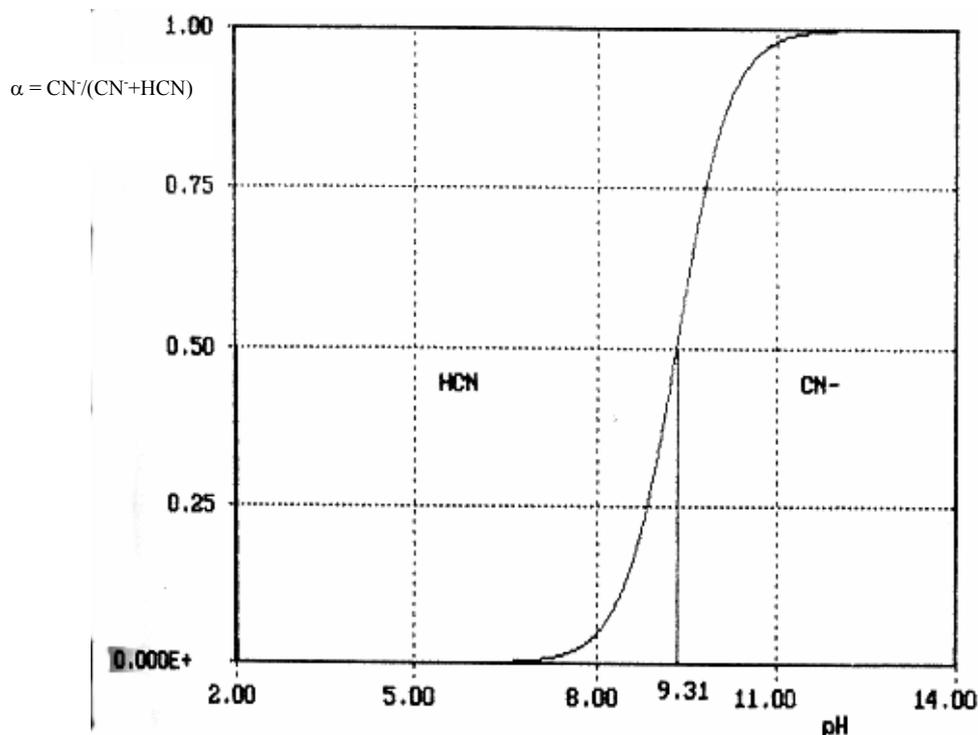


Figura 3.1 – Fração de CN⁻ no cianeto livre em função do pH (BONAN, 1992)

Tanto o ácido cianídrico quanto o íon cianeto podem ser oxidados a cianato na presença de oxigênio ou outras condições oxidantes adequadas, como mostra o diagrama E_H-pH do sistema CN-H₂O a 25°C (**Figura 3.2**). A reação de oxidação pode ser expressa como:



O diagrama prediz que o íon cianeto é oxidado a cianato em soluções alcalinas. Na prática, são necessários agentes oxidantes fortes, como ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou hipoclorito de sódio para a reação de oxidação do íon cianeto a cianato ocorrer instantaneamente (MARSDEN e HOUSE, 1993).

A reação de oxidação pode ser acelerada pela ação da luz ultra-violeta, calor, bactérias e catalisadores tais como dióxido de titânio, óxido de zinco e sulfeto de cádmio (MARSDEN e HOUSE, 1993).

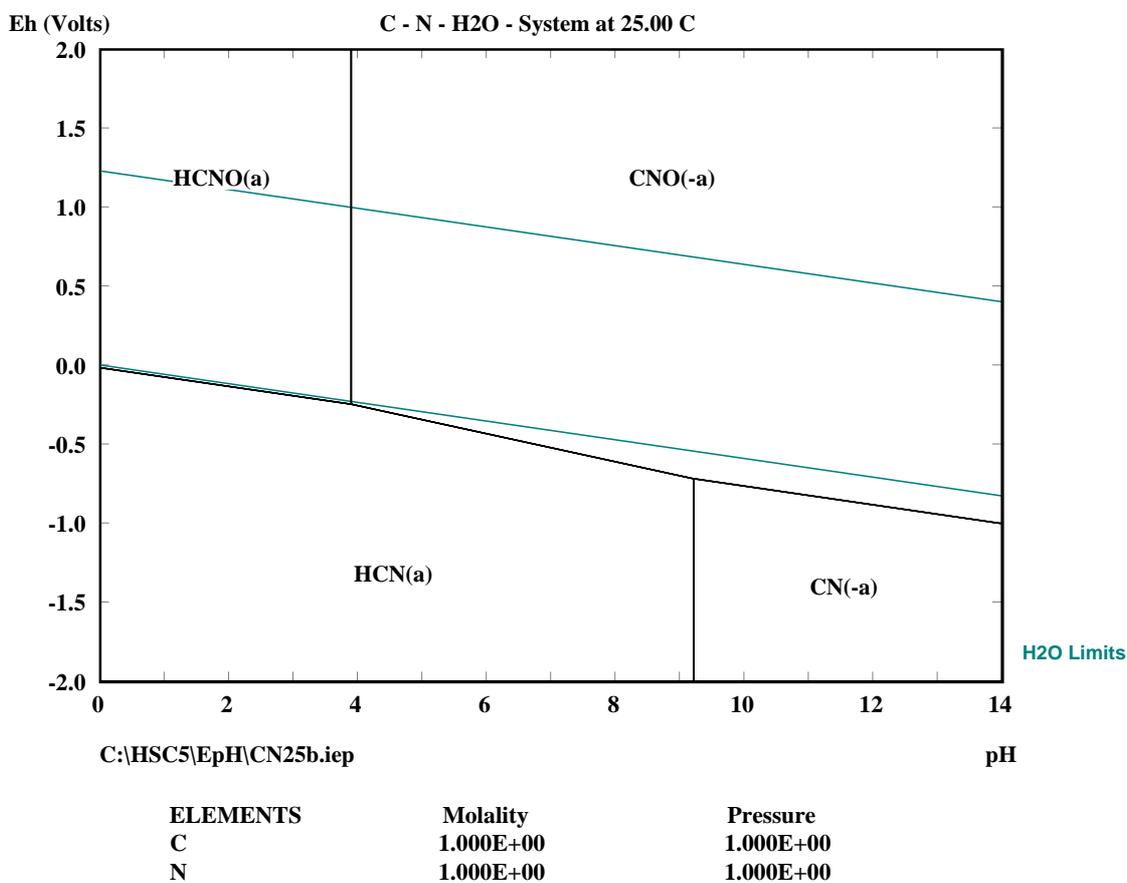
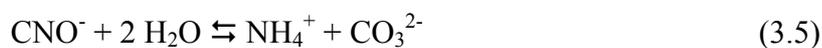


Figura 3.2 - Diagrama E_H-pH do sistema CN-H₂O a 25°C (HSC 5.1)

Os cianatos são mais resistentes à oxidação. Dependendo do pH, em contato com a água, estes íons hidrolisam a carbonato e amônia de acordo com a reação (OWHEILER, 1973):



3.1.2

Compostos de cianeto simples (solúveis e relativamente solúveis)

Os compostos de cianeto simples são representados pela fórmula A(CN)_x, onde:

A é um álcali (íon sódio, potássio ou amônio) ou um metal,

x é a valência de A e representa o número de grupos ciano presentes na molécula.

Estes compostos de cianeto são eletricamente neutros e existem na forma sólida. Podem ser solúveis ou insolúveis, sendo sua solubilidade influenciada pelo pH (SMITH e MUDDER, 1991).

Os sais de cianeto simples, como de Na, K ou Ca, são muito empregados industrialmente pois são muito solúveis em água e se ionizam formando seus respectivos cátions e ânions CN⁻ (OWHEILER, 1973):



O íon cianeto liberado pode reagir com a água, dependendo do pH da solução, para formar o ácido cianídrico, conforme a reação abaixo (SMITH e MUDDER, 1991):



3.1.3

Complexos Ciano-metálicos

O cianeto livre forma complexos com muitas espécies metálicas, principalmente com os metais de transição. O complexo pode ser representado pela fórmula A_y M(CN)_x,

Onde:

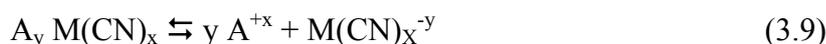
A é o álcali,

y é o número de álcalis,

M é o metal pesado e

x é o número de grupos ciano.

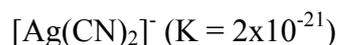
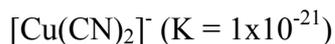
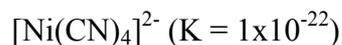
Os complexos são solúveis e liberam o íon complexo M(CN)_x^{y-} ao invés do cianeto livre, de acordo com a reação:



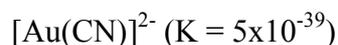
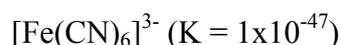
Os íons formados podem sofrer dissociações superiores liberando o cianeto livre (SMITH e MUDDER, 1991, BARD, 1966). A estabilidade e solubilidade dos complexos varia de acordo com o metal envolvido (MARSDEN e HOUSE, 1993; LIMA, 1998). A especiação exata e a concentração relativa das espécies cianídricas depende do e_H, do pH e da concentração de cianeto livre (BARD, 1966).

As taxas de dissociação e liberação do cianeto livre são afetadas por muitos fatores que incluem intensidade de luz, temperatura da solução, pH e concentração do complexo (LIMA, 1998). Assim, baseados na sua estabilidade, os complexos podem ser agrupados em 4 principais categorias (BONAN, 1992; HOECKER e MUIR, 1987) :

- Espécies livres e simples: HCN e CN⁻
- Complexos fracos: [Zn(CN)₄]²⁻ (K = 1,26 x 10⁻¹⁷)
- Complexos moderados: [Cu(CN)₃]²⁻ (K = 3,16 x 10⁻²⁵)



- Complexos estáveis: [Fe(CN)₆]⁴⁻ (K = 1 x 10⁻⁵²)



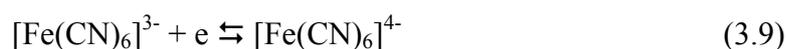
Segundo HOECKER *et al* (1987), as espécies de maior importância do ponto de vista ambiental e de processo são o cianeto livre e os ciano-complexos fracos e moderados, os quais se decompõem prontamente por acidificação. Os complexos de cobre, zinco e ferro são, muito frequentemente, encontrados em efluentes industriais (BONAN, 1992).

Outra propriedade interessante dos complexos ciano-metálicos é que eles podem formar sais duplos com uma série de íons metálicos, tais como Na, K, Ca, NH₄⁺ e muitos outros íons metálicos (MARSDEN e HOUSE, 1993).

3.1.3.1

Complexos Ferrocianídricos

Os estados de oxidação do ferro que formam cianocomplexos são +2 e +3 e o número de coordenação preferencial é 6 (SHARPE, 1976). A **Figura 3.3** mostra o diagrama E_H-pH do sistema Fe-CN-H₂O (BONAN, 1992). Os complexos mais importantes são os ânions hexacianoferrato (II) ou ferrocianeto, [Fe(CN)₆]⁴⁻ e o hexacianoferrato (III) ou ferricianeto [Fe(CN)₆]³⁻ (SHARPE, 1976). A transferência de elétrons entre estes íons é muito rápida (BONAN, 1992):



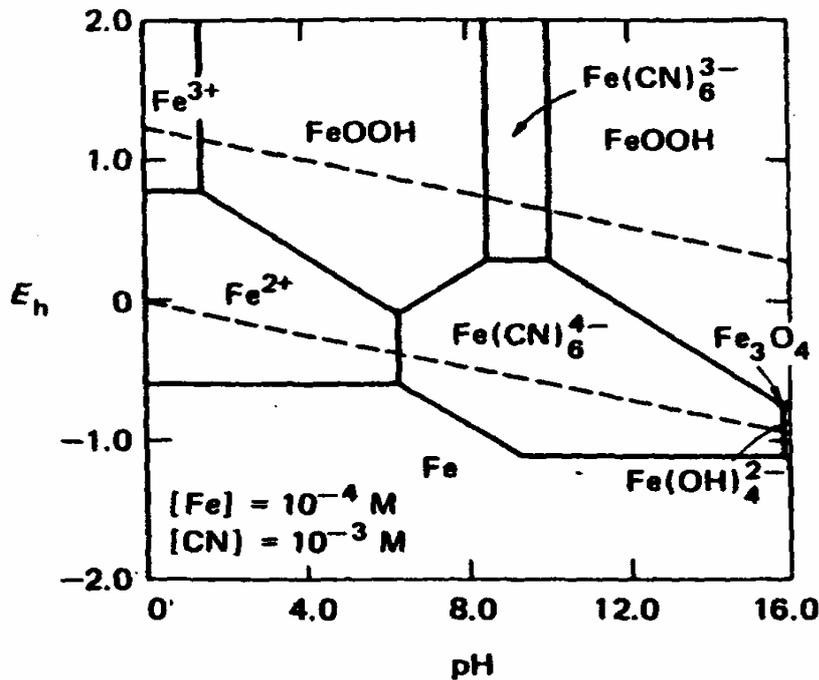
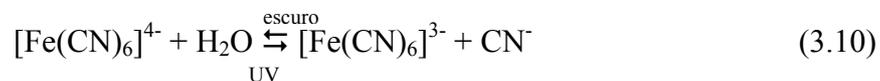


Figura 3.3 - Diagrama E_H -pH do sistema Fe-CN-H₂O a 25°C (OSSEO-ASSARE et al, 1984).

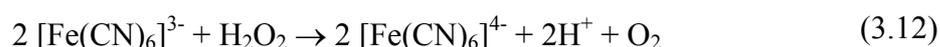
A região de predominância do ânion ferricianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é dependente da concentração de cianeto livre e do pH (SHARPE, 1976). Os dois ânions complexos pertencem aos compostos complexos inorgânicos mais estáveis e, praticamente, não são tóxicos por causa da forte ligação entre o ferro e o cianeto. Entretanto, o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ não é totalmente estável. Ao ser irradiado com radiação ultravioleta, este íon se decompõe lentamente, a temperatura ambiente, formando íons cianeto (BONAN, 1992):



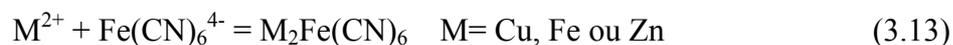
Se a irradiação ocorre em soluções aeradas, ocorre a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (em meio alcalino) e azul da prússia (em meio ácido) resultantes de um processo secundário. Quando a luz é cortada, ocorre a recombinação do cianeto, se este não tiver escapado como HCN e a irradiação não for muito prolongada (SHARPE, 1976). Na ausência de radiação ultravioleta, apenas oxidantes muito fortes, como ozônio ou H₂O₂, são capazes de oxidar o cianeto e destruir o complexo

ferrocianoferrato (II) lentamente em temperaturas elevadas, gerando o Fe(OH)₃ (GRIFFITHS *et al*, 1989).

O H₂O₂ oxida o hexacianoferrato (II) a hexacianoferrato (III) em pH abaixo de 3 e reduz o hexacianoferrato (III) a hexacianoferrato (II) em pH acima de 7 (GRIFFITHS *et al*, 1989).



Os ferrocianetos podem formar compostos mistos insolúveis presentes na faixa de pH 2-11 (BONAN, 1992):



3.1.3.2

Complexos cianídricos de cobre

O estado de oxidação de cobre mais estável para os complexos cianídricos é I. O cianeto pode complexar o cobre formando [Cu(CN)₂]⁻, [Cu(CN)₃]²⁻ e [Cu(CN)₄]³⁻ (SHARPE, 1976).

A **Figura 3.4** fornece o diagrama E_H – pH do sistema H₂O–Cu–CN a 25°C. Observa-se uma grande área de predominância do íon [Cu(CN)₃]²⁻, que se forma, preferencialmente, em concentrações de cianeto mais elevadas. A formação de [Cu(CN)₂]⁻ é favorecida em pH mais ácido (abaixo de 6) e baixas concentrações de cianeto. Isto ocorre em consequência da dissociação dos complexos com o decréscimo do pH e geração de HCN (SHARPE, 1976). Teoricamente, a dissociação dos complexos é completa em pH menor que 4 (BONAN, 1992).

Segundo GRIFFITHS *et al* (1989), o cianocomplexo de cobre é rapidamente atacado pelo peróxido de hidrogênio por não ser um complexo forte.

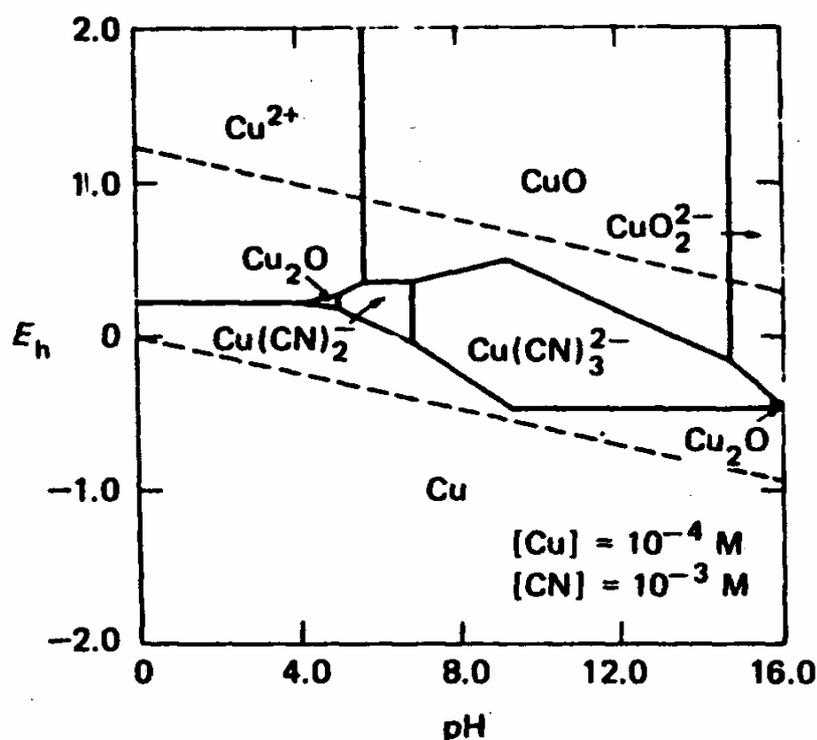


Figura 3.4 - Diagrama e_H -pH do sistema Cu-CN-H₂O a 25°C (OSSEO-ASSARE ET AL, 1984).

3.1.3.3

Complexos cianídricos de zinco

Os cianocomplexos de zinco são restritos ao número de oxidação +2. O zinco forma com o cianeto uma família de complexos do tipo $[Zn(CN)_n]^{-(n-2)}$, como pode ser observado na **Figura 3.5**. O complexo predominante nas condições características de efluentes industriais é o $Zn(CN)_4^{2-}$ (SHARPE, 1976). Na faixa de pH entre 6 e 8, ocorre a formação do complexo de coloração branca e insolúvel $Zn(CN)_2$. Em pH menor que 6 ou em soluções diluídas, o zinco se apresenta quase totalmente dissociado do cianeto.

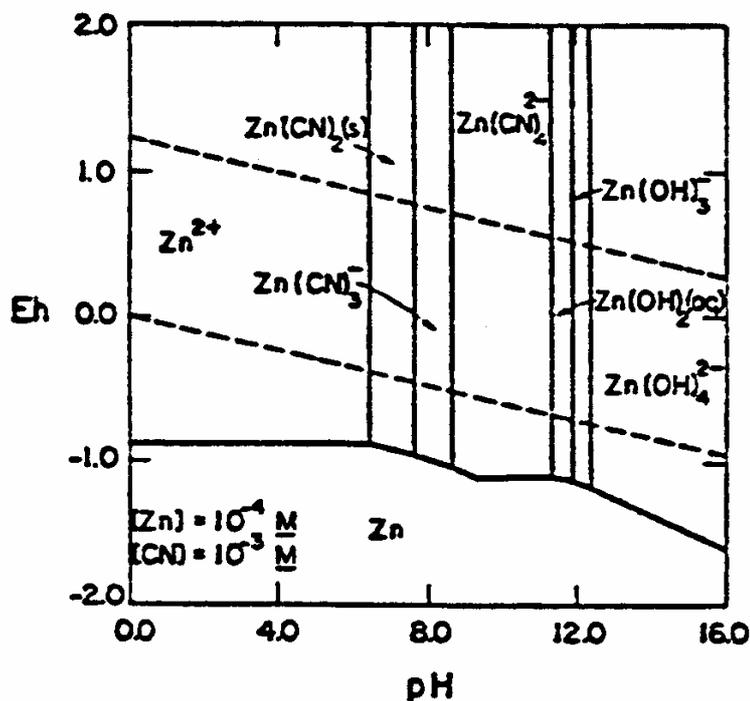


Figura 3.5 - Diagrama e_{H} -pH do sistema $\text{Zn-CN-H}_2\text{O}$ a 25°C (OSSEO-ASSARE ET AL, 1984).

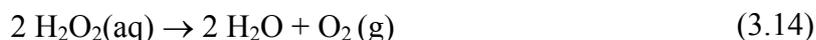
Em experimentos conduzidos por SIMOVIC (1984), constatou-se que os complexos de zinco e cianeto podem ser decompostos por radiação ultravioleta. Mas em termos de degradação natural em bacias de rejeitos, este fato não é significativo, pois o principal responsável pela remoção dos complexos é a dissociação decorrente da acidificação natural do efluente por absorção do CO_2 da atmosfera.

3.2

Química do Peróxido de Hidrogênio

A maioria das propriedades e os usos do H_2O_2 resultam da sua estrutura que inclui uma ligação covalente oxigênio – oxigênio. Esta substância é levemente ácida e tem uma constante de dissociação aproximada de $1,5 \times 10^{-12}$ (OTHMER, 1973).

Segundo GALBACS E CZÁNI (1983), o peróxido de hidrogênio é um composto termodinamicamente instável que se decompõe de acordo com a reação:



Muitos esforços têm sido feitos na tentativa de esclarecer a autodecomposição do H₂O₂. Não há, até o momento, conclusões satisfatórias devido às contradições no que concerne o caráter ácido e básico da decomposição, a sua dependência do pH, sua cinética, presença de impurezas com efeito catalítico e mecanismo de reação.

GALBACS E CZÁNI (1983) pesquisaram a decomposição do peróxido de hidrogênio em função do pH. Os resultados obtidos revelaram que o H₂O₂ se decompõe mais rapidamente em meio alcalino alcançando uma taxa máxima de decomposição no intervalo de pH 11 – 12. Com a adição de cobre (II), a taxa de decomposição máxima foi observada em pH 12.

Segundo SPALEK E PASEKA (1982), em meio alcalino, o H₂O₂ ioniza gerando íons peridroxila através da reação:



Segundo os autores, a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino se divide em 2 passos simultâneos. A taxa do primeiro passo da decomposição é diretamente proporcional à concentração das moléculas de H₂O₂ não-dissociadas. A taxa do segundo passo não está bem definida, mas é independente das concentrações dos componentes individuais da reação (H₂O₂, HO₂⁻, OH⁻).

A decomposição do H₂O₂ é extremamente sensível à catálise (tanto homogênea quanto heterogênea) por uma variedade de substâncias, como, por exemplo, metais presentes como impurezas (EVANS e UPTON, 1985), e pelo aumento da temperatura (SPALEK e PASEKA, 1982). O H₂O₂ pode participar de reações como agente oxidante ou redutor, dependendo do composto com o qual reage. As reações nas quais ele atua como agente oxidante são as mais importantes para seu uso industrial, pois ele oxida um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos. O mecanismo destas reações varia com o

composto, o catalisador e as condições da reação. Com oxidantes fortes tais como cloro, hipoclorito, permanganato e cromato (em pH < 12), o H₂O₂ atua como agente redutor (OTHMER, 1973).

3.2.1

Decomposição fotoquímica do H₂O₂

Na presença de radiação ultravioleta, o H₂O₂ pode se dissociar homoliticamente formando radicais livres pela quebra das ligações H-O e O-O (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997):



A última reação predomina em decomposições na fase vapor sem catalisadores e nas reações fotoquímicas (OTHMER, 1973).

A quebra da ligação O – O requer uma elevada energia de dissociação (48,5 kcal/mol), o que significa que a energia de ondas UV-C (comprimento de onda entre 200 – 280 nm) leva a produção de uma quantidade útil de radicais •OH, altamente oxidantes (GUROL, 1991).

A absorção máxima de radiação UV pelo H₂O₂ ocorre a 200 nm e diminui conforme o comprimento de onda aumenta. A **Figura 3.6** mostra a variação do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda nas fases aquosa e gasosa (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

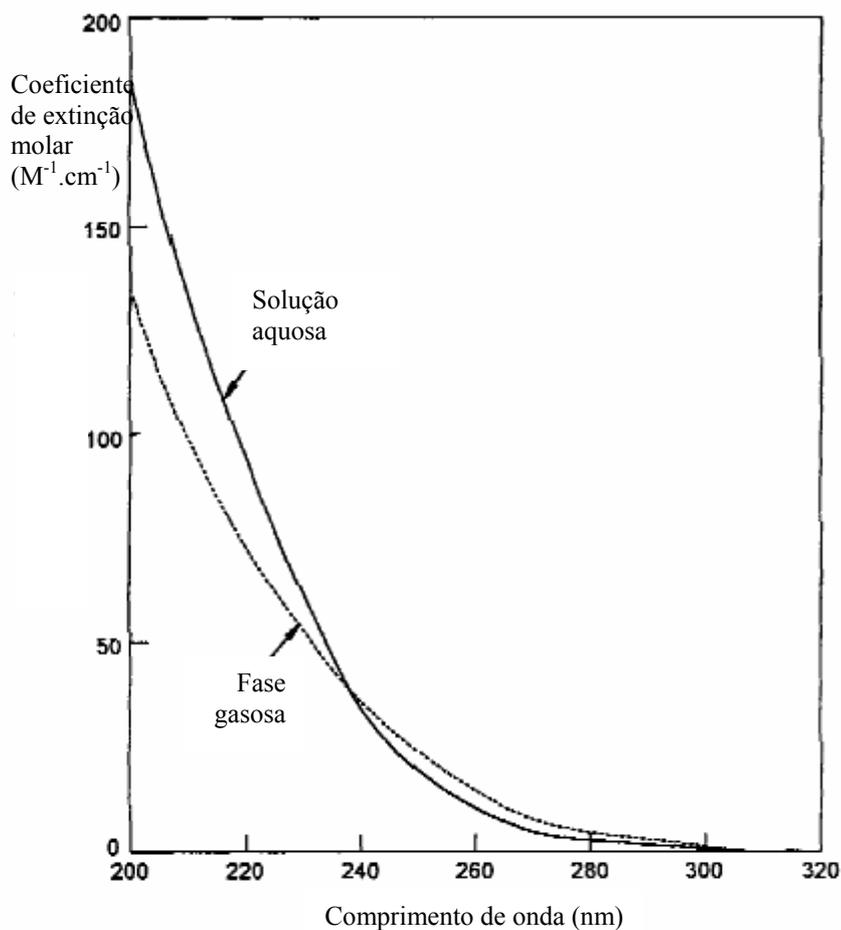


Figura 3.6 - Coeficiente de extinção do H₂O₂ em função do comprimento de onda nas fases aquosa e gasosa (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

O coeficiente de extinção (ou absorvidade molar) do H₂O₂ a 254 nm é aproximadamente 19 M⁻¹.cm⁻¹. Este baixo coeficiente de extinção se traduz em taxas de absorção menores. A maioria das lâmpadas de mercúrio tem um comprimento de onda em torno de 254 nm. Com este tipo de lâmpada, uma maior quantidade de H₂O₂ tem que ser adicionada ao sistema para gerar a quantidade de radicais hidroxil necessários para oxidação (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

O peróxido de hidrogênio também pode sofrer outras reações na presença de radiação ultravioleta, dependendo da concentração deste em solução e do pH tais como:



A reação (3.18) ocorre em concentrações de H₂O₂ mais altas, diminuindo a eficiência quântica. Na presença de um excesso local de H₂O₂, os radicais hidroxil podem ser consumidos pela reação (3.20), revertendo a reação (3.17) (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). As reações (3.19), (3.21) e (3.22) podem ser ignoradas em águas naturais contendo substâncias orgânicas e inorgânicas (GUROL, 1991).

Para GUROL (1991) e ALNAIZY *et al* (2000), a taxa de fotólise da reação (3.17) é representada por:

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\phi_{\text{H}_2\text{O}_2} f_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 (1 - e^{-2,303A_t}) \quad 3.1$$

$$A_t = l \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad 3.2$$

Onde:

$\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = rendimento quântico do H₂O₂ (mol/fóton)

$f_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = fração de radiação absorvida pelo H₂O₂ que é igual a 1, considerando que nenhuma outra espécie absorva a radiação.

I_0 = intensidade da radiação ultravioleta (W/cm²)

A_t = absorvância total em 254 nm

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

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

l = espessura da camada absorvedora (cm)

Para baixas concentrações de H₂O₂, o termo $I_0(1-e^{-2,303A_t})$ pode ser aproximado para $2,303 A_t I_0$. Ou seja, a reação é de primeira ordem para a intensidade da radiação ultravioleta e para a concentração de H₂O₂, podendo ser expressa por:

$$r_{H_2O_2} = k_1[H_2O_2] \quad 3.3$$

onde $k_1 = k_0 I_0$

$$k_0 = 2,303\phi A_t$$

A taxa de decomposição geral do H₂O₂ pode ser representada por:

$$r_{H_2O_2} = (k_1 + k^* [•OH]) [H_2O_2] \quad 3.4$$

onde $k^* = k_{22} + k_{23}k_a/[H^+]$

Segundo RAJESHWAR e IBANEZ (1997), a fotólise do H₂O₂ é de primeira ordem para o peróxido. De acordo com YOUNG *et al* (2001), o aumento da intensidade da radiação, da concentração de peróxido de hidrogênio e da temperatura da solução aumenta a taxa de reação. A fotólise também é dependente do pH, sendo maior em condições mais alcalinas. Para ANDREOZZI *et al* (1999) isto pode ser devido ao maior coeficiente de absorção molar do ânion HO₂⁻ (240 M⁻¹.cm⁻¹ em 254 nm) em relação ao peróxido (18,6 M⁻¹.cm⁻¹ no mesmo comprimento de onda). Para KU *et al* (1998), a presença de íons Cu²⁺ aumenta a taxa de decomposição do peróxido em meio alcalino, pois estes consomem os íons OH⁻ formando complexos e precipitados de hidróxidos.

Ainda existem muitas controvérsias em relação ao rendimento quântico da reação (3.17). Já foi relatado que este possa ser maior que 1 (WEISS). Alguns autores acreditam que este seja aproximadamente 1 (YOUNG, 2000; JORDAN, 2003). No entanto, a maioria dos autores estimam que o rendimento quântico do H₂O₂ seja igual a 0,5 em 254 nm e utilizam este valor para efeito de cálculo em modelos cinéticos de oxidação pelo sistema H₂O₂/UV. O rendimento quântico geral para as reações em cadeia varie dependendo das outras espécies presentes que possam inibir ou promover estas reações (GUROL, 1991).

3.3

Oxidação do cianeto livre pelo peróxido de hidrogênio

A oxidação do cianeto livre pelo peróxido de hidrogênio gera o íon CNO⁻, como produto principal como pode ser observado na **Figura 3.2**. LEAHY (1990) fez um profundo estudo sobre a oxidação do cianeto pelo H₂O₂. Ao analisar a cinética desta reação, ele se concentrou nas reações não catalisadas usando um excesso de H₂O₂, assim, a concentração do oxidante permanece praticamente inalterada durante a reação. Sob estas condições, a equação da taxa de reação pode ser escrita como:

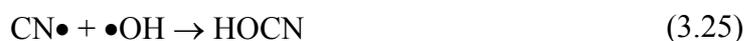


$$\text{Taxa} = -d[\text{CN}^-]/dt = k_{\text{obs}}[\text{CN}^-] \quad 3.5$$

Onde $k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ é constante.

Assim, esta reação é de pseudo-primeira ordem, com H₂O₂ em excesso, ou seja, a taxa de oxidação do contaminante é proporcional à concentração deste e independe da configuração do reator (<http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl1110-1-161/a-a.pdf>, acessado em 15 de outubro de 2003).

O mecanismo da reação de oxidação com o peróxido de hidrogênio fotoativado ainda não se encontra claramente estabelecido. De acordo com SERPONE *et al* (1987), a degradação do cianeto pelo H₂O₂ fotoativado sugere um mecanismo o qual implica a formação de radicais livres e baseia-se no conhecimento de processos de oxidação iniciados pelo radical hidroxil, compreendendo as seguintes reações:





Segundo os pesquisadores, quando a concentração de peróxido de hidrogênio é menor que a concentração de cianeto, a razão molar entre a concentração de cianeto consumido e a concentração de oxidante consumido, $[\text{CN}^-]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, é maior que 1, o que também sugere um mecanismo de radical livre. A diminuição do pH durante o curso da reação pode ser resultante das reações (3.26), (3.28) e (3.29) ou reações equivalentes.

O cianato por sua vez hidrolisa-se e decompõe-se em íon amônio e carbonato através da reação (3.5).

SERPONE *et al* (1987) compararam a oxidação de uma solução $7,08 \times 10^{-3} \text{M}$ de CN^- pelo peróxido de hidrogênio (0,2 M) no escuro e sob influência da radiação ultravioleta a 25°C. Os resultados obtidos mostraram o efeito acelerador da luz ultravioleta, aumentando 10 vezes a constante da taxa de oxidação. Após 30 minutos de irradiação com luz ultravioleta, a solução não apresentava mais cianeto em concentrações detectáveis, tendo o pH diminuído de 10 para 9,0. Na solução que não foi irradiada, apenas 24% do cianeto se degradou. Durante o processo de degradação, aparentemente, não ocorre escape de HCN no reator nem formação de CO.

LEAHY (1990) também constatou o efeito catalisador da luz em seus experimentos, apesar de não ter obtido resultados tão satisfatórios. De acordo com este autor, soluções de cianeto irradiadas com luz ultravioleta por 3 horas não parecem se decompor muito, indicando que a catálise da reação foi causada pela decomposição fotoinduzida do H₂O₂.

Para estudar o efeito da concentração de peróxido na oxidação do cianeto, SERPONE *et al* (1987) trataram soluções cianídricas com peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações, com e sem luz ultravioleta. Os resultados estão apresentados na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 - Efeito da concentração de H₂O₂ e da radiação UV na oxidação do cianeto (SERPONE *et al*, 1987)

[CN ⁻]	[H ₂ O ₂]	k _{obs} (s ⁻¹)	Radiação UV
8,90 x 10 ⁻³	0,025	0,37 x 10 ⁻⁴	Sem
7,94 x 10 ⁻³	0,2	2,5 x 10 ⁻⁴	Sem
8,90 x 10 ⁻³	1,0	4,5 x 10 ⁻⁴	Sem
8,90 x 10 ⁻³	0,02	3,9 x 10 ⁻³	Com
7,08 x 10 ⁻³	0,2	4,2 x 10 ⁻³	Com
8,90 x 10 ⁻³	2,0	4,8 x 10 ⁻³	Com

Estes resultados indicam que, para o processo no escuro, existe uma nítida dependência da taxa em relação à concentração de H₂O₂. Entretanto, o mesmo não ocorre para reações irradiadas.

Os autores também analisaram o efeito da concentração de cianeto na sua taxa de oxidação para as duas condições de reação (com e sem radiação), mas não foi observada uma dependência.

De todos os metais com propriedades catalíticas para oxidação do cianeto pelo H₂O₂, os sais de Cu (I) e Cu (II) são os mais empregados. LEAHY (1990) analisou o efeito catalítico da adição de CuCl₂ em uma solução contendo cianeto. O autor observou que após uma hora de reação, a solução tornou-se amarela e um precipitado marrom se formou no final da oxidação. A coloração amarela se desenvolveu provavelmente por causa de um composto intermediário que se forma durante a decomposição do H₂O₂ em H₂O e O₂ catalisada pelo cobre em pH > 8,0. Na faixa de pH entre 11 e 12, composto [(OH)₂Cu(OOH)]⁻ se decompõe formando um precipitado marrom. Outra conclusão significativa do autor é que o complexo [Cu(CN)₄]³⁻ tem aproximadamente a mesma atividade catalítica que o CuCl₂.

O comportamento químico dos complexos [Zn(CN)₄]²⁻ e [Ni(CN)₄]²⁻ em pH > 9,0 na presença de H₂O₂ segue o mesmo mecanismo das reações de oxidação do cianeto livre catalisadas e não catalisadas (LEAHY, 1990).

3.4

Princípios de Fotoquímica

Para que a tecnologia de remoção do cianeto de efluentes estudada neste trabalho seja adequadamente estabelecida, é imprescindível a compreensão de alguns termos relacionados com a fotoquímica, pois a eficiência do processo está diretamente relacionada com a intensidade da radiação aplicada.

A principal diferença entre reatores fotoquímicos e reatores químicos convencionais é a presença de radiação e a sua absorção pelas espécies reagentes.

Do ponto de vista físico-químico da radiação, os fótons podem ser considerados reagentes químicos cuja função é excitar moléculas no sistema homogêneo (SCHIAVELLO, 1984).

3.4.1

Principais termos empregados em fotoquímica

3.4.1.1

Radiação UV

A radiação ultravioleta pode ser dividida em 3 partes:

- UV-A: representa um comprimento de onda, entre 315 – 400nm
- UV-B: comprimento de onda entre 280 – 315 nm
- UV-C: comprimento de onda curto, entre 180 – 280 nm

No comprimento de onda entre 200 e 280 nm, o espectro tem um efeito germicida e pode quebrar as ligações entre átomos (<http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl1110-1-161/a-a.pdf>, acessado em 15 de outubro de 2003).

3.4.1.2

Transmitância

A **Figura 3.7** apresenta um feixe de radiação paralela antes e depois de ter passado através de uma solução com espessura b e concentração c de uma espécie absorvente. Como consequência das interações entre os fótons e as partículas absorventes, a potência do feixe é atenuada de P_0 para P . A transmitância é definida como a fração de radiação incidente transmitida pela solução (SKOOG, 1994), ou seja:

$$T = P/P_0 \quad 3.6$$

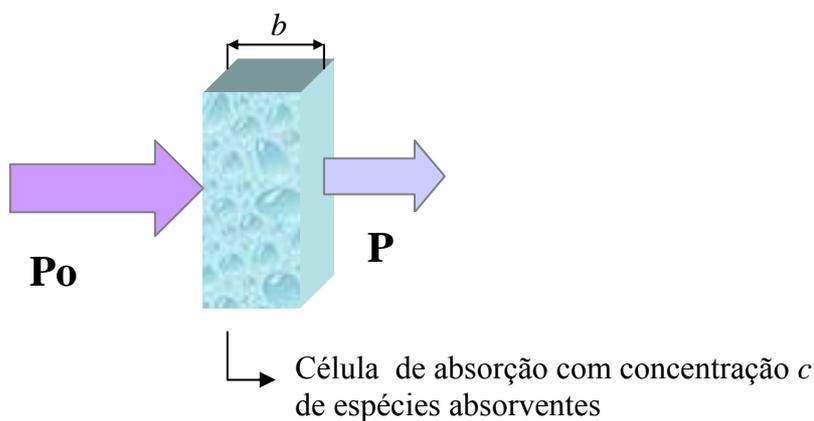


Figura 3.7 – Célula de absorção (SKOOG, 1994).

3.4.1.3

Absorvância

A absorvância de uma solução é definida pela equação:

$$A = \log_{10}(I/T) = \log (P_0/P) \quad 3.7$$

3.4.1.4

Lei de Beer

A absorvância é linearmente relacionada com a concentração das espécies absorventes, c , e o comprimento, b , do meio absorvente. Estas relações são dadas pela expressão:

$$A = \epsilon bc \quad 3.8$$

conhecida como *Lei de Beer*.

Onde ϵ é a *absortividade molar*. A absortividade molar tem unidades de L/(mol.cm) e depende do índice de refração. Pode variar de 0 a 10⁵ (SKOOG, 1994).

Esta lei só consegue descrever o comportamento de absorção em soluções diluídas. Em altas concentrações (>0,01M), as distâncias médias entre os íons e moléculas das espécies absorventes diminui até um ponto em que cada partícula afeta a distribuição eletrônica da vizinhança. Esta interação pode alterar sua habilidade de absorver um dado comprimento de onda de radiação. Um efeito similar pode ser encontrado em soluções diluídas de espécies absorventes que contenham alta concentração de outras espécies que possam alterar sua absortividade molar por interações eletrostáticas (SKOOG, 1994).

3.4.1.5

Lei de Beer – Bouger - Lambert

Para a fotólise na fase líquida, a intensidade da luz a uma distância (d) da fonte pode ser calculada usando a lei de Beer – Bouger-Lambert (http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/ldpdad_1/ldpdad_1.htm):

$$I_1 = I_0 10^{-a} \quad 3.9$$

Onde: I_1 é a intensidade medida a uma distância d em w/cm²

I_0 é a intensidade medida na superfície da lâmpada em w/cm²

a é a absorvância da luz dada pela lei de Beer

Em termos práticos, em um fotorreator anular, considerando que a lâmpada encontra-se acomodada dentro da proteção de quartzo, deve-se introduzir na fórmula o fator de transmitância do mesmo. Assim, a fórmula assume a seguinte forma (LIMA, 1998):

$$I = \frac{I_0 \cdot a \cdot 10^{-kl}}{\pi d L} \quad 3.10$$

Onde

a é o fator de transmitância do quartzo;

d é o diâmetro do reator (cm);

L é o comprimento irradiado do reator.

l é a espessura da camada absorvedora (cm⁻¹)

k é o coeficiente de absorção e é dado por: $k = \varepsilon C$

ε é absortividade molar (L/mol.cm)

c concentração das espécies absorventes (mol/L)

O grau de exposição à radiação UV (ou dose de radiação UV ou fluxo de radiação) significa a quantidade de energia irradiada por unidade de área e pode ser calculada através da equação (LIMA, 1998; <http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl11110-1-161/a-a.pdf>):

$$E = I \times t \quad 3.11$$

Onde: I = intensidade de UV (W/cm²)

t = tempo de exposição (min)

3.4.1.6

Interações entre a radiação e parede da célula de absorção

As interações entre a radiação e as paredes da célula são inevitáveis, ocasionando perdas na intensidade do feixe em cada interface como resultado da reflexão e possível absorção. Além disso, o espalhamento por moléculas também pode causar atenuação do feixe. Um esquema das prováveis interações está sendo mostrado na **Figura 3.8** (SKOOG, 1994).

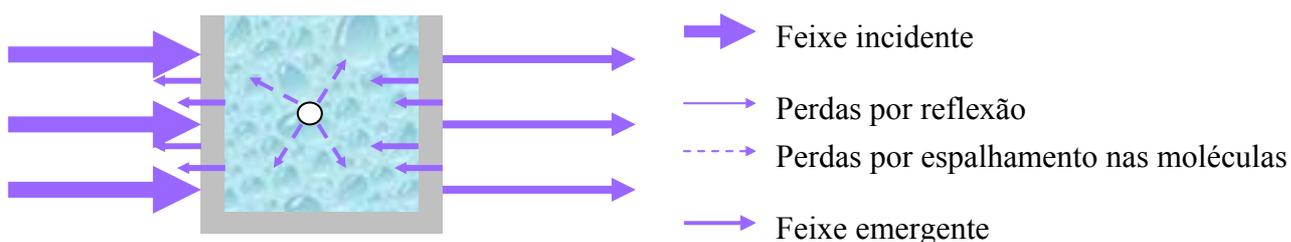
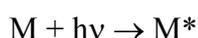


Figura 3.8 – Tipos de interações entre as paredes da célula e a radiação (SKOOG, 1994).

3.4.2

Teoria da Absorção Molecular

Toda espécie molecular ou atômica é capaz de absorver certos comprimentos de onda característicos da radiação eletromagnética. Neste processo, quando um fóton de radiação incide sobre uma molécula no nível de energia mais baixo (estado fundamental), a absorção se torna provável se a energia do fóton for exatamente a diferença entre a energia do estado fundamental e um dos níveis de energia mais altos da molécula. Nestas circunstâncias, a energia do fóton é transferida para a molécula, convertendo-a ao estado de energia mais alto, chamado de estado excitado. A excitação da espécie M para o estado excitado M* pode ser representada por:



onde: M é o átomo no estado fundamental (não excitado);

M* é o átomo excitado

hν é um fóton

O tempo de vida da espécie excitada é muito curto e para voltar para um nível de energia mais baixo, a molécula excitada pode sofrer cinco processos:

- Formação de produtos fotoquímicos pela decomposição dos átomos e ligações com as moléculas;
- Fluorescência;
- conversão da energia interna em vibracional;
- perda da energia por colisões com outras moléculas;
- cruzamento intersistemas (BORREL, 1973).

A medida chave no estudo fotoquímico é a estimativa do *rendimento quântico*, ϕ , de formação de produtos e consumo de reagentes. O rendimento quântico pode ser definido como:

Produto → ϕ_p = número de moléculas de produto formadas / número de fótons absorvidos

Reagente → ϕ_r = número de moléculas de reagente que desaparecem / número de fótons absorvidos

O rendimento quântico é, geralmente, menor que 1, mas em alguns casos especiais pode ser maior que 1 (reações em cadeia) (SUPPAN, 1973).

3.4.3

Parâmetros que afetam os rendimentos quânticos experimentais

- **Tempo** ⇒ o rendimento quântico não diminui linearmente com o tempo conforme o reagente é consumido. Uma causa comum da mudança na taxa é a absorção de luz pelos produtos da reação. Uma segunda causa seria a formação de precipitados na solução ou incrustações obstruindo o caminho ótico da radiação (SUPPAN, 1973).
- **Intensidade** ⇒ Para reações simples, o rendimento quântico não varia com a intensidade.

Mudanças no rendimento quântico com a intensidade indicam a presença de reações competitivas secundárias as quais, geralmente, envolvem radicais livres. Intensidades muito elevadas produzem um consumo de reagente muito rápido prejudicando a formação de alguns produtos. Outro efeito da alta intensidade é a absorção de 2 quanta de energia por molécula (SUPPAN, 1973).

- **Pressão do Reagente** ⇒ O aumento da pressão do reagente aumenta a probabilidade das moléculas reagentes colidirem desativando uma molécula no estado excitado (SUPPAN, 1973).
- **Adição de Reagentes Inertes** ⇒ A adição de gases inertes como o nitrogênio, argônio ou dióxido de carbono não deve afetar o rendimento quântico se eles

não absorverem a luz incidente. Entretanto, eles podem desativar moléculas intermediárias excitadas por colisão. Gases como oxigênio e óxido de nitrogênio são muito reativos com os radicais livres (SUPPAN, 1973).

- **Temperatura** ⇒ Mudanças na temperatura geralmente têm um efeito muito pequeno na natureza da reação fotoquímica. A energia para produzir o estado excitado é fornecida pelo quantum absorvido e isto é suficiente para que a reação ocorra (SUPPAN, 1973).
- **Concentração** ⇒ Segundo a lei de Beer, o aumento da concentração irá aumentar a absorvância da solução. Entretanto, com uma concentração muito elevada a maior parte da luz é absorvida em uma fina camada perto da fonte de radiação (SUPPAN, 1973).
- **Transmitância** ⇒ Dentre todos os parâmetros operacionais considerados para processos oxidativos empregando ultravioleta, a transmitância da radiação no efluente foi considerada uma variável de extrema importância. Esta pode ser reduzida pela turbidez e presença de compostos orgânicos e inorgânicos que absorvam a radiação. Soluções apresentando transmitâncias baixas podem tornar o processo fotooxidativo muito caro (SUPPAN, 1973). A influência deste parâmetro será explicada com maiores detalhes no capítulo 5, que trata mais especificamente de processos oxidativos avançados.