



Meryelem Tania Churampi Arellano

**Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio
singlete gerado através da reação de peróxido de
hidrogênio e hipoclorito de sódio**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro
Setembro de 2012



Meryelem Tania Churampi Arellano

**Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio
singlete gerado através da reação de peróxido de
hidrogênio e hipoclorito de sódio**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profº. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador e Presidente
Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profª Lídia Yokoyama

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profª Fabiana Valéria da Fonseca Araujo

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profº. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC- Rio

Rio de Janeiro, 04 de setembro de 2012.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Meryelem Tania Churampi Arellano

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Nacional do Centro do Perú em 2005.

Ficha Catalográfica

Arellano, Meryelem Tania Churampi

Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio/ Meryelem Tania Churampi Arellano; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira. – 2012.

141 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Oxigênio singlete. 3. Oxidação do cianeto. 4. Peróxido de hidrogênio. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico meu trabalho a Deus, aos meus adoráveis pais Zoraida e Nery, a meus irmãos Luis, Miriam, Edith, Karito, e meus sobrinhos Jason e Marcelita pelo amor e apoio incondicional nos momentos de felicidade e dificuldade.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por toda a força nos momentos difíceis e pelas conquistas.

Especial agradecimento ao meu orientador, Professor Luiz Alberto Cesar Teixeira, por me acolher desde o primeiro momento que o conheci e confiar nas minhas capacidades, por me oferecer este maravilhoso projeto e a confiança para conseguir desenvolvê-lo. Agradeço a ele, também, por toda a orientação, pela paciência, carinho, incentivo, pelo valioso apoio acadêmico e moral para a realização deste trabalho. Obrigada por me incentivar, pela valiosa ajuda que me brindou no transcurso do mestrado e por ser uma pessoa agradável, atenciosa e sincera.

A meu colega Renzon Cosme Pecho, obrigada pelo grande apoio, por me transmitir seus conhecimentos, pela ajuda valiosa no laboratório, por me ensinar a atuar, pensar e trabalhar de maneira individual, estando sempre presente, corrigindo os meus erros em todo momento durante o desenvolvimento deste projeto e por contribuir em muito no meu crescimento acadêmico.

Ao CAPES e a PUC-Rio, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

À Peróxidos do Brasil Ltda pelo apoio a nosso laboratório e nossas pesquisas.

À Rosana, pela paciência, carinho, amizade e por toda sua ajuda no mestrado.

Aos Professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais.

Ao grupo de trabalho de pesquisa pelo suporte nas horas que precisei e por oferecer também seus conhecimentos.

Resumo

Arellano, Meryelem Tania Churampi; Luiz Alberto Cesar Teixeira. **Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.** Rio de Janeiro, 2012. 141 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade da aplicação do processo oxidativo avançado que utiliza oxigênio singlete, gerado quimicamente por peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, para oxidar o cianeto livre. O processo foi estudado em batelada, simulando uma solução sintética de KCN com características de pH e concentração similares às condições típicas de um efluente real. A combinação aquosa do H_2O_2 e NaClO para gerar oxigênio singlete, foi eficaz para oxidar o cianeto, em uma faixa de pH 9 a 11. Com concentrações iniciais de cianeto de 10, 100, 500 e 1000 mg/L, e proporção molar de $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-]=2:1$, foi possível atingir uma concentração final de cianeto menor do que 0,2 mg/L, com 98,9% e 99% de remoção, a pH 11 e 9, em apenas 2 e 20 minutos, respectivamente. Quando o cianeto foi oxidado por H_2O_2 e NaClO separadamente, para as mesmas condições experimentais, o peróxido de hidrogênio apenas oxidou o cianeto em 30% e 26%, a pH 9 e 11, respectivamente, em 60 minutos de reação. Quando o cianeto foi oxidado com NaClO, o cianeto atingiu uma concentração final menor do que 0,2 mg/L, com uma remoção de 98% e 99%, a pH 9 e 11, em 60 e 5 minutos de reação, respectivamente.

Palavras-chave

Oxigênio Singlete; oxidação do cianeto; peróxido de hidrogênio.

Abstract

Arellano, Meryelem Tania Churampi; Luiz Alberto Cesar Teixeira (Advisor). **Treatment of effluents containing cyanide by singlet oxygen generated by the reaction of hydrogen peroxide and sodium hypochlorite.** Rio de Janeiro, 2012. 141 p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The synergistic combination of hydrogen peroxide and hypochlorite ion in water results in formation of the highly oxidizing intermediate species singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), which is effective in the oxidation of free cyanide (CN^-) in water. The process was fast and efficient over the studied pH range of 9-11, and up to an initial CN^- concentration of 1000 mg/L. For an initial $[\text{CN}^-] = 100$ mg/L, pH = 9, and molar ratio $([\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]) / [\text{CN}^-] = 1:1$ it was possible to achieve a final concentration of $[\text{CN}^-] < 0.2$ mg/L (99.8% reduction) in $t = 20$ min at 25°C in a batch reaction. By comparison, the same reaction with either of the separate oxidants (H_2O_2 or NaClO) at the same molar ratio of oxidant/ $\text{CN}^- = 1:1$ resulted in a maximum of 87% breakdown of the cyanide (using NaClO) for the same 20 min reaction period.

Keywords

Singlet oxygen; oxidation cyanide; hydrogen peroxide.

Sumário

1.	Introdução	18
2.	Objetivo	21
3.	Revisão Bibliográfica	22
3.1.	Principais Fontes de efluentes cianídricos	22
3.2.	Aspectos físico-químicos do cianeto	23
3.2.1.	Cianeto Livre	23
3.2.2.	Compostos Simples de Cianeto	25
3.2.3.	Complexos Ciano-Metálicos	25
3.3.	Toxicidade do Cianeto	26
3.4.	Limites de cianeto impostos pelos órgãos ambientais	28
3.5.	Processos de Tratamento de Efluentes contendo cianeto	28
3.5.1.	Degradação Natural	30
3.5.2.	Processo com H ₂ O ₂	32
3.5.3.	Processo com SO ₂ /ar	34
3.5.4.	Cloração Alcalina	35
3.5.5.	Com Ácido de Caro (H ₂ SO ₅)	38
3.6.	Processos Oxidativos Avançados (POA)	39
3.6.1	Fenton ((H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	42
3.6.2	Sistema (H ₂ O ₂ /UV)	44
3.6.3	Sistema (O ₃ /UV)	46
3.6.4	Processo O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	48
3.6.5	Oxigênio Singlete	49
3.6.5.1	Geração do Oxigênio Singlete	52
3.6.5.2	Reação de H ₂ O ₂ e NaClO	54
3.7.	Comparação entre os métodos de tratamento de efluentes Cianetados	57
3.8.	Cinética de oxidação	59
4.	Reagentes e Metodologia Analítica	64
4.1.	Reagente para os testes de oxidação	64
4.2.	Características das Amostras	64
4.3.	Planejamento Experimental	64
4.4.	Procedimento Experimental	66

4.4.1. Determinação de concentração do cianeto	67
4.4.2. Determinação da concentração do peróxido residual	68
4.4.3. Determinação da concentração do cloro livre	68
5. Apresentação e discussão dos resultados	69
5.1. Avaliação Físico-Química experimental	69
5.1.1. Influência do pH no processo de degradação do cianeto livre	69
5.1.1.1. Degradação com H ₂ O ₂	69
5.1.1.2. Degradação com NaClO	72
5.1.1.3. Degradação pela combinação do H ₂ O ₂ e NaClO	76
5.1.2. Influência da Razão Molar na degradação do cianeto Livre	80
5.1.2.1. Influência da razão molar do H ₂ O ₂ :CN	80
5.1.2.2. Influência da razão molar do NaClO:CN	82
5.1.2.3. Influência da razão molar da combinação do (H ₂ O ₂ + NaClO):CN	88
5.1.3. Influência da concentração inicial do cianeto	96
5.1.3.1. Degradação com H ₂ O ₂	96
5.1.3.2. Degradação com NaClO	98
5.1.3.3. Degradação pela combinação do H ₂ O ₂ e NaClO	100
5.2. Análise Comparativa entre a degradação do cianeto com H ₂ O ₂ e NaClO aplicados separadamente e pelo sistema combinado (H ₂ O ₂ +NaClO)	104
5.3. Avaliação Cinética dos três processos estudados	110
5.3.1. Cinética da oxidação com peróxido de hidrogênio	110
5.3.2. Cinética de oxidação com hipoclorito de sódio	113
5.3.3. Cinética de oxidação pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.	117
5.3.3.1. Mecanismo simplificado do processo	117
5.4. Avaliação da velocidade de degradação inicial do cianeto	122
5.5. Análise da concentração do H ₂ O ₂ residual	125
5.6. Análise da concentração do Cloro ativo residual	126
6. Conclusões	128
7. Referências bibliográficas	129
8. Apêndice	138

Lista de Figuras

Figura 1 Diagrama de predominância para o cianeto (Montalvo, 2004).	24
Figura 2 Principais processos de tratamento de efluente empregados na mineração de ouro.	29
Figura 3 Efeito do pH sobre a cinética de oxidação de cianeto livre (Bonan, 1992).	33
Figura 4 Resumo das possíveis reações que podem ocorrer nos POA em presença de O ₃ , H ₂ O ₂ e radiação UV. Reações: adaptado de Gottschalk, 2000; Dezotti, 2008.	47
Figura 5 Esquema do sistema ULTROX – O ₃ /H ₂ O ₂ /UV (EPA, 2008).	48
Figura 6 Curvas da energia potencial para os três estados excitados do oxigênio molecular (Maria de Rosa, Robert J., Crutchley, 2002).	50
Figura 7 Métodos para a geração do oxigênio singlete (krinsky, 1982).	53
Figura 8 Gráfico da primeira ordem de oxidação do cianeto livre (1.1×10^{-3} M) por (0,16 M) com $k_{obs} = 2,93 \times 10^{-4} s^{-1}$ (LEAHY, 1990).	60
Figura 9 , Reator montado para a oxidação do cianeto.	66
Figura 10 Remoção do cianeto com H ₂ O ₂ . Condições experimentais: pH 9 e 11, [CN ⁻]=10 mg/L, razão molar [H ₂ O ₂]:[CN ⁻] = 1:1 e 2:1.	69
Figura 11 Degradação do cianeto com H ₂ O ₂ . Condições experimentais: pH=9 e 11; [CN ⁻]=10 mg/L; [H ₂ O ₂]:[CN ⁻]=1:1 e 2:1.	70
Figura 12 Velocidade inicial versus pH na degradação do cianeto com H ₂ O ₂ . Condições experimentais: pH = 9 e 11; [CN ⁻] = 10 mg/L; razão molar [H ₂ O ₂]:[CN ⁻] = 1:1 e 2:1.	71
Figura 13 Remoção do cianeto com NaClO. Condições experimentais: pH 9 e 11; [CN ⁻] = 10 mg/L; razão molar [NaClO]: [CN ⁻] = 1:1.	73

- Figura 14** Degradação do cianeto com hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $1:2$. 74
- Figura 15** Velocidade inicial versus pH na degradação do cianeto com NaClO. Condições experimentais: pH 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; e vários valores de razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$. 75
- Figura 16** Remoção do cianeto com ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$). Condições experimentais: pH 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$. 77
- Figura 17** Degradação do cianeto pela combinação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$. 78
- Figura 18** Velocidade inicial versus pH na degradação do cianeto com ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$). Condições experimentais: pH 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[x\text{H}_2\text{O}_2 + y\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = (x+y):1$ e $2:1$. 79
- Figura 19** Efeito da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação do cianeto com H_2O_2 . Condições experimentais: pH 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $2:1$. 81
- Figura 20** Velocidade inicial da degradação do cianeto com H_2O_2 , Condições experimentais: pH 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $2:1$. 82
- Figura 21** Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação do cianeto com NaClO. Condições experimentais: pH = 9; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; e varias razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$. 84
- Figura 22** Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação do cianeto com hipoclorito. Condições experimentais: pH = 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; e deferentes razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$. 85
- Figura 23** Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a remoção do cianeto com hipoclorito. Condições experimentais: pH = 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; e várias razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$. 86

Figura 24 Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a remoção do cianeto com hipoclorito. Condições experimentais: $\text{pH} = 9$; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; e várias razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$. 87

Figura 25 Velocidade inicial da degradação do cianeto com NaClO . Condições experimentais: $\text{pH} 9$ e 11 ; $[\text{CN}^-]=10 \text{ mg/L}$; e varias razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$. 88

Figura 26 Efeito da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação do cianeto com $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$. Condições experimentais: $\text{pH} = 9$; $[\text{CN}^-]=10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{xH}_2\text{O}_2+\text{yNaClO}]:[\text{CN}^-]= (\text{x+y}):1= 1:1$ e $2:1$. 90

Figura 27 Efeito da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação do cianeto com $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$ para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: $\text{pH} = 11$; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{xH}_2\text{O}_2+\text{yNaClO}]:[\text{CN}^-]= (\text{x+y}):1= 1:1$ e $2:1$. 91

Figura 28 Efeito da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação do cianeto com $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$ para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: $\text{pH} = 9$; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{xH}_2\text{O}_2+\text{yNaClO}]:[\text{CN}^-]= (\text{x+y}):1= 1:1$ e $2:1$. 92

Figura 29 Efeito da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação do cianeto com $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$ para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: $\text{pH} = 11$; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[\text{xH}_2\text{O}_2+\text{yNaClO}]:[\text{CN}^-]= (\text{x+y}):1= 1:1$ e $2:1$. 93

Figura 30 Velocidade inicial da degradação do cianeto com $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$. Condições experimentais: $\text{pH} 9$ e 11 ; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; e varias razão molar $[\text{xH}_2\text{O}_2+\text{yNaClO}]:[\text{CN}^-] =1:1$.onde $\text{x+y} =1$. 94

Figura 31 Eficiência da remoção de cianeto pelo processo combinado H_2O_2 e NaClO para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: $\text{pH} 9$ e 11 , $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{xH}_2\text{O}_2+\text{yNaClO}]:[\text{CN}^-]= (\text{x+y}):1=1:1$ e $2:1$ e tempo = 2 minutos. 95

- Figura 32** Efeito da concentração inicial do cianeto, sobre a degradação do cianeto com H_2O_2 . Condições experimentais: pH 9 e 11; $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L; razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$. 96
- Figura 33**, Efeito da concentração inicial do cianeto, sobre a remoção do cianeto com H_2O_2 . Condições experimentais: pH 9 e 11; $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L; razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$. 97
- Figura 34** Efeito da concentração inicial do cianeto, sobre a degradação do cianeto com NaClO, Condições experimentais: pH 9 e 11; $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L; razão molar $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$. 98
- Figura 35** Efeito da concentração inicial do cianeto, sobre a remoção do cianeto com NaClO. Condições experimentais: pH = 11; $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L; razão molar $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$. 100
- Figura 36** Efeito da concentração inicial do cianeto, sobre a remoção do cianeto com NaClO. Condições experimentais: pH = 9; $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L; razão molar $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$. 101
- Figura 37** Efeito da concentração inicial do cianeto sobre a degradação do cianeto por combinação do H_2O_2 com NaClO, Condições experimentais: pH = 11; $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L; razão molar $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$. 102
- Figura 38** Efeito da concentração inicial do cianeto sobre a remoção do cianeto por combinação do H_2O_2 com NaClO, Condições experimentais: pH 9 e 11; $[CN^-] = 10$ e 1000 mg/L; razão molar $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$. 104
- Figura 39** Comparação da degradação do cianeto por o H_2O_2 , NaClO separados e combinados para gerar oxigênio singlete nas seguintes condições: Concentração inicial do cianeto $[CN^-] = 100$ mg/L, pH 9 e 11, razão molar: $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$; $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$; $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-] = 1:1$. 106

Figura 40 Comparação da degradação do cianeto por o H_2O_2 , NaClO separados e combinados para gerar oxigênio singlete nas seguintes condições:

Concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 100\text{mg/L}$, pH 9 e 11, razão molares: $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2:1$; $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$; $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$.

107

Figura 41 Comparação da eficiência de degradação do H_2O_2 , NaClO separados e combinados para gerar oxigênio singlete nas seguintes condições: concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 100\text{mg/L}$, pH 9 e 11, e razão molares: $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $2:1$, $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $2:1$; $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $2:1$, tempo = 2 minutos.

108

Figura 42 Comparação da velocidade inicial de degradação do cianeto pelos processos de H_2O_2 , NaClO separados e combinados, nas seguintes condições: Concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 100\text{mg/L}$, pH= 9 e 11, e razões molares $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2:1$, $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$, $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$.

109

Figura 43 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do peróxido de hidrogênio. Condições: concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 10\text{ mg/L}$, pH= 9 e 11, razão molares: $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $2:1$.

111

Figura 44 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do cianeto. Condições: concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L , pH= 9 e 11, razão molares: $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$.

113

Figura 45 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do hipoclorito de sódio. Condições: concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 10\text{ mg/L}$, pH= 9 e 11, razão molares: $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$ e $2:1$.

115

Figura 46 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do cianeto. Condições: concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L , pH= 9 e 11, razão molares: $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$.

116

Figura 47 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto /log da concentração da combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Condições: concentração inicial do cianeto $[CN^-] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 9$ e 11 , razão molares: $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-] = 1:1$ e $2:1$.	119
Figura 48 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto /log da concentração do cianeto. Condições: concentração inicial do cianeto $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L , $\text{pH} = 9$ e 11 , razão molares: $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-] = 1:1$.	121
Figura 49 Concentrações residuais do peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: $[CN^-] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 9$ e 11 , e razão molares: $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$; $[0,5H_2O_2+0,5NaClO]:[CN^-] = 1:1$.	126
Figura 50 Concentrações residuais do Cl_2 . Condições experimentais: $[CN^-] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 9$ e 11 , e razão molares: $[0,5H_2O_2+0,5NaClO]:[CN^-] = 1:1$.	127
Figura A1-1 Degradação natural do cianeto. Condições experimentais: $[CN^-] = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 9$ e 11 .	140

Lista de Tabelas

Tabela 1 Processos industriais que geram efluentes contendo espécies cianídricas, Tendulkar & Agnihotri, 2002 (Adaptado).	22
Tabela 2 Estabilidade relativa das espécies de Cianeto (Smith & Mudder, 1991).	23
Tabela 3 Efeito da temperatura nas constantes das taxas de degradação de complexos metálicos de cianeto. (Smith & Mudder, 1991).	32
Tabela 4 Resultados da oxidação do cianeto com peróxido de hidrogênio. Teixeira e Tavares, 1990 (Adaptado por Cinopoli, 2004).	34
Tabela 5 Potencial de oxirredução de vários oxidantes em água. (Handbook, 1985, Dezotti, 2008).	40
Tabela 6 Reações e os potenciais padrões para oxidantes comuns (Parga & Cocke, 2001).	41
Tabela 7 Processos de Oxidação Avançados homogêneos e heterogêneos. (Livro de Processos e técnicas para controle ambiental de efluentes líquidos, Márcia Dezotti, 2008).	42
Tabela 8 Mecanismos de reações do processo H_2O_2/UV (Beltrán, 2004 e Kurniawan, 2006).	45
Tabela 9 Os estados eletrônicos de oxigênio molecular e suas propriedades. Bellus, 1979. (Adaptado).	50
Tabela 10 Transições de moléculas simples e transições de moléculas simultâneas. Kearns, 1971.	51
Tabela 11 Correlação do τ do 1O_2 com a absorvância de cada solvente a 1270 nm. Ronsein, 2008.	52
Tabela 12 Comparação entre os processos mais usados para tratamento de efluentes contendo espécies cianídricas (Sarla. M., et al., 2004, Adaptado).	57
Tabela 13 Constante de velocidade da oxidação do cianeto por processos químicos e fotoquímicos. (Sarla M., et al., 2004).	61

Tabela 14 Variáveis estabelecidas no planejamento experimental, nos seus níveis inferior e superior respectivamente.	65
Tabela 15 Valores calculados de ordem de reação e constante de velocidade aparente, na Figura 43.	111
Tabela 16 Valores calculados de ordem de reação e constante de velocidade aparente, na Figura 44.	113
Tabela 17 Valores calculados de ordem de reação e constante de velocidade aparente, na Figura 45.	115
Tabela 18 Valores calculados de ordem de reação e constante de velocidade aparente, na Figura 46.	117
Tabela 19 Valores calculados de ordem de reação e constante de velocidade aparente, na Figura 47.	120
Tabela 20 Valores calculados de ordem de reação e constante de velocidade aparente, na Figura 48.	121
Tabela 21 Velocidades Iniciais do cianeto oxidado por H_2O_2 , NaClO separadamente.	122
Tabela 22 Velocidades iniciais do cianeto oxidado pela combinação $H_2O_2 + NaClO$ (Oxigênio Singlete). Condições experimentais: pH 9 e 11, $[CN^-] = 10$ mmg/L, razão molar $[CN^-] : [x H_2O_2 + y NaClO] = 1:(x+y)$, onde x e y adotam diferentes valores de razão molar.	124
Tabela A1-1 Velocidades iniciais do cianeto oxidado por atuação isolada de H_2O_2 , NaClO e pela combinação de $H_2O_2 + NaClO$ (Oxigênio Singlete) condições experimentais: pH = 9 e 11, $[CN^-] = 100, 500$ e 1000 mg/L, razão molar de $[CN^-]:[H_2O_2]$; $[CN^-]:[NaClO]$; $[CN^-]:[H_2O_2 + NaClO] = 1:1$ e $2:1$.	138
Tabela A1-2 Peróxido residual e Cl_2 residual após a degradação do cianeto, condições experimentais: pH 9 e 11, $[CN^-] = 10$ mg/L, razão molar de 1:1 (diferentes dosagens de oxidantes) e 2:1.	139
Tabela A1-3 Concentrações da oxidação do cianeto por degradação natural. Condições experimentais: pH 9 e 11, $[CN^-]_0 = 10$ mg/L, $T = 25 \pm 1^\circ C$.	140