

## 4.

### Reagentes e Metodologia Analítica

#### 4.1.

##### Reagente para os testes de oxidação

Os reagentes P.A empregados durante os testes de oxidação foram:

- ✓ KCN (Merck)
- ✓ NaOH (Vetec)
- ✓ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Vetec)
- ✓ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Peróxidos de Brasil Ltda. 50% (p/p))
- ✓ NaClO (Panamericana 10.5% (p/p))
- ✓ Kit de determinação de cianetos Spectroquant 1.09701.000, de 0,002 – 0,500 mg/L CN<sup>-</sup> (Merck), reativo CN<sup>3</sup> e CN<sup>4</sup>.

#### 4.2.

##### Características das Amostras

As amostras utilizadas no presente trabalho foram soluções sintéticas de CN<sup>-</sup> preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de 1000 mg/L de KCN P.A., adicionando lentilhas de NaOH para garantir a alcalinidade da solução e evitar a volatilização do HCN. Com características semelhantes às condições de um efluente real. Para ajustar o pH de acordo com as condições iniciais dos experimentos, empregou-se solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 N) e NaOH ( 1N).

#### 4.3.

##### Planejamento Experimental

No presente trabalho, foi usado um planejamento experimental considerando 5 variáveis de controle e seus efeitos sobre a velocidade de reação de oxidação do cianeto livre e eficiência aferida pela [CN<sup>-</sup>], em 60 minutos de reação.

As 5 variáveis estudadas e seus respectivos níveis de variação são apresentadas a seguir na Tabela 14.

**Tabela 14** Variáveis estabelecidas no planejamento experimental, nos seus níveis inferior e superior respectivamente.

Variáveis	Níveis de Variação	
	Inferior	Superior
Concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-]_0$ (mg/L)	10	1000
Razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]_0$	1:1	2:1
Razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]_0$	0.2:1	2:1
Razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]_0$	(0.5+0.5):1	(1+1):1
pH	9	11

A temperatura inicial foi mantida fixa, em torno de 25°C, sofrendo um aumento durante a reação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

No caso da primeira variável  $[\text{CN}^-]_0$ , os níveis e a faixa escolhidos foram fixados de acordo com teores típicos de  $[\text{CN}^-]_0$  encontrados em águas contaminadas pelo descarte de efluentes cianídricos.

Na segunda variável até a quarta, a razão molar foi estabelecida de modo a tentar conciliar dosagem de oxidantes mínimas teóricas (estequiométricas) com dosagens mais elevadas que pudessem ser viáveis para aplicação industrial. A relação molar relativa oxidante:  $[\text{CN}^-]$ , deve ter seu valor mínimo igual ao estequiométrico [1:1].

A quinta variável, pH escolhida na faixa de 9 a 11, foi para garantir a alcalinidade da solução e evitar a volatilização do HCN, e também cobrir uma faixa de variação realista de efluente industriais.

#### 4.4.

##### Procedimento Experimental:

O estudo da oxidação do cianeto foi conduzido em sistema de batelada, com 500 mL de solução preparada de cianeto (10, 100, 500, 1000 mg/L, cobrindo a faixa de concentração típica deste contaminante em efluentes industriais, sob agitação com agitador magnético. O pH foi monitorado com o uso de um pHmetro marca Analyzer pH 300 M, e controlado pela adição da base NaOH (1 N) e ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 N) em todo o transcurso do processo, para o ajuste do pH na faixa desejada de 9 ou 11, a temperatura foi medida com um termômetro digital, a mesma que foi monitorada e mantida a 25 (+/-1) °C.



**Figura 9** Reator montado para a oxidação do cianeto.

Uma vez montado todo o aparato, adicionava-se, de uma só vez, no instante considerado como  $t=0$  minuto, a dosagem calculada de oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

ou/e NaClO) correspondente a cada razão molar, e imediatamente ajustava-se o pH para a faixa desejada de 9 e 11, correspondente com solução diluída de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 N) ou NaOH (1N). O monitoramento do pH foi mantido até o final de cada experiência pela adição da base NaOH e ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A cada 2, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos (o tempo para tomar a alíquota dependia diretamente da razão molar do oxidante, e do tipo de oxidante), tomava-se uma alíquota de solução de 5 ml para determinação da [CN<sup>-</sup>]. Nas experiências de adição combinada dos oxidantes, inicialmente, adicionava-se o peróxido de hidrogênio e logo em seguida à homogeneização da dose do peróxido de hidrogênio (5 segundos depois) a dose do hipoclorito de sódio.

#### 4.4.1.

##### Determinação de concentração do cianeto

A análise da eficiência do processo proposto foi feita através do acompanhamento da concentração de cianeto livre ao longo do tempo de reação.

Para a determinação das concentrações do cianeto no decorrer do processo, utilizou-se um O fotômetro Spectroquant® NOVA 60. O método fotométrico utilizado para a determinação do cianeto livre é baseada na metodologia EPA 335.2, ISO 6703 (determinação de cianetos livres 09701), DIN 38405 D13 +14.

A técnica para determinar a concentração do cianeto livre foi da seguinte maneira

- Pipetar em um tubo de ensaio uma alíquota de 5 mL (utilizando tubos de vácuo que podem ser fechados com tampas de rosca).

- seguidamente adicionava-se os reagentes do kit da seguinte forma:

**Reagente 03:** um microcolher verde de CN-3 (agitava-se intensamente o tubo para dissolver a substância sólida).

**Reagente 04:** um microcolher azul de CN-4 (agitava-se intensamente o tubo para dissolver a substância sólida).

- A solução era deixada em repouso por 10 minutos, para a completa reação.

- Em seguida, a amostra foi introduzida na cubeta retangular de medição de 10 mm e medida no fotômetro, com comprimento de onda de 605 nm.

Como o intervalo de medida do fotômetro é de 0,01 -0,5 mg/L para cubetas de 10 mm, as amostras com mais de 0,5 mg/L de concentração, foram diluídas com água destilada antes da desintegração.

#### 4.4.2.

#### **Determinação da concentração do Peróxido residual**

O peróxido de hidrogênio foi quantificado utilizando-se um reflectômetro RQFlex Plus, da marca Merck, com varetas analíticas para determinação de concentrações entre 0,2 e 20 mg/L.

Nesta determinação, uma alíquota de 20 mL era retirada do béquer de 500 mL (contendo a amostra). Uma fita reativa do kit de análise de peróxido de hidrogênio era imersa na solução e imediatamente medida no refletômetro.

#### 4.4.3.

#### **Determinação da concentração do Cloro livre**

Para a determinação das concentrações do cloro livre ao final de cada processo, utilizou-se um fotômetro Spectroquant® NOVA 60. O método fotométrico utilizado para a determinação do cloro livre é baseado na metodologia EPA 335.5, US Standard Methods 4500-Cl<sub>2</sub> G e no ISO 7393.

A técnica para determinar a concentração do cloro livre foi da seguinte maneira

- Ao final de cada teste, tomava-se uma alíquota de 8 mL
- em seguida adicionava-se o reagente do kit da seguinte forma:

**Reagente Cl<sub>2</sub>-1:** um microcolher azul de Cl<sub>2</sub>-1 (agitava-se intensamente o tubo para dissolver a substância sólida).

- A solução era deixada em repouso 1 minuto, para a completa reação.
- Em seguida, a amostra era introduzida na cubeta retangular com medição de 10 mm seguidamente medida no fotômetro, com comprimento de onda de 550 nm.