

5.

Apresentação e Discussão dos Resultados

5.1.

Avaliação Físico-Química Experimental

5.1.1.

Influência do pH no processo de degradação do cianeto livre

5.1.1.1.

Degradação com H_2O_2

Na Figura 10, mostra-se que para um $t = 60$ minutos a eficiência de remoção do cianeto a pH 11, foi apenas de 18,8%, enquanto a pH 9, no mesmo tempo a degradação mostrou-se um pouco mais eficiente, com uma remoção de cianeto de 26,5%. Na Figura 11, vê-se que a degradação do cianeto com peróxido de hidrogênio apenas oxida de 10 mg/L até 7,35 e 8,12 mg/L, em um tempo de 60 minutos a pH 9 e 11, respectivamente.

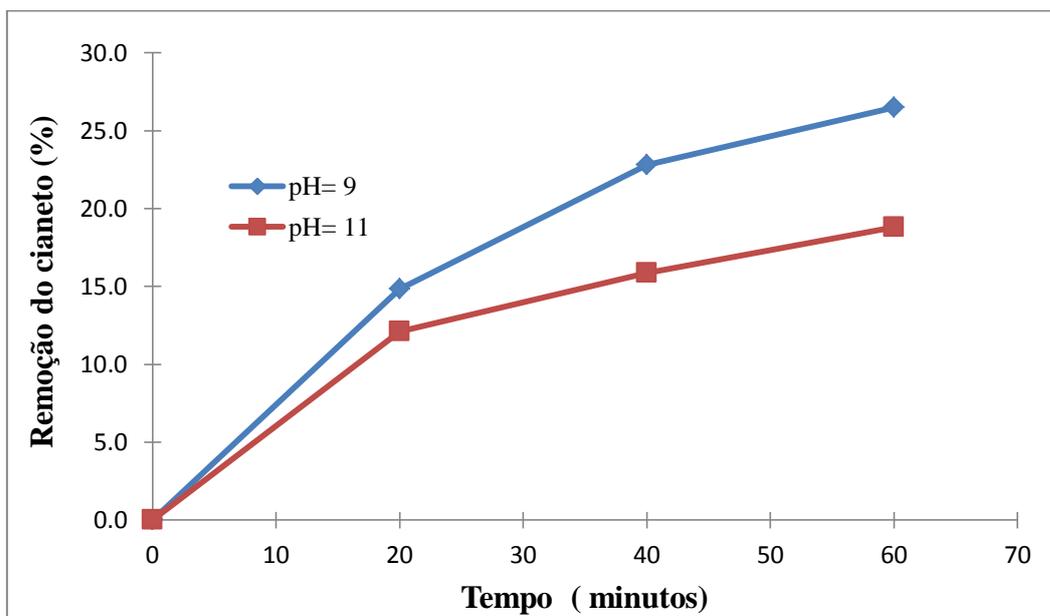


Figura 10 Remoção do cianeto pelo H_2O_2 . Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[CN^-] = 10$ mg/L, razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$.

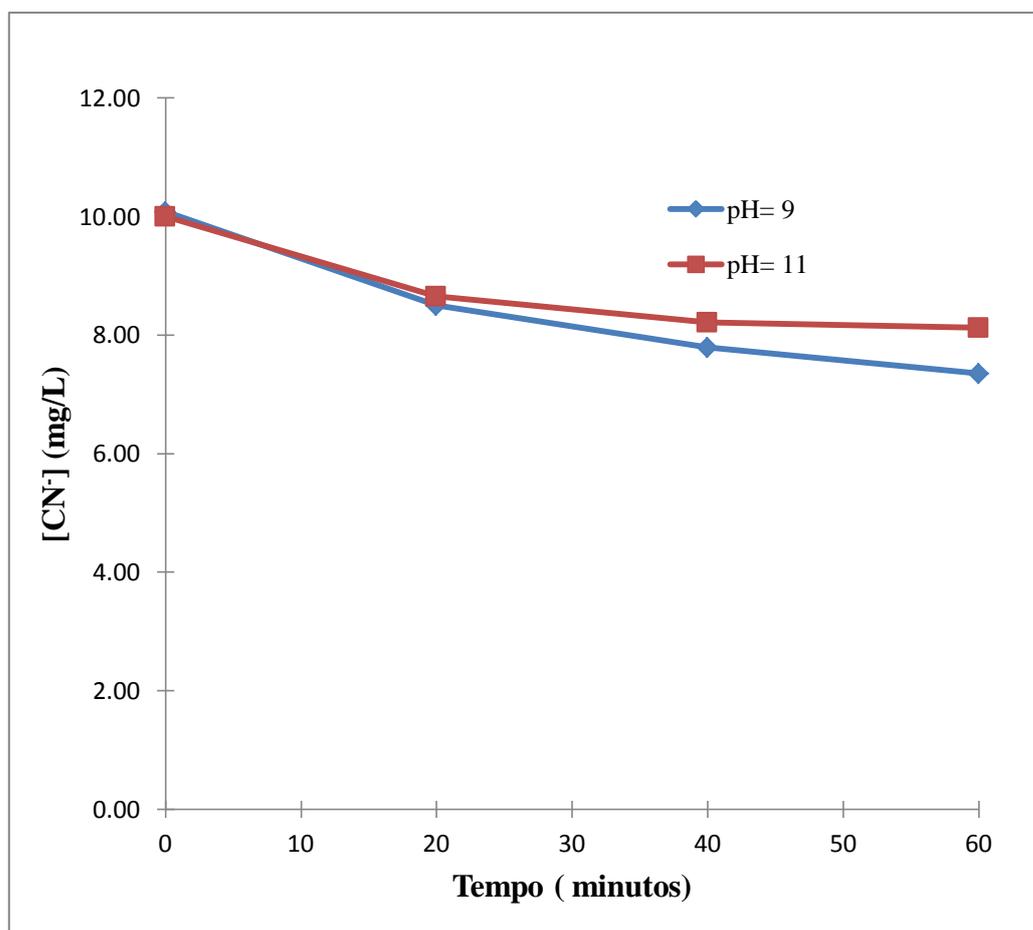


Figura 11 Degradação do cianeto pelo H_2O_2 . Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$.

Na Figura 12, mostra-se que, com o aumento do pH de 9 para 11, diminui a velocidade inicial de $0,003 \text{ mmol/L}\cdot\text{min}$ para $0,0025 \text{ mmol/L}\cdot\text{min}$. Vê-se, também, que é muito baixo o efeito sobre a velocidade inicial provocado pela variação do pH nessa faixa.

REDA et al. (2009), estudaram a influencia do pH na velocidade de degradação do cianeto. Observaram que a velocidade tende a ser maior em pH 9, sendo que o pH próximo a 10 é dado como o ponto ótimo. Os resultados confirmam que o efeito do pH na oxidação do cianeto está diretamente relacionado com a maior estabilidade do cianeto em meio alcalino. Além disso, sabe-se que a reação paralela de autodecomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio é mais rápida em valores de pH mais elevados. De modo que em

pH 11, espera-se que a $[H_2O_2]$ ao final da reação caia a zero mais rapidamente do que em pH 9.

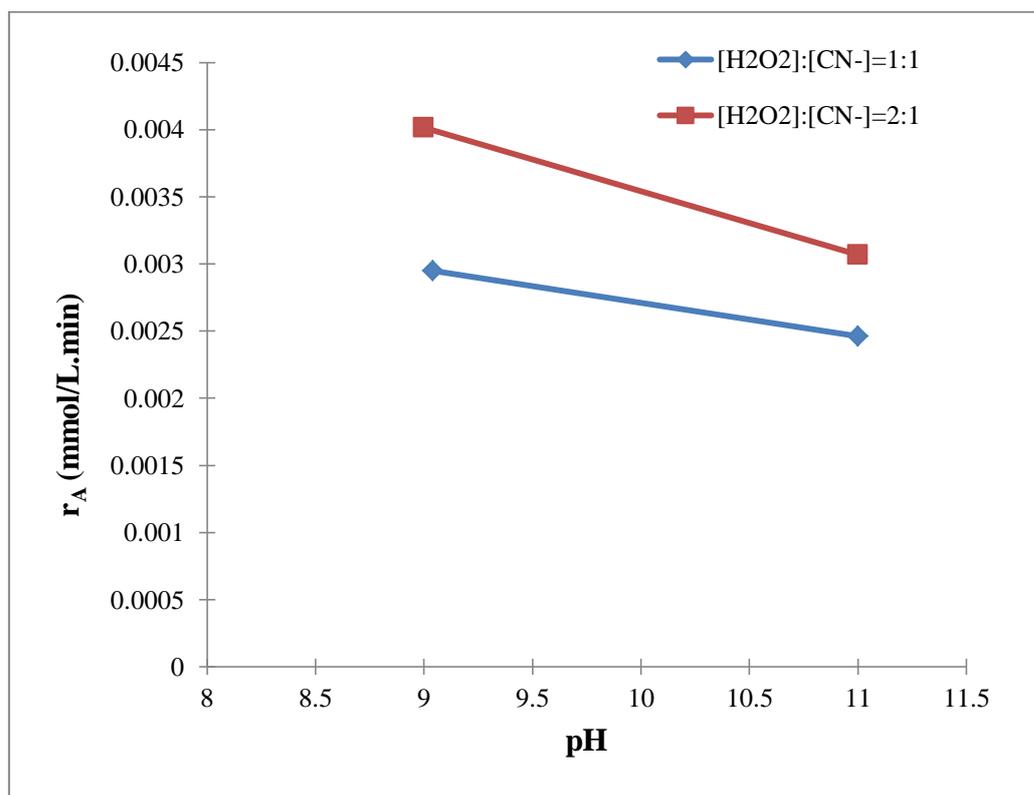


Figura 12 Velocidade inicial versus pH, na degradação do cianeto pelo H_2O_2 . Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[CN^-] = 10$ mg/L e razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$ e $2:1$.

CRITTENDEN et al. (1999), estudaram um modelo cinético para o processo de H_2O_2/UV , onde um aumento do pH da solução diminuiu a taxa de oxidação de substrato. Isto ocorre porque a concentração do íon carbonato, eventualmente gerado pela hidrólise do íon cianato aumenta com o aumento do pH e este íon é um sequestrador de radicais hidroxila muito mais eficiente que os radicais bicarbonato. Além disso, a forma dissociada do peróxido de hidrogênio (OH_2^-) em meio alcalino reage com radicais hidroxila mais rapidamente que o peróxido de hidrogênio. Pelo mesmo motivo, valores mais elevados de pH promovem a decomposição do peróxido de hidrogênio.





Entretanto, diferentes autores acreditam que o principal motivo do efeito do pH esteja relacionado ao aumento da taxa de decomposição do H_2O_2 quando o pH está em torno de 11.

5.1.1.2.

Degradação com NaClO

Diversos autores avaliaram a influencia do pH na velocidade de degradação do cianeto com hipoclorito de sódio. Foi observado que a velocidade de degradação tende a ser maior a pH 11 em comparação a pH 9, sendo o pH 11.5 ou superior a este, dado como o ponto ótimo (DA SILVA OLIVEIRA, 2007).

Uma das principais variáveis para o processo de degradação do cianeto com hipoclorito de sódio, é o pH da solução. Neste estudo, o conjunto de experiências relativas à oxidação de cianeto foram conduzidas para valores de pH 9, por meio da adição do ácido sulfúrico e, pH 11 por meio da adição de NaOH para ajuste do pH, no início da reação.

Na Figura 13, mostra-se que para um tempo de 60 minutos, a eficiência de remoção do cianeto a pH 11 foi de 97,7%, enquanto que, para pH 9, no mesmo tempo, a degradação mostrou-se um pouco menos eficiente com uma remoção de cianeto de 91%. Na Figura 14, vê-se que a degradação do cianeto com hipoclorito diminuiu de 10 mg/L até 0,85 e 0,27 mg/L, em um tempo de 60 minutos a pH 9 e 11, respectivamente.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com as pesquisas de W.K. TEO E T.C. TAN (1987), onde a pH 11 e acima deste, na presença de hipoclorito em excesso, o cianeto foi rapidamente e quantitativamente oxidado a cianato em apenas 5 minutos. Segundo PARGA E SHUKLA (2002), o cianeto livre é evidentemente oxidado em todos os valores de pH, sendo oxidado de forma mais eficaz em altos valores de pH.

A influência do pH na degradação do cianeto é apresentada na Figura 16 e nota-se que para pH 9 é necessário um tempo maior do que 60 minutos para que o cianeto atinja concentrações inferiores ao estipulado pelo CONAMA Resolução 430/2011, para descarte de efluentes de 0,2 mg/L. Entretanto, para pH 11, os valores obtidos em 60 minutos já estão de acordo com as normas estabelecidas. Os resultados mostram, que para altos valores de pH e meio alcalino o hipoclorito de sódio pode interagir com íons hidroxila levando à formação de espécies radicalares, principalmente, o radical hidroxila (OH). Devido ao caráter não seletivo dos radicais hidroxila, o mecanismo de oxidação indireta do hipoclorito é geralmente mais eficiente.

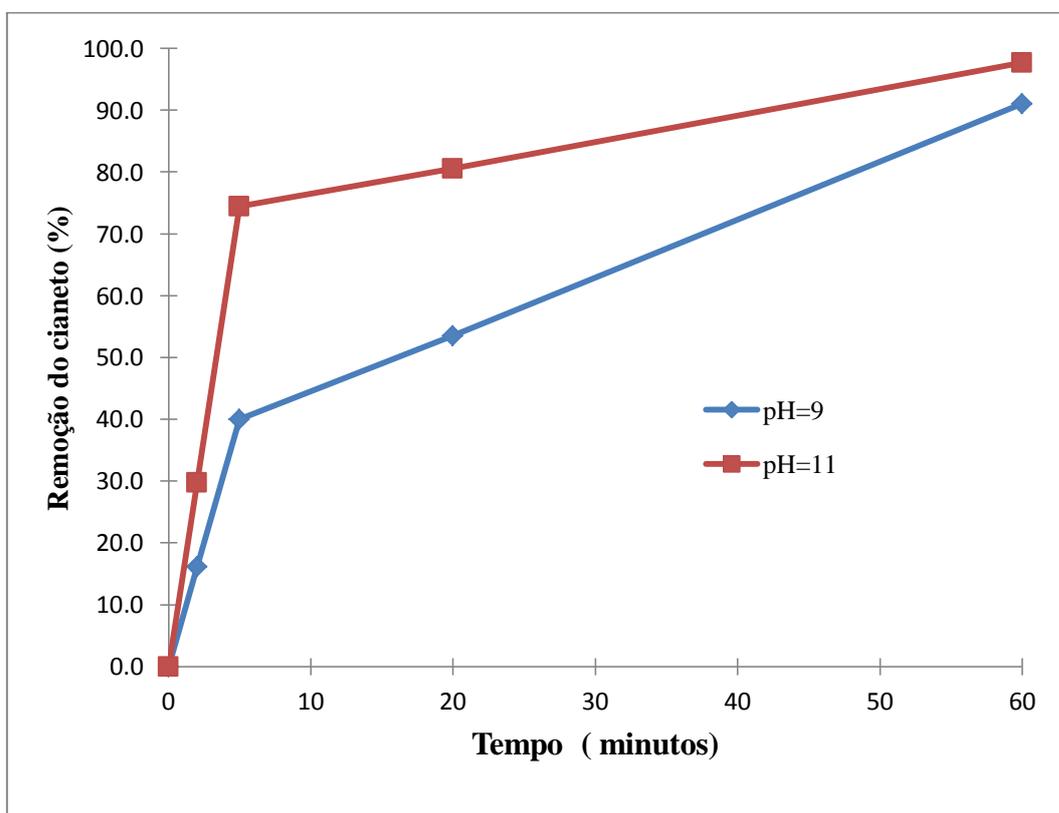


Figura 13 Remoção do cianeto pelo hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[CN^-] = 10 \text{ mg/L}$ e razão molar $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$.

Na Figura 14, observa-se que nos minutos iniciais a degradação do cianeto é muito mais rápida, o que é de se esperar em reações de segunda ordem. A pH 9, a degradação do cianeto é rápida inicialmente e logo torna-se lenta. Entretanto a

pH 11, a degradação do cianeto é muito mais rápida, alcançando-se uma concentração do cianeto muito baixa em tempos de retenção muito curto. Para TEO E TAN (1986), a pH 11 e acima deste e na presença de excesso de hipoclorito de sódio, o cianeto é rapidamente oxidado a cianato.

Na Figura 15, mostra-se que a velocidade de degradação do cianeto pelo hipoclorito de sódio, aumentou significativamente com o aumento do pH, em quase o dobro da velocidade inicial. Para uma razão molar de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$, e um incremento de pH de 9 a 11, a velocidade inicial aumentou de 0,031 para 0,057 mmol/L.min. No entanto, deve-se notar que, em geral, a eliminação de cianetos é executada a pH maiores do que 11,5 para evitar a liberação do cloreto de cianogênio, gás extremamente tóxico. (DA SILVA, OLIVEIRA e GOMES, 2007).

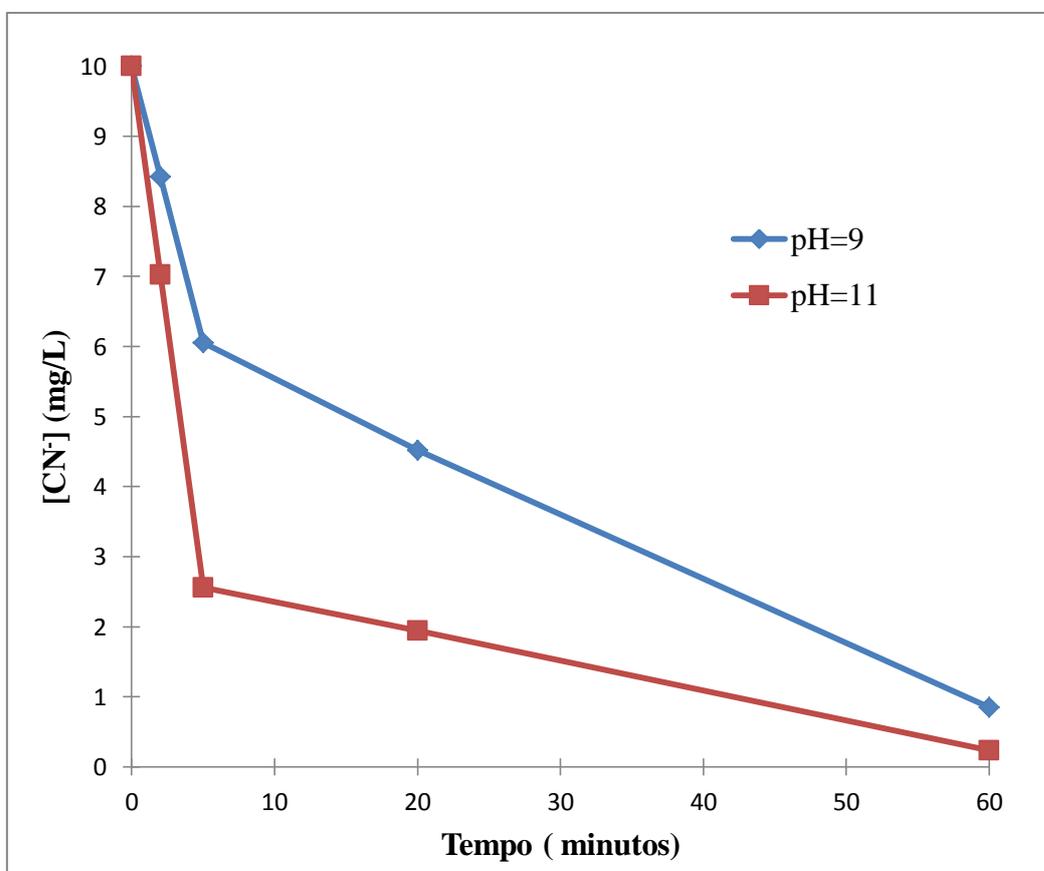


Figura 14 Degradação do cianeto pelo hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$ e razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$.

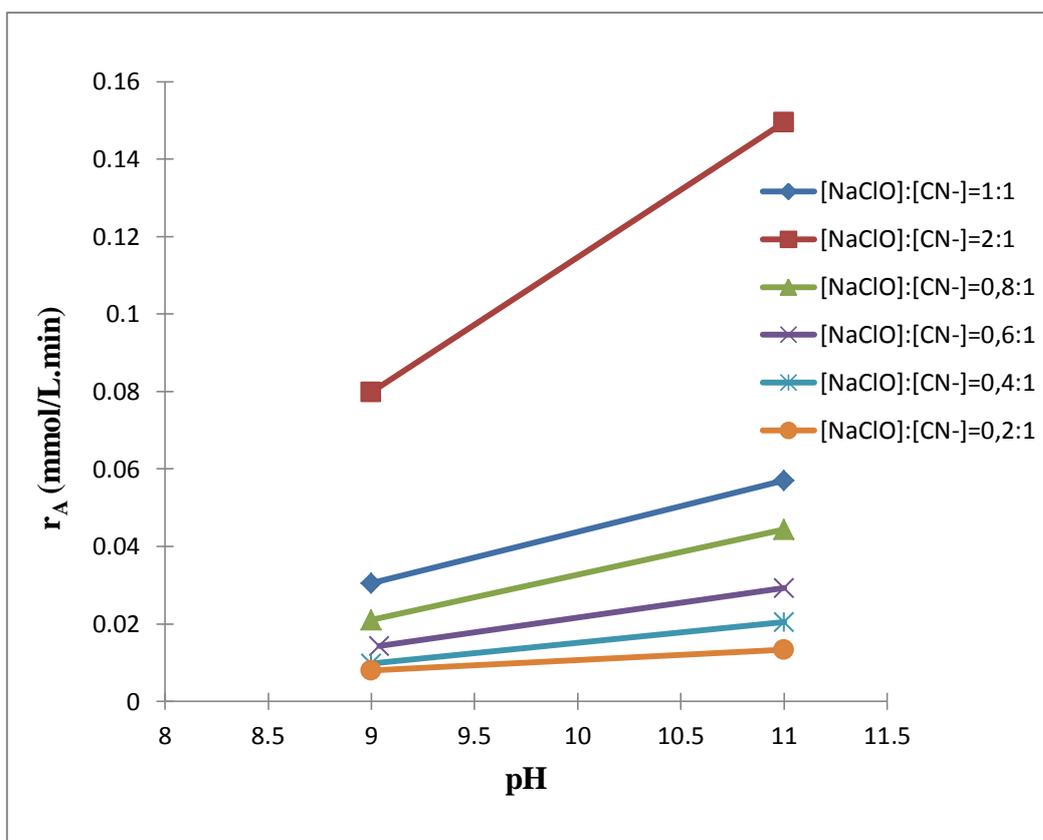


Figura 15 Velocidade inicial versus pH na degradação do cianeto pelo hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH = 9 e 11; $[CN^-] = 10 \text{ mg/L}$; e vários valores de razão molar $[NaClO]:[CN^-]$.

MARQUES (2009), relatou que a oxidação do cianeto a diferentes condições de pH leva à formação de diferentes produtos de reação. Para soluções fortemente alcalinas em valores de pH maiores do que 12, dá-se, normalmente, a formação de dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2), em meio aquoso. No caso de soluções levemente ácidas com valores de pH na faixa de 5,2 a 6,8, dá-se a formação de NH_4^+ e $C_2O_4^{2-}$. Para soluções alcalinas com valores de pH situados na faixa de 7 a 10, pode ocorrer a formação de íons de amônio NH_4^+ , carbonato CO_3^{2-} , bicarbonato HCO_3^- , nitrogênio N_2 , cloreto Cl^- , e sódio Na^+ .

Segundo GHAOUI et al. (1982), relataram que os produtos da oxidação pelo processo de hipoclorito de sódio, são íons de amônio (NH_4^+), carbonato (CO_3^{2-}) na oxidação direta, na faixa de pH de 7 a 11. Em oxidação indireta, o pH

da solução deve ser mantido a cerca de 11 para completar a reação e minimizar o consumo de cloro.

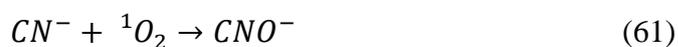
TEO et al. (1985), relataram que o cianato manteve-se estável a pH elevado, mesmo na presença de hipoclorito de excesso.

5.1.1.3.

Degradação pela combinação do H₂O₂ e NaClO

Na figura 16, mostra-se que a maior remoção do cianeto ocorre nos dois primeiros minutos da reação, alcançando uma remoção de 77,7 % a pH 11. A pH 9 a velocidade inicial da degradação do cianeto é menor do que em pH 11. No entanto, a degradação do cianeto a pH 9 mostrou-se mais eficiente nos 60 minutos de reação, atingindo-se uma remoção total de 97,3 %.

Estes resultados podem ser explicados como a combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. É a etapa mais lenta do processo gerando o oxigênio singlete ¹O₂, o qual tem um tempo de vida muito curto de até 4 μs (ROSEIN, 2008). Este oxigênio singlete gerado, antes de decair a seu estado fundamental O₂, pode colidir com o cianeto, e formar como produto cianato, segundo a reação a seguir.



A pH 11, a velocidade inicial de reação é rápida nos primeiros dois minutos, entretanto após os dois primeiros minutos a velocidade torna-se lenta, o que pode assumir-se, que nos dois primeiros minutos, ocorre uma degradação de cianeto devido, principalmente, à ação do oxigênio singlete, o qual na falta de excesso do sistema gerador (H₂O₂+NaClO) esgota-se e a reação cessa.

A pH 9, a velocidade inicial de reação é também rápida. No entanto, o peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio não são consumidos totalmente no início da reação, porque após os primeiros dois minutos, a velocidade de reação continua rápida. Assumindo-se que o cianeto é oxidado por hipoclorito de sódio e

peróxido de hidrogênio separadamente, segundo as reações (62) e (67). Testes feitos nas mesmas condições experimentais demonstraram que ocorre uma degradação natural de $0,78 \pm 0,05$ mg/L, em 60 minutos de reação (Tabela A1-3).

Para TEIXEIRA et al. (2010), que estudaram a degradação de surfactantes com oxigênio singlete, além da reação ($\text{SLS} + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{produtos}$), podem ocorrer outras duas reações paralelas para oxidar o surfactante, como a reação do hipoclorito de sódio diretamente ou o peróxido de hidrogênio diretamente, embora ocorram em menor grau no decurso do processo.

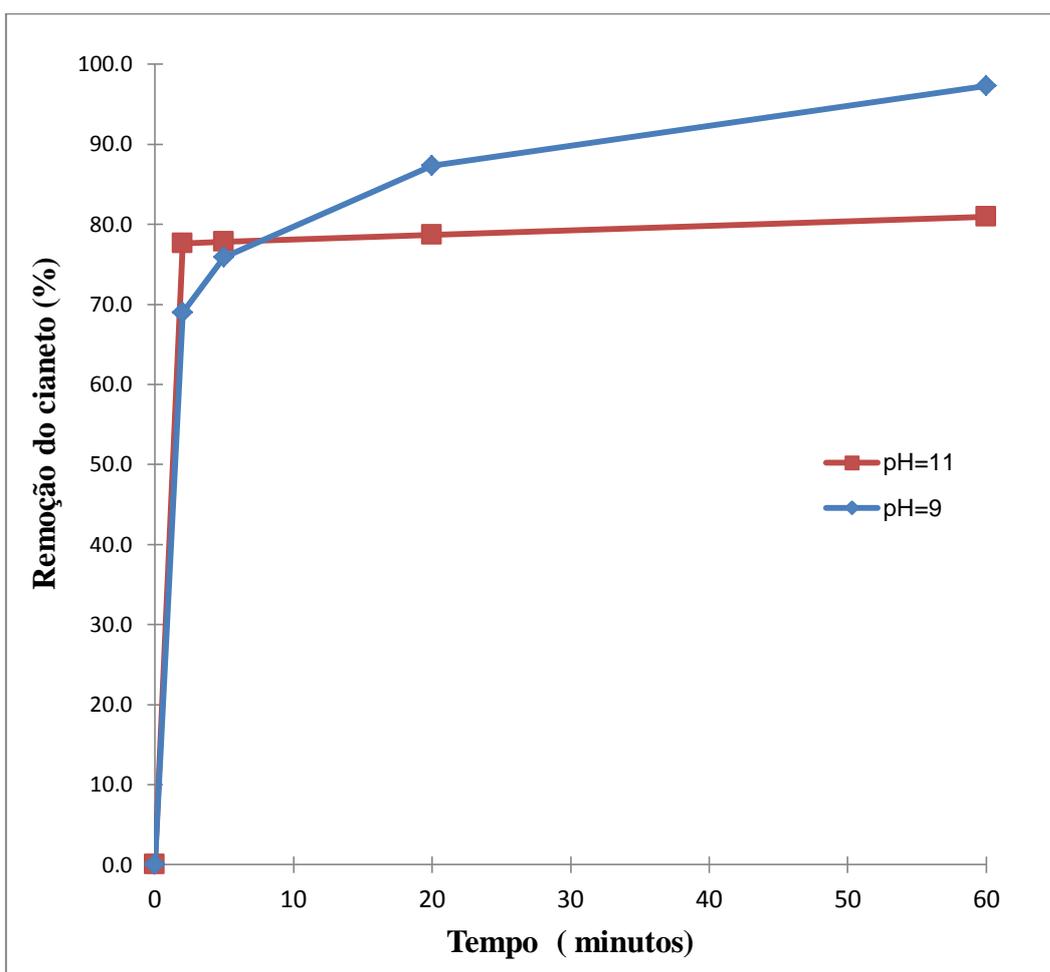


Figura 16 Remoção do cianeto pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[\text{CN}^-] = 10$ mg/L e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$.

Na Figura 17, observa-se que a influência do pH sobre a velocidade de degradação do cianeto é significativa. O gráfico, mostra que nos experimentos feitos a pH 9, a concentração do cianeto diminuiu de 10 até 3,10 mg/L, nos dois primeiros minutos, e no decorrer dos 60 minutos, o cianeto alcançou uma concentração final de 0,27 mg/L. Para os experimentos feitos a pH 11, nos dois primeiros minutos, a concentração do cianeto diminuiu de 10 até 2,19 mg/l, e no decorrer dos 60 minutos, a concentração do cianeto apenas diminui até 1,76mg/L.

Avaliando-se a influência do pH na degradação do cianeto, observa-se que nos primeiros minutos a velocidade inicial de degradação tende a ser maior em pH 11, mas após os dois minutos a velocidade de degradação torna-se lenta, não chegando a degradar o cianeto completamente nos 60 minutos de reação.

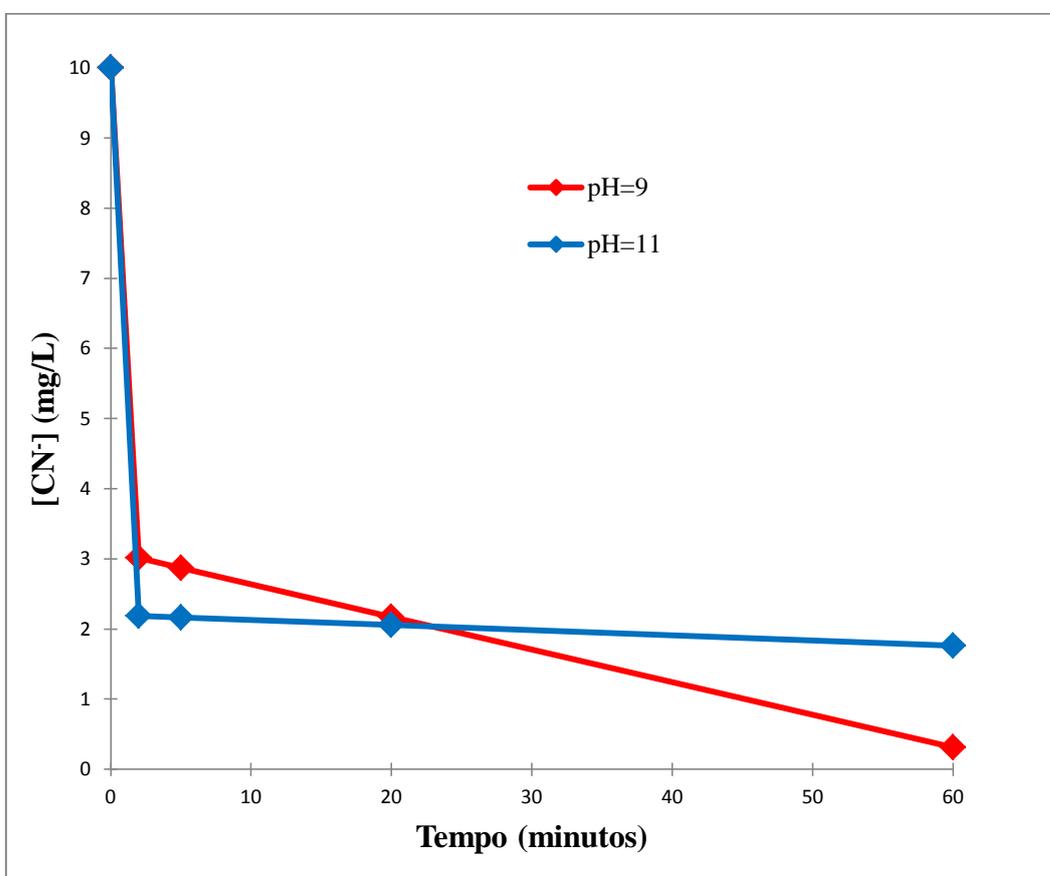


Figura 17 Degradação do cianeto pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH = 9 e 11, [CN⁻] = 10 mg/L e razão molar [H₂O₂ + NaClO]:[CN⁻] = 1:1.

Na Figura 18, mostra-se que com o aumento de pH de 9 para 11, incrementa-se a velocidade inicial de degradação do cianeto de 0,12 para 0,15 mmol/L.min, para uma razão molar de $[0,5\text{H}_2\text{O}_2 + 0,5\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$. Quando a razão molar é $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$, a velocidade inicial também foi afetada pelo incremento de pH de 9 para 11.

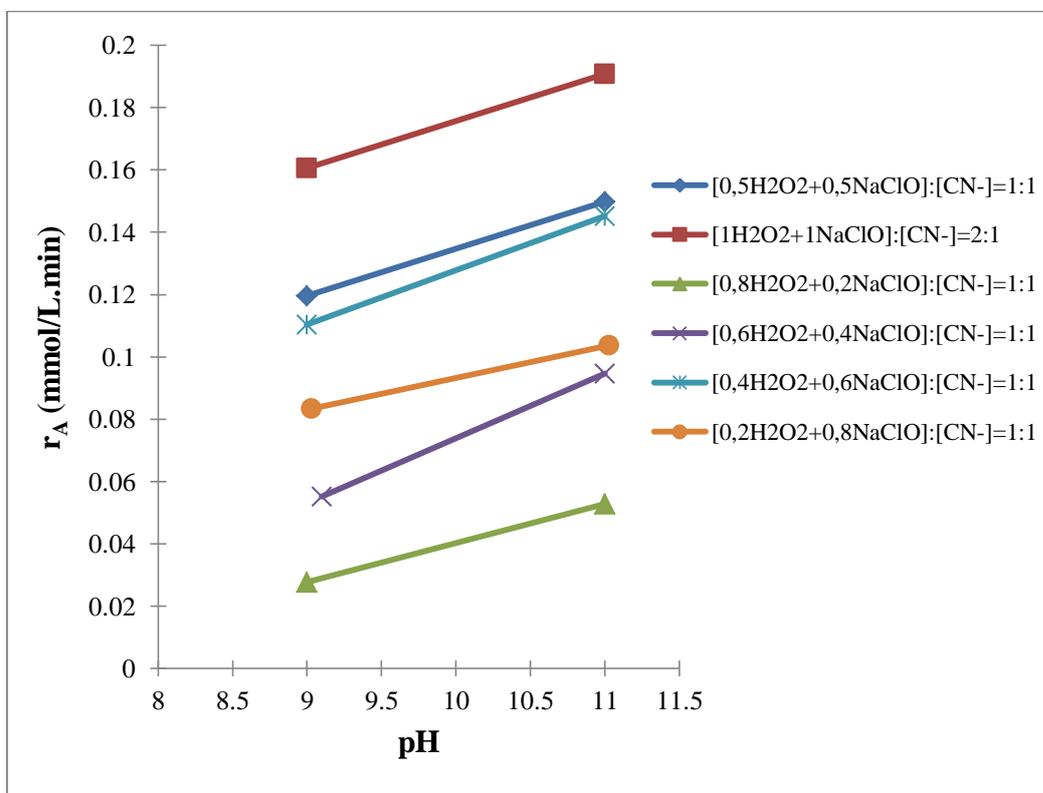


Figura 18 Velocidade inicial versus pH na degradação do cianeto pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Condições experimentais: pH = 9 e 11; $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$; razão molar $[x\text{H}_2\text{O}_2 + y\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = (x+y):1 = 1:1$ e $2:1$

Em resumo, nos três sistemas estudados, o efeito do pH na degradação de cianeto a cianato é muito significativo para o processo de degradação de hipoclorito de sódio e pela combinação de peróxido de hidrogênio com hipoclorito de sódio para formar oxigênio singlete, entretanto para o processo de degradação com H_2O_2 , o efeito do pH na faixa 9 a 11 não tem significância.

5.1.2.

Influência da Razão Molar na degradação de cianeto livre

5.1.2.1.

Influência da razão molar do H_2O_2 :CN

A Figura 19 mostra que as concentrações de cianeto diminuíram de 10 para 7,32 e 8,12 mg/L, para uma razão molar de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]=1:1$, a pH 9 e 11, respectivamente, em 60 minutos de reação. Quando foi dobrada a razão molar para $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2:1$, as concentrações de cianeto diminuíram de 10 até 6,68 e 7,35 mg/L, a pH 9 e 11, respectivamente, em 60 minutos de reação. Vê-se que a atuação isolada do H_2O_2 é pouco eficiente. E que, além disso, o efeito do aumento da relação molar relativa $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]=1:1$ para 2:1 pouco afeta a velocidade de degradação do cianeto.

Segundo REDA E NADJEMI (2009), os cianetos são removidos completamente em razões molares superiores a $[\text{H}_2\text{O}_2]: [\text{CN}^-] = 20:1$, em um tempo mínimo de 5 horas.

A remoção total de cianeto pelo peróxido de hidrogênio não foi alcançada em 60 minutos de reação. A degradação ocorreu de forma lenta, sendo necessário um tempo de 6 horas e 30 minutos (calculado por extrapolação), no mínimo para atingir uma eficiência de remoção considerável.

Pode-se observar na Figura 20 que a velocidade inicial da remoção de cianeto, determinada a partir da Figura 19, pouco aumenta com o incremento da razão molar. Para a razão molar de $[\text{H}_2\text{O}_2]: [\text{CN}^-] = 1:1$ e 2:1, as velocidades iniciais de remoção de cianeto são 0,0024 e 0,003 mmol/L.min, a pH 11 e 0,003 e 0,004 mmol/L.min, a pH 9 (Tabela 15).

REDA E NADJEMI (2009), estudaram a remoção de cianeto por peróxido de hidrogênio em presença de carvão ativado e relataram o mesmo efeito da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-] = 2, 5, 10, 20$. Constaram que a velocidade aumenta com aumento da razão molar. Além disso, foi observado que a taxa inicial de remoção

de cianeto, melhora significativamente para razões molares de 10 e 20. SARLA (2004), PAK E CHANG (1997), observaram que o aumento da razão molar produzia o mesmo efeito na velocidade inicial da remoção de cianeto por catálise homogênea e heterogênea.

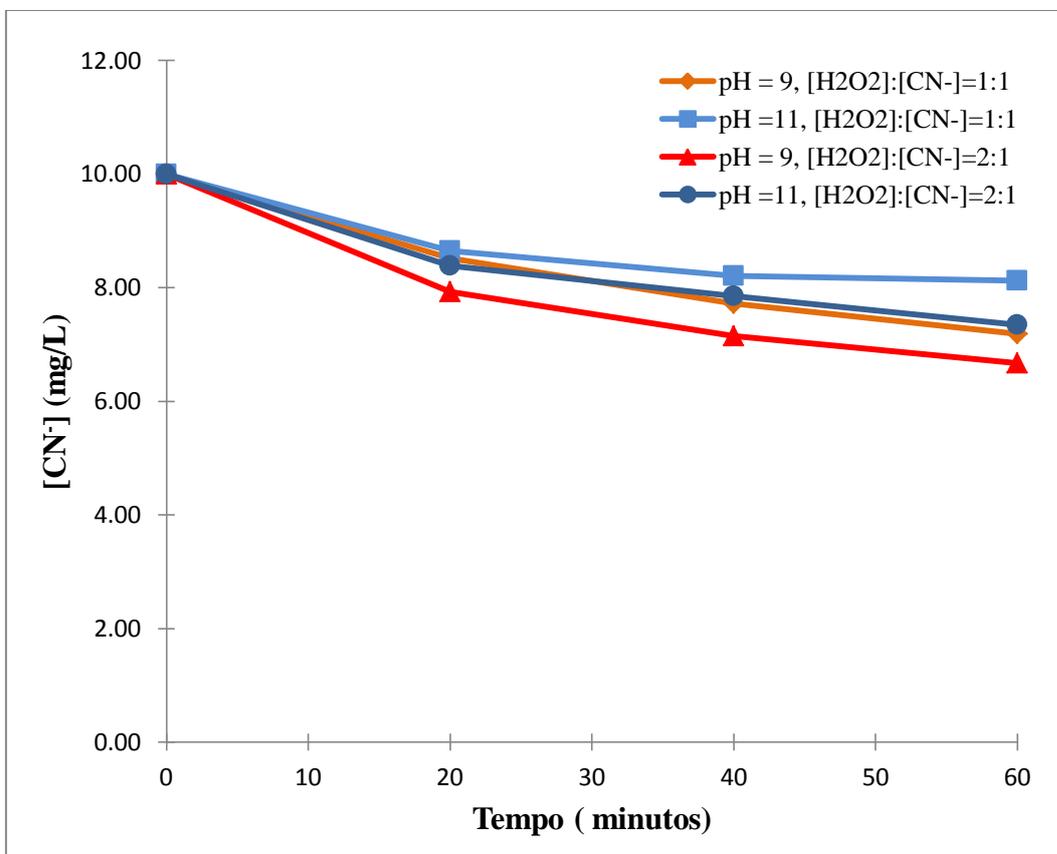


Figura 19 Efeito da razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ sobre a degradação de cianeto por H_2O_2 . Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[CN^-] = 10 \text{ mg/L}$ e razão molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$ e $2:1$.

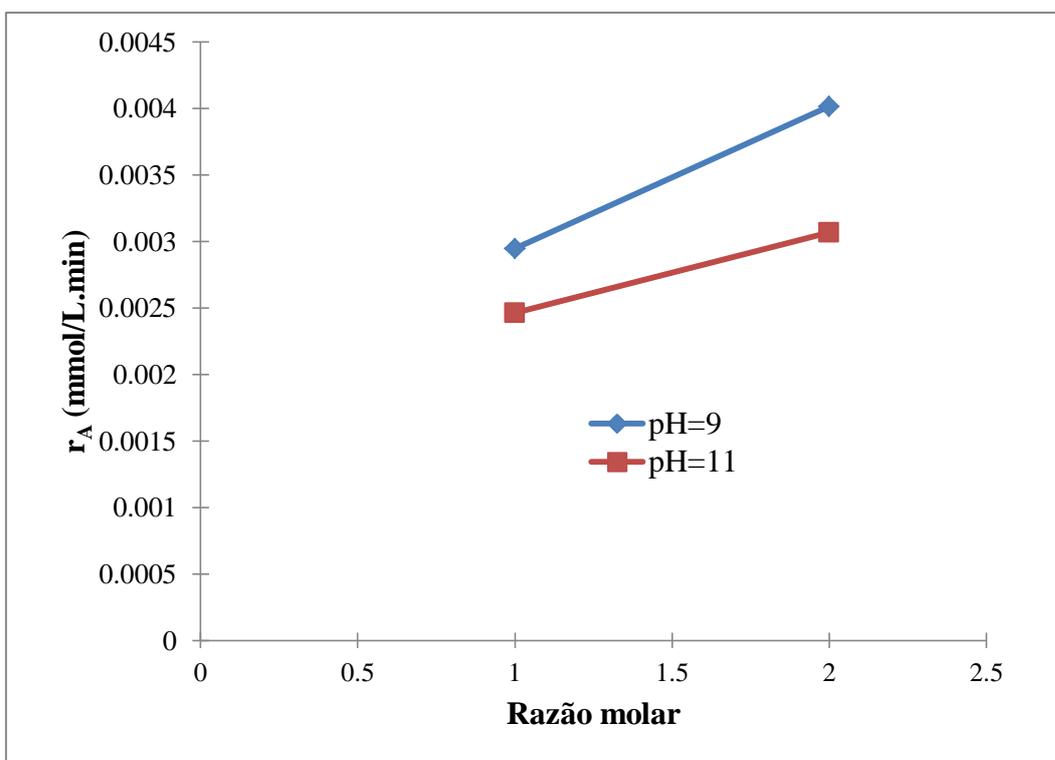


Figura 20 Velocidade inicial da degradação de cianeto por H₂O₂, Condições experimentais: pH = 9 e 11, [CN⁻] = 10 mg/L e razão molar [H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1 e 2:1.

5.1.2.2.

Influência da razão molar de NaClO:CN

Analisando a atuação isolada do oxidante NaClO, vê-se que ao aumentar a relação molar relativa [NaClO]:[CN⁻] de 1:1 para 2:1, o cianeto é oxidado rapidamente em apenas 5 minutos a pH 11, obtendo-se uma eficiência de remoção de 99,9 %.

Quando a razão molar foi [NaClO]:[CN⁻]=1:1 a reação não foi completa, não atingindo a concentração de cianeto livre final esperada de [CN⁻] < 0,2 mg/L. Esse fato, geralmente está associado à formação de intermediários na reação, ou ao consumo de oxidantes por outros compostos, ou mais provavelmente, neste caso, à perda de concentração de cloro ativo devido à decomposição espontânea do hipoclorito. Embora, para efeito de processo as soluções diluídas de hipoclorito de sódio tenham se mostrado estáveis quanto ao teor de cloro ativo, por um

período aproximado de 3 a 5 horas, tempo suficiente para ocorrer a degradação do cianeto com hipoclorito de sódio (DA COSTA, 1982)

As Figura 21 e 22, ilustram a degradação do cianeto pelo NaClO. Vê-se que a atuação isolada do hipoclorito de sódio é muito eficiente para razões molares iguais ou acima de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=1:1$. O efeito do aumento da relação molar relativa de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$ para 2:1, afeta significativamente a velocidade da reação. As concentrações do cianeto para razão molar de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=1:1$, diminuíram de 10 até 0,85 e 0,27 mg/L, com uma remoção total de 91,5 e 97,3 % a pH 9 e 11, respectivamente, para um tempo de 60 minutos de reação, onde a melhor remoção foi obtida a um pH 11.

Quando as razões molares foram de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]= 0.8:1, 0.6:1, 0.4:1$ e $0.2:1$, as concentrações do cianeto apenas diminuem de 10 mg/L a 1,93; 4,13; 6,08, 8,11 e 2,02; 3,83; 5,64; 7,70 mg/L, a pH 9 e 11, respectivamente. As remoções alcançadas para cada razão molar são apresentadas na Tabela 15. Cabe observar, que para as mesmas condições experimentais, ocorre em paralelo alguma degradação natural (sem adição de reagentes) do cianeto livre de 0,78 e 0,19 mg/L a pH 9 e 11 respectivamente, em 60 minutos de reação (Figura A1-1).

Quando a razão molar foi aumentada para $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=2:1$, o cianeto atingiu uma concentração de 0,02 mg/L a pH 9, em 30 minutos de reação, e 0,01 mg/L, a pH 11, em 5 minutos de reação. Para ambas faixas de pH foi alcançada uma remoção total do cianeto como se mostra na Figura 23 e 24. Os resultados estão de acordo com DA ACOSTA (1982), onde a adição de hipoclorito de sódio em excesso (em torno de 100%) oxidou o cianeto livre em 10 minutos de reação. Segundo BAKES E PIRET (1989), o tratamento de efluentes cianídricos pelo hipoclorito de sódio, indicam tempos de residência muito curtos.

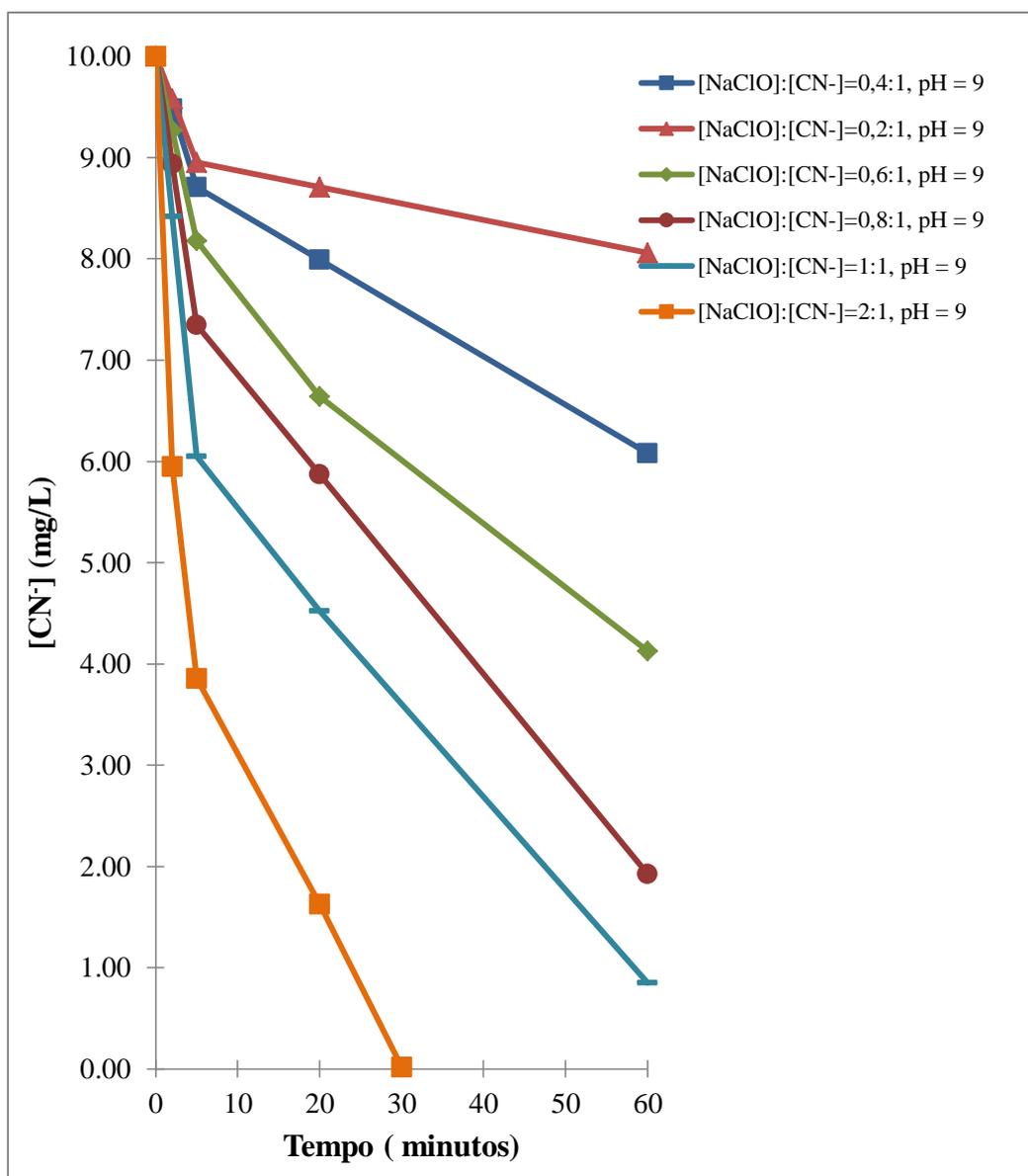


Figura 21 Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação de cianeto por hipoclorito de sódio. Condições experimentais: $\text{pH} = 9$, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$ e várias razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$.

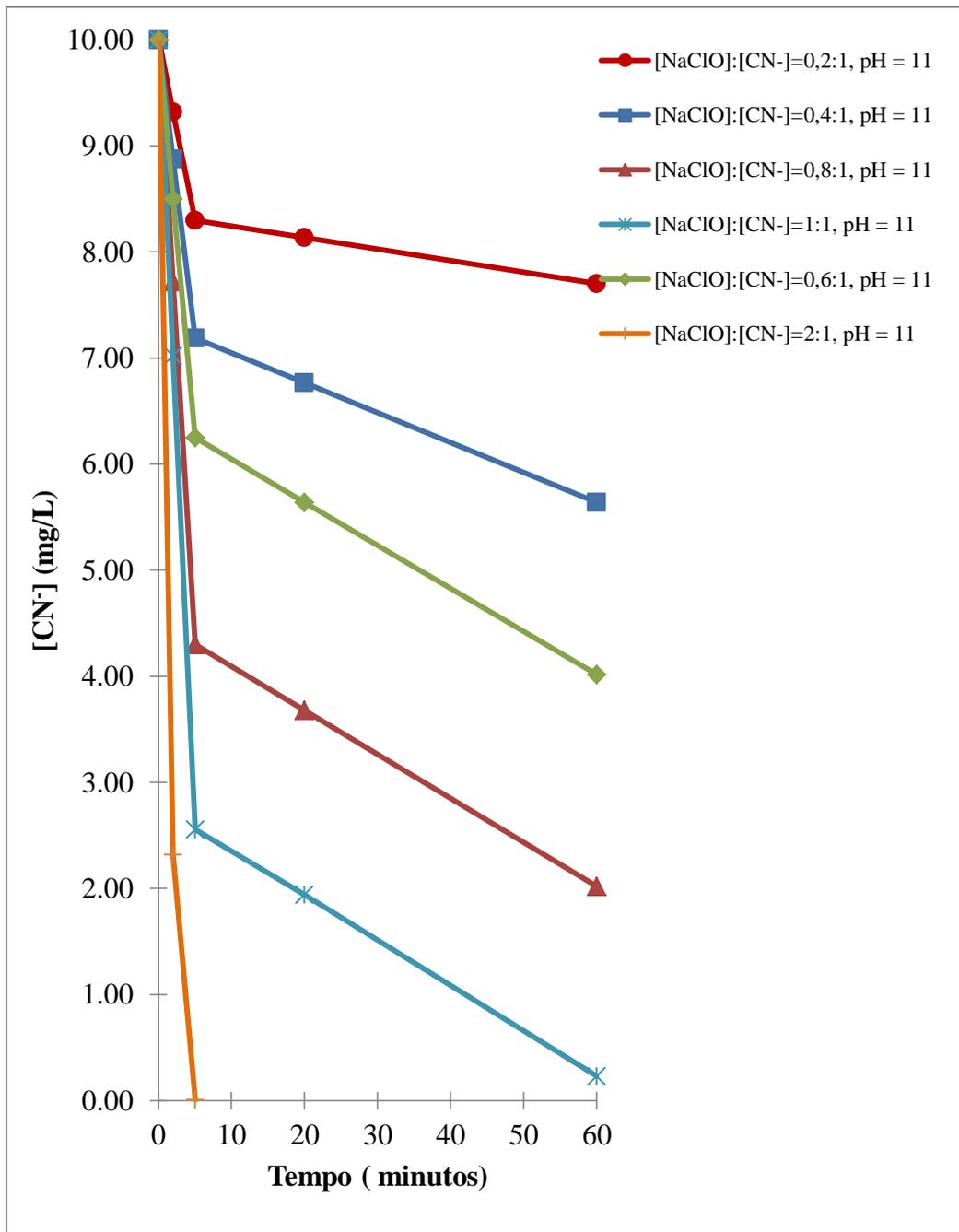


Figura 22 Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a degradação de cianeto por hipoclorito de sódio. Condições experimentais: $\text{pH} = 11$, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$, e várias razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$.

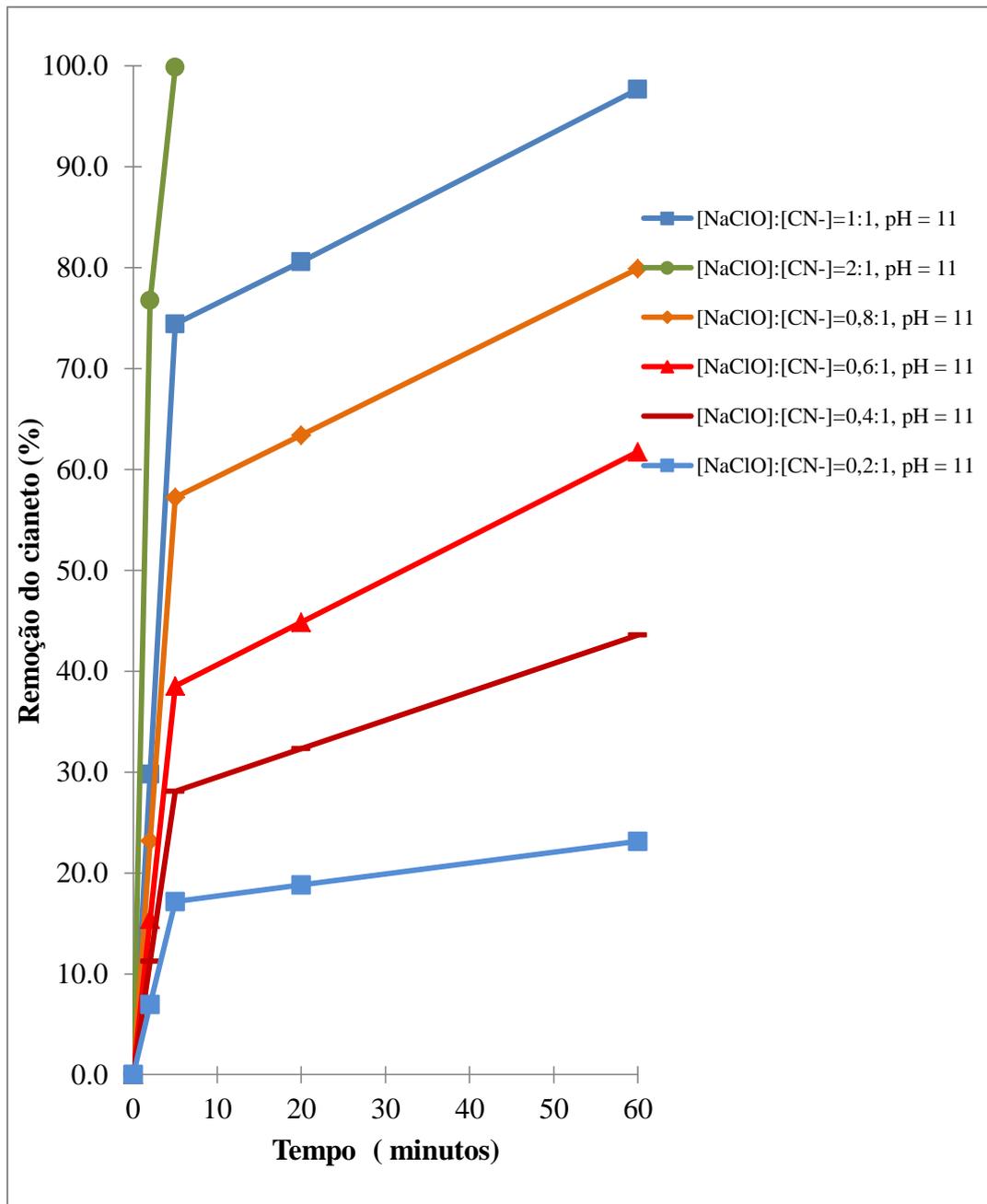


Figura 23 Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a remoção de cianeto por hipoclorito de sódio. Condições experimentais: $\text{pH} = 11$, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$ e várias razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$.

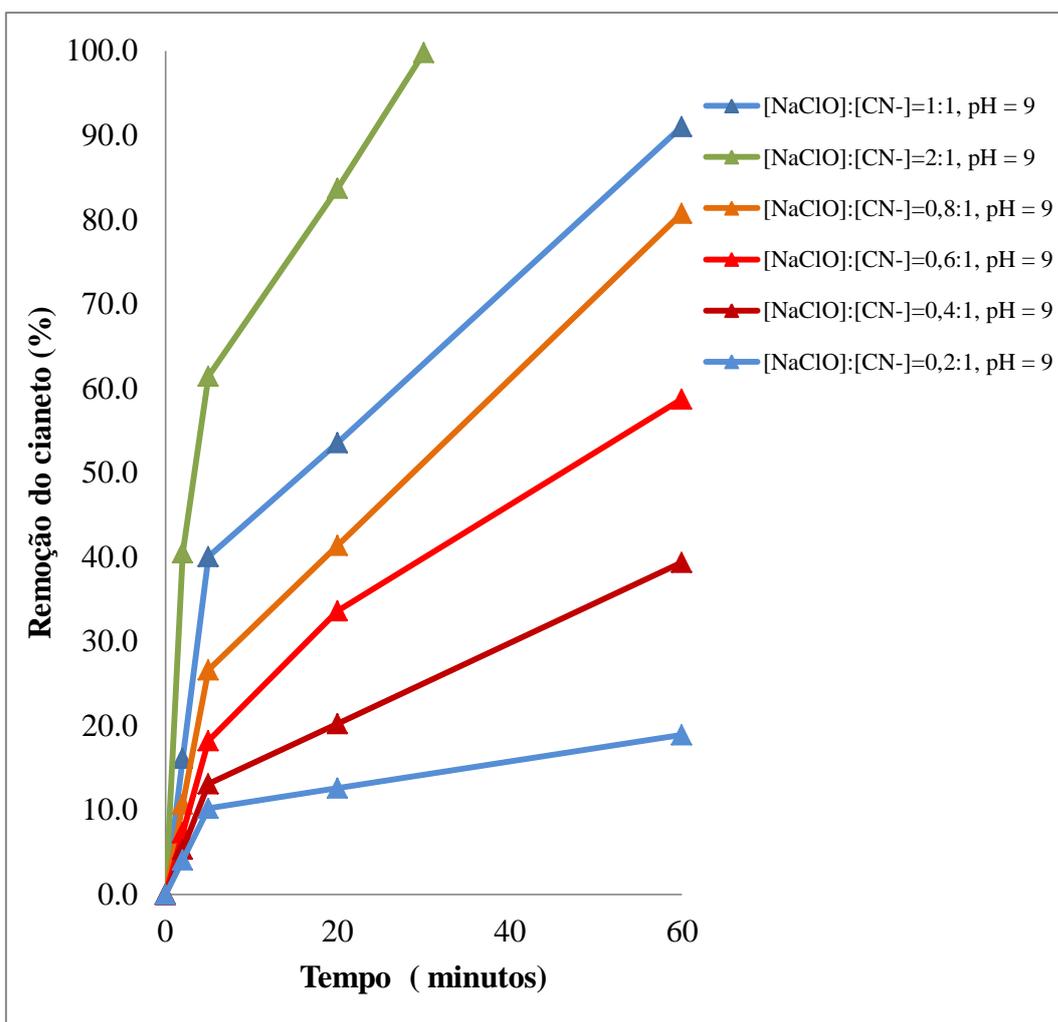


Figura 24 Efeito da razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ sobre a remoção de cianeto por hipoclorito de sódio. Condições experimentais: $\text{pH} = 9$, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$ e várias razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$.

A Figura 25 mostra que a velocidade inicial de remoção de cianeto é incrementada significativamente com o aumento da razão molar. Para razões molares de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$, as velocidades iniciais de remoção de cianeto são 0,079 e 0,15 $\text{mmol/L}\cdot\text{min}$, a $\text{pH} 9$ e 11 , respectivamente (Tabela 15).

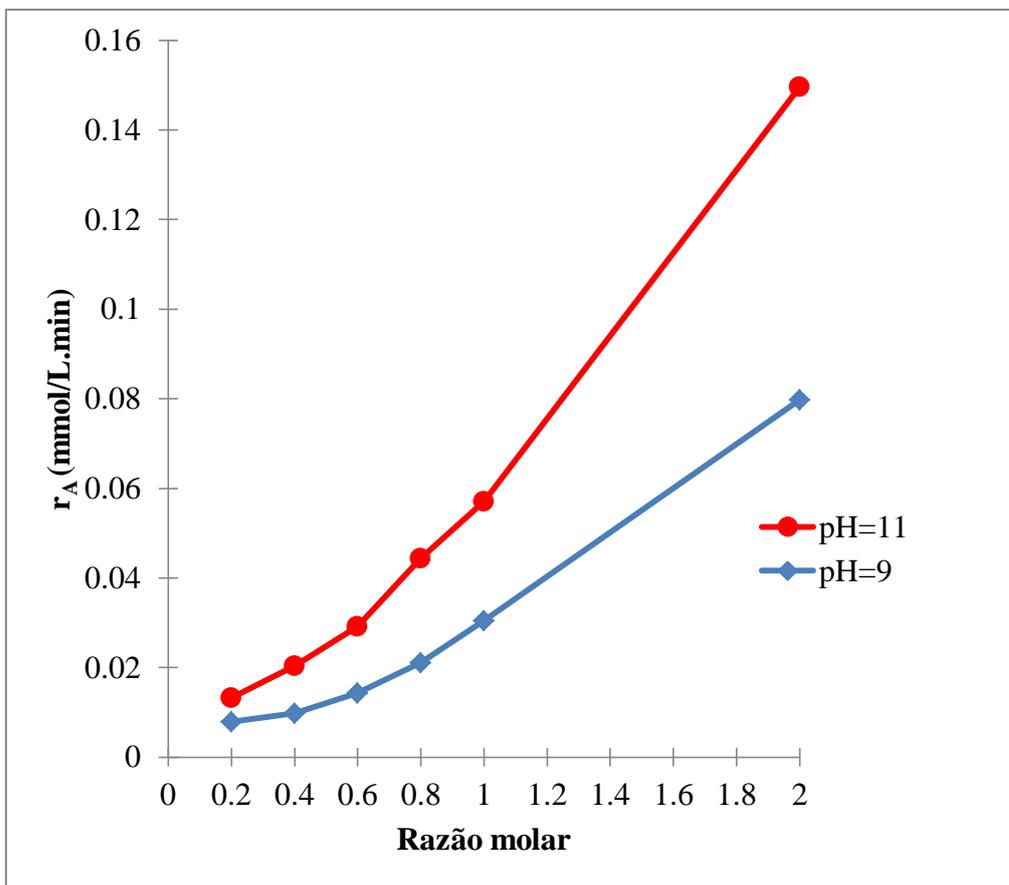


Figura 25 Velocidade inicial da degradação de cianeto por hipoclorito, Condições experimentais: pH 9 e 11, $[CN^-] = 10 \text{ mg/L}$ e vários valores de razão molar $[NaClO]:[CN^-]$.

5.1.2.3.

Influência da razão molar da combinação do $(H_2O_2 \text{ e } NaClO):CN$

Na Figura 26, observa-se a degradação do cianeto através da combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. O gráfico mostra que a combinação dos dois oxidantes resulta em uma maior eficiência quando comparado a ação dos dois oxidantes de maneira isolada. Além disso, o efeito do aumento da relação molar relativa $[H_2O_2 + NaClO]:[CN^-]$ de 1:1 para 2:1, afeta significativamente a velocidade inicial de reação.

As Figuras 26 e 27 mostram os resultados da avaliação de diferentes combinações entre razões molares dos oxidantes. Quando a razão molar foi

[0,8H₂O₂+0,2NaClO]: [CN⁻]=1:1, ou seja, quando o peróxido de hidrogênio se encontrava em excesso em relação ao hipoclorito de sódio, as concentrações iniciais de cianeto, diminuíram nos primeiros dois minutos de 10 até 8,56 e 7,21 mg/L, representando uma remoção de 14,35 e 27,89%, a pH 9 e 11, respectivamente. Para esta combinação de razão molar, a oxidação de cianeto ocorreu de forma lenta e ineficiente, pois após dois minutos até o fim da reação, a concentração de cianeto diminuiu até 6,02 e 6,92 mg/L, com uma remoção final de 39,3 e 30,8%, a pH 9 e 11, respectivamente. Estes resultados podem ser explicados do ponto de vista estequiométrico, onde o número de mols de H₂O₂ adicionado será igual ao de OCl⁻, gerando um volume equimolar de ¹O₂, ou seja a razão entre reagente e produto é 1:1. (WANDERSON R. et. al., 2008). Portanto, na reação, só será consumido parte do peróxido de hidrogênio, a parte remanescente oxidará de maneira isolada ao cianeto.

As Figuras 28 e 29 mostram que para uma razão molar de [0,2H₂O₂+0,8NaClO]:[CN⁻] =1:1, ou seja, quando o hipoclorito de sódio se encontrava em excesso em relação ao peróxido de hidrogênio, a velocidade de degradação do cianeto foi um pouco mais eficiente quando comparada com a velocidade de degradação para a razão molar [0,8H₂O₂+0,2NaClO]:[CN⁻] =1:1 (peróxido em excesso). As concentrações de cianeto nos dois primeiros minutos diminuíram de 10 até 5,62 e 4,54 mg/L, com uma remoção de 43 e 54,13%, para pH 9 e 11, respectivamente. Observou-se também que para esta razão molar, o cianeto atingiu uma menor concentração em 60 minutos de reação, sendo estes valores de 2,49 e 3,32 mg/L, com uma remoção final de 75,1 e 54,13%, a pH 9 e 11, respectivamente. No entanto, esta combinação se mostrou pouco eficiente para oxidar o cianeto a concentrações menores do que 0,2 mg/L.

Quando as razões molares dos oxidantes foram estequiometricamente iguais, a degradação de cianeto foi muito mais eficiente. Quando a razão molar foi de [0,5H₂O₂+0,5NaClO]:[CN⁻]=1:1, nos primeiros dois minutos de reação, a concentração de cianeto diminuiu de 10 mg/L até 3,1 e 2,19 mg/L, a pH 9 e 11, respectivamente, com uma remoção de 69 e 77,60 %. Para os 60 minutos de reação, a concentração de cianeto diminuiu de 10 mg/L a 0,27 mg/L e 1,76 mg/L, a pH 9 e 11, respectivamente, o que representa uma remoção de 97,3 e 82,4

%. Quando a razão molar foi dobrada $[1\text{H}_2\text{O}_2+1\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=2:1$ e as concentrações molares dos oxidantes foram estequiometricamente iguais, as concentrações de cianeto diminuíram de 10 mg/L até 0,10 mg/L, em 30 minutos a pH 9, e para pH 11, diminuiu rapidamente de 10 até 0,11 mg/L, em 2 minutos. Isto representou uma remoção de 84,5 e 98,9%, a pH 9 e 11 respectivamente, tal como se mostra nas Figuras 30 e 31. A partir destes resultados verifica-se que a remoção de cianeto pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio para gerar oxigênio singlete é muito rápida e eficiente, e que a maior parte da oxidação ocorre nos dois primeiros minutos.

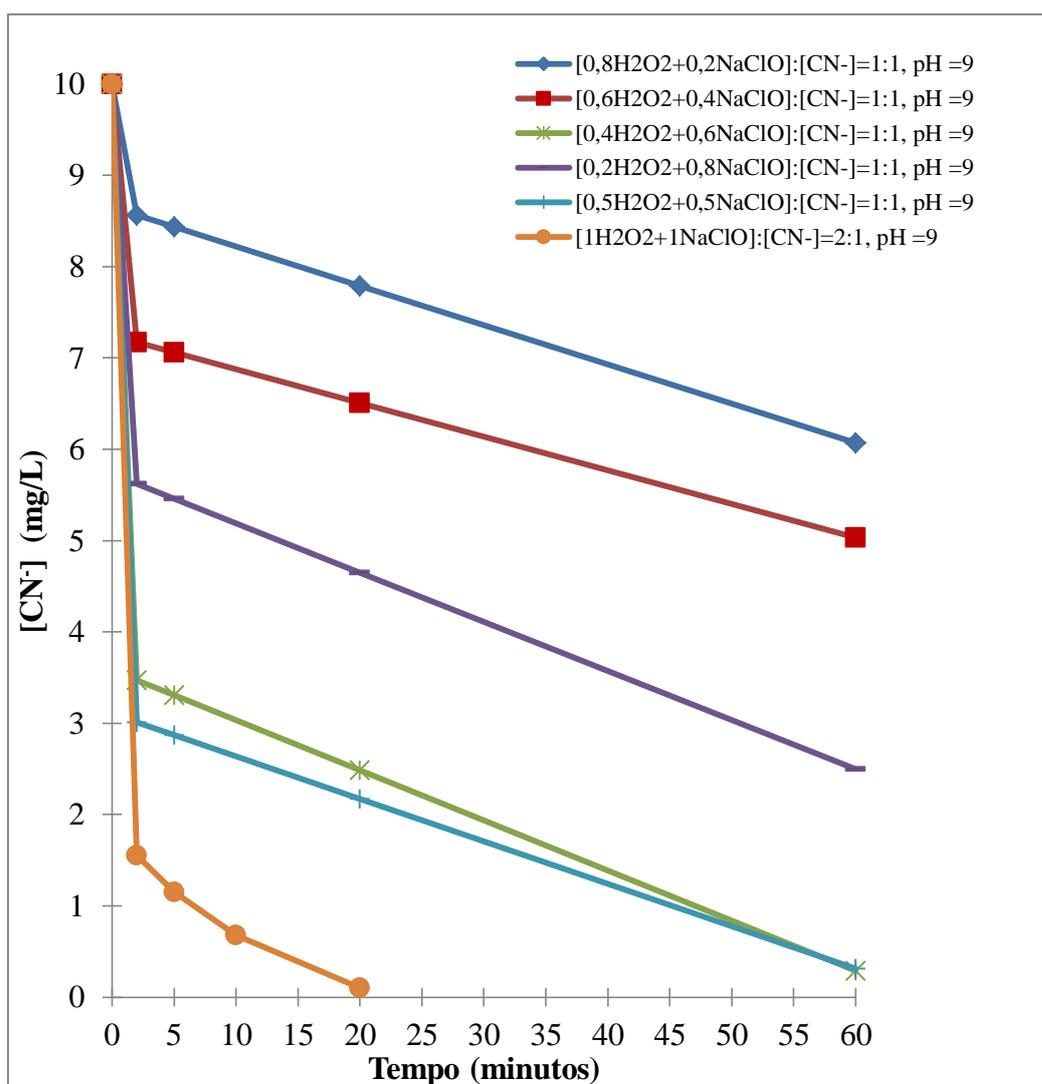


Figura 26 Efeito da razão molar sobre a degradação de cianeto pela combinação de $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaClO}$ para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: pH = 9, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$ e razão molar de $[\text{xH}_2\text{O}_2+\text{yNaClO}]:[\text{CN}^-] = (\text{x}+\text{y}):1 = 1:1$ e $2:1$.

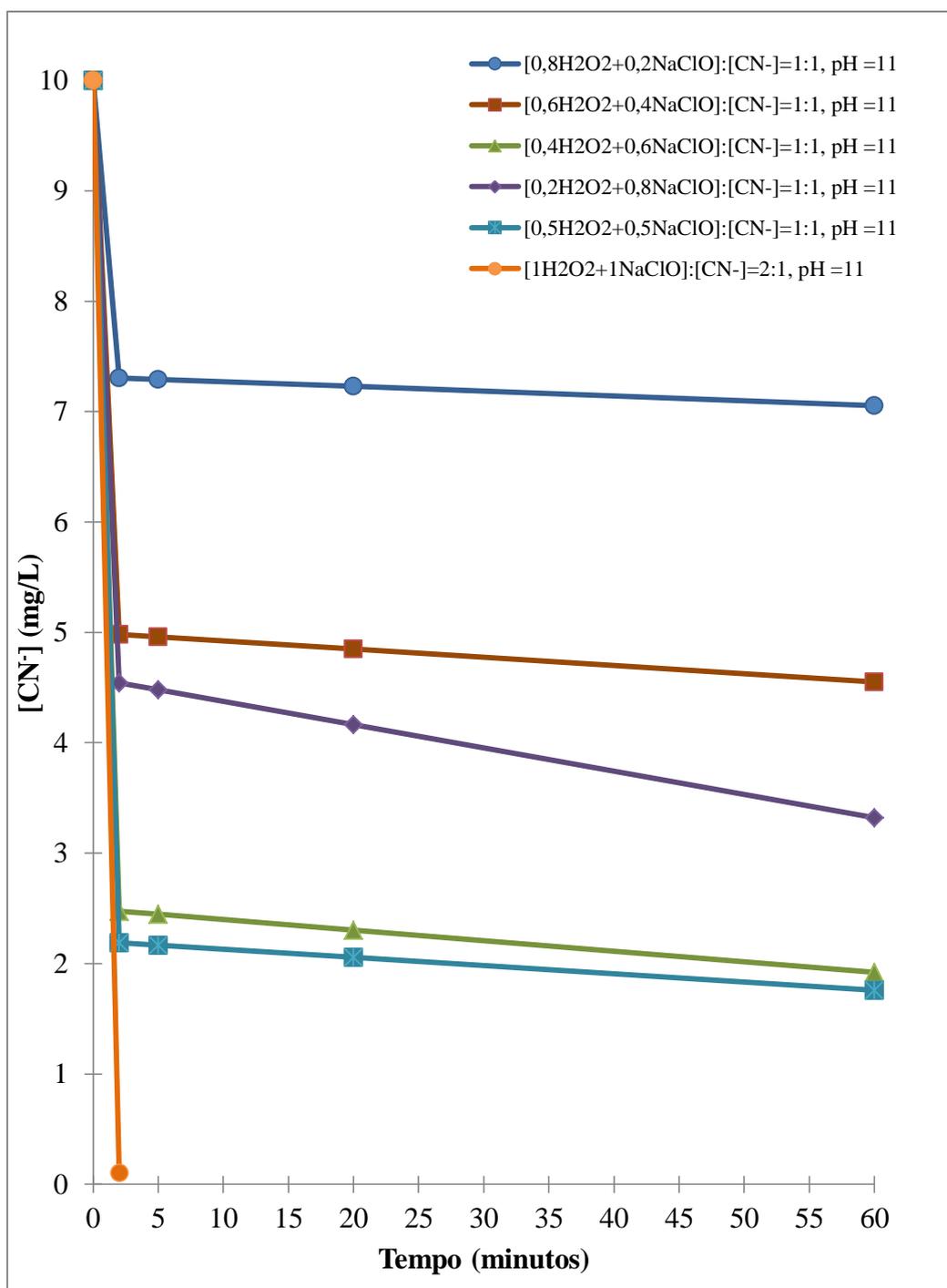


Figura 27 Efeito da razão molar sobre a degradação de cianeto pela combinação de H₂O₂+NaClO para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: pH = 11, [CN⁻] = 10 mg/L e razão molar de [xH₂O₂+yNaClO]:[CN⁻] = (x+y):1 = 1:1 e 2:1.

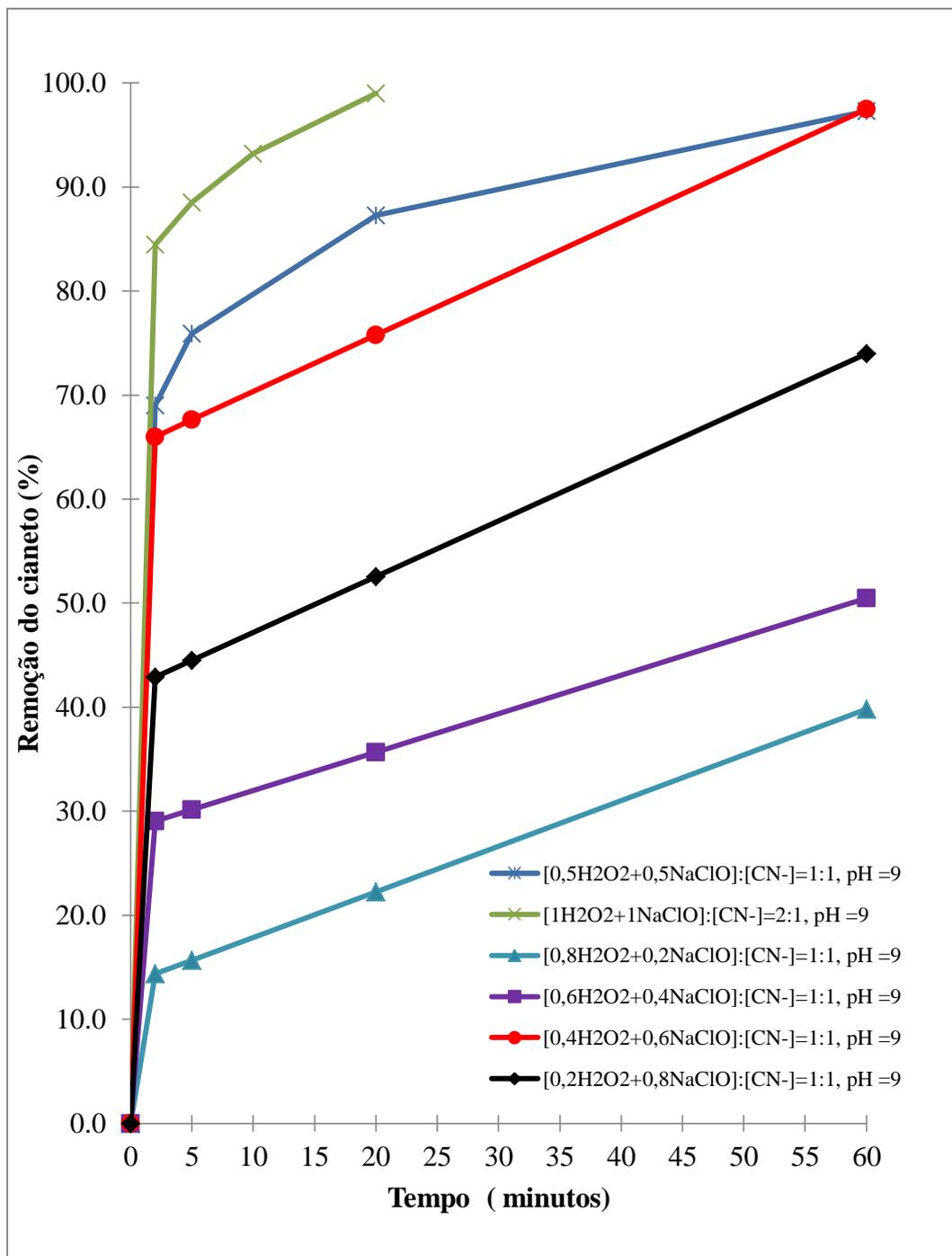


Figura 28 Efeito da razão molar sobre a remoção de cianeto pela combinação de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$ para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: pH = 9, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$ e razão molar $[\text{xH}_2\text{O}_2 + \text{yNaClO}]:[\text{CN}^-] = (\text{x} + \text{y}):1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

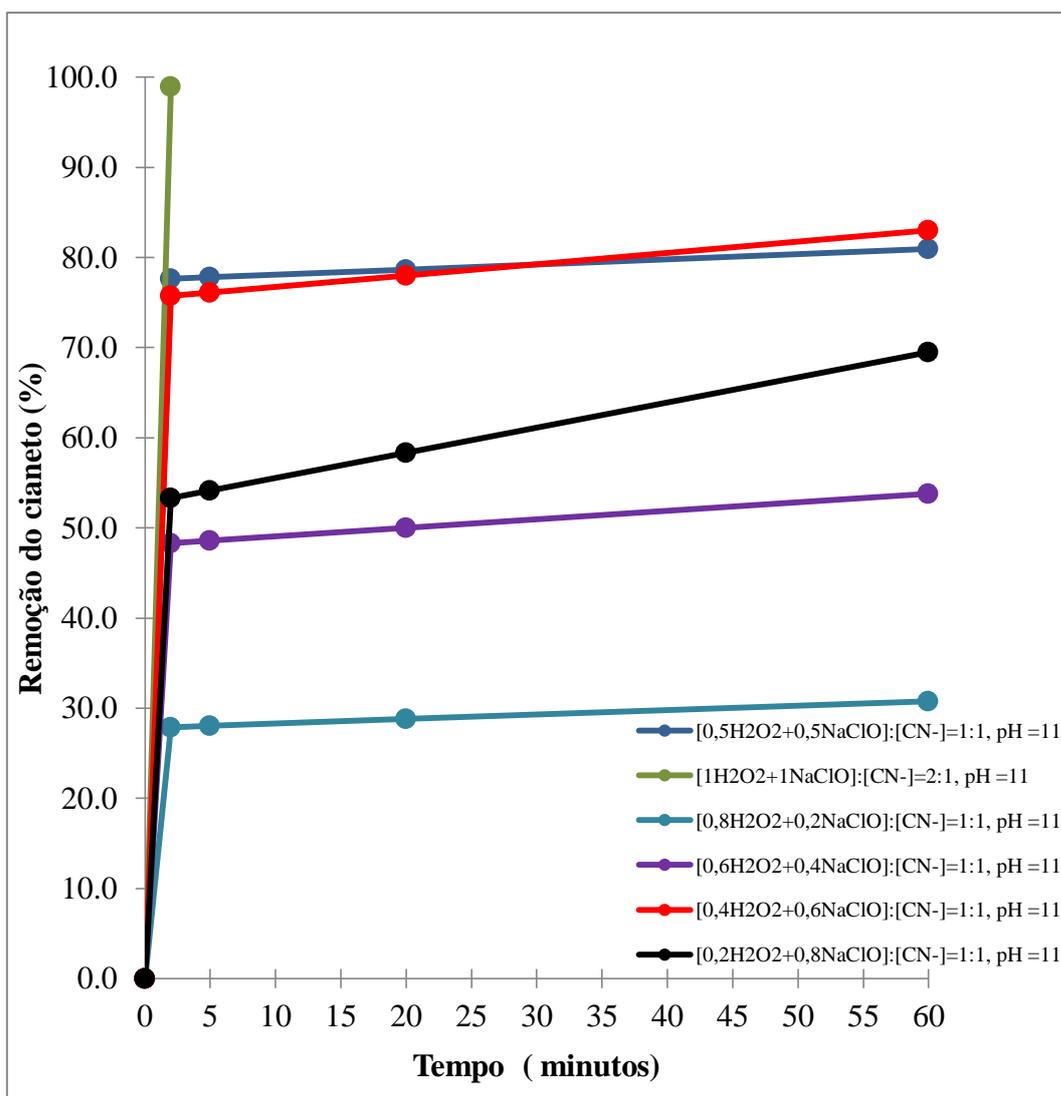


Figura 29 Efeito da razão molar sobre a remoção do cianeto pela combinação de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$ para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: $\text{pH} = 11$, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$ e razão molar $[\text{xH}_2\text{O}_2 + \text{yNaClO}]:[\text{CN}^-] = (\text{x}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

A Figura 30 mostra que a velocidade inicial de remoção de cianeto é incrementada significativamente com o aumento da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$ para $2:1$. Isto poderia ser interpretado como o resultado de um aumento na taxa de geração do $^1\text{O}_2$, que por sua vez induz um aumento correspondente na taxa de ataque sobre as moléculas do cianeto. Observa-se que a maior velocidade de degradação de cianeto, foi alcançada para a razão molar de $[0,5\text{H}_2\text{O}_2 + 0,5\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$, ou seja, quando os oxidantes se encontravam estequiometricamente iguais. Para as diferentes combinações dos oxidantes $(\text{xH}_2\text{O}_2 + \text{yNaClO})$ para gerar oxigênio singlete, observa-se que, quando “y” foi

maior, a velocidade de reação foi mais eficiente que quando “x” foi maior. Após gerar o oxigênio singlete e por sua vez colidir com o cianeto, até o par gerador (do oxigênio singlete) se esgotar, inicia-se a atuação isolada do peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio remanescente, onde a velocidade de degradação do hipoclorito de sódio é muito mais eficiente que a velocidade de degradação do peróxido de hidrogênio.

Então para maiores dosagens ou razões molares (para uma estequiometria de oxidantes iguais), maior será a velocidade inicial de degradação do cianeto, e menor será o tempo necessário para a oxidação completa de cianetos.

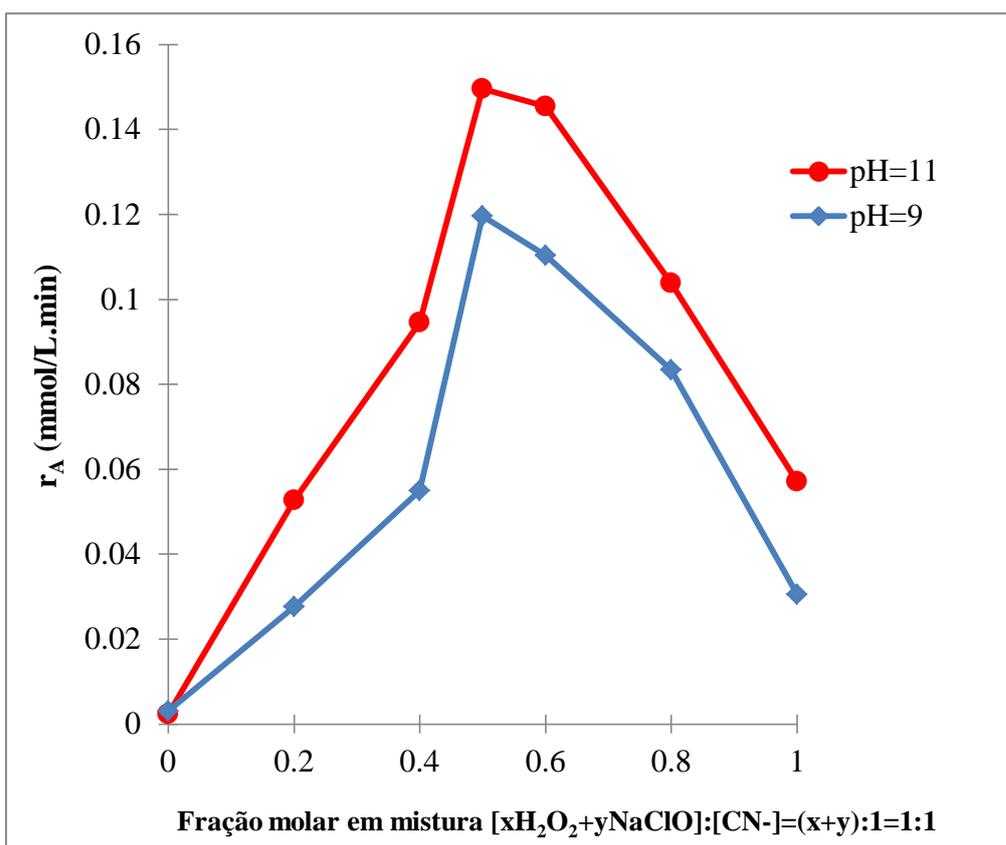


Figura 30 Velocidade inicial de degradação do cianeto pela combinação de H₂O₂+NaClO para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: pH 9 e 11, [CN⁻] = 10 mg/L e vários valores de razão molar [xH₂O₂+yNaClO]:[CN⁻] = 1:1, onde x+y=1.

A Figura 31, mostra a comparação da eficiência de remoção de cianeto pela combinação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio para gerar oxigênio singlete, a diferentes razões molares e, para os primeiros dois minutos de reação. As Razões molares que alcançaram maiores eficiências foram $[0,5\text{H}_2\text{O}_2+0,5\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=1:1$ e $[1\text{H}_2\text{O}_2+1\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=2:1$. Podemos observar que as melhores eficiências de remoção de cianeto são obtidas, quando o hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, estejam estequiometricamente iguais.

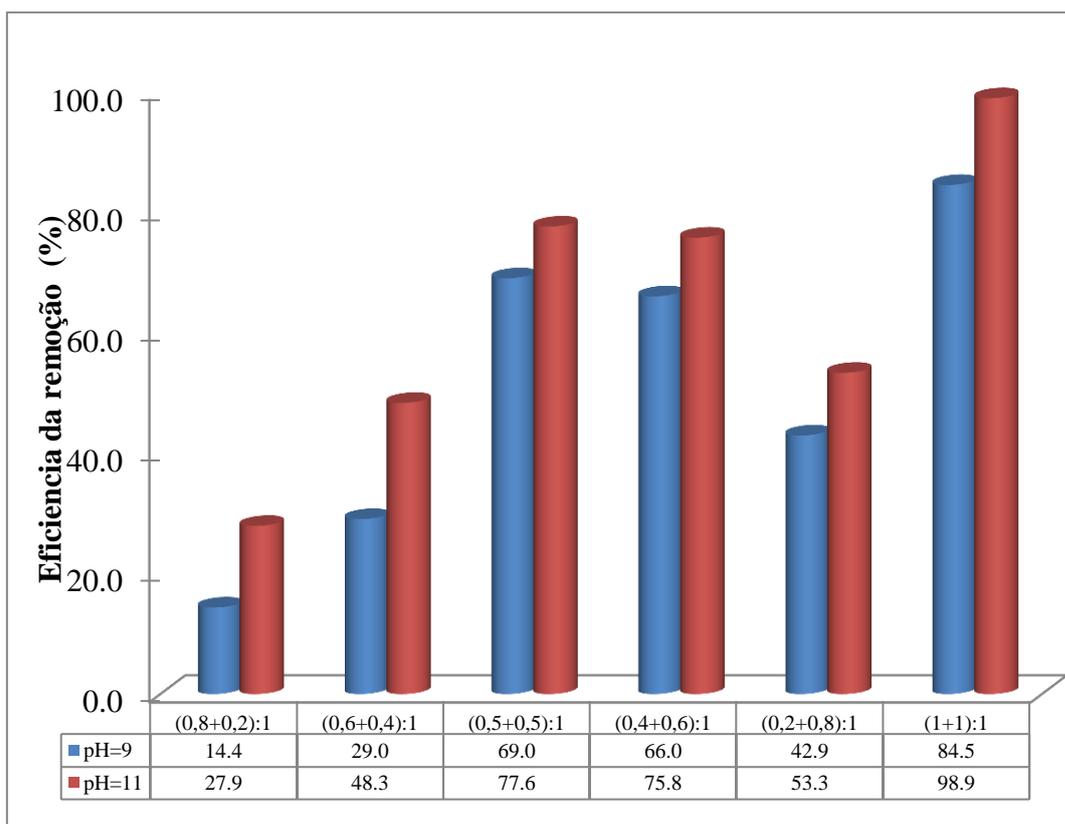


Figura 31 Eficiência da remoção de cianeto pelo processo combinado peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio para gerar oxigênio singlete. Condições experimentais: pH 9 e 11, $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$, razão molar $[x\text{H}_2\text{O}_2+y\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = (x+y):1=1:1$ e $2:1$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

5.1.3.

Influência da concentração inicial do cianeto

5.1.3.1.

Degradação com H₂O₂

Como o esperado para uma reação de segunda ordem, as curvas cinéticas das Figuras 32 e 33, mostram que a taxa de degradação de cianeto pelo peróxido de hidrogênio, de uma solução com concentração inicial de cianeto igual a 1000 mg/L, é maior que para as soluções com concentração de 500, 100 e 10 mg/L.

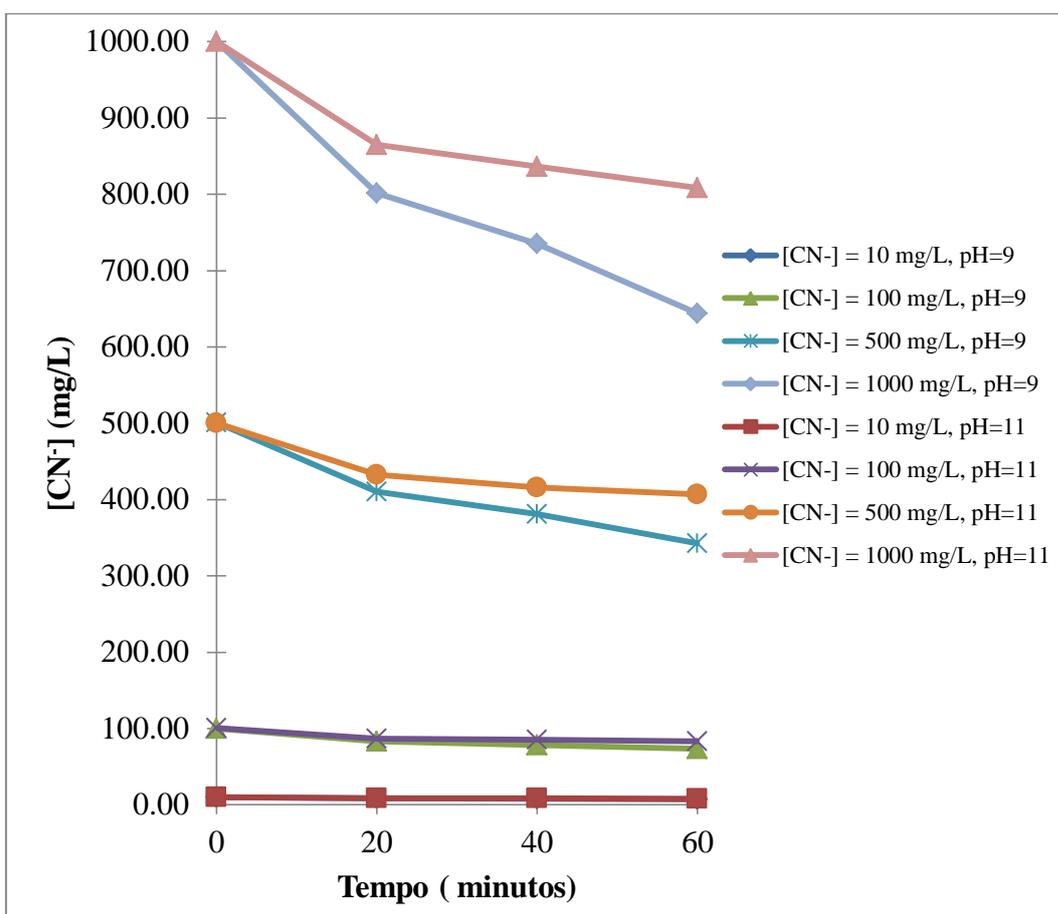


Figura 32 Efeito da concentração inicial de cianeto sobre a degradação de cianeto com H₂O₂. Condições experimentais: pH = 9 e 11, [CN⁻] = 10, 100, 500 e 1000 mg/L e razão molar [H₂O₂]:[CN⁻]= 1:1.

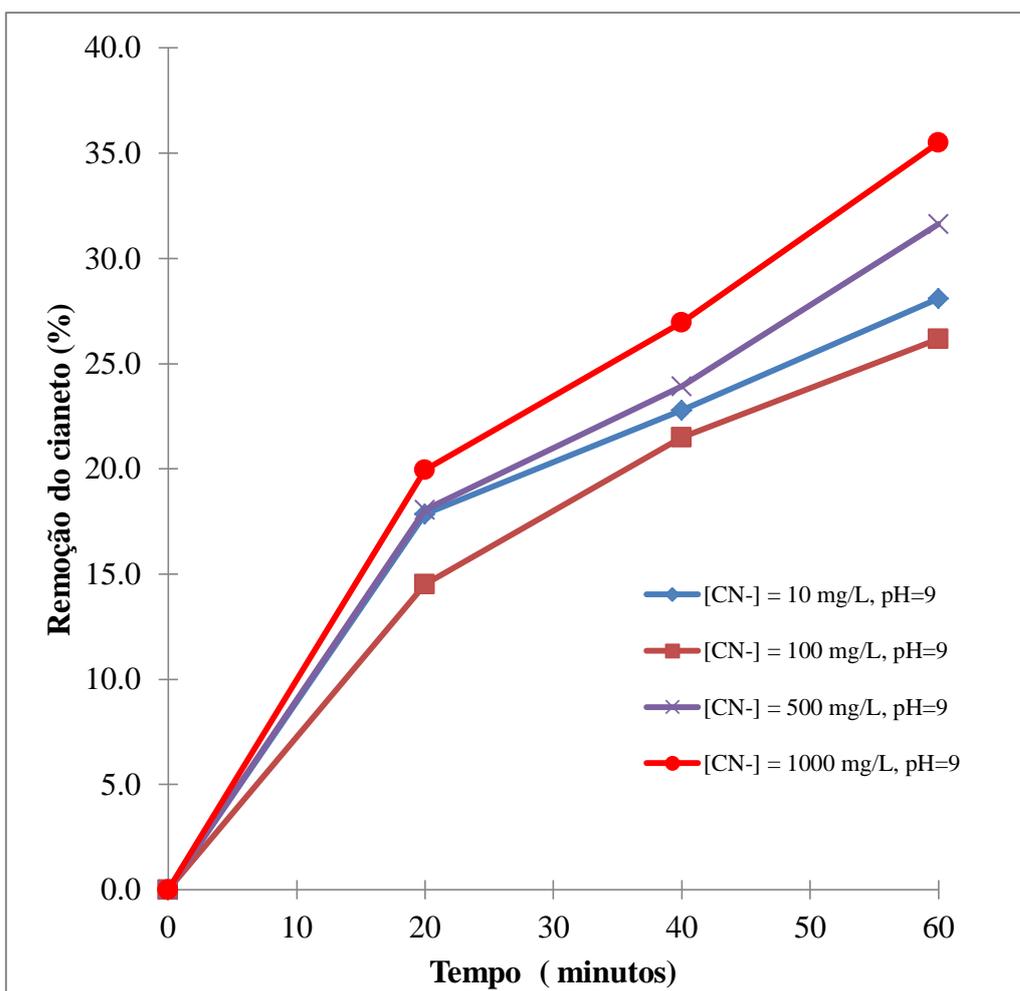


Figura 33 Efeito da concentração inicial de cianeto sobre a remoção de cianeto pelo H_2O_2 . Condições experimentais: $\text{pH} = 9$, $[\text{CN}^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$.

Segundo CINOPOLI (2004), a reação de oxidação de cianeto livre é lenta, pois parte do oxidante que leva mais tempo para reagir, acaba se decompondo em água e oxigênio. Este fato fica evidenciado pela faixa de pH de (9 a 11, estudada), que favorece a decomposição em paralelo com o oxidante. Assim, verificou-se que esta menor eficiência da oxidação é decorrente do esgotamento do oxidante após certo tempo de reação, em função dos mecanismos de oxidação e decomposição do H_2O_2 .

A ação positiva da concentração de cianeto é determinada quantitativamente através de análise cinética, apresentada mais adiante em 5.4.1.

5.1.3.2.

Degradação com NaClO

A Figura 34 mostra os resultados da degradação de cianeto por hipoclorito de sódio, para as concentrações iniciais de cianeto iguais a 10, 100, 500, 1000 mg/L, para razões molares $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=1:1$, na faixa de pH de 9 a 11. Pode-se observar que a taxa de remoção de cianeto, cresce significativamente com o aumento da concentração inicial de cianeto, como é mostrado na Tabela A1-1.

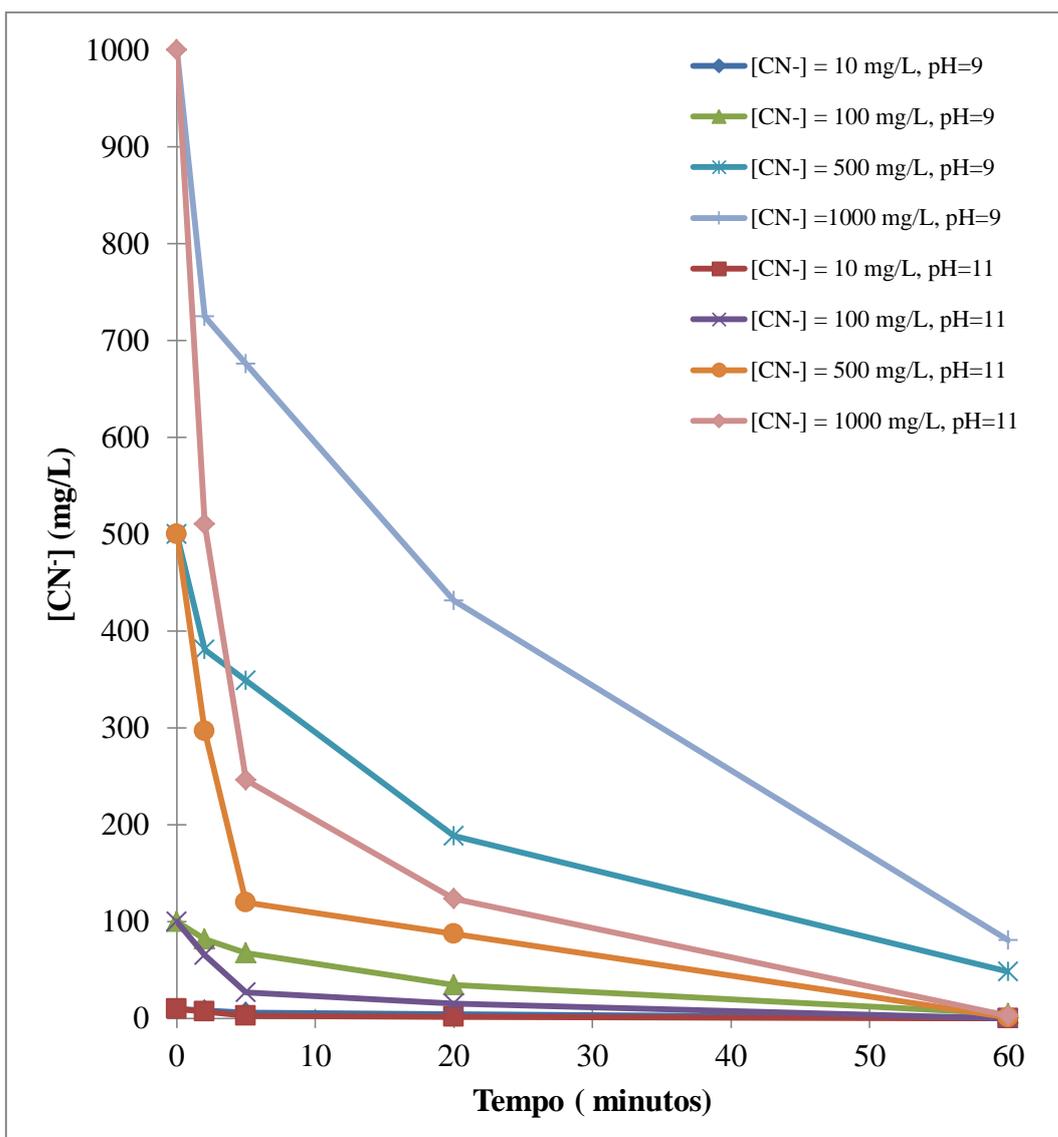


Figura 34 Efeito da concentração inicial de cianeto sobre a degradação de cianeto por NaClO, Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[\text{CN}^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L e razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]= 1:1$.

A Figura 35 mostra que a taxa inicial de degradação do cianeto, para uma solução contendo concentração inicial de cianeto igual a 1000 mg/L é muito maior do que para as soluções com concentrações de 500, 100 e 10 mg/L. Além disso, a pH 11, nas diferentes concentrações iniciais de cianeto, a degradação de cianeto ocorre nos primeiros minutos, obtendo-se uma degradação aproximada de 75% nos primeiros 5 minutos. Para pH 9 ocorre uma degradação de 60% nos primeiros 20 minutos de reação. Cabe mencionar que uma maior concentração inicial de cianeto, proporciona estequiometricamente, uma maior quantidade de hipoclorito de sódio, considerando-se um mesmo volume inicial.

Observa-se na Figura 35 que para testes feitos com concentrações iniciais de cianeto iguais a 100 e 1000 mg/L, e para pH 11, as concentrações seguem um comportamento semelhante. Entretanto, a pH 9 e concentração inicial de cianeto de 1000 mg/L, inicialmente o cianeto oxidou mais rapidamente nos primeiros minutos do que para 10 mg/L. Portanto, uma maior concentração inicial de cianeto, proporcionará uma maior eficiência de remoção de cianeto, nos minutos iniciais, em decorrência da maior disponibilidade das moléculas reagentes (considerando o mesmo volume inicial). Entretanto, para a concentração inicial de 10 mg/L, o oxidante reage lentamente, porque as moléculas se encontram mais dispersas.

A ação positiva da concentração de cianeto é determinada quantitativamente na análise cinética apresentada mais adiante em 5.4.2.

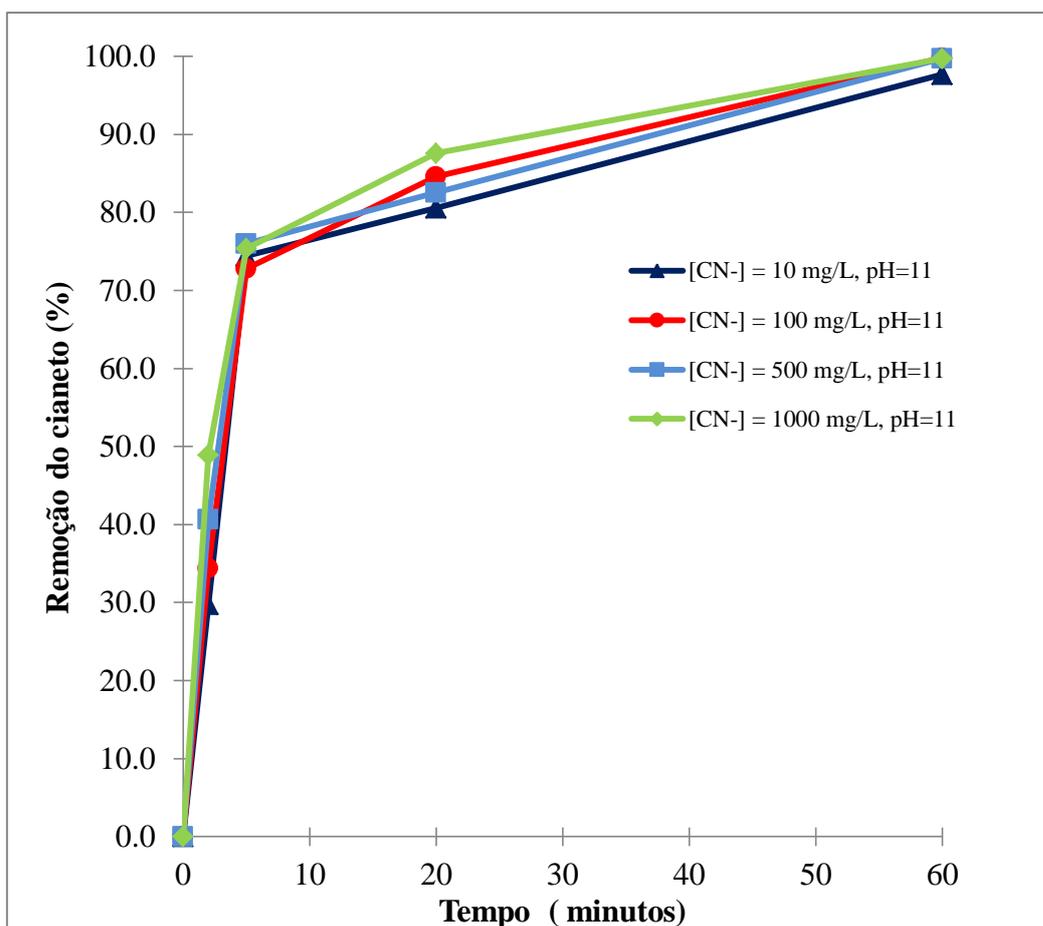


Figura 35 Efeito da concentração inicial de cianeto, sobre a remoção de cianeto por NaClO. Condições experimentais: pH = 11, [CN⁻] = 10, 100, 500 e 1000 mg/L e razão molar [NaClO]:[CN⁻] = 1:1

5.1.3.3.

Degradação pela combinação de H₂O₂ e NaClO

Através da análise das Figuras 36 e 37, foi observado que a taxa inicial de oxidação de cianeto, para uma solução contendo concentração inicial desta espécie igual a 1000 mg/L é muito maior que para soluções com concentrações iguais a 500, 100 e 10 mg/L. Acredita-se que esta diferença se deva à maior quantidade de oxigênio singlete gerado pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio estequiometricamente adicionada.

A Figura 38, mostra o efeito da concentração inicial de cianeto sobre a remoção de cianeto nos primeiros dois minutos, para uma [CN⁻]=1000 mg/L, a

remoção do cianeto pela combinação de H_2O_2 e NaClO , para uma razão molar de $[0,5\text{H}_2\text{O}_2+0,5\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=1:1$, foi de 91,3% e 94%, a pH 9 e 11, respectivamente. Para concentrações iniciais de 500mg/L e 100 mg/L, as porcentagens de remoção foram semelhantes, como pode-se observar na Tabela A1-1.

Observou-se que para todas as concentrações iniciais de 1000, 500, 100 e 10 mg/L, a velocidade inicial de remoção a pH 11, é mais acentuada do que pH 9. No entanto, após os primeiros dois minutos a pH 11, a velocidade de remoção decresce muito. Para pH 9 a velocidade é moderada no decorrer dos 60 minutos, atingindo concentrações de cianeto menores do que 0,2 mg/L.

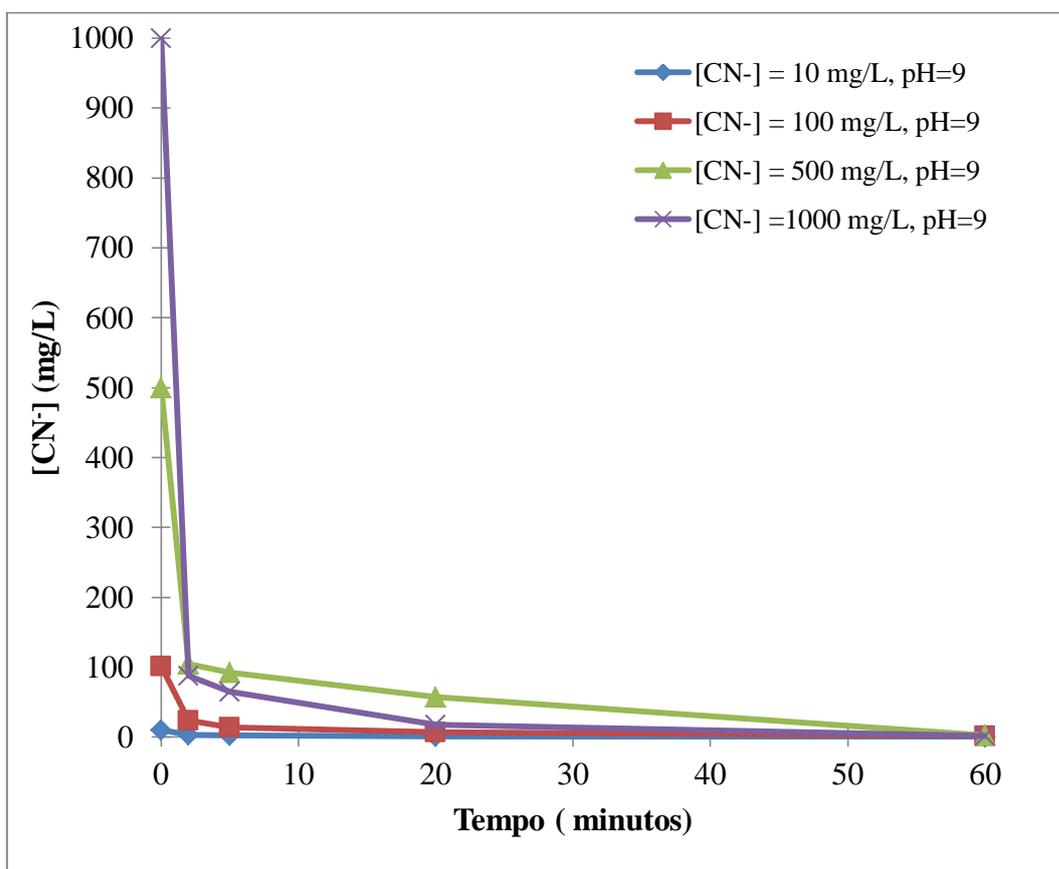


Figura 36 Efeito da concentração inicial de cianeto sobre a degradação de cianeto pelo processo combinação de H_2O_2 e NaClO para gerar oxigênio singlete, Condições experimentais: pH = 9, $[\text{CN}^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L e razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]= 1:1$

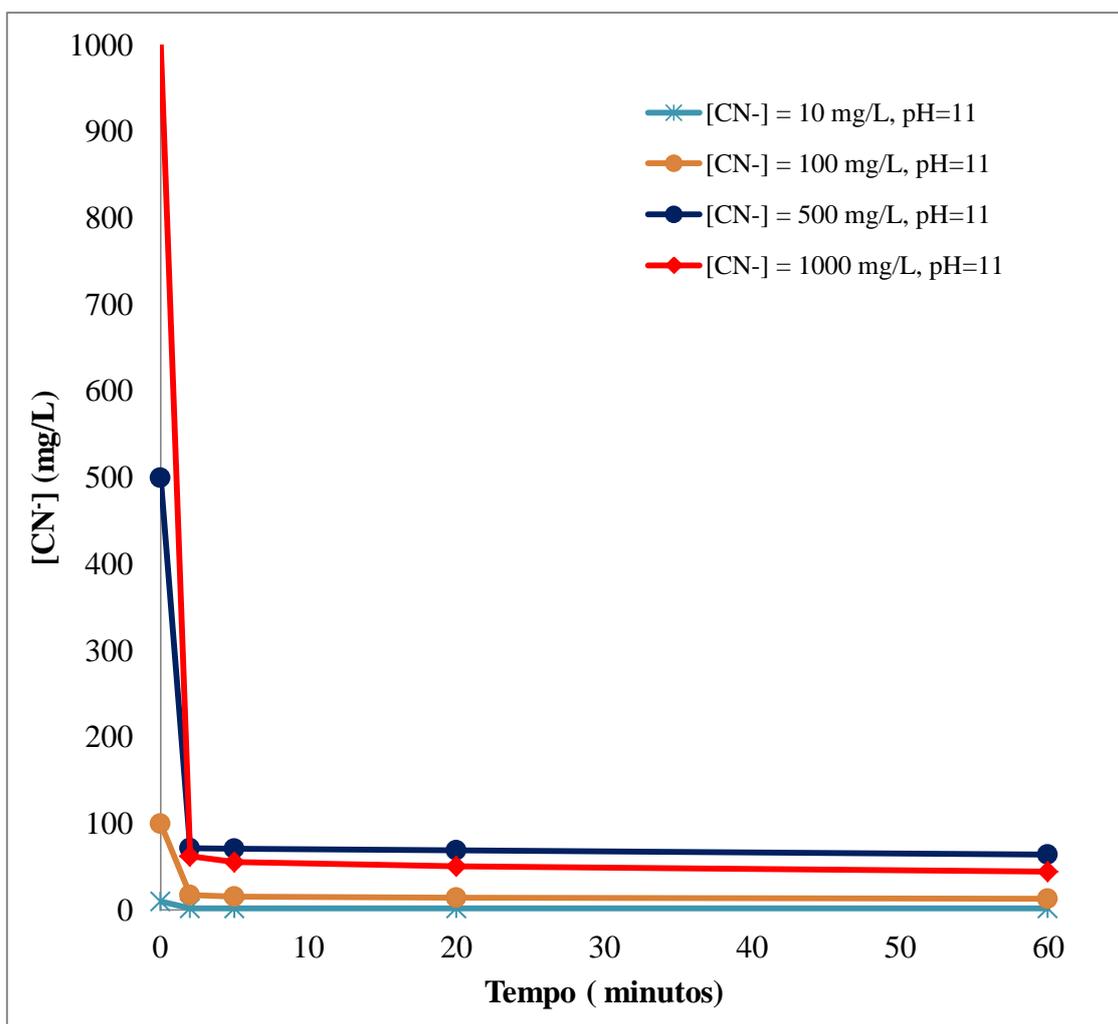


Figura 37 Efeito da concentração inicial de cianeto sobre a degradação de cianeto pelo processo combinado de H₂O₂ e NaClO para gerar oxigênio singlete, Condições experimentais: pH = 11, [CN⁻] = 10, 100, 500 e 1000 mg/L e razão molar [NaClO]:[CN⁻]= 1:1

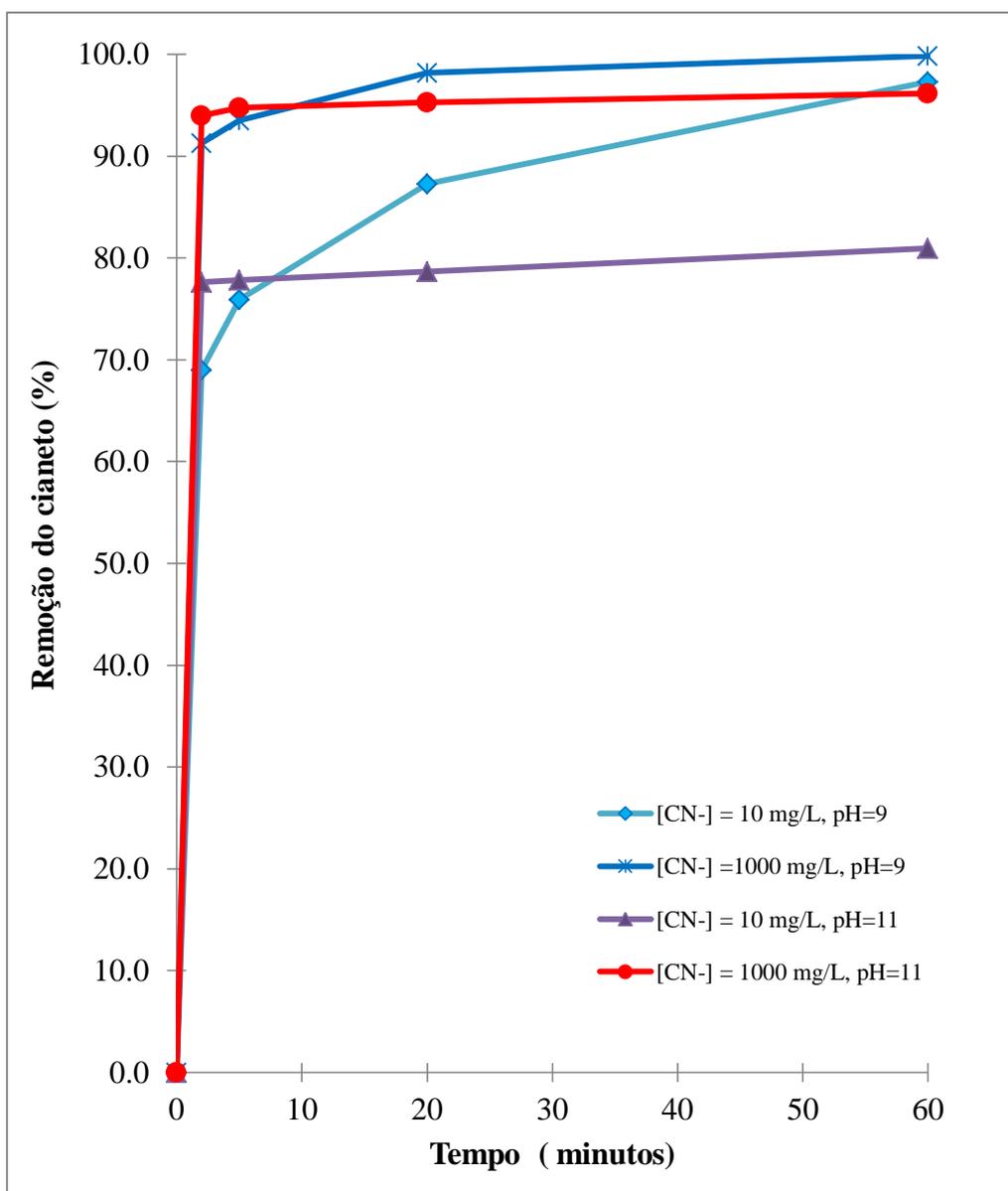


Figura 38 Efeito da concentração inicial de cianeto sobre a remoção de cianeto pelo processo combinado de H_2O_2 e NaClO para gerar oxigênio singlete, Condições experimentais: $\text{pH} = 9$ e 11 , $[\text{CN}^-] = 10$ e 1000 mg/L e razão molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$

A ação positiva da concentração de cianeto é determinada quantitativamente na análise cinética apresentada mais adiante em 5.4.3.

5.2.

Análise Comparativa da degradação de cianeto com H_2O_2 e $NaClO$ aplicados separadamente e pelo sistema combinado ($H_2O_2+NaClO$)

Segundo BOTZ (2005), YOUNG e JORDAN (1995), vários processos podem ser utilizados para a remoção dos cianetos em soluções alcalinas.

As Figuras 39 e 40 mostram a degradação de cianeto com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, separadamente, em comparação à degradação de cianeto pelo processo combinado (peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio), para gerar o oxigênio singlete. Observou-se um desempenho significativamente diferente entre o processo combinado e os processos utilizando peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio separadamente. O processo combinado ($H_2O_2+NaClO$) para gerar oxigênio singlete, mostrou-se muito mais eficiente que o H_2O_2 e $NaClO$ separadamente. As figuras ilustram que, a concentração de cianeto oxidado com peróxido de hidrogênio, diminuiu de 100 mg/L até 82,51 e 87,15 mg/L, com um percentagem de remoção de 17 e 14%, em um tempo de 20 minutos, a pH 9 e 11, respectivamente. Quando foi dobrada a razão molar não ocorreu uma diferença significativa na oxidação de cianeto, a concentração de cianeto diminuiu de 100 mg/L até 75,25 e 84,23 mg/L, com percentagem de remoção de 22,86 e 17%, em 20 minutos, a pH 9 e 11, respectivamente. Portanto a oxidação de cianeto pelo peróxido de hidrogênio, ocorre lentamente, sendo necessário um maior tempo de reação para atingir valores finais baixos de concentração do cianeto.

Segundo TUCKER (1987), a reação de oxidação do cianeto pelo peróxido de hidrogênio é mais lenta, mas pode ser acelerada pela adição de catalisadores, como cobre – formando o complexo $[Cu(CN)_4]^-$, facilmente oxidável. YEDDOU E NADJEMI (2009), argumentam que o peróxido de hidrogênio isolado é pouco eficiente para oxidar o cianeto e que uma melhor eficiência de oxidação poderá ser obtida com peróxido de hidrogênio em presença de carvão ativado. Entretanto, o tempo e a concentração final dependem diretamente das variáveis de razão molar, pH e condições experimentais.

As Figuras 39 e 40, mostram a degradação de cianeto com hipoclorito de sódio, apresentou. As concentrações de cianeto, diminuíram de 100 mg/L até 81,97 e 65,57 mg/L, com uma eficiência de remoção de 18 e 34%, em 2 minutos, a pH 9 e 11, respectivamente. No entanto, a pH 11 o hipoclorito de sódio reduziu a concentração do cianeto até 0,2 mg/L, em 60 minutos. Quando a razão molar foi dobrada de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$ para $2:1$, a degradação de cianeto foi mais eficiente, conseguindo oxidar o cianeto totalmente, nos primeiros cinco minutos de reação, com uma eficiência de remoção de 99,8%, a pH 11. Entretanto, para pH 9, foi atingida uma concentração de 0,15 mg/L, com porcentagem de remoção de 99,9%, nos 30 minutos de reação.

Segundo YEDDOU E NADJEMI (2009), o processo de cloração alcalina é eficaz e assegura a oxidação em solução de cianetos livres e cianetos em complexos fracos (WADs), para cianato (CNO^-) ou para CO_3^{2-} . No entanto, este processo foi gradualmente substituído por outros processos, devido a geração do intermediário CNCl volátil, que é uma espécie muito tóxica. Além disso, a presença de matéria orgânica nos efluentes pode, depois de cloração alcalina, ocasionar a formação dos compostos organoclorados.

No presente estudo, o cianeto foi degradado pelo processo combinado de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio para produzir oxigênio singlete, cujo potencial de oxidação $eH = 2,42 \text{ V}$, é superior ao do hipoclorito (1,43 V) e do peróxido de hidrogênio (1,77 V). Quando a razão molar foi $[\text{1H}_2\text{O}_2 + \text{1NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$, o cianeto diminuiu de 100 até 0,04 mg/L, com uma eficiência de remoção de 100%, em 20 minutos, a pH 9. Entretanto a pH 11, o cianeto diminuiu de 100 até 0,011 mg/L, em 2 minutos e com uma eficiência de remoção de 100%. Os resultados atingiram o nível estabelecido pela legislação CONAMA 430 ($\text{CN}_{\text{livre}} \leq 0,2 \text{ mg/L}$), em ambas faixas de pH.

Na Figura 41, mostra-se a eficiência de remoção de cianeto pelos três processos estudados, pelo hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio isolados e combinados para gerar oxigênio singlete. Observa-se que a atuação do oxigênio singlete na oxidação do cianeto é mais eficiente.

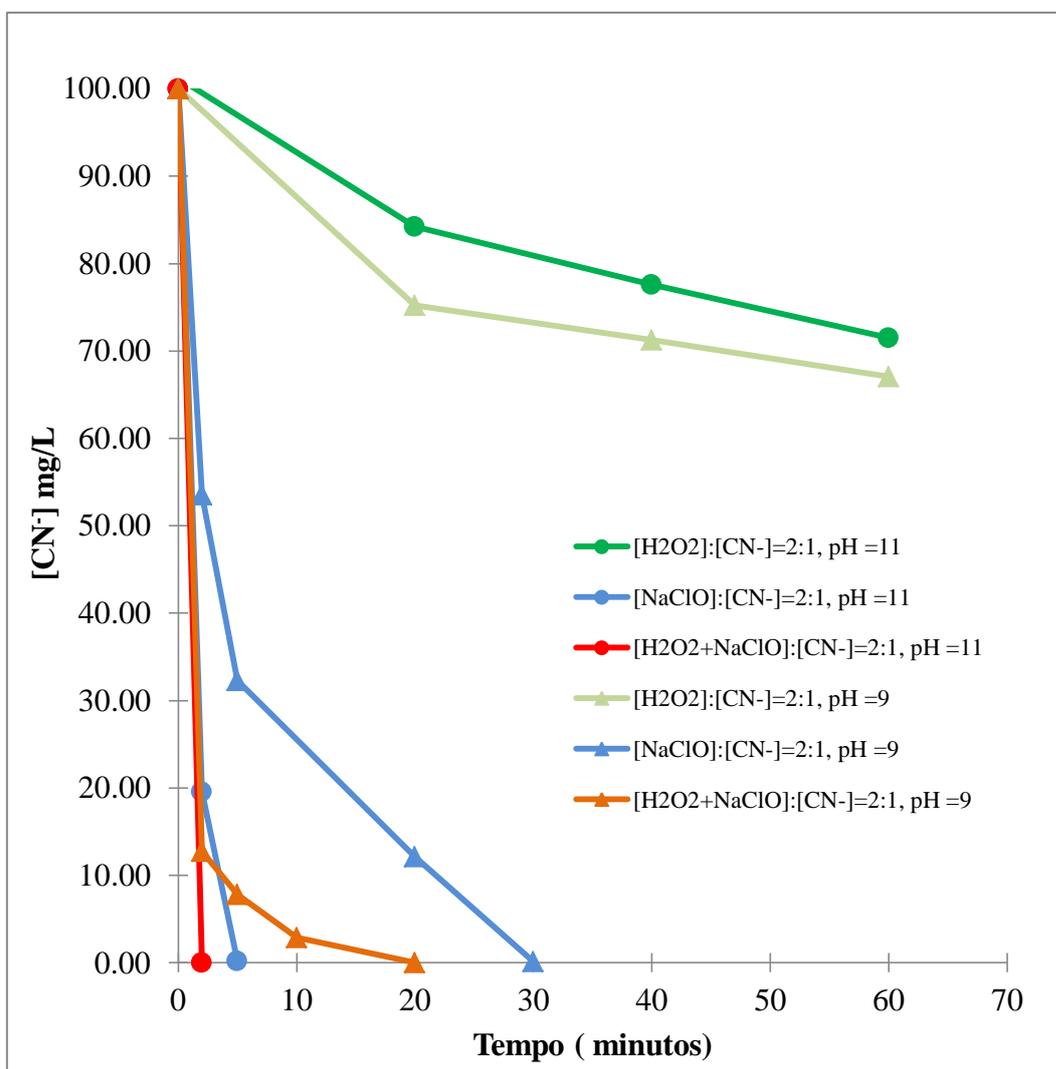


Figura 39 Comparação da degradação de cianeto por H_2O_2 , NaClO separados e combinados para gerar oxigênio singlete nas seguintes condições: Concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 100\text{mg/L}$, $\text{pH} = 9$ e 11 , e razões molares: $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2:1$, $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$, $[\text{H}_2\text{O}_2+\text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$

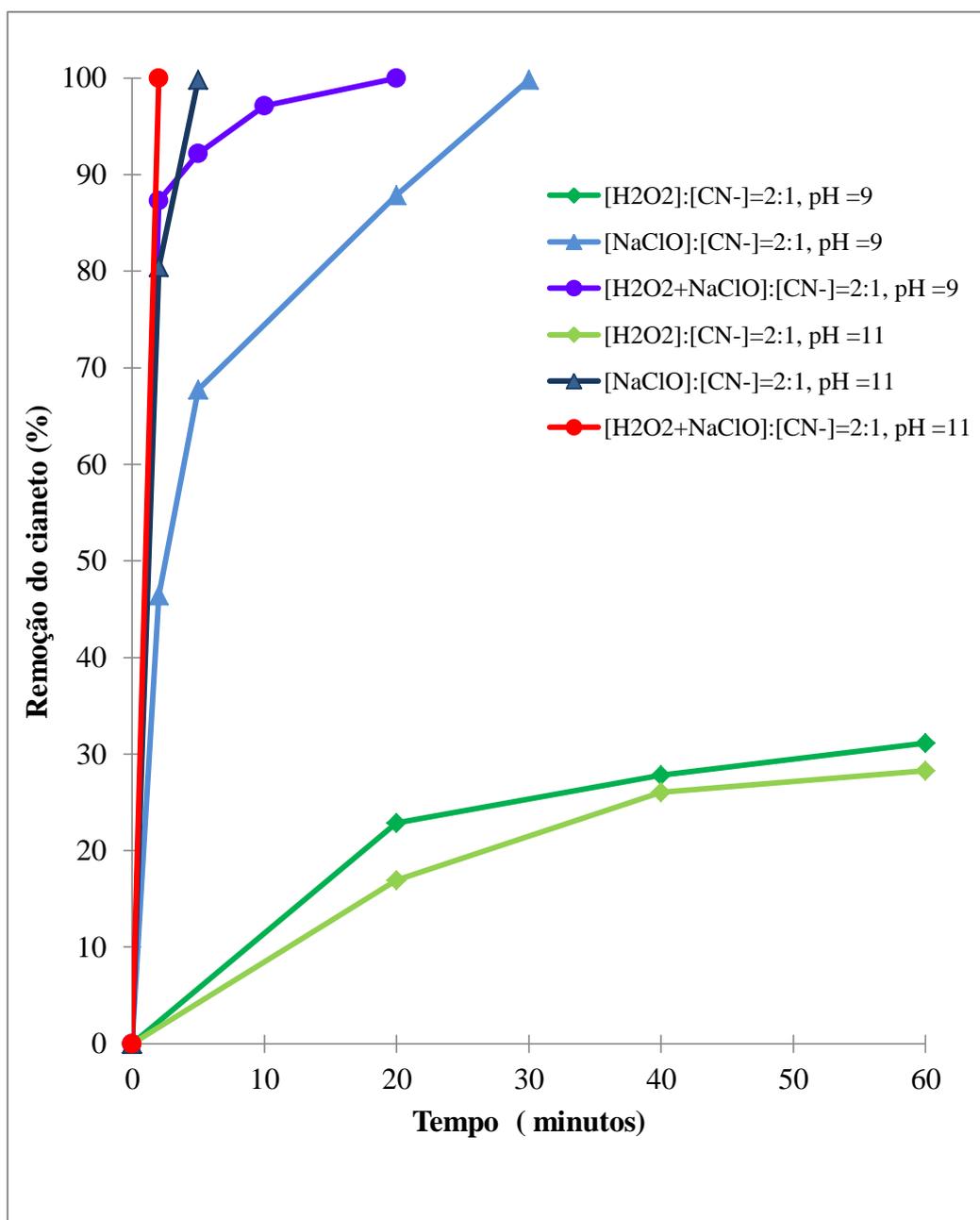


Figura 40 Comparação da remoção de H₂O₂, NaClO separados e combinados para gerar oxigênio singlete nas seguintes condições: Concentração inicial do cianeto [CN⁻] = 100mg/L, pH= 9 e 11, e razões molares: [H₂O₂]:[CN⁻]=2:1, [NaClO]:[CN⁻]=2:1, [H₂O₂+NaClO]:[CN⁻]=2:1.

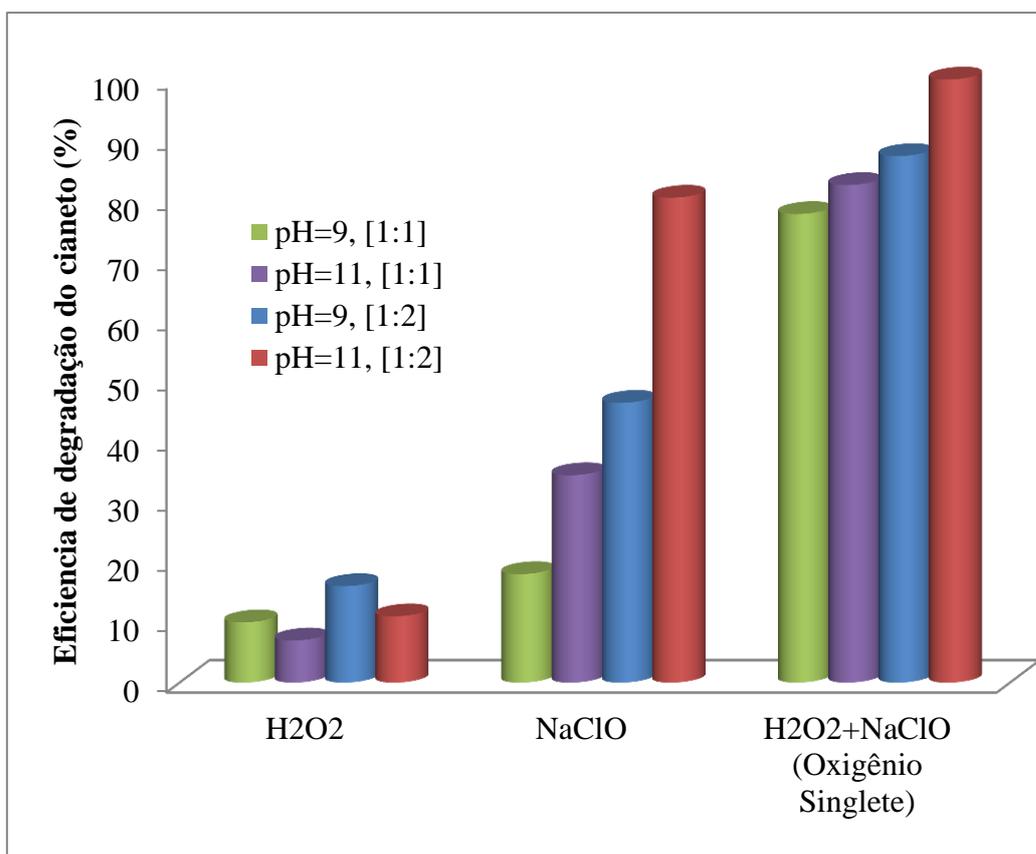


Figura 41 Comparação da eficiência de degradação de H₂O₂, NaClO separados e combinados para gerar oxigênio singlete, nas seguintes condições: Concentração inicial do cianeto [CN⁻] = 100mg/L, pH= 9 e 11, razões molares: [H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1 e 2:1, [NaClO]:[CN⁻] = 1:1 e 2:1, [H₂O₂+NaClO]:[CN⁻] = 1:1 e 2:1, tempo = 2 minutos.

A Figura 42 mostra as velocidades iniciais de oxidação do cianeto, pelos diferentes oxidantes (peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio separados e combinados para gerar oxigênio singlete). A velocidade inicial da combinação dos oxidantes H₂O₂ e NaClO (oxigênio singlete), foi muito superior, quando comparada com as velocidades dos reagentes separados. A diferença foi bastante significativa, sendo as velocidades iguais a 1,49 mmol/L.min, para o processo combinado, 0,34 mmol/L.min, para o processo com hipoclorito de sódio e 0,03 mmol/L.min, para o processo com peróxido de hidrogênio, a pH 9. Entretanto a pH 11, as velocidades foram 1,58 mmol/L.mol, para o processo combinado, 0,66 mmol/L.mol, para o processo com hipoclorito de sódio e 0,021 mmol/L.mol, para o processo realizado com peróxido de hidrogênio.

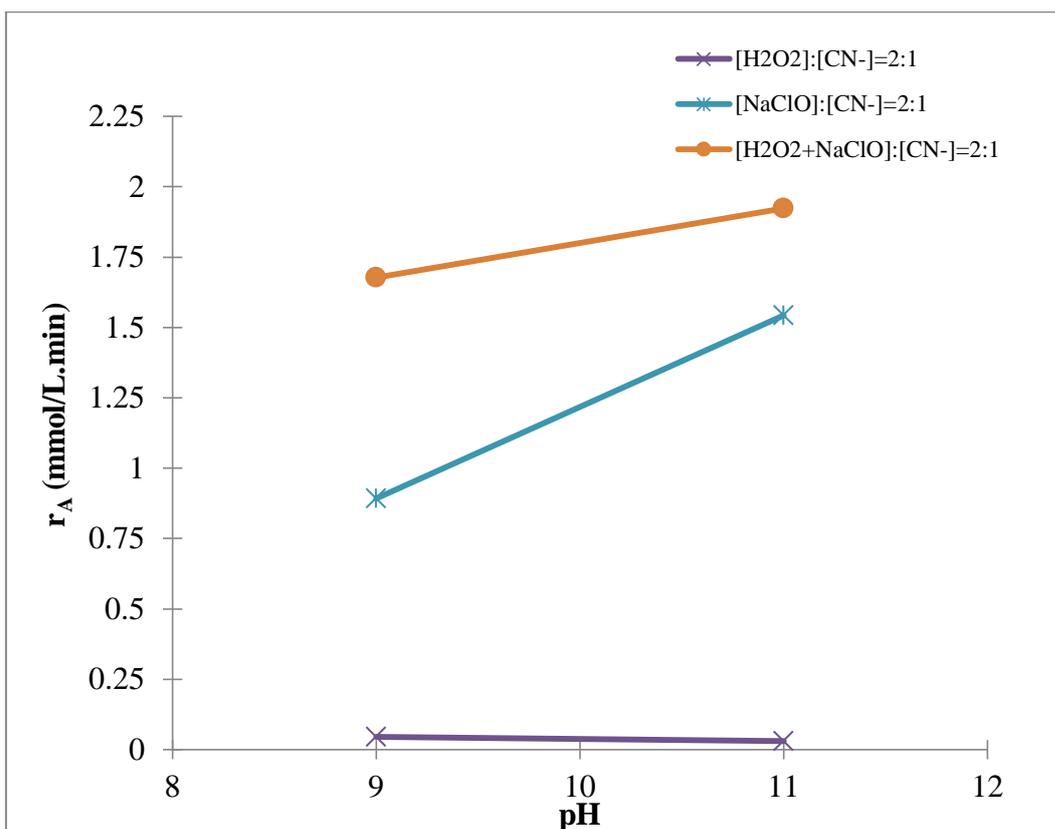


Figura 42 Comparação da velocidade inicial de degradação do cianeto pelos processos de H₂O₂, NaClO separados e combinados, nas seguintes condições: Concentração inicial do cianeto [CN⁻] = 100mg/L, pH= 9 e 11, e razões molares [H₂O₂]:[CN⁻] = 2:1, [NaClO]:[CN⁻] = 2:1, [H₂O₂+NaClO]:[CN⁻] = 2:1

Em resumo, a ação combinada do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio na oxidação do cianeto torna a reação significativamente mais rápida nos dois primeiros minutos da reação, em comparação com os processos realizados separadamente dos oxidantes peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.

5.3.

Avaliação Cinética dos três processos estudados

5.3.1.

Cinética da oxidação com peróxido de hidrogênio

Os processos que ocorrem durante a oxidação do cianeto podem ser simplificados e descritos por:



Desta forma a taxa de reação do processo pode ser descrita pela equação:

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_1[\text{CN}^-]^a[\text{H}_2\text{O}_2]^b \quad (63)$$

Onde:

a é a ordem de reação em relação ao íon cianeto

b é a ordem da reação em relação ao peróxido de hidrogênio

k_1 é a constante de velocidade para a taxa de reação de oxidação com peróxido de hidrogênio

Na Figura 43, mostra-se a ordem aparente da reação (62) com respeito ao $[\text{H}_2\text{O}_2]$. A proporção de $\log\left(-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt}\right)/\log[\text{H}_2\text{O}_2]$, forneceu um valor de 0,38 e 0,42 a pH 9 e 11 respectivamente, para uma relação empírica sugerido do tipo

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_{1app}[\text{H}_2\text{O}_2]^b \quad (64)$$

Onde:

K_{1app} é a constante de velocidade aparente para a taxa de reação de oxidação com peróxido de hidrogênio.

Os valores da constante de velocidade aparente são mostrados na Tabela 15.

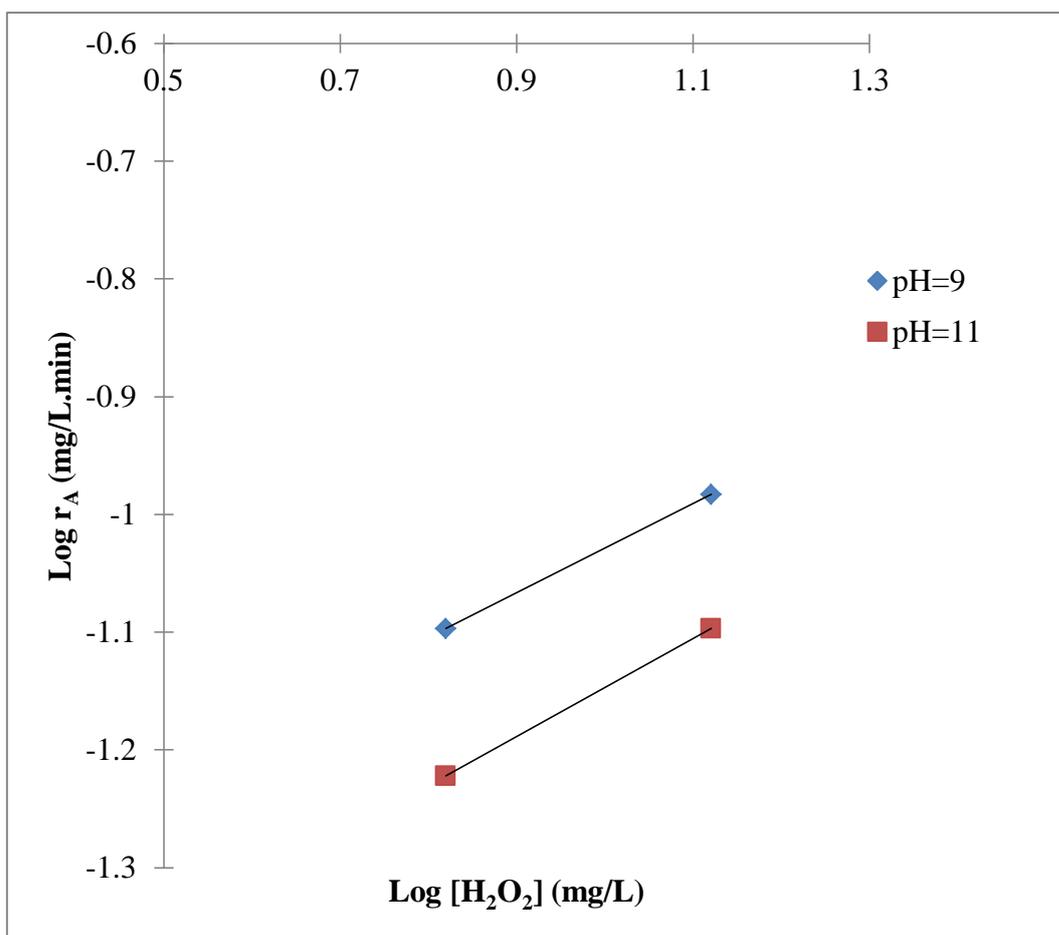


Figura 43 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do peróxido de hidrogênio. Condições: $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$, pH = 9 e 11, razão molar: $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]=1:1$ e $2:1$.

Tabela 15 Valores calculados da ordem aparente da reação e constante de velocidade aparente, na Figura 43

Razão Molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$	pH	a	$K_{1\text{app}}$ (L/mol.min)
2:1 e 1:1	9	0,38	0,0398
2:1 e 1:1	11	0,42	0,0275

A Figura 44, mostra a ordem aparente da reação (62) com respeito à $[\text{CN}^-]$. A proporção de $\log\left(-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt}\right)/\log[\text{CN}^-]$, deu um valor de 1,07 e 1,01, para pH 9 e 11, respectivamente, para uma relação empírica sugerida do tipo:

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_{1\text{app}}[\text{CN}^-]^a \quad (65)$$

Onde:

$k_{1\text{app}}$ é a constante de velocidade aparente para a taxa de reação de oxidação.

Os valores da constante de velocidade aparente são mostrados na Tabela 16.

Obtendo-se então a seguinte equação de velocidade:

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k[\text{CN}^-]^{1,07}[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,38} \quad (66)$$

E as constantes de velocidades médias aparentes calculadas foram: $k_{1\text{app}} = 0,24 \times 10^{-1} \text{ L / mol.min}$, a 25°C , para pH 9, e $k_{1\text{app}} = 0,18 \times 10^{-1} \text{ L / mol.min}$, a 25°C , para pH 11.

Os resultados estão de acordo com YEDDOU et. al. (2011), que estudaram a oxidação do cianeto com peróxido de hidrogênio em presença de Cu-carvão ativado, onde a constante de velocidade para remoção do cianeto por peróxido de hidrogênio (em excesso) foi igual a $k = 0,071 \text{ L/mol.min}$, para uma cinética de pseudo segunda ordem em relação à seguinte equação $-\frac{dC}{dt} = k_{\text{app}}C^2$, onde C é a concentração do cianeto e k_{app} é a constante da velocidade aparente.

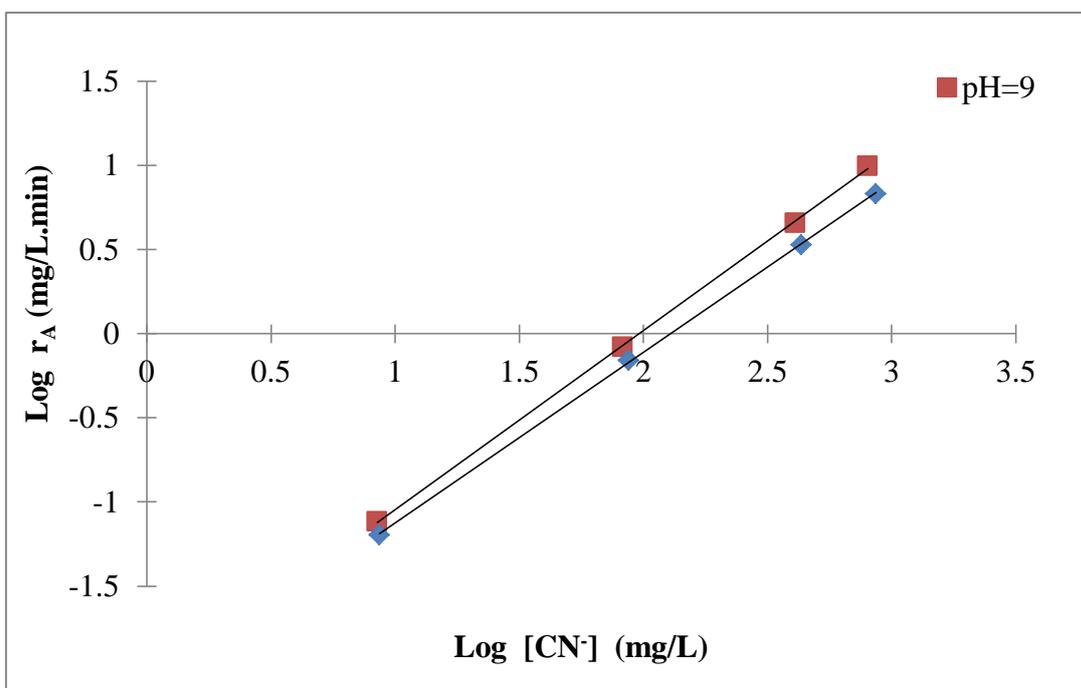


Figura 44 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do cianeto. Condições: concentração inicial de cianeto [CN⁻] = 10, 100, 500 e 1000 mg/L, pH= 9 e 11, razão molares: [H₂O₂]:[CN⁻]=1:1.

Tabela 16 Valores calculados da ordem aparente da reação e constante de velocidade aparente, na Figura 44

[CN ⁻] _{t=0} mg/L	pH	b	K _{lapp} (L/mol.min)
10, 100, 500, 1000	9	1,07	0,0079
10, 100, 500, 1000	11	1,01	0,0079

5.3.2.

Cinética da oxidação com hipoclorito de sódio

Vários autores sugerem que a reação de cianeto com hipoclorito é realizada melhor em duas etapas. PARGA E SHUKLA (2002), relataram que, a solução do cianeto alcalino e da adição de hipoclorito de sódio pode reagir com cianeto livre baixo a seguinte equação:



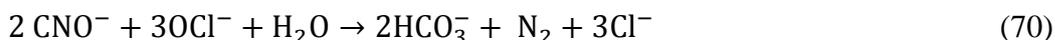
No 1º estágio, na faixa de pH de 11 até 12,8 oxidam-se os cianetos e cianatos, sob ação do hipoclorito de sódio.



O cloreto de cianogênio reage rapidamente produzindo cianato



No 2º estágio, reduz-se o pH para faixa de 6 a 7,5, ocorrendo a oxidação do cianeto a gás carbônico/bicarbonato e nitrogênio molecular, que são dois gases inertes.



Desta forma a taxa de reação da equação (67), pode ser descrita pela equação:

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_2[\text{CN}^-]^\alpha[\text{NaClO}]^\beta \quad (71)$$

Onde:

α é a ordem de reação em relação ao íon cianeto

β é a ordem da reação em relação ao peróxido de hidrogênio

k_2 é a constante de velocidade para a taxa de reação de oxidação com hipoclorito de sódio

A Figura 45, mostra a ordem aparente da reação (67) com respeito ao $[\text{NaClO}]$. A proporção de $\log\left(-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt}\right)/\log[\text{NaClO}]$, forneceu um valor de 1,33 e 1,26, a pH 9 e 11, respectivamente, para uma relação empírica sugerido do tipo

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_{2\text{app}}[\text{NaClO}]^\beta \quad (72)$$

Onde:

$K_{2\text{app}}$ é a constante de velocidade aparente para a taxa de reação de oxidação com hipoclorito de sódio.

Os valores da constante de velocidade aparente, são mostrados na Tabela 17.

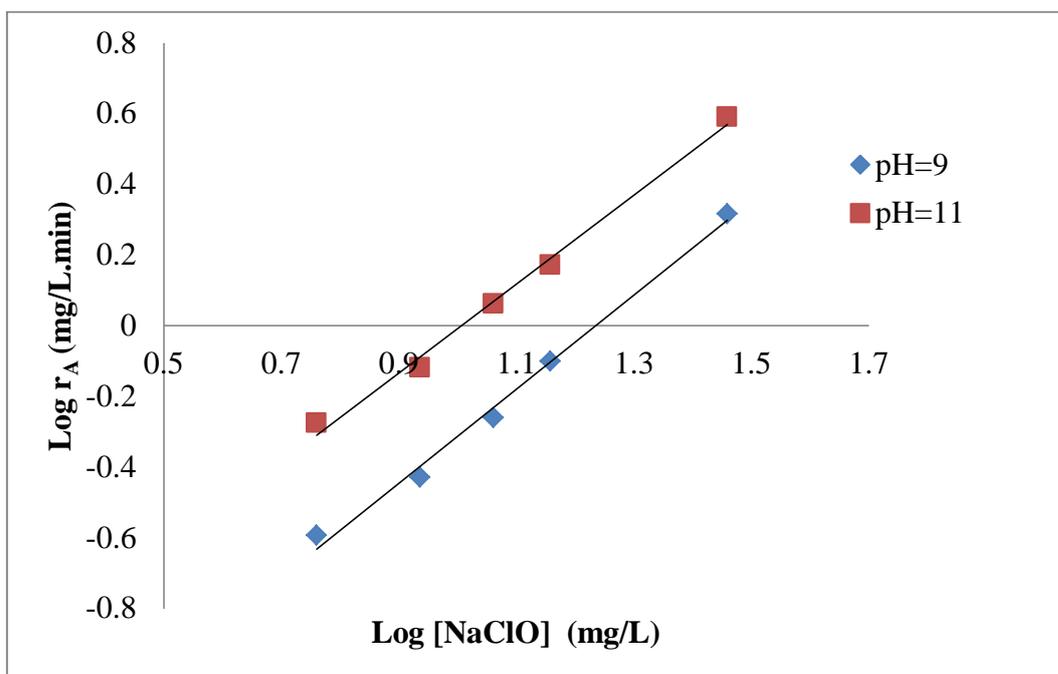


Figura 45 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do hipoclorito de sódio. Condições: concentração inicial do cianeto $[CN^-] = 10$ mg/L, pH= 9 e 11 e varias razões molares $[NaClO]:[CN^-]$.

Tabela 17 Valores calculados da ordem aparente da reação e constante de velocidade aparente, na Figura 45.

Razão Molar $[NaClO]:[CN^-]$	pH	α	K_{2app} (L/mol.min)
2:1, 1:1, 0.8:1, 0.6:1, 0.4:1	9	1,33	0,023
2:1, 1:1, 0.8:1, 0.6:1, 0.4:1	11	1,26	0,054

A Figura 46, mostra a ordem aparente da reação (67) com respeito ao $[CN^-]$. A proporção de $\log\left(-\frac{d[CN^-]}{dt}\right)/\log[CN^-]$, forneceu um valor de 1,17 e 1,14, para pH 9 e 11, respectivamente, para uma relação empírica sugerido do tipo

$$-\frac{d[CN^-]}{dt} = k_{2app}[CN^-]^\alpha \quad (73)$$

Onde:

K_{2app} é a constante de velocidade aparente para a taxa de reação de oxidação.

Os valores da constante de velocidade aparente são mostrados na Tabela 18.

Obtendo finalmente a seguinte equação de velocidade:

$$-\frac{d[CN^-]}{dt} = k[CN^-]^{1,26}[NaClO]^{1,14} \quad (74)$$

E, as constantes de velocidades médias calculadas foram: $k_{2app} = 0,084$ L / mol.min, a 25°C, a pH 9, e $k_{2app} = 0,059$ L / mol.min, a 25°C, a pH 11.

MARQUES (2009), estudou o tratamento de efluentes cianídricos com hipoclorito de sódio. O autor assumiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, e a seguinte equação $\frac{d[CN^-]}{dt} = -k'[CN^-]$. As constantes de velocidades de oxidação obtidas foram 0,22; 0,134 e 0,09 min⁻¹, para três diferentes dosagens (0,13; 0,065; e 0,03 M) de hipoclorito de sódio, em valores de pH maiores do que 11.

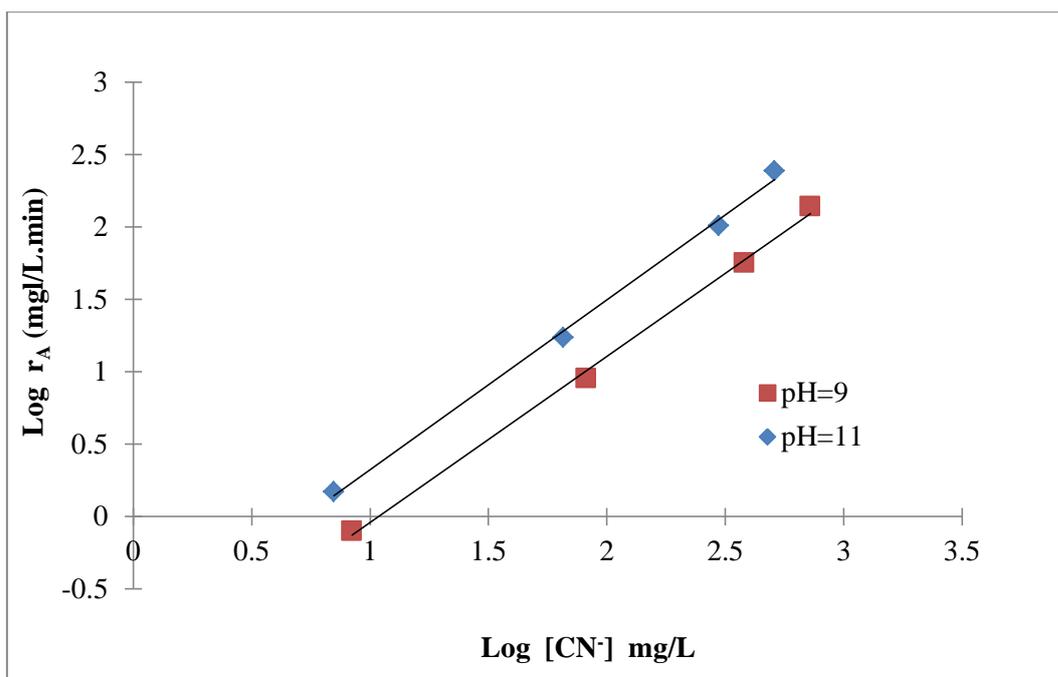


Figura 46 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do cianeto. Condições: concentração inicial de cianeto $[CN^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L, pH= 9 e 11, razão molares: $[NaClO]:[CN^-] = 1:1$.

Tabela 18 Valores calculados da ordem aparente da reação e constante de velocidade aparente, estão Figura 46.

$[\text{CN}^-]_{t=0}$ mg/L	pH	β	K_{app} (L/mol.min)
10, 100, 500, 1000	9	1,17	0,145
10, 100, 500, 1000	11	1,14	0,063

5.3.3.

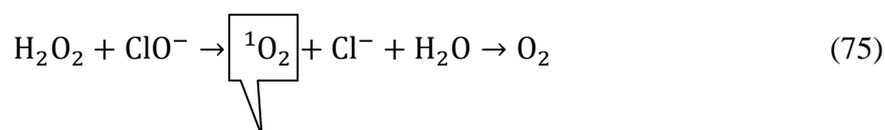
Cinética da oxidação pela combinação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.

5.3.3.1.

Mecanismo Simplificado do Processo

As reações envolvidas no processo de oxidação do cianeto a cianato pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio são as seguintes.

Primeiramente, ocorre a reação da geração do oxidante principal, oxigênio singlete, pela combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. De acordo com HELD (1978), EVANS E UPTON (1985), a reação de H_2O_2 com OCl^- conduz a 100% de formação de $^1\text{O}_2$ segundo a seguinte equação.



Tempo de vida muito curto

Em seguida, ocorre a reação principal de oxidação do cianeto, o oxigênio singlete colide com o cianeto em microssegundos, para formar o cianato, de acordo à seguinte equação.



Segundo TEIXEIRA et al. (2012) o radical singlete tem um tempo de vida de milissegundos (MERKEL 1972, ANASTASIO 2001), e é durante este tempo de vida antes de decair para o estado fundamental, é que o oxigênio singlete intermediário tem a possibilidade de colidir com espécies de contaminantes, para capturar elétrons e a partir daí transformá-los em compostos potencialmente menos tóxicos.

Entretanto, também ocorrem reações paralelas da oxidação direta do cianeto (com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio) que têm lugar, embora em menor extensão, durante o processo.



E também ocorrem as reações de auto decomposição dos oxidantes



Assumindo que a reação (76) é uma reação irreversível e não elementar. Para fins práticos é razoável, derivar-se uma equação de velocidade puramente empírica que pode aproximadamente descrever o processo investigado. Desta forma a taxa de reação do processo pode ser descrita pela equação:

$$-\frac{d[CN^-]}{dt} = k[CN^-]^n[{}^1O_2]^m \quad (81)$$

Onde:

n é a ordem de reação em relação ao íon cianeto

m é a ordem da reação em relação ao oxigênio singlete

k é a constante de velocidade para a taxa de reação de oxidação pelo oxigênio singlete

Em apoio a esta hipótese, os estudos anteriores da cinética de oxidação de surfactantes com 1O_2 gerado pela ação do ($H_2O_2+NaClO$), realizada por TEIXEIRA et al. (2012), obtiveram uma equação de velocidade empírica igual a

$-d[\text{SLS}]/dt = k [\text{SLS}]^{0.8}[(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO})]^{0.3}$, e uma constante da taxa de reação igual $k = 4,8 (\pm 1.0) \times 10^{-1} \text{ L/mol.s}$.

A Figura 47 mostra a ordem aparente da reação (76) com respeito ao $[^1\text{O}_2]$ gerado pelo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$. A proporção de $\log\left(-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt}\right) / \log[^1\text{O}_2]$, forneceu um valor de 0,47 e 0,35, a pH 9 e 11, respectivamente, para uma relação empírica sugerido do tipo

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_{\text{app}} [^1\text{O}_2]^m \quad (82)$$

Onde:

k_{app} é a constante de velocidade aparente para a taxa de reação de oxidação.

Os valores da constante da velocidade aparente, são mostrados na Tabela 19.

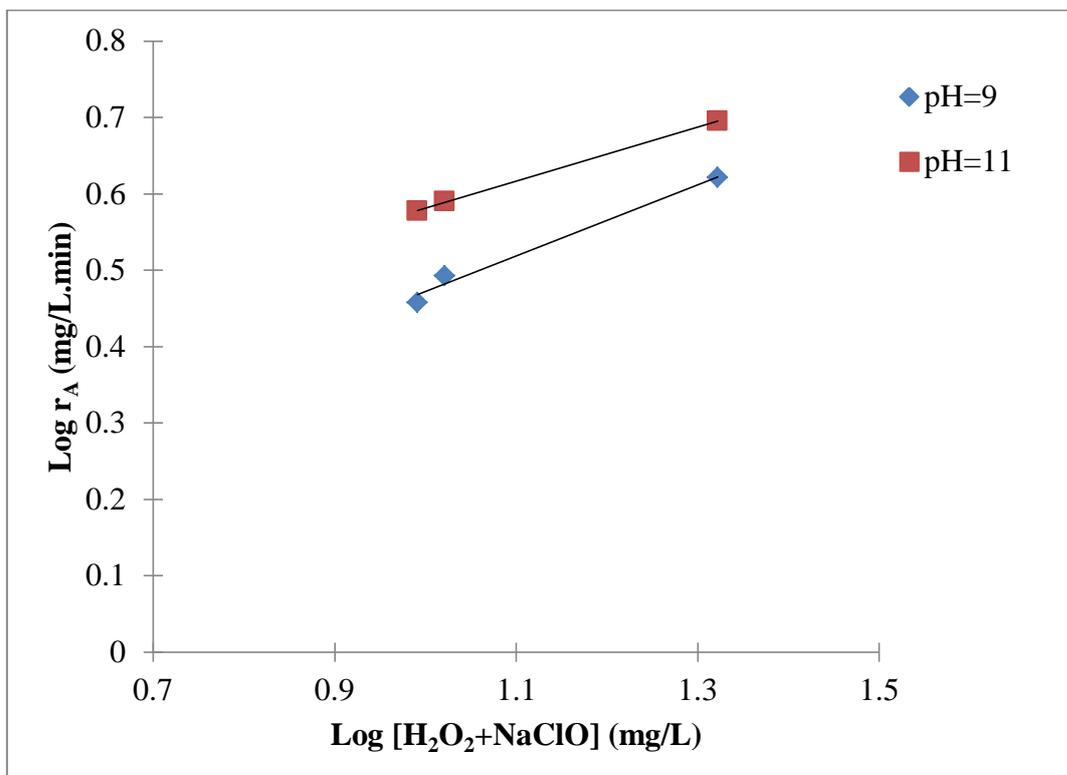


Figura 47 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração da combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.

Condições: concentração inicial do cianeto $[CN^-] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 9$ e 11 e várias razões molares $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-]$

Tabela 19 Valores calculados da ordem aparente da reação e constante de velocidade aparente, na Figura 47.

Razão Molar $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-]$	pH	m	K_{app} (L/mol.min)
(1+1):1, (0,5+0,5):1, (0,6+0,4):1	9	0,47	1,013
(1+1):1, (0,5+0,5):1, (0,6+0,4):1	11	0,35	1,688

A Figura 48, mostra a ordem aparente da reação (76) com respeito ao $[CN^-]$. A proporção de $\log\left(-\frac{d[CN^-]}{dt}\right)/\log[CN^-]$, que forneceu um valor de 1,3 em ambas faixas de pH, para uma relação empírica sugerido do tipo

$$-\frac{d[CN^-]}{dt} = k_{app}[CN^-]^n \quad (83)$$

Onde:

K_{app} é a constante de velocidade aparente para a taxa de reação de oxidação pelo oxigênio singlete. Os valores da constante de velocidade aparente são mostrados na Tabela 20.

Obtem-se a seguinte equação de velocidade:

$$-\frac{d[CN^-]}{dt} = k[CN^-]^{1,3}[^1O_2]^{0,47} \quad (84)$$

E, as constantes de velocidades médias calculadas foram: $k_{app} = 1,15 \text{ L / mol.min}$, a 25°C a $\text{pH} 9$ e $k_{app} = 1,19 \text{ L / mol.min}$, a 25°C a $\text{pH} 11$.

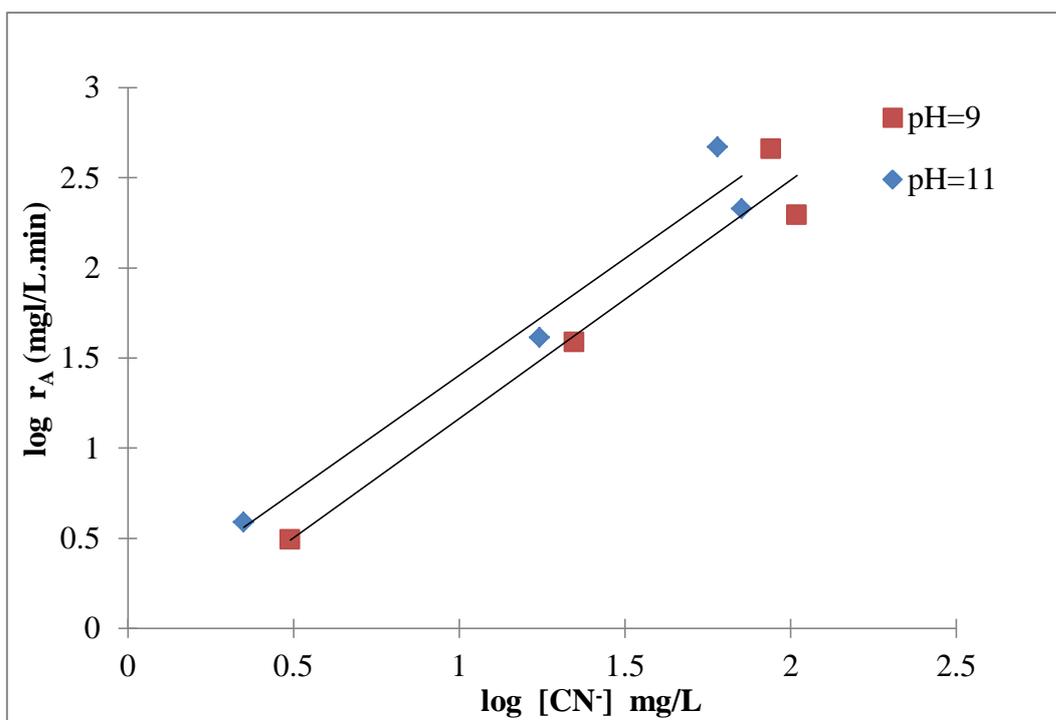


Figura 48 Log da velocidade inicial da degradação do cianeto / log da concentração do cianeto. Condições: concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 10, 100, 500$ e 1000 mg/L, pH= 9 e 11, razão molares: $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 1:1$.

Tabela 20 Valores calculados da ordem aparente da reação e constante de velocidade aparente, na Figura 48.

$[\text{CN}^-]_{t=0}$ mg/L	pH	n	K_{app} (L/mol.min)
10, 100, 500, 1000	9	1,3	1,288
10, 100, 500, 1000	11	1,3	0,691

5.4.

Avaliação da velocidade de degradação inicial do cianeto.

As experiências realizadas a pH 9 e 11 com concentração inicial do cianeto $[CN^-] = 10\text{mg/L}$, estão relatadas na Tabela 15, esta tabela foi montada para avaliar o desempenho de cada oxidante (NaClO e H_2O_2) separados, sobre a taxa inicial de degradação do cianeto. Taxas iniciais foram calculadas, segundo a equação (A2-1) que é a diferença entre os valores $[CN^-]$, em um tempo zero e 20 minutos, divididas por 20 minutos, isso para o caso do H_2O_2 , mas para o caso do NaClO a taxa inicial foi calculada para um tempo de 2 minutos, os resultados são dados na Tabela 21 em mmol/L.min .

Tabela 21 Velocidades Iniciais do cianeto oxidado por H_2O_2 , NaClO separadamente.

Exp	Condições				Resultados					Velocidade Inicial $\frac{\text{mmol}}{\text{L.min}}$	% de Remoção (60 min)
	pH	$[CN^-]_0$ (mg/L)	Razão molar		$[CN^-]_t$ (mg/L) em diferentes tempos						
			H_2O_2	NaClO	0 min	2 min	5 min	20 min	60 min		
2	9	10	2	0	10	-	-	7,925	6,675	0,004	33,25
3	9	10	1	0	10	-	-	8,5	7,35	0,003	26,5
4	9	10	0	2	10	5,95	3,85	1,63	0,02	0,080	100
5	9	10	0	1	10	8,42	6,05	4,52	0,85	0,031	91,5
11	9	10	0	0,8	10	8,94	7,35	5,87	1,93	0,021	80,7
12	9	10	0	0,6	10	9,27	8,18	6,64	4,13	0,014	58,7
13	9	10	0	0,4	10	9,48	8,71	7,99	6,08	0,010	39,2
51	9	10	0	0,2	10	9,59	8,98	8,74	7,7	0,008	23
15	11	10	2	0	10	-	-	8,39	7,35	0,003	26,5
16	11	10	1	0	10	-	-	8,79	8,12	0,0025	18,8
17	11	10	0	2	10	2,32	0,01	0	0	0,150	100
18	11	10	0	1	10	7,04	2,61	1,97	0,27	0,057	97,3
24	11	10	0	0,8	10	7,72	4,3	3,689	2,02	0,044	79,8
25	11	10	0	0,6	10	8,46	6,15	5,51	3,83	0,029	61,7
26	11	10	0	0,4	10	8,88	7,19	6,77	5,64	0,020	43,6
52	11	10	0	0,2	10	9,32	8,3	8,14	8,11	0,013	18,9

Pode-se ver que, o oxidante peróxido de hidrogênio, mesmo com o valor de excesso de razão molar oxida lentamente a pH 9 e 11, conseguindo apenas uma eficiência de remoção máxima de 33,25% e 21,5%, a pH 9 e 11 respectivamente, para 60 minutos de reação. A atuação isolada do hipoclorito de sódio bem mais rápida quando o valor da razão molar está em excesso, conseguindo oxidar totalmente ao cianeto a pH 11 e 9.

A duplicação de três experimentos preliminares realizados para H_2O_2 e NaClO separadamente, levou a uma estimativa máxima de erro experimental da taxa de degradação inicial do cianeto de +/- 0,004 e 0,072 mmol/L.min para o H_2O_2 e NaClO, respectivamente.

Tendo confirmado o desempenho lento do peróxido de hidrogênio, e as limitações já discutidas do hipoclorito de sódio, as testes seguiram para avaliar a capacidade de oxigênio singlete (gerado pela reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio) para tentar melhorar significativamente a degradação oxidativa do cianeto em efluentes.

A duplicação de três experimentos preliminares indicou uma estimativa máxima de erro experimental da taxa de degradação inicial do cianeto de +/- 0,05 mmol/L.min. Taxas iniciais foram calculadas segundo a equação (A2-1) que é a diferença entre os valores $[CN^-]$ em um tempo zero e 2 minutos, dividido por 2 minutos. Os resultados são apresentados na Tabela 22, onde foi avaliada a oxidação do cianeto a diferentes razões molares (com diferentes combinações) e diferentes pHs, os resultados da velocidade inicial são dados em mmol/L.min

Tabela 22 Velocidades iniciais do cianeto oxidado pela combinação $H_2O_2 + NaClO$ (Oxigênio Singlete). Condições experimentais: pH = 9 e 11, $[CN^-]=10$ mg/L, razão molar $[xH_2O_2+yNaClO]:[CN^-]=(x+y):1$, onde x e y adotam diferentes valores de razão molar.

Exp	Condições				Resultados					Velocidade Inicial $\frac{mmol}{L \cdot min}$	% Remoção (2 min.)
	pH	$[CN^-]_0$ (mg/L)	Razão molar		$[CN^-]_t$ (mg/L) em diferentes tempos						
			H_2O_2	NaClO	0 min	2 min	5 min	20 min	60 min		
1	9	10	1	1	10	1,55	1,15	0,10	-	0,16	84,50
6	9	10	0,5	0,5	10	3,1	2,87	2,17	0,31	0,12	69,00
10	9	10	0,2	0,8	10	5,62	5,46	4,65	2,49	0,08	42,89
9	9	10	0,4	0,6	10	3,47	3,31	2,48	0,29	0,11	66,00
8	9	10	0,6	0,4	10	7,17	7,06	6,51	5,03	0,06	29,00
7	9	10	0,8	0,2	10	8,56	8,43	7,79	6,07	0,03	14,35
14	11	10	1	1	10	0,106	0	0	0	0,19	98,90
19	11	10	0,5	0,5	10	2,19	2,17	2,06	1,76	0,15	77,60
23	11	10	0,2	0,8	10	4,54	4,48	4,16	3,32	0,10	54,13
22	11	10	0,4	0,6	10	2,48	2,43	2,18	1,92	0,15	75,75
21	11	10	0,6	0,4	10	4,98	4,96	4,85	4,55	0,09	48,29
20	11	10	0,8	0,2	10	7,21	7,2	7,12	6,92	0,05	27,89

Para a avaliação da concentração inicial do cianeto, foram feitos testes com concentrações iniciais do cianeto superiores a 10 mg/L, em valores de 100, 500 e 1000 mg/L. Os resultados são apresentados na Tabela A1-1; os resultados da comparação dos 3 processos de oxidação de cianeto e a interpretação dos efeitos de cada variável investigada são também dadas na Tabela A1-1.

A duplicação de três experimentos preliminares revelou uma estimativa máxima de erro experimental da taxa de degradação inicial do cianeto de +/- 0,08 mmol / L.min. Os resultados e efeitos mais detalhados das principais variáveis de operação são apresentados pela avaliação físico-química experimental.

5.5.

Análise da concentração do H_2O_2 Residual

A concentração de H_2O_2 após a degradação do cianeto deve ser verificada, visto que industrialmente, a quantidade de H_2O_2 que permanece na solução pode

afetar a eficiência de alguns processos biológicos posteriores à oxidação avançada e gerar um custo desnecessário com o uso deste reagente. Além disso, o excesso de H_2O_2 pode ser um consumidor dos radicais OH , responsáveis pela degradação do poluente.

A Figura 49 mostra a oxidação do cianeto de $[\text{CN}^-] = 10 \text{ mg/L}$, pelo peróxido de hidrogênio isolado. Inicialmente a concentração do H_2O_2 , foi de 1000 mg/L de H_2O_2 . A concentração residual após a degradação do cianeto pelo peróxido de hidrogênio, foi de 48 mg/L e 51 mg/L, a pH 9 e 11, respectivamente, em 60 minutos de reação. Entretanto, quando o cianeto foi oxidado pelo processo combinado de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, a razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}]:[\text{CN}^-] = 2:1$, a concentração residual do H_2O_2 após a degradação do cianeto foi de 1,5 mg/l e 0 mg/L, a pH 9 e 11, respectivamente, em 60 minutos de reação.

Outras concentrações residuais em diferentes razões molares, do processo combinado, são apresentadas na Tabela A1-2. Os resultados mostram, que quando se utiliza o processo combinado ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$) para oxidar o cianeto, quase a totalidade de peróxido de hidrogênio é consumido, em 60 minutos de reação. Entretanto, quando se usa o peróxido de hidrogênio de maneira isolada, a concentração do peróxido de hidrogênio residual é maior.

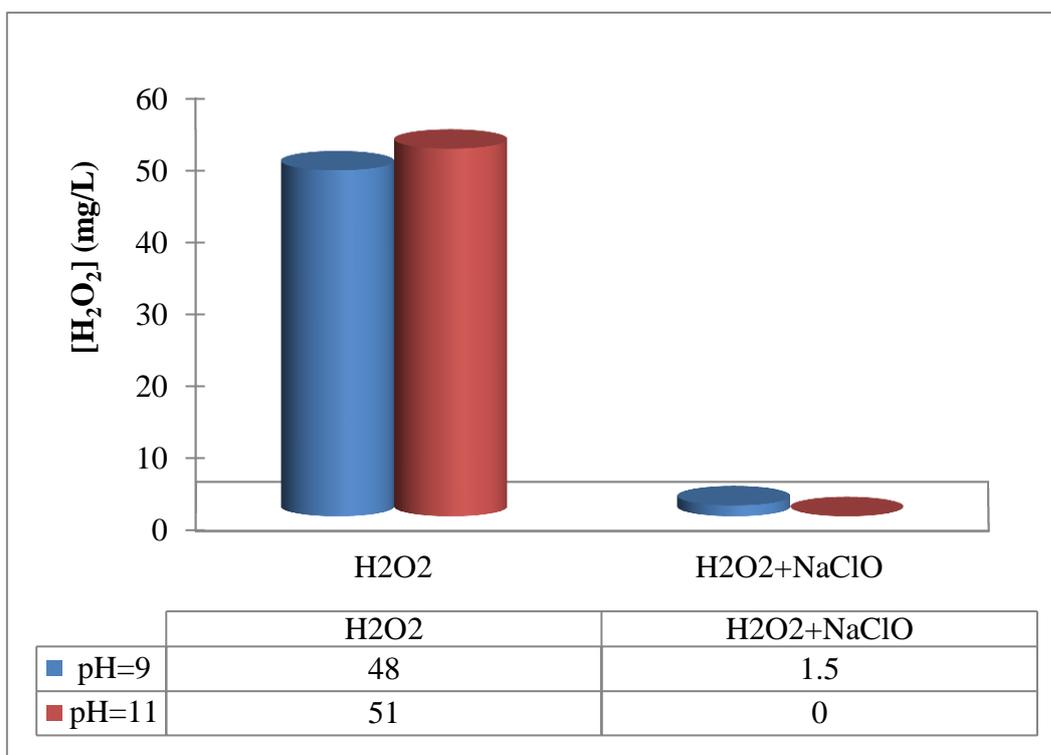


Figura 49 Concentrações residuais de peróxido de hidrogênio após 60 minutos de reação. Condições experimentais: Concentração inicial de cianeto $[CN^-] = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 9$ e 11 , e razão molares: $[H_2O_2]:[CN^-] = 1:1$, $[0,5H_2O_2+0,5NaClO]:[CN^-] = 1:1$

5.6.

Análise da concentração do Cloro ativo residual

A concentração de Cloro ativo deve ser verificada após a degradação de cianeto, pois esta quantidade que não reage no processo e permanecendo na solução, pode deixar toxicidade residual no efluente tratado. Sabe-se o cloro tem alto poder oxidante e pode reagir com compostos orgânicos e inorgânicos. Ao oxidar compostos orgânicos o mesmo entra na molécula através da ruptura de ligações duplas e podendo formar compostos tóxicos, denominados organoclorados.

A Figura 50 mostra a oxidação de $[CN^-] = 10\text{ mg/L}$ com NaClO , inicialmente a concentração do NaClO , foi de 1000 mg/L de ClO^- . A concentração do cloro ativo residual, após a degradação do cianeto pelo hipoclorito de sódio isolado, foi de $0,25\text{ mg/L}$ e $0,53\text{ mg/L}$, a $\text{pH} 9$ e 11 , respectivamente, em 60

minutos de reação. Utilizando o processo combinado de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio e razão molar $[0,5\text{H}_2\text{O}_2+0,5\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]= 1:1$, a concentração do cloro ativo residual após a degradação do cianeto foi de 0,012 mg/l e 0 mg/L, a pH 9 e 11, respectivamente, em 60 minutos de reação. Demonstrando que quando o processo é combinado a reação é completa e os reagentes são consumidos totalmente a pH 11. Entretanto, para pH 9, a concentração do cloro ativo residual é mínima, comparado com a atuação isolada do hipoclorito de sódio.

Para outras razões molares do processo combinado, as concentrações residuais são apresentadas na Tabela A1-2. Os resultados mostram que quando se usa o processo combinado ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaClO}$) para oxidar o cianeto, quase a totalidade de NaClO é consumido, em 60 minutos de reação. Entretanto, quando se usa o hipoclorito de sódio em forma isolada, a concentração do Cloro ativo residual livre é significativa.

De acordo com a Tabela A1-2, o grau do cloro ativo residual livre cresce com o aumento do pH.

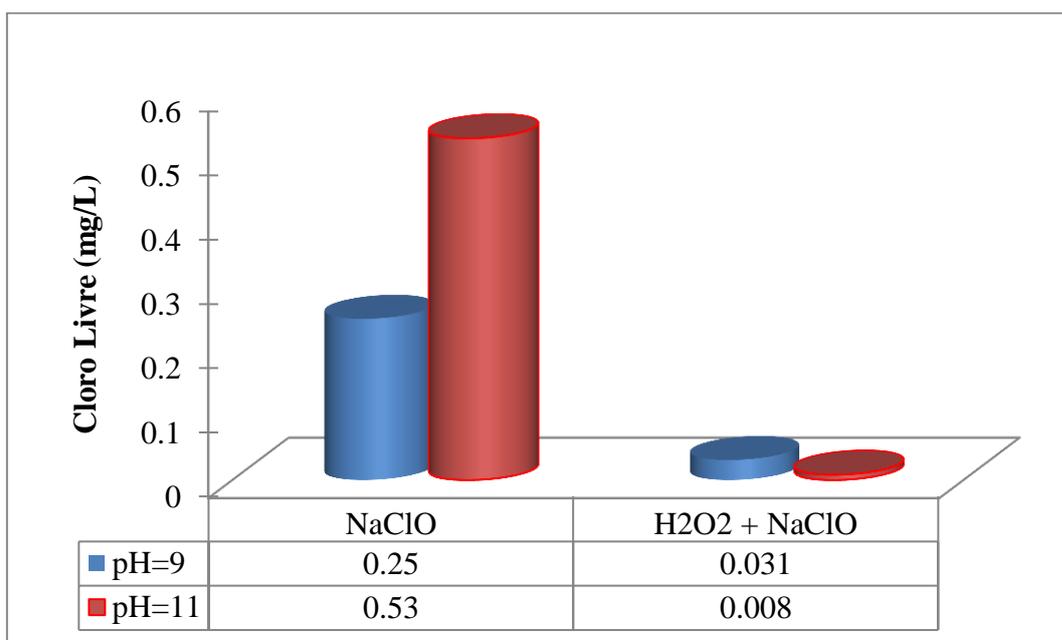


Figura 50 Concentrações residuais de Cloro ativo, após 60 minutos de reação. Condições experimentais: Concentração inicial do cianeto $[\text{CN}^-] = 10\text{mg/L}$, pH 9 e 11, e razões molares de $[0,5\text{H}_2\text{O}_2+0,5\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]= 1:1$, $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]= 1:1$.