

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS- PPGE3M**

DIANA FERNANDA CAICEDO CHAGUEZAC

**ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO COMPLEXO CIANOMETÁLICO
FERRICIANETO [$Fe(CN)_6^{3-}$] DOS EFLUENTES DA MINERAÇÃO AURÍFERA
POR MEIO DE FOTOCATÁLISE COM TiO_2 .**

**PORTO ALEGRE
2018**

DIANA FERNANDA CAICEDO CHAGUEZAC
Engenheira Química

**ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO COMPLEXO CIANOMETÁLICO
FERRICIANETO $[Fe(CN)_6]^{3-}$ DOS EFLUENTES DA MINERAÇÃO AURÍFERA
POR MEIO DE FOTOCATÁLISE COM TiO_2 .**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de título de Mestre do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal Rio Grande do Sul na área de concentração em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador:

Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum.

Coorientador

Prof. Dr. Éder Claudio Lima.

PORTO ALEGRE
2018

CIP - Catalogação na Publicação

CHAGUEZAC, DIANA FERNANDA CAICEDO
ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO COMPLEXO CIANOMETÁLICO
FERRICIANETO $[Fe(CN)_6]^{3-}$ DOS EFLUENTES DA MINERAÇÃO
AURÍFERA POR MEIO DE FOTOCATÁLISE COM TiO_2 / DIANA
FERNANDA CAICEDO CHAGUEZAC. -- 2018.

63 f.

Orientador: Irineu Antônio Schadach Brum.

Coorientador: Eder Claudio Lima.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Processos
oxidativos avançados. 3. Ferricianeto. 4. Radiação
uv. 5. Efluentes de mineração. I. Brum, Irineu
Antônio Schadach, orient. II. Lima, Eder Claudio,
coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

DIANA FERNANDA CAICEDO CHAGUEZAC

**ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO COMPLEXO CIANOMETÁLICO
FERRICIANETO $[Fe(CN)_6^{3-}]$ DOS EFLUENTES DA MINERAÇÃO AURÍFERA
POR MEIO DE FOTOCATÁLISE COM TiO_2 .**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na Área de Concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Prof. Dr. Antônio Schadach de Brum (Orientador)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann (coordenador do PPGE3M/UFRGS)

Aprovada em: _____ / _____ / _____

Banca Examinadora:

Dr. Ivo André Homrich Schneider _____

Dr. Rubens Muller Kautzmann _____

Dr. Eduardo Rodrigo Ramos de Santana _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado à oportunidade de atravessar fronteiras para me ensinar tanto. Sem dúvida o maior aprendizado nesta experiência não se baseia somente em dados, foi um crescimento integral: profissional, espiritual e pessoal, que levarei sempre para o serviço da comunidade.

Agradeço a minha mãe, *Alba*, que com seu amor incondicional e entrega da sua vida, fez possível este sonho.

A meu pai, *José*, por seu esforço diário para me brindar tudo o que precisava e me dar sempre seu amor e apoio interminável.

A minha avó, *Carmen*, que amo infinitamente, obrigada por cada oração tua!

A minha irmãzinha *Daniela*, e toda minha família, por acreditar sempre em mim e ainda na distância conseguir com seu amor me motivar nos momentos difíceis.

A minha igreja: *Abrigo*, porque através de nosso PAI e sua palavra, encontrei em cada um deles exatamente o que seu nome diz: um abrigo, uma família!

A *Tiago* pelo seu apoio e doce amor que me motivam sempre para continuar.

A meus amigos *colombianos e brasileiros* que com uma mensagem, uma conversa, uma ligação, uma janta ou um simples sorriso, fizeram desta etapa algo mais leve e alegre.

A meu querido orientador, *Irineu Brum*, obrigada pela sua grande confiança, ajuda e pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

A meu guia de pesquisa da Colômbia, *Luis Buitrago*, pela grande contribuição e apoio constante nesta pesquisa, sem sua ajuda teria sido ainda mais difícil, obrigada!

A meu colega e amigo do laboratório *Anderson*, pelos seus ensinamentos e boa vontade na fase experimental do meu trabalho.

Ao Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS) e a seu diretor o Prof. Dr. *Daniel Weibel*, pela sua grande disposição tanto nos equipamentos como em orientações para desenvolver esta pesquisa.

Ao Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica (LATAMA) e ajuda de seu diretor o Prof. Dr. *Eder Lima* por permitir desenvolver parte da pesquisa no seu laboratório.

A meus professores, colegas, bolsistas e amigos do Laboratório de processamento Mineral, (LAPROM), pelas suas colaborações.

À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“As profecias desaparecerão, as línguas cessarão e o conhecimento passará, mas três coisas permanecerão: a fé, a esperança e o amor, e a maior delas é o amor.”

Obediência & Fé, 2018.

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2) é atualmente um dos catalisadores mais utilizados para remoção de poluentes em efluentes, devido a sua alta estabilidade química, baixo custo, não toxicidade e possibilidade de ativação por radiação solar.

O ferricianeto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ é um dos complexos cianometálicos mais estáveis gerados nos efluentes da mineração aurífera. Nesta pesquisa se apresenta o estudo de degradação deste complexo por meio de fotólise, fotocatalise com TiO_2 , e fotocatalise assistida com peróxido (H_2O_2). Para conferir a degradação do complexo foram analisados ao final do processo, parâmetros químicos como quantificação de cianeto livre, formação de amônia, nitrato, assim como precipitação de ferro metálico.

Os ensaios foram feitos no *Laboratório de Fotoquímica e Superfícies-LAFOS da Universidade Federal Rio Grande do Sul* por meio de uma lâmpada de irradiação UV, o reagente utilizado foi o ferricianeto de potássio [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] grau analítico, preparado como uma solução sintética em condições próximas do pH dos efluentes de mineradoras, a pesquisa foi conduzida em condições de pressão e temperatura ambiente (1 atm e 25°C), testando diferentes concentrações de TiO_2 e um análise sob irradiação solar.

A partir de uma solução de 100 mg L^{-1} o efeito da fotólise demonstrou que o complexo estudado apresenta uma grande estabilidade uma vez que em condições de irradiação UV ($\lambda > 300\text{nm}$) foi observada uma baixa taxa de degradação após um período de 24 h, abaixo de 20%, enquanto em um sistema de fotocatalise heterogênea com TiO_2 em condições alcalinas foram obtidas degradações de até 70%. O melhor resultado se atingiu no sistema de fotocatalise assistida com peróxido, sendo usado 2.5 vezes menos peróxido do que é utilizado na indústria, alcançando 83% degradação para um dos complexos mais estáveis formado pelo cianeto, o ferricianeto.

Foram avaliados diferentes parâmetros para analisar o comportamento e degradação do complexo ferricianeto, como por exemplo a adsorção em fase escura do complexo sobre o catalisador; efeito da dosagem de TiO_2 , ação do H_2O_2 em baixa concentração, incidência da radiação UV em diferentes fontes com potência de 120 e 200 W e finalmente com radiação solar. Os resultados obtidos mostraram a influência do TiO_2 junto com irradiação UV para atingir a degradação do complexo e formação de produtos menos tóxicos.

Palavra-chave: Fotocatalise heterogênea, Processos oxidativos avançados, Ferricianeto, Radiação uv, efluentes da mineração.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most frequently used catalysts applied for effluent treatment by pollution removal due to its high chemical stability, low cost, non-toxicity and the solar power is capable to activated it.

Ferricyanide $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ is one of the most stable cyanometallic complexes generated in the gold mining effluents. This research presents the study degradation of this complex by means of photolysis, photocatalysis with TiO_2 , and photocatalysis assisted with peroxide (H_2O_2). In order to verify the degradation of the complex, chemical parameters such as quantification of free cyanide, formation of ammonia, nitrate, as well as precipitation of metallic iron were analyzed at the end of the process.

The tests were conducted at LAFOS (*Surface and Photochemistry Laboratory*) at UFRGS (*Federal University of Rio Grande do Sul*), using a UV irradiation lamp, the reagent used was potassium ferricyanide $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ analytical grade, prepared as a synthetic solution with pH close to what is found at mining companies effluents. The tests were performed at normal temperature and pressure (1 atm e 25°C), testing different concentrations of TiO_2 and an analysis under solar irradiation.

From a solution of 100 mg L^{-1} the photolysis effect showed that the complex studied feature a high stability since under UV irradiation conditions ($\lambda > 300 \text{ nm}$) a low degradation rate was observed after a period of 24 h, below 20%, whereas in a heterogeneous photocatalysis system with TiO_2 under alkaline conditions degradations of up to 70% were obtained. The best result was obtained in the peroxide assisted photocatalysis system, using 2.5 times less peroxide than is used by the industry, reaching 83% degradation to one of the most stable complexes formed by cyanide, ferricyanide.

Different parameters were used to analyze the degradation of ferricyanide complex, such as adsorption in dark stage over the catalyst; low concentration of H_2O_2 , effects from TiO_2 dosage, UV radiation incidence from different sources of 120 and 200W and finally solar radiation. The results obtained show the TiO_2 influence along with UV irradiation to achieve degradation of the complex and less toxic products.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Advanced oxidative processes, ferricyanide, UV radiation, mining effluents

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 NÍVEIS ENERGÉTICOS DE MATERIAIS.	23
FIGURA 2 FORMAS CRISTALINAS DE TiO ₂ A) RUTILIO; B) BROOKITA; C) ANATÁSIO.....	24
FIGURA 3 MECANISMO DE FOTO-AATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR.....	25
FIGURA 4 COMPRIMENTO DE ABSORÇÃO DE TiO ₂ E ESPECTRO DE RADIAÇÃO SOLAR.....	26
FIGURA 5 PUBLICAÇÕES SOBRE FOTOCATÁLISE INCLUSA COM LUZ SOLAR.....	27
FIGURA 6 USO DA ÁGUA NA MINERAÇÃO DE DIFERENTES MINERAIS.....	28
FIGURA 7 ESTRUTURA DO COMPLEXO CIANOMETÁLICO $K_3FeCN_6^{+3}$	
FIGURA 8 DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DO CN ⁻ E HCN EM FUNÇÃO DO PH.	31
FIGURA 9 MECANISMO DE DISSOCIAÇÃO DO COMPLEXO CIANOMETÁLICO E DO CIANETO LIVRE.....	33
FIGURA 10 SOLUÇÃO ESTOQUE (1000 mg.L ⁻¹) DE FERRICIANETO DE POTÁSSIO.....	35
FIGURA 11 ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE FERRICIANETO $Fe(CN)_6^{3-}$ 100 mg L ⁻¹	37
FIGURA 12 REATOR FOTOCATALÍTICO.....	37
FIGURA 13 ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA Xe-Hg.....	38
FIGURA 14 TESTES DE ADSORÇÃO.....	39
FIGURA 15 SISTEMA FOTOCATALÍTICO SOLAR E MANEJO POSTERIOR DAS AMOSTRAS.	41
FIGURA 16 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	42
FIGURA 17 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO TiO ₂	43
FIGURA 18 ADSORÇÃO DO FERRICIANETO SOBRE O CATALISADOR TiO ₂ EM FASE ESCURA.	44
FIGURA 19 INCIDÊNCIA DA RADIAÇÃO UV SOBRE FERRICIANETO.....	45
FIGURA 20 CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DEPOIS DE 6H DE IRRADIAÇÃO UV- 200W; AMOSTRA INICIAL>TEMPO ZERO, AMOSTRA FINAL>TEMPO 6H.	46
FIGURA 21 INCIDÊNCIA DA RADIAÇÃO SOBRE FERRICIANETO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO TiO ₂ COM 120W E 200W DE POTÊNCIA.....	48
FIGURA 22 CINÉTICA DE DISSOCIAÇÃO DO FERRICIANETO COM UV-200W, 1,2 g.L ⁻¹ , 1mM DE H ₂ O ₂ . 48	
FIGURA 23 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO FERRICIANETO COM 1,2 g.L ⁻¹ DE TiO ₂	50
FIGURA 24 CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DEPOIS DE 6H DE IRRADIAÇÃO UV- 200W COM 1,2 g.L ⁻¹ DE TiO ₂	50
FIGURA 25 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO FERRICIANETO COM 1mM DE H ₂ O ₂	51
FIGURA 26 CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DEPOIS DE 6H DE IRRADIAÇÃO UV- 200W COM 1,2 g L ⁻¹ DE TiO ₂ E 1mM DE H ₂ O ₂	51
FIGURA 27 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO FERRICIANETO COM 1,2 g L ⁻¹ DE TiO ₂ + 1mM DE H ₂ O ₂ . 52	
FIGURA 28 CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DEPOIS DE 6H DE IRRADIAÇÃO UV- 200W COM 1,2 g.L ⁻¹ DE TiO ₂ E 1mM DE H ₂ O ₂	53
FIGURA 29 TENDÊNCIA DA TEMPERATURA E DISSOCIAÇÃO DO COMPLEXO COM RADIAÇÃO SOLAR	53

FIGURA 30 CINÉTICA DE DISSOCIAÇÃO COM RADIAÇÃO SOLAR DO FERRICIANETO COM $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DE TiO_2	55
FIGURA 31 CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DEPOIS DE 6H DE IRRADIAÇÃO SOLAR COM $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DE TiO_2	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ÁGUAS RESIDUAIS.....	19
TABELA 2 POTENCIAL REDOX DOS AGENTES OXIDANTES MAIS UTILIZADOS.....	21
TABELA 3 COMPOSTOS OXIDÁVEIS POR RADICAIS HIDROXILA	21
TABELA 4 SISTEMAS EXPLORADOS PARA A PRODUÇÃO DO RADICAL HIDROXILA	22
TABELA 5 ESPÉCIES DE CIANETO E SEUS COMPLEXOS.....	29
TABELA 6 ESTUDOS DE FOTOCATÁLISE COM TiO_2	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BG	Band Gap
BV	Banda de Valencia
e⁻	Elétron
h⁺	Lacuna
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL.....	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. RECURSOS HÍDRICOS	18
3.1.1 Métodos envolvendo transferência de fase.....	19
3.1.2 Método baseado na destruição dos poluentes	20
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS (PO).....	20
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	21
3.4.1 Fotocatálise Heterogênea.....	22
3.4.2 O TiO_2 como semicondutor	23
3.4.2.1 Ativação do TiO_2 por irradiação.....	24
3.4.2.2 Ativação com radiação solar	25
3.5 EFLUENTES DE MINERAÇÃO	27
3.6 COMPLEXOS DE CIANETO	28
3.6.1 Cianeto Dissociável com Ácido fraco ou cianeto WAD (<i>Weak Acid Dissociable</i>)	29
3.6.2 Cianeto Dissociável com Ácido Forte ou cianeto SAD (<i>Strong Acid Dissociable</i>).....	29
3.8 TRATAMENTO OXIDATIVO COM PERÓXIDO DE HIDRÓGENO, H_2O_2	32
3.9 TRATAMENTO DO FERRICIANETO COM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	33
3.10 APLICAÇÃO DE PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE COM TiO_2 PARA DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS CIANOMETÁLICOS.	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. REAGENTES	35
4.2. SOLUÇÃO DE FERRICIANETO DE POTÁSSIO $K_3Fe(CN)_6$	35
4.3. TÉCNICAS DE MEDIÇÃO	36
4.4. EQUIPAMENTO	37
4.5. METODOLOGIA PARA TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	38
4.5.1. Testes de adsorção.....	38
4.5.2. Variação da potência da lâmpada.....	39
4.5.3. Efeito da dosagem de catalisador	39
4.5.4. Tratamento posterior das amostras.....	40
4.5.5. Efeito do tempo na fotocatalise	40

4.5.6. Efeito da concentração de Peroxido de Hidrogênio – H_2O_2	40
4.5.7. Considerações nos testes	40
4.6. METODOLOGIA PARA TESTES COM RADIAÇÃO SOLAR	41
4.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 ESTUDO DE FOTÓLISE DE FERRICIANETO	43
5.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE FERRICIANETO SOBRE O TiO_2	44
5.3 EFEITO DA POTÊNCIA DA LÂMPADA DE RADIAÇÃO	45
5.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR TiO_2	46
5.5 CINÉTICA DE DISSOCIAÇÃO DE FERRICIANETO E FORMAÇÃO DE PRODUTOS	48
6. CONCLUSÕES	56
8. REFERENCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

No mundo atual é clara a tendência de um consumo crescente de água pela sociedade, sendo que até 2050 é previsto um aumento na demanda hídrica mundial de aproximadamente 55% (UM-Water, 2015). O último relatório mundial das Nações Unidas em 2017 sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos enfatiza a importância de se buscar uma eficiente gestão das águas residuais através de ações como: redução da poluição na fonte, remoção de contaminantes dos efluentes antes da descarga, assim como a reutilização e recuperação de subprodutos úteis.

Em média, os países de renda média-alta tratam 38% das águas residuais que produzem, nos países de renda média-baixa somente 28% e nos países de renda baixa apenas 8% são submetidas a algum tipo de tratamento (Sato et al, 2013). As consequências do lançamento de águas residuais não tratadas ou tratadas inadequadamente são nocivas para a saúde humana, ao meio ambiente e causam também repercussões adversas para as futuras atividades econômicas (UM-Water, 2017).

Devido a inúmeros acidentes ambientais, contaminação dos rios e seus efeitos nocivos sobre a saúde humana, a degradação de contaminantes nos efluentes continuam sendo um dos grandes desafios que enfrentam as pesquisas atuais.

A atividade de mineração, em particular, gera grandes quantidades de água contaminada nas mais diversas operações de extração e processamento mineral, sendo esta uma preocupação importante. O *International Council on Mining and Metal (ICMM)* em seu estudo *Stakeholder Perception Study* de 2014, revelou que, em todas as regiões do mundo, o uso e a gestão inadequadas da água, são vistos como fontes de impacto ambiental de maior relevância a serem resolvidos pela a indústria de mineração. Estes fatores são apontados como mais danosos até mesmo do que as emissões atmosféricas, áreas degradadas e emissões de gases com efeito estufa que contribuem para as alterações climáticas.

Por razões técnicas e econômicas a cianetação é a principal técnica hidrometalúrgica para recuperação de ouro no mundo, isto devido a que o cianeto é um dos poucos reagentes que dissolve ouro em meio aquoso. Sua eficiência no processo e qualidade de efluentes gerados depende em grande parte da composição mineralógica, assim como do tratamento final dos efluentes que pode conter altos teores de cianeto livre e conseqüentemente possível formação de diferentes complexos cianometálicos (Jhonson C, 2014).

O descarte no meio ambiente de efluentes contendo cianeto livre e seus complexos pode gerar impactos de alteração ou degradação da qualidade da água dos corpos receptores, sendo tóxico para todo tipo de vida, tanto no meio aquático, como terrestre e aéreo, devido ao bloqueio de transporte de oxigênio ao metabolismo que leva a morte.

Em diferentes lugares do mundo as águas residuais dos processos de mineração aurífera alcançam teores até 4000 mg L⁻¹ de CN⁻ (Arevalo, 2011), que geralmente recebem algum tipo de tratamento antes da descarga nas bacias de contenção. Normalmente estas águas são submetidas a atenuação natural via fotólise, aumentando o tempo de retenção em bacias, assim como a probabilidade de acidentes por vazamento em barragens.

No ano de 2000 aconteceu uma grande catástrofe na Baía Mare na Romênia, catalogada como o segundo maior acidente ambiental na Europa pelo transbordamento de um dique de contenção com grandes quantidades de soluções de cianeto da mina *AURUL*, alcançando centenas de quilômetros de distância de contaminação pelos rios Tisza e Danúbio, causando a morte de toneladas de peixes e afetando ecossistemas.

Para a descontaminação de efluentes uma das alternativas examinadas é a fotocatalise heterogênea, Honda & Fuishima, (1972) fizeram os primeiros estudos sobre a ação fotocatalítica do dióxido de titânio (TiO₂), desde então diversas publicações têm buscado desenvolver tratamentos de diferentes contaminantes com este catalisador, que gera sua ação de degradação na sua superfície pela formação do radical hidroxila (OH[•]), estes processos são conhecidos como *Processos Oxidativos Avançados (POAs)* que tem se mostrado uma tecnologia com alto potencial para degradação de diversos compostos tóxicos.

Embora existam inúmeros tratamentos eficientes para a descontaminação de efluentes, tais como cloração, ozonização entre outros, o investimento em instalações e alto consumo de reagentes, contrasta com a fotocatalise, que pela ação da radiação UV, artificial ou por radiação solar, pode ser utilizada para ativação do TiO₂.

Este estudo avalia a degradação do ferricianeto [$Fe(CN)_6^{3-}$] pela ativação de TiO₂ com radiação UV, artificial e por radiação solar, assim como a influência do agente oxidante H₂O₂ a partir da mínima concentração estequiométrica necessária. Os resultados são avaliados pela análise dos parâmetros de degradação nas diferentes condições de operação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar e analisar a degradação do complexo cianometálico ferricianeto, por meio de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 .

2.2. Objetivos específicos

- Analisar a incidência da potência de irradiação UV sobre a degradação do complexo cianometálico.
- Encontrar a melhor dosagem do catalisador (TiO_2) para a degradação de ferricianeto.
- Comparar o alcance de dissociação do complexo cianometálico entre a fotólise e a fotocatalise heterogênea com TiO_2 .
- Conferir a degradação do complexo cianometálico com a formação de produtos, por meio de fotocatalise heterogênea com TiO_2 .
- Avaliar o efeito oxidativo com a mínima concentração de H_2O_2 para a degradação do ferricianeto.
- Avaliar o comportamento cinético da dissociação de ferricianeto em fotólise, fotocatalise, fotocatalise assistida com H_2O_2 e fotocatalise com radiação solar.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RECURSOS HÍDRICOS

O desenvolvimento socioeconômico da humanidade depende em grande medida da disposição e uso dos recursos naturais, porém a exploração e o seu processamento devem estar ligados com a responsabilidade de estabelecer processos que garantam do início ao fim das operações o mínimo nível de impacto negativo sobre o meio ambiente e seus ecossistemas.

O campo da mineração tem grande importância por ser uma indústria global que está frequentemente localizada em áreas remotas, ecologicamente sensíveis e muitas vezes menos desenvolvidas. Quando estas atividades são feitas de forma integral, tendo em vista o cuidado ambiental, social e econômico, podem resultar em importantes avanços para as comunidades trazendo inovação, investimento e infraestrutura. Entretanto, se forem malconduzidas, as consequências são inseridas na natureza, como por exemplo, nas águas residuais que ao não serem tratadas ou serem tratadas inadequadamente podem acarretar: i) efeitos nocivos para a saúde humana; ii) impactos negativos ao meio ambiente; e iii) repercussões adversas para as atividades humanas. (UN water, 2017)

Atualmente 80% das águas residuais no mundo estão sendo descarregadas sem nenhum tipo de tratamento, causando sérios prejuízos aos ecossistemas. Em função disso, uma das metas das *Nações Unidas* até 2030, no tema de desenvolvimento sustentável na mineração, é melhorar a qualidade da água, eliminando o descarte irregular, minimizando a liberação de substâncias químicas e materiais perigosos, reduzindo em 50% a proporção de águas residuais não tratadas; visando um aumento substancial da reciclagem e reutilização da água.

A descontaminação de efluentes com o uso de tecnologias limpas, é cada vez mais pesquisada, sendo que os *POAS -Processos Oxidativos Avançados* estão em grande destaque por sua não toxicidade, baixo custo, estabilidade química (especificamente com fotocatalise heterogênea pela ativação com radiação UV, incluindo a radiação solar).

3.2 MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os métodos convencionais para o tratamento de efluentes com diferentes poluentes podem ser divididos em dois grandes grupos: métodos baseados na transferência de fase e métodos baseados na destruição dos poluentes.

3.2.1 Métodos envolvendo transferência de fase

Nos métodos que envolvem transferência de fase se reduz o volume do meio contaminado, porém, o contaminante somente é transferido de fase, sem incluir sua destruição. Neste caso se tem duas fases, uma composta pelo efluente limpo e outra pelo resíduo concentrado do contaminante. Entre esses processos são bem conhecidos a precipitação, coagulação, floculação, flotação, filtração, membranas de adsorção, osmose reversa, entre outros (Teixeira e Jardim, 2004). Embora apenas aconteça uma transferência de fase, a disponibilidade do poluente é diminuída, de forma a não impactar o ambiente. A fase sólida quando não pode ser regenerada, poderá ser incinerada.

Na literatura são apresentados diferentes tipos de tratamento usados nas águas residuais de mineração. Em geral, a aplicabilidade técnica, a relação custo-benefício e a simplicidade da operação são os fatores-chave na seleção do método de tratamento. Acheampong et al, (2010) expõe na **Tabela 1** algumas vantagens e desvantagens encontradas.

Tabela 1 Tratamentos físico-químicos de águas residuais

Tipo de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Osmose reversa	Alta taxa de rejeição, capaz de suportar altas temperaturas.	Elevado consumo de energia devido à alta pressão necessária (20–100 bars), suscetível ao cobrimento da membrana e conseqüente obstrução dos poros.
Eletrodialise	Adequado para efluentes com concentração de metal menor do 20 mg·L ⁻¹ .	Formação de hidróxido metálico, alto custo de energia e impossibilidade de tratar um efluente com concentração de metal maior de 1000 mg·L ⁻¹
Ultrafiltração	Menor exigência de espaço.	Alto custo operacional propenso a obstrução da membrana e a formação de resíduos como lodo, que tem que ser tratado.
Troca iônica	Nenhuma formação de lodo.	Nem todas as resinas iônicas são adequadas para remoção de vários elementos. Alto custo.
Precipitação química	Baixo custo de capital e operação simples.	Geração extra de lodo e custo operacional adicional para eliminação de lamas.
Coagulação-floculação	Tempo mais curto, sólidos em suspensão e assentamento melhorado de lodo.	Geração extra de lodo e custo operacional adicional para eliminação de lamas.
Nanofiltração	Pressão mais baixa que osmose reversa (7–30 bars).	Alto custo, propenso a obstrução da membrana.
Precipitação eletroquímica	Pode trabalhar sob condições ácidas e básicas.	Elevados custos de capital e operacional

	Consegue atingir efluentes com concentrações de metal maiores do que 2000 mg L^{-1} .	
Eletrólise da membrana	Pode tratar águas residuais com concentração de metal menor do que 10 mg L^{-1} ou maior do que 2000 mg L^{-1}	Elevado consumo de energia

Fonte: Acheampong et al, 2010.

3.2.2 MÉTODO BASEADO NA DESTRUIÇÃO DOS POLUENTES

Na eliminação dos poluentes uma das linhas mais estudadas nas últimas décadas são os processos oxidativos avançados (POAs) que objetivam levar os poluentes a elementos menos tóxicos (mineralização) tais como CO_2 , CO ou elementos passíveis de biodegradação, considerada também como uma tecnologia limpa, capaz de degradar contaminantes tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS (PO)

Estes processos visam a degradação dos contaminantes orgânicos pela mineralização dos poluentes e não pela mudança de fases, estes ocorrem por métodos biológicos, físicos e químicos, os quais podem utilizar diferentes agentes oxidantes com potencial eletroquímico alto. São bem conhecidos neste caso o flúor, peróxido, cloro, hipoclorito, entre outros, porém em função dos altos custos são mais comuns os conduzidos por bactérias. Neste último caso, o crescimento de colônias é condicionado pelas condições aeróbias, onde a matéria orgânica é convertida em CO_2 e biomassa e nas condições anaeróbias onde é convertida em CH_4 e CO_2 . Uma dificuldade que se apresenta neste caso é a limitação dos micro-organismos com respeito a sua capacidade para degradação e oxidação, devido à toxicidade ou ligações químicas estáveis que impossibilitaria o ataque enzimático (Johnsen A, 2005) e conseqüentemente o aporte de substâncias persistentes a tratamento, também chamadas substâncias recalcitrantes, cujas estruturas ao serem degradadas por bactérias podem gerar compostos mais tóxicos que o poluente original. Além disso a mineralização completa praticamente não ocorre e ainda gera grandes quantidades de lodo que precisam ser estocados para não ficarem dispostos no meio ambiente.

3.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs são processos que visam gerar o radical hidroxila OH^\bullet , com a qual podem ser obtidas taxas de reação de 1 milhão à 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as atingidas com oxidantes químicos tais como cloro, hipoclorito entre outros (Rajeshwar e Ibanez, 1997; Dezotti, 1998). A geração do radical é a etapa fundamental para a eficiência dos processos oxidativos avançados e quanto mais eficientemente estes forem gerados, maior será o poder oxidativo. A importância do radical hidroxila está no seu alto poder oxidativo comparado com os oxidantes mais comuns usados na indústria (veja a **Tabela 2**).

Tabela 2 Potencial redox dos agentes oxidantes mais utilizados

AGENTE OXIDANTE	POTENCIAL REDOX (V)
Fluor	3.06
Radical Hidroxila (OH^\bullet)	2.80
Oxigênio atômico	2.42
Ozônio	2.08
Peroxido de hidrogênio	1.78
Hipoclorito	1.49
Cloro	1.36
Dióxido de Cloro	1.27
Iodo	0.54

Fonte: Munter et al., 2001.

O radical hidroxila (OH^\bullet) é caracterizado pela sua baixa seletividade, sendo positiva por não fazer acepção no seu ataque oxidativo, tornando-se atrativo para efluentes industriais e se apresentando como uma solução viável sob o ponto de vista ambiental e econômico (Bhatnagar & Jain, 2004).

Uma grande variedade de compostos tem sido degradada ou removida por esses radicais conforme se apresenta na **Tabela 3**.

Tabela 3 Compostos oxidáveis por radicais hidroxila (Chen, 2014; Grieken et al, 2005; Lopez-Muñoz, 2009)

COMPOSTOS	
Ácidos	Fórmico, gluconico, láctico, propionico, tartárico.
Álcoois	Benzil, terc-butil, etanol, etileno glicol, glicerol, isopropanol, metanol, propenodiol.
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutiraldeído, tricloroacetaldeído
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, EDTA, n-propilamina

Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, colorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno
Cetonas	Dihidroxi-cetona, metiletilcetona
Corantes	Antraquinona, diazo, monoazo, rodamina B, azul de metileno.
Éteres	Tetrahidrofurano
Complexos cianometálicos	Cianeto de Ouro, cianeto de Cobre, cianeto de Prata, cianeto de Cromo.

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em sistemas homogêneos ou heterogêneos, onde a produção do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) acontece por meio de processos não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta) ou fotoquímicos (absorvem luz UV). A **Tabela 4** apresenta algumas das técnicas mais estudadas.

Tabela 4 Sistemas explorados para a produção do radical hidroxila (Morais, 2005).

	Com irradiação	Sem irradiação
Sistemas homogêneos	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)
Sistemas heterogêneos	Semicondutor/ O_3/UV	Eletro-Fenton
	Semicondutor/UV	-
	Semicondutor/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	-

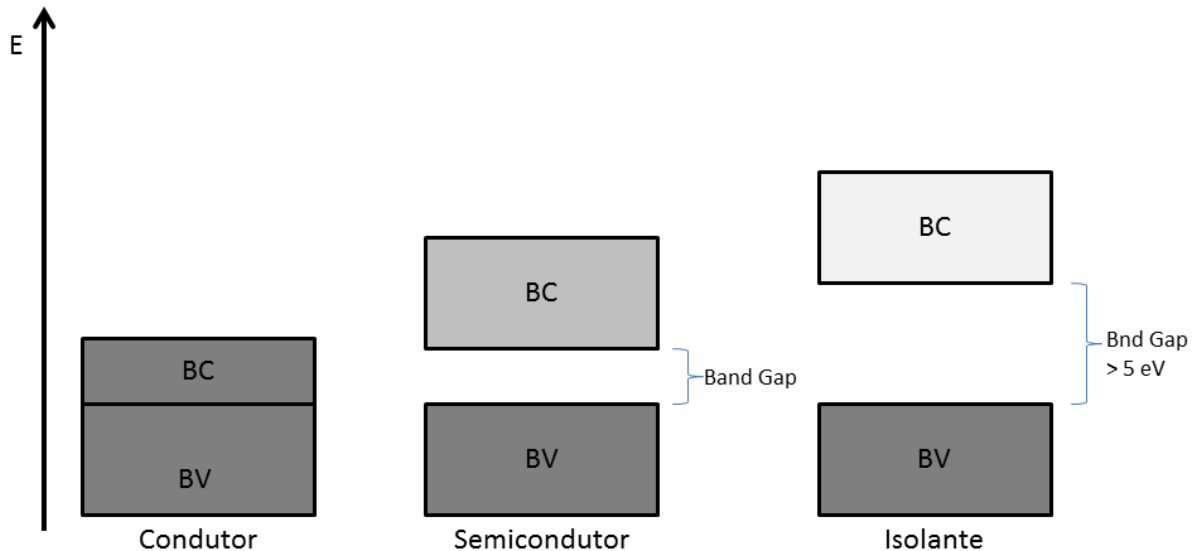
3.4.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Nos sistemas heterogêneos com irradiação se tem a fotocatalise heterogênea, que se define pela presença de partículas semi-coloidais, na sua maioria óxidos de semicondutores que atuam como catalisadores, aumentando a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alterações. As reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas de reações catalíticas.

A **Figura 1** apresenta a comparação esquemática para compreender a diferença dos materiais condutores, isolantes e semicondutores. Basicamente nos materiais condutores, os níveis de energia são contínuos, não havendo separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Nos materiais não condutores, existe uma grande descontinuidade que impossibilita a promoção eletrônica e nos semicondutores existe uma descontinuidade moderada de baixa energia que é a região da (BV) na qual os elétrons não possuem movimento livre, e outra região de energia mais alta, a (BC), na qual os elétrons são livres para se moverem, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existem uma zona conhecida como "*Band-gap*" (BG), que é a energia mínima necessária que deve

proporcionar a fonte de luz para estimular o elétron e promove-lo da banda de menor energia (BV) para a de maior energia (BC).

Figura 1 Níveis energéticos de materiais.



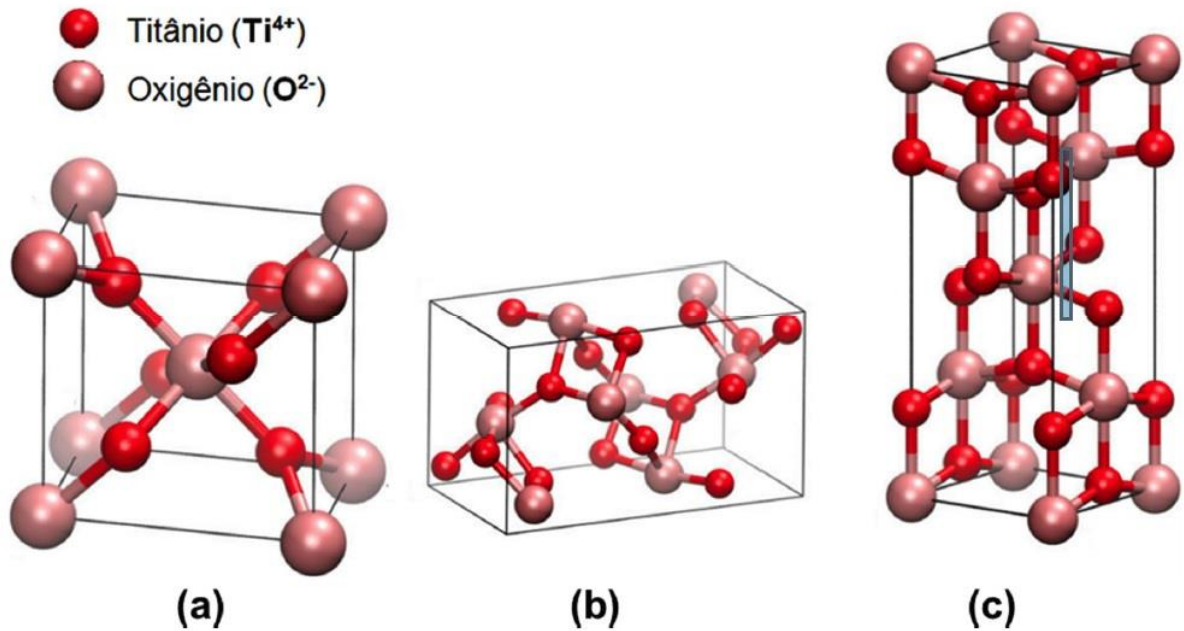
Fonte: Adaptado de Khan et al, 2014

Na fotocatalise heterogênea podem ser utilizados diferentes tipos de semicondutores, tais como CdS, Al₂O₃, ZnO, WO₃, ZnS, Fe₂O₃, TiO₂, dentre outros que podem agirem processos de oxidação e redução, estimulados pela luz devido as suas propriedades (Pelaez et al, 2012). Entretanto a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade por vezes não é satisfatória, como por exemplo, o semicondutor CdS que absorve radiação até 510 nm e sofre corrosão quando é irradiado, gerando Cd²⁺ e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o TiO₂ é o mais estudado devido a sua não toxicidade e foto-estabilidade em uma ampla faixa de pH.

3.4.2 O TiO₂ COMO SEMICONDUTOR

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre. Na sua forma mais estável, como óxido, o TiO₂ pode ser encontrado em 3 formas cristalinas apresentados na **Figura 2** que são, rutilo, brookita e anatásio (Wang et al., 2014), tendo como característica a necessidade de energia relativamente mínima de 3.2V para sua estimulação (Ferreira, 2004).

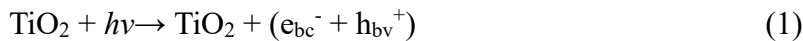
Figura 2 Formas cristalinas de TiO₂ a) rutilo; b) brookita; c) anatásio



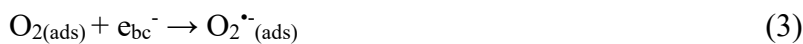
Fonte: Adaptado de Moellmann et al., 2012.

3.4.2.1 Ativação do TiO₂ por irradiação

Quando o TiO₂ é irradiado, por luz artificial UV ou solar, na sua superfície ocorre a promoção de um elétron da BV para a BC, havendo a formação do par elétron/lacuna (e⁻/h⁺). Acontecem reações de oxidação na lacuna (h⁺) e de redução pelos elétrons (e⁻) como pode ser visto na Equação 1.



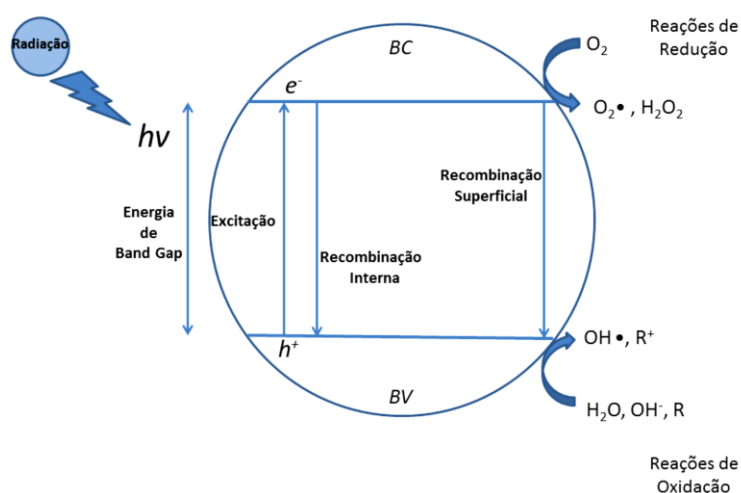
Depois da formação do par surgem zonas reativas, receptoras e doadoras de elétrons. Na BV as lacunas reagem com a água, gerando o radical hidroxila OH•, apresentado na Equação 2. Na BC geralmente os elétrons reagem com o oxigênio e formam os superóxidos O₂^{-•}, como observado na Equação 3.





Em algumas situações ocorrem reações em cadeia, gerando produtos por meio de reações de oxirredução que acrescentam poder oxidativo ao processo, exemplificadas nas equações 4, 5 e 6 (McCullagh, C et al, 2011). Na **Figura 3**, se ilustra esquematicamente o comportamento de um semicondutor quando é irradiado.

Figura 3 Mecanismo de foto-ativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Silva, 2013.

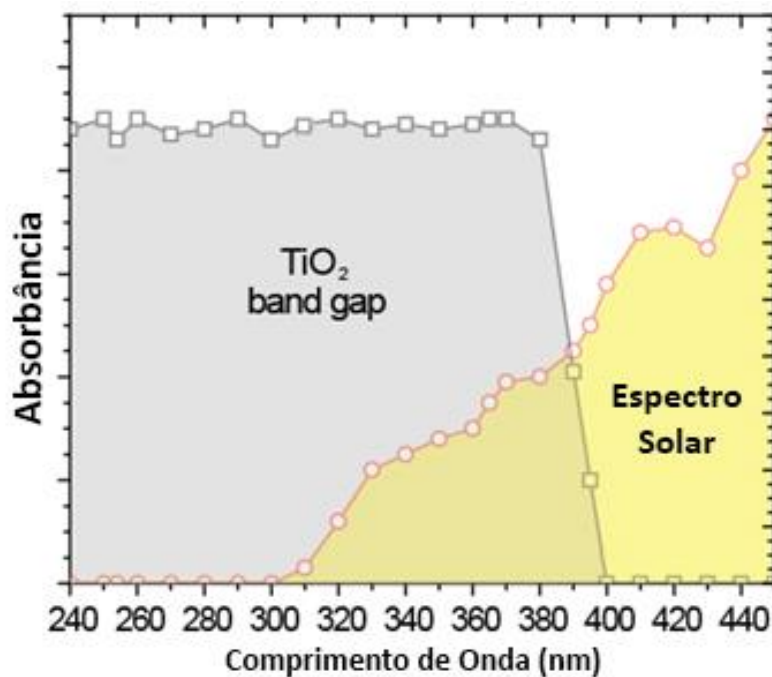
3.4.2.2 Ativação com radiação solar

Entre as vantagens da fotocatalise se pode destacar a propriedade de que o semicondutor pode ser estimulado pela ação da luz solar. Dessa forma a fotocatalise se torna um processo atraente por ser considerada uma tecnologia limpa, mas que vai depender de diversas condições que não são constantes, como intensidade da radiação solar devido a fatores meteorológicos, localização geográfica e interação da radiação com componentes atmosféricos (O_3 , O_2 , CO_2 , H_2O , aerossóis, etc).

Do total da radiação incidente sobre a terra, somente 7.8% corresponde à região ultravioleta, 47.3% à luz visível e 44.9% ao infravermelho (Legrini, 1993).

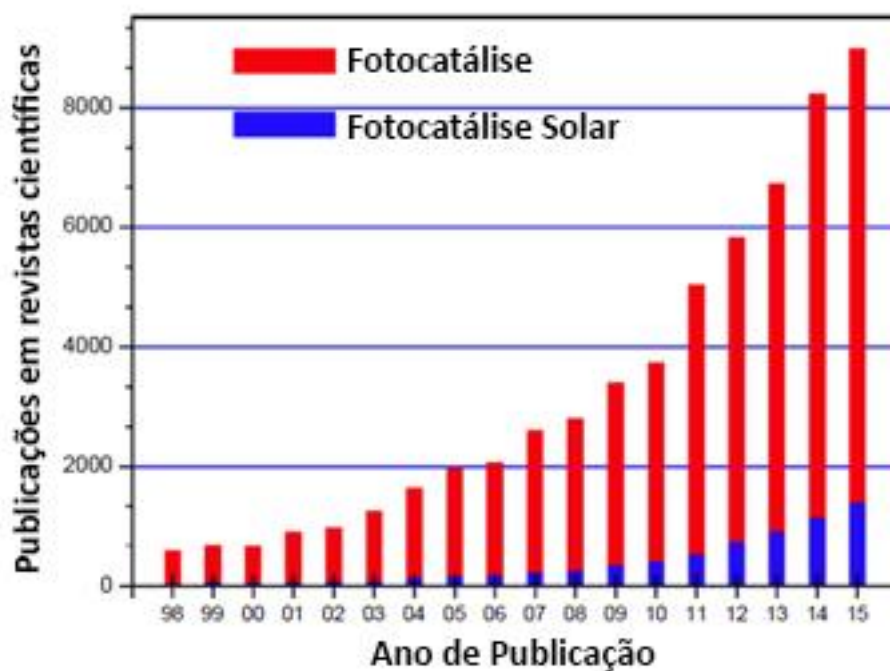
No caso do catalisador TiO_2 para que a absorção ocorra, a energia deve ser superior a seu *Band-gap* (3.0-3.2V), que corresponde a comprimentos de onda inferiores a 400nm, o qual se intercepta de maneira reduzida com o comprimento de onda da radiação solar, observado na **Figura 4**.

Figura 4 Comprimento de absorção de TiO_2 e espectro de radiação solar



As primeiras referências para o termo de fotocatalise foram no ano de 1910, mas o desenvolvimento deste processo se deu após a publicação de Honda e Fuishima em 1972 e somente a partir dos anos 1990 iniciou a evolução exponencial do número de pesquisas sobre a fotocatalise, chegando a 9000 publicações até o final de 2015, nas quais 1000 delas foram especificamente sobre fotocatalise solar. Ver **Figura 5**.

Figura 5 Publicações sobre fotocatalise inclusa com luz solar



Fonte: Adaptado de www.scopus.com, abril do 2016.

3.5 Efluentes de mineração

A água é utilizada em praticamente todas as etapas do processo de mineração. Porém, a quantidade de água consumida e conseqüentemente descarregada, varia dependendo de fatores como clima, geologia, mineralogia, gestão e práticas de minas e o minério. Em geral quanto mais pobre o minério, mais água será necessária ao longo de todo o processo de mineração (*Business Monitor International*, 2013). A dependência do teor no minério significa que para o caso de minérios com baixos teores de material de valor se torna necessário extrair um volume maior para gerar o produto final, situação na qual se consome mais água.

A **Figura 6** apresenta a intensidade média da água usada para a obtenção de alguns minerais e metais, segundo Szyplinska, P. (2012).

Figura 6 Uso da água na mineração de diferentes minerais

Tipo de Metal/Mineral		Uso da Água
Carvão		
Cobre		
Diamante		
Ouro		
Níquel		
Ferro		
Platina		

 Alto Médio Baixo

Fonte: Szyplinska, P, 2012.

A recuperação de ouro é um dos processos de mineração que utiliza maior proporção de água tanto na extração como no seu beneficiamento, este processo atinge eficiências de até 99% na sua extração e ocasiona efluentes recalcitrantes (Johnson, 2015). Este tipo de efluentes tem sido alvo de diferentes pesquisas focadas na degradação e recuperação de cianeto livre, separação e recuperação dos metais presentes e dissociação de complexos gerados (Johnson, 2015).

3.6 Complexos de cianeto

A propriedade que faz com que o íon de cianeto seja mais utilizado nas aplicações industriais, bem como têxtil, plásticos, fotográfico, minero/metalúrgico, galvanoplástico entre outros, é pela sua capacidade de gerar complexos com diversos íons metálicos e afinidade com metais de transição, especialmente do bloco “d” da tabela periódica.

O processo de formação é sequencial, inicialmente o metal forma um produto de baixa solubilidade que reage continuamente com o íon cianeto excedente, para formar um complexo de cianeto solúvel e estável (Begoña, 2007).

Os complexos cianometálicos são classificados como fracos ou fortes dependendo seu nível de dissociação.

3.6.1 CIANETO DISSOCIÁVEL COM ÁCIDO FRACO OU CIANETO WAD (*WEAK ACID DISSOCIABLE*)

No caso dos WAD são os cianetos que se dissociam num meio contendo um ácido fraco (pH aproximadamente 4.5). Geralmente são os cianetos de Cu, Cd, Ni, Ag e Zn os quais por seu alto poder de dissociação produzem rapidamente concentrações significativas de cianeto livre.

3.6.2 CIANETO DISSOCIÁVEL COM ÁCIDO FORTE OU CIANETO SAD (*STRONG ACID DISSOCIABLE*)

Este termo é usado quando os compostos cianetados resistem ao ataque de um ácido fraco, mas se dissociam em presença de um ácido forte em baixos valores de pH (aproximadamente 2.0). Este grupo é degradado muito mais devagar que os cianetos WAD em condições físicas e químicas iguais. Neste grupo estão os complexos fortes e estáveis, tais como Au, Fe e Co (Begoña, 2007). Na **Tabela 5**, se apresenta a classificação dos diferentes complexos de cianeto.

Tabela 5 Espécies de cianeto e seus complexos.

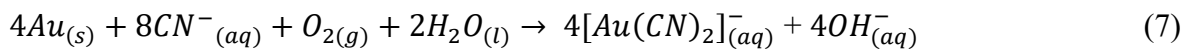
GRUPO	ESPÉCIES
Cianeto livre	CN^- HCN_{aq}
Complexos fracos	$Zn(CN)_4^{2-}$ $Ag(CN)_2^-$ $Cd(CN)_4^{2-}$ $Ni(CN)_4^{2-}$ $Cu(CN)_3^{2-}$ $Cr(CN)_6^{3-}$ $Mn(CN)_6^{3-}$
Complexos fortes	$Fe(CN)_6^{3-}$ $Co(CN)_6^{4-}$ $Au(CN)_6^-$

3.7 Ferricianeto em efluentes

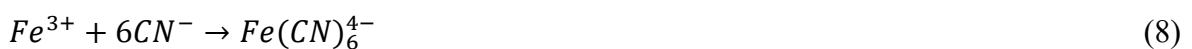
Nas descargas de efluentes para o meio ambiente, as reações de complexação mais importantes são provavelmente as que envolvem ferro para produzir ferricianeto (Fe^{3+}) ou ferrocianeto (Fe^{2+}). Isto ocorre pelo fato que o ferro é o elemento de transição mais abundante nos minérios, rochas, solos e sedimentos. Para águas alcalinas que estão em contato com minérios ou rejeitos, os minerais de ferro mais reativos são normalmente os sulfetos. Pirrotita reage mais rápido entre sulfetos de ferro, seguido por marcassita e pirita (Johnson, 2014).

Os complexos de cianeto e ferro, tais como ferricianeto $Fe(CN)_6^{3-}$ e ferrocianeto $Fe(CN)_6^{4-}$ são considerados altamente estáveis, sendo este um problema devido a sua difícil degradação. Encontrados tanto em efluentes de mineração como em efluentes da indústria metalúrgica, manufaturas de ferro, aço, refinaria, indústria petroquímica, estações geradoras de eletricidade, plantas químicas em produção de nitrilos e plásticos, aplicações fotográficas e produção de borracha sintética (Ata 2003; Kitis et al, 2005).

Na mineração de ouro é mais comum encontrar o ferricianeto (**Figura 7**), devido ao processo de lixiviação por cianetação, no qual o minério cominuído é processado em solução aquosa com altas concentrações de cianeto em presença de ar para dissolver o ouro e formar o íon $[Au(CN)_2]^-$ (Chang 2002a) como se apresenta na **Equação 7**.



A solução aquosa contendo o íon $[Au(CN)_2]^-$ em associação com um cátion, geralmente o Na^+ é separado dos materiais insolúveis por filtração. Estas operações chegam a eficiências ao redor de perto do 99% na extração e acabam por gerar águas residuais com elementos xenobióticos de difícil tratamento. Entretanto, o cianeto não dissolve apenas ouro, também dissolve os diferentes metais presentes na composição mineralógica do minério (Johnson, 2015), no caso de Ouro o teor de Fe (Fe^{2+}, Fe^{3+}) é um dos mais altos, seguido de Cu^{2+} e Zn^{2+} , formando os complexos de equações 8, 9, 10, 11, 12 (Pineda, 2009).



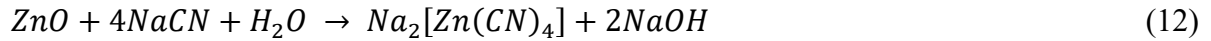
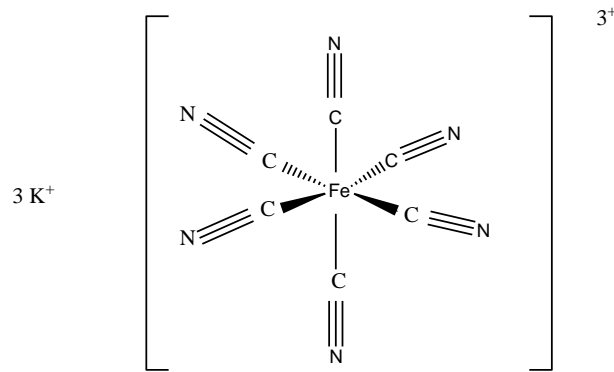
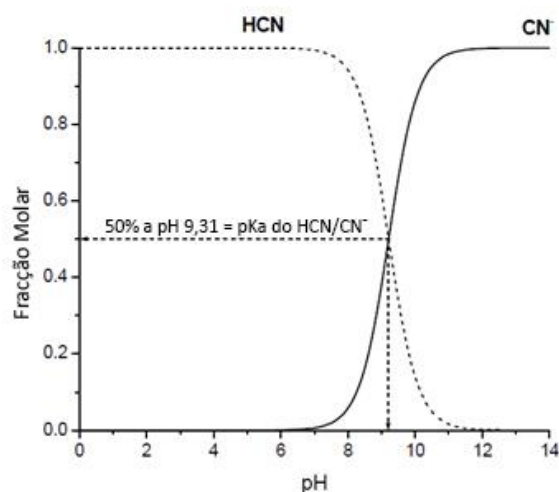


Figura 7 Estrutura do complexo cianometálico $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$



As constantes de formação dos íons complexos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ são ao redor de 10^{40} , mas os complexos são instáveis em pH ácidos, sendo que a liberação de CN livre em forma de HCN inicia num pH de 9.3 observado na **Figura 8**. Por segurança nos processos como a cianetação de ouro se adiciona NaOH para manter condições alcalinas em todo o processo. Outros cenários possíveis sob os quais cianeto livre pode reaparecer por declínio do pH são o envelhecimento dos resíduos da lixiviação, mistura de soluções de processos alcalinos com água chuva ou descarte nos rios.

Figura 8 Diagrama de distribuição do CN^- e HCN em função do pH.



Fonte Adaptado de Blesa & Sánchez, 2001.

Para a dissociação dos cianetos complexados a alternativa mais usada atualmente são processos oxidativos convencionais como a cloração, ozonização, entre outros. Entretanto, um

dos problemas que apresentam estas alternativas são a geração de subprodutos tóxicos como os organoclorados, por isso a alternativa mais usada a nível mundial nos efluentes da mineração e indústria metalúrgica é o processo oxidativo com H_2O_2 (Sarla, et al, 2004).

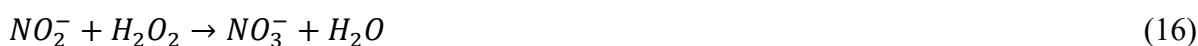
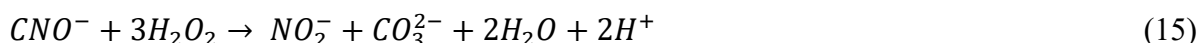
3.8 Tratamento oxidativo com peróxido de hidrógeno, H_2O_2 .

O H_2O_2 é um agente oxidante poderoso com um potencial de oxidação de 1.77V. A oxidação do cianeto começa com a formação de cianato, que é o primeiro produto intermediário da oxidação de cianeto com peróxido de hidrogênio, e este por sua vez é oxidado até amônia e carbonatos (Young and Jornan 1995; Sarla et al. 2004) como é apresentado nas reações abaixo:



A faixa ótima de pH para a **Equação (13)** está entre 9.5-10.5, entretanto a formação dos produtos na **Equação (14)** são muito lentos em condições alcalinas e aumenta com o decréscimo do pH (US EPA 2000).

O cianeto que se forma durante o processo se hidrolisa espontaneamente, geralmente em pH neutro, formando íon amônio e carbonato como apresentado na **Equação (15)**.



O nitrato é o produto final do processo de oxidação do cianeto e forma-se como resultado da oxidação química ou biológica da amônia (Nural. K; Akcill. A, 2013), **equação (16)**.

Ao final qualquer resíduo do oxidante se descompõe gerando água e oxigênio:



3.9 Tratamento do ferricianeto com fotocatalise heterogênea

Para garantir a dissociação do complexo cianometálico e sua posterior degradação, é necessário um tratamento específico, embora que o CN^- livre pode ser liberado por alteração na acidez da solução, isto representa um perigo letal para todas as formas de vida, pela liberação de $CN_{(l)}$ ou $HCN_{(g)}$. Se o efluente for alcalino, os cianocomplexos de ferro e cobalto gerados na mineração aurífera são os mais difíceis de se dissociarem.

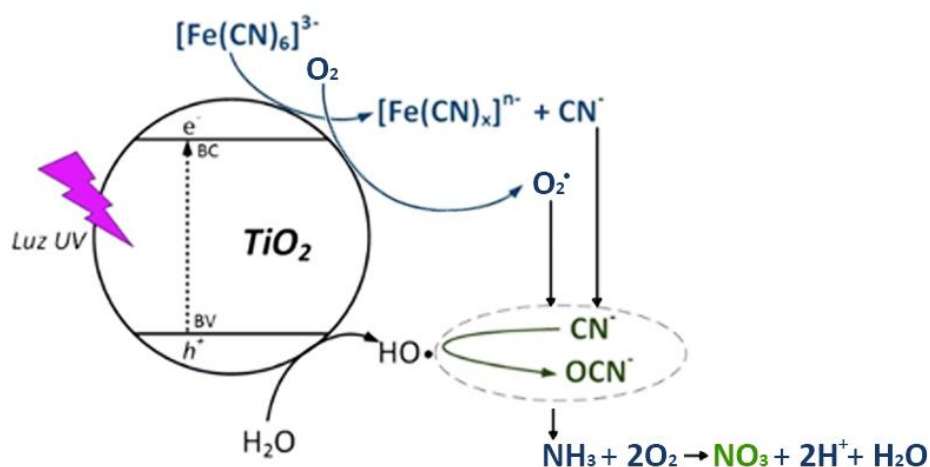
É importante ressaltar que a fotocatalise heterógena com o TiO_2 consegue atuar sobre o primeiro objetivo, a dissociação do complexo para a liberação do cianeto livre (**equação 18**) e proceder com a oxidação de cianeto até cianato (OCN^-), sendo este último 1000 vezes menos tóxico que o CN^- livre (Gomez Leiva, 2012).

Depois da oxidação de cianeto (CN) até o cianato (OCN^-), prosegue com a degradação em espécies menos tóxicas tais como nitratos, amônia, carbonatos, expostos nas equações 19 até a 23, abaixo descritas.



A representação esquemática é apresentada na **Figura 9**.

Figura 9 Mecanismo de dissociação do complexo cianometálico e do cianeto livre.



3.10 Aplicação de processos de fotocatalise com TiO_2 para dissociação de complexos cianometálicos.

Na **Tabela 6**, mostra alguns estudos de fotocatalise com TiO_2 , variando parâmetros e condições de operação em processos fotoreduativos de metais e cianocomplexos metálicos.

Tabela 6 Estudos de fotocatalise com TiO_2

Descrição	Condições	Referencias
Foto redução de ouro a partir de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ com lâmpada UV de mercúrio em ausência de oxigênio	Volume de solução n.a., 0.5 g L^{-1} de TiO_2 , Lâmpada de Hg 150 W, pH 11.5	R. Van Grieken et al (2005).
Fotoredução de Fe (VI) a Fe (V) sem presença de Oxigênio.	0.5 L de solução, $0.033\text{-}0.066 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , Lâmpada n.a, pH 9.	Sharma, V.K e Chenay (2005).
Foto redução de Cu(II) em ambiente anaeróbico.	0.25 L de solução, 1 g L^{-1} e TiO_2 , Lâmpada de Hg de 15 W, pH 12.	Canterino, M et al (2008).
Fotoredução de cianocomplexos de prata com lâmpada UV em condições aeróbias e anaeróbias	1 Litro de solução, 1 g L^{-1} Lâmpada de Hg, 150W, pH 12.	Lopez-Muñoz, M et al (2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

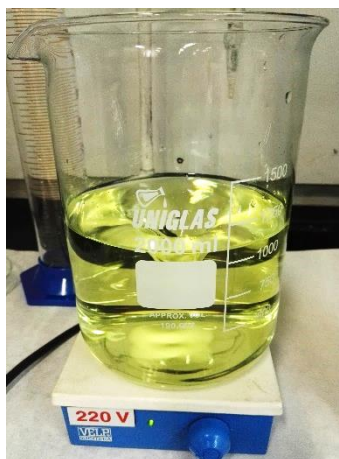
Neste estudo foram empregados os seguintes materiais:

- Ferricianeto de Potássio $K_3Fe(CN)_6$, sal em pó grau analítico com 98% de pureza, fornecida pelo Neon®.
- TiO_2 (P25) em pó fornecido pela Evonik com nome comercial Aeroxide® TiO_2 P25, com relação de estruturas cristalinas Anatásio/Rutilo: 80/20, área superficial 35-65 m^2/g , com tamanho médio de partícula de 21 nm.
- H_2O_2 , fornecido pela *Dinâmica*®, 9.47 mol L^{-1} .

4.2. Solução de Ferricianeto de Potássio $K_3Fe(CN)_6$

Inicialmente foi preparada uma solução estoque 1000 mg L^{-1} do ferricianeto a partir do reagente sólido. Soluções de trabalho de 100 mg L^{-1} do complexo foram preparadas por diluição e utilizadas no trabalho. Na **Figura 10** abaixo é apresentada a aparência da solução estoque de ferricianeto.

Figura 10 Solução Estoque (1000 mg L^{-1}) de Ferricianeto de Potássio.



Fonte: Autor, 2018

Uma solução de NaOH 10M era adicionada na proporção de 1 mL de NaOH por cada 99 mL de água deionizada para garantir que o pH da solução se mantivera alcalino entre 12 e 13, evitando assim a formação de $HCN_{(g)}$, letal.

A solução foi homogeneizada por agitação magnética durante 20 min num béquer recoberto com papel alumínio evitando assim a incidência da luz, e posteriormente acondicionada em um frasco âmbar na geladeira a 15^oC.

4.3. Técnicas de medição

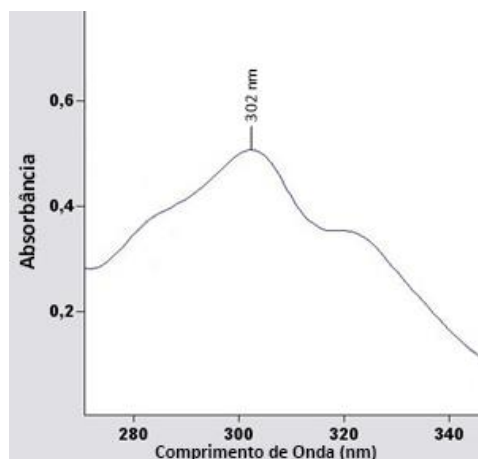
Os parâmetros de monitoramento da degradação do complexo de cianometálico foi realizada pelas seguintes análises: amônia (NH₃), nitrato (NO₃⁻), ferro metálico e cianeto livre (CN⁻), realizadas pelo Instituto de Biociências no Centro de Ecologia da Universidade Federal Rio Grande do Sul. As metodologias utilizadas foram baseadas no *Standard Methods 22^a Ed. de 2012*.

- **Amônia (NH₃):** Método colorimétrico de Nesler, Standard Method 4500 NH₃, A.
- **Nitrato (NO₃⁻):** Método colorimétrico- Standard Method 4500 NO₃⁻, B.
- **Cianeto livre (CN⁻):** método titulométrico, Standard Method 4500 CN⁻, D.
- **Absorção atômica:** Medição de ferro metálico segundo Standard Methods 3030, B.
- **Espectrofotometria de radiação UV-VIS**

Além das técnicas antes mencionadas, para fazer a identificação e o acompanhamento da dissociação dos complexos cianometálicos, se utilizou a espectrofotometria UV-VIS, uma das técnicas mais usadas para este processo (Grieken, 2005).

Em um espectrofotômetro de duplo feixe do modelo *Carry 300*® se fez a varredura para a obtenção do espectro da absorção molecular da solução de 100 mg L⁻¹ de K₃[Fe(CN₆)]. O comprimento de onda de máxima absorção foi de 302 nm, como apresentado na **Figura 11**.

Figura 11 Espectro de absorção molecular de ferricianeto $[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}]$ em 100 mg L^{-1}

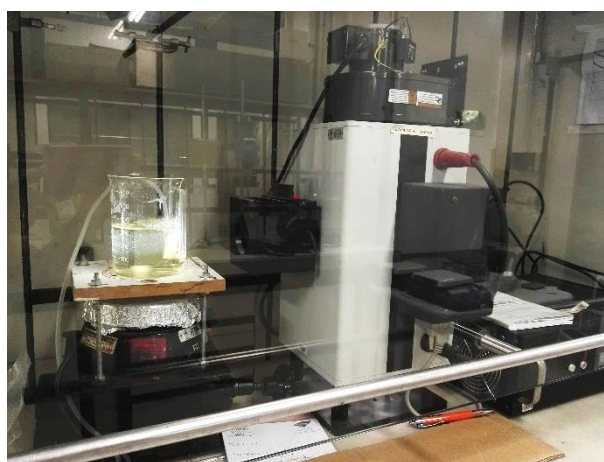


Fonte: Autor, 2018.

4.4. Equipamento

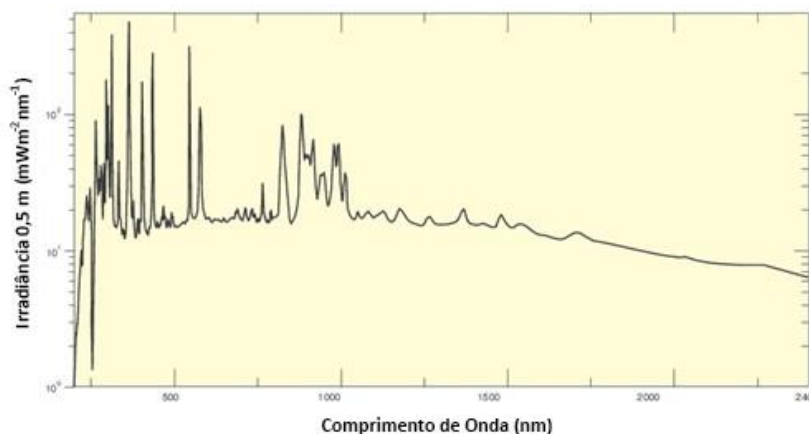
Os testes foram realizados no equipamento de irradiação apresentado na **Figura 12**, que possui uma lâmpada Xe-Hg de alta pressão da *Newport®* com opção para variação da potência até 350W. O sistema irradia com um feixe de luz de aprox. 4 mm de diâmetro e possui um sistema de refrigeração interno que garante temperatura constante no processo (aproximadamente 25°C).

Figura 12 Reator fotocatalítico



Fonte: Autor, 2018

O espectro de emissão da lâmpada é apresentado como na **Figura 13**, esta revela que as maiores bandas de emissão estão localizadas nos comprimentos de onda de radiação ultravioleta (UV). A divisão da radiação ultravioleta é: UV-A: 320-400 nm; UV-B: 280-320 nm; UV-C: 200-280 nm.

Figura 13 Espectro de emissão da lâmpada Xe-Hg

Fonte: Manual descrição do equipamento Newport®

4.5. Metodologia para testes fotocatalíticos

Na fotocatalise heterogênea a ativação do semicondutor TiO_2 pode ser suportada ou em suspensão.

Neste estudo o processo foi feito com TiO_2 em suspensão usando um béquer *Pirex* adequado para a entrada de feixe de luz com $\lambda > 300\text{nm}$, por meio de um filtro de borosilicato de 5 mm de espessura.

4.5.1. TESTES DE ADSORÇÃO

Para determinar a adsorção do complexo cianometálico sobre a superfície de TiO_2 , utilizou-se um béquer revestido em papel alumínio para proteger a solução da luz branca. Foi adicionado 500 mL da solução de ferricianeto a 100 mg L^{-1} , acrescentado 0.6 g de TiO_2 em pó sob agitação mecânica. Desde o contato inicial do catalisador com a solução do complexo cianometálico, foi contabilizado o tempo de contato, retirando alíquotas de 5mL para análise de uma em uma hora durante as cinco primeiras horas, e finalmente nas 24h de contato. **Figura 14.**

Figura 14 Testes de adsorção

Fonte: Autor, 2018.

4.5.2. VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DA LÂMPADA

Para determinar a incidência da potência da lâmpada no processo de fotocatalise, a solução de ferricianeto foi submetida a irradiação UV em um tempo constante (6h) para duas potências: 110W e 200 W.

4.5.3. EFEITO DA DOSAGEM DE CATALISADOR

Foram testadas as doses de 0.5, 1.0, 1.2, 1.5 e 2.0 g L⁻¹ do TiO₂ para encontrar a concentração que obtivesse a maior dissociação do complexo. Para isto foram realizados ensaios independentes com cada dosagem do catalisador e 100 mg L⁻¹ de ferricianeto nas mesmas duas potências da lâmpada, 110W e 200W.

A eficiência de degradação foi determinada pela Equação 22:

$$\text{Eficiência Degradação}(\%) = 100 * \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] \quad (22)$$

Onde C_0 é a concentração inicial da solução e C é a concentração depois da irradiação em um tempo t .

4.5.4. TRATAMENTO POSTERIOR DAS AMOSTRAS

Depois do tratamento cada alíquota de aprox. 6 mL da suspensão com TiO_2 foi retirada para análise, que previamente era levada para uma centrífuga durante 15 min, e posteriormente, com uma seringa, retirado 3 mL do sobrenadante que era filtrado em uma membrana PVDF de $0.22 \mu\text{m}$ para remover qualquer partícula de TiO_2 , esses 3 mL eram analisados por UV-VIS.

4.5.5. EFEITO DO TEMPO NA FOTOCATÁLISE

Para o estudo cinético da dissociação do complexo cianometálico, foram escolhidas a potência e a dosagem do TiO_2 que alcançaram a maior eficiência nos ensaios anteriores.

O volume de trabalho foi 350 mL da suspensão que, irradiado de maneira contínua durante 6 horas, retirava-se alíquotas de hora em hora para medir a eficiência da degradação por meio de UV-VIS, e logo depois eram retornadas para o processo.

Para o acompanhamento dos parâmetros químicos a amostra total (350mL) era coletada para análise de NO_3^- , NH_3 e CN^- . É importante considerar que em meio básico, o nitrogênio amoniacal deve estar na forma de amônia. Essa pode ser perdida por volatilização, durante os experimentos de fotocatalise.

4.5.6. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PEROXIDO DE HIDROGÊNIO – H_2O_2

Para o estudo da oxidação do peróxido definiu-se trabalhar com a mínima concentração necessária para a degradação de CN^- livre. Diferentes estudos reportam a seguinte relação ***1 mol CN^- : 1,04 mol de H_2O_2*** .

Levando em conta esta relação e sabendo que se tem uma solução 0.3 mM de ferricianeto, foi necessário 102 μL de H_2O_2 ($9.4738 \text{ mol L}^{-1}$) com 50% de excesso.

4.5.7. CONSIDERAÇÕES NOS TESTES

Todas as soluções com TiO_2 prévias ao processo de irradiação, foram acondicionadas em fase escura (isoladas de irradiação com papel alumínio) e em agitação constante durante 40 min, para garantir o mesmo tempo de adsorção sobre a superfície do catalisador (TiO_2).

Oxigênio foi continuamente injetado por meio de um compressor em uma taxa de $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Antes de iniciar os ensaios no equipamento de irradiação, o fluxo de ar era ligado e se calibrava durante 15 min.

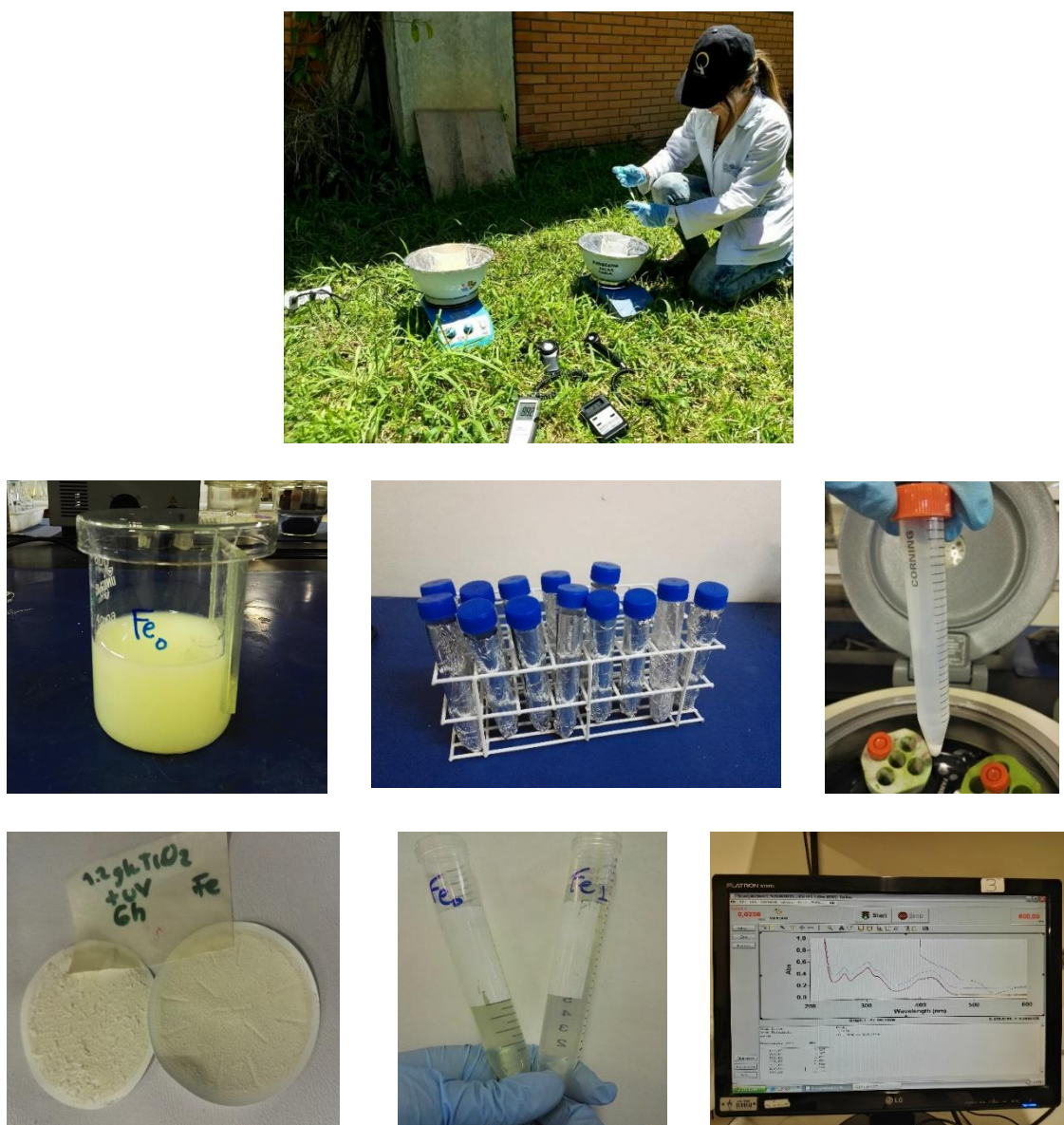
Todos os ensaios foram feitos pelo menos em duplicata para garantir repetibilidade nos dados.

4.6. Metodologia para testes com radiação Solar

Os ensaios com foto-irradiação solar foram realizados em um sistema aberto com agitação constante, como é apresentado na **Figura 15**. Os testes foram realizados seguindo procedimentos do *Grupo de Metodologias Analíticas e Processos Avançados de Oxidação (GMAPS)* do Instituto de Química da UFRGS.

Nestes ensaios foram medidos parâmetros como: dissociação do complexo cianometálico de hora em hora por meio de espectrofotometria UV-VIS, a temperatura e o fluxo de fótons durante todo o processo por meio de dois radiômetros ultravioleta com sonda foto-sensora para UVA-UVB.

Figura 15 Sistema fotocatalítico solar e manejo posterior das amostras.



Fonte: Autor, 2018

Os testes com radiação solar foram realizados em dias sem nuvens nos meses de dezembro e janeiro, no pátio do prédio do Instituto de Química (UFRGS) com localização 30° 04' 20.3"S e 51° 07' 11.2" W em Porto Alegre, RS.

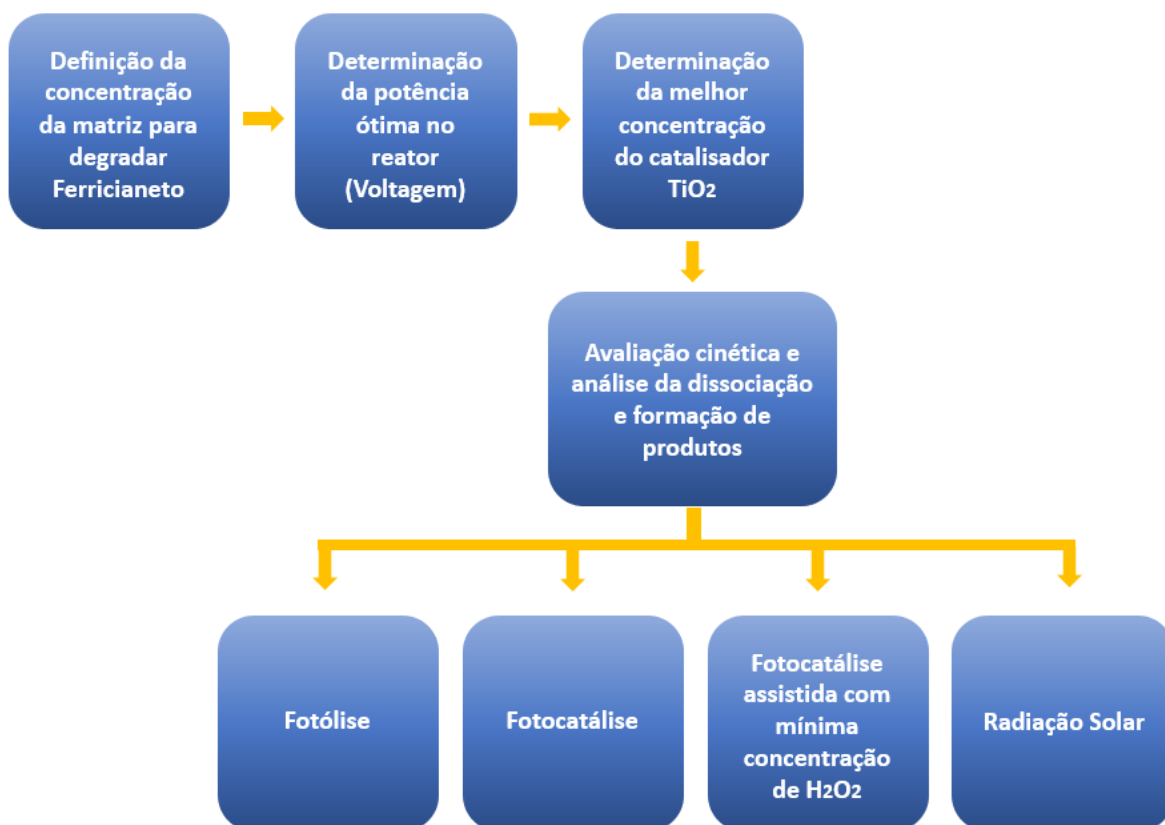
4.7 Planejamento de experimentos

A essência de um planejamento consiste em projetar um experimento sem importar o tamanho da forma que ele tenha, mas que seja capaz de fornecer a informação que se está procurando. Este planejamento permite além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, tempo de análise e custos envolvidos.

Neste caso, o objetivo principal era analisar de maneira isolada e em condições específicas a degradação do ferricianeto e o análise da formação dos produtos, esta última devido à ausência de dados em pesquisas de degradação de complexos cianometálicos por meio de fotocatalise (Chen et al, 2014).

A metodologia para a avaliação do processo fotocatalítico está de acordo com a **Figura16:**

Figura 16 Planejamento de experimentos



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na fotocatalise alguns dos principais parâmetros que devem ser considerados são: o aproveitamento energético da radiação e a concentração do catalisador.

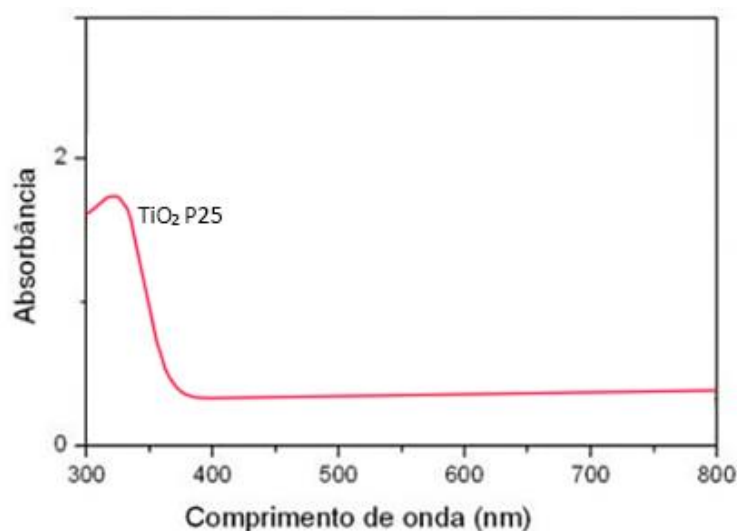
O aproveitamento energético se refere à localização da lâmpada UV, que geralmente é usada no centro do sistema do reator segundo o modelo chamado *ANNULAR REATOR*, que pela sua grande eficiência na fotocatalise é o protótipo comercial mais utilizado (Blesa, 2001).

No caso do catalisador existem diferentes estudos onde se analisa a influência da concentração do catalisador sobre a eficiência do processo, não existe um valor universal, pois depende de diversos fatores tais como: tipo e concentração do poluente, tipo de semiconductor, potência da lâmpada de radiação, caminho ótico da radiação, entre outros.

5.1 Estudo de fotólise de ferricianeto

A fotólise é o processo de decomposição ou degradação de moléculas por meio da absorção da radiação luminosa. Esta energia depende do comprimento de onda na qual o elemento que executa a degradação é absorvido, sendo necessário conhecer a faixa de absorção do catalisador. Na **Figura 17** é apresentado o espectro de absorção do TiO_2 . Observa-se que esse catalisador terá sua maior atividade fotocatalítica, na faixa abaixo de 400 nm.

Figura 17 Espectro de absorção do TiO_2 .



Fonte Adaptado de Silva, 2012.

A partir do conhecimento do espectro de absorção do TiO_2 , a luz solar pode também ser utilizada como fonte de irradiação, pois, o fluxo de radiação UV na faixa de 300-400 nm na superfície da terra é capaz de produzir 0,2-0,3 mol de fótons $\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Goslich et al, 1997).

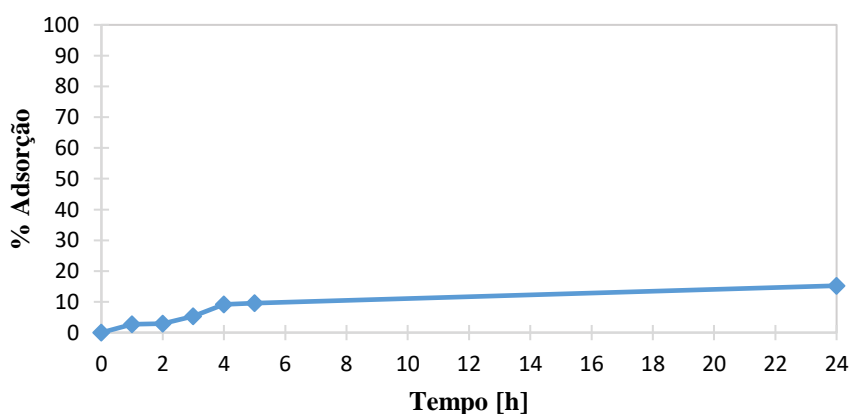
5.2 Estudo de adsorção de Ferricianeto sobre o TiO_2

Para começar a avaliação da interação entre o catalisador e a solução do complexo cianometálico foi realizado o ensaio de adsorção em fase escura, **Figura 18**.

Em um período de 24 h se encontrou um 15% de adsorção do complexo sobre o catalisador. Dessa forma para o tratamento de efluentes aquosos contaminados com ferricianeto, o TiO_2 não será um bom adsorvente, pois sua contribuição será insuficiente.

Para a realização desses experimentos foi necessário trabalhar em um meio fortemente alcalino (pH 12-13) evitando a formação de $\text{HCN}_{(g)}$ que é um gás letal, porém, essa solução altamente alcalina afeta a eficiência do processo fotocatalítico. O TiO_2 apresenta pH_{pzc} (ponto de carga zero) entre 5.6 e 6.4, isto significa que em pHs alcalinos a superfície do TiO_2 apresenta carga superficial negativa que deverá repelir o ânion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Resultando em uma cinética fotocatalítica lenta com menor taxa de dissociação do complexo cianometálico, assim como, menor oxidação do cianeto livre a cianato, amônia, nitrito e posteriormente nitrato. Silva de oliveira e Silveira, (2011) reportam que a maior eficiência do TiO_2 ocorre quando o pH da solução a ser tratada está próximo aos valores do pH_{pzc} do fotocatalisador.

Figura 18 Adsorção do ferricianeto sobre o catalisador TiO_2 em fase escura.

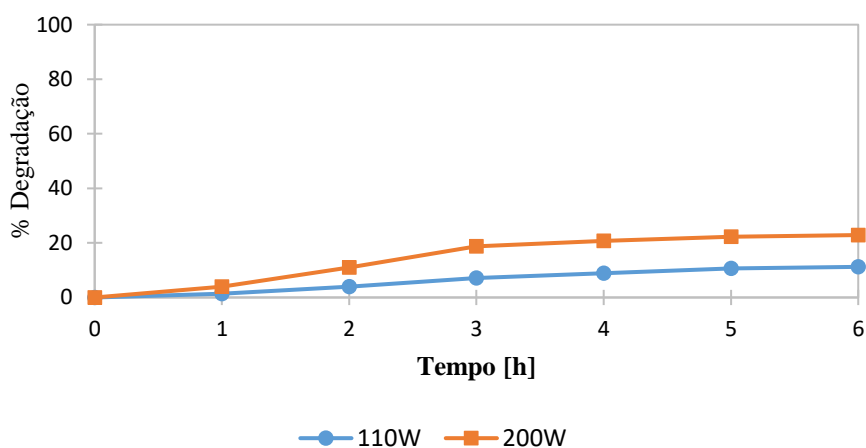


5.3 Efeito da potência da lâmpada de radiação

A fotólise é denominada pela interação da radiação luminosa com as moléculas ocasionando a ruptura de ligações químicas. Estas modificações fotoquímicas ocorrem comumente associadas às radiações com comprimento de onda entre 200-1200nm (Oliveira, 2003).

A potência da lâmpada está diretamente ligada ao poder de degradação pela quantidade de fótons que irão estimular o sistema e causar a ruptura das ligações químicas do cianeto. Neste caso pode se observar na **Figura 19** que quanto maior for a potência da lâmpada (200W) maior o fluxo de fótons, o que possibilita a quebra da ligação química entre CN^- e Fe^{3+} . Entretanto, foi observado que mesmo após 4h de fotólise direta, o sistema atinge um estado estacionário, não havendo aumento do percentual de dissociação do complexo.

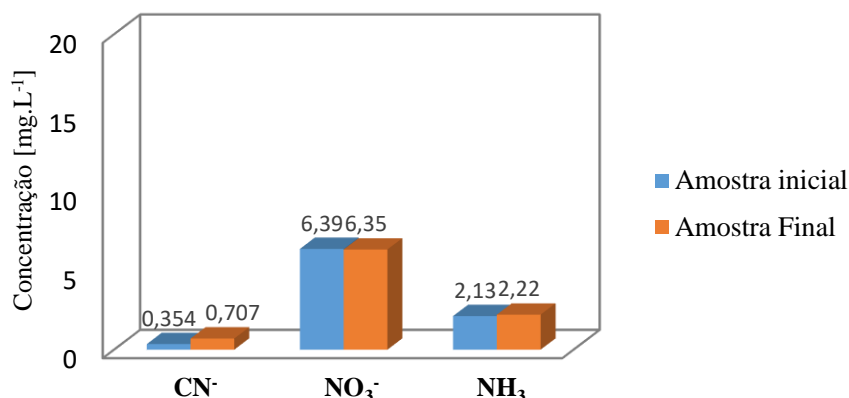
Figura 19 Incidência da radiação UV sobre ferricianeto



A baixa dissociação atingida, também é compatível com as análises químicas dos produtos da degradação e posterior formação do ânion cianeto. Na **Figura. 20**, é possível perceber que existe uma dissociação do complexo pelo incremento de cianeto livre CN^- , mas não uma formação considerável de nitrato NO_3^- , nem amônia NH_3 .

Rader et al (1995), demonstraram que o íon cianeto, liberado pela fotodissociação a partir de ciano espécies de ferro termodinamicamente estáveis, pode ser oxidado pela rota cianato e nitrito até o nitrato.

Figura 20 Concentração dos produtos da degradação depois de 6h de irradiação UV-200W; amostra inicial>tempo zero, amostra final>tempo 6h.



5.4 Estudo da concentração do catalisador TiO₂

Diversas pesquisas com diferentes poluentes que utilizam métodos fotocatalíticos com TiO₂, concluem que quanto menor for a concentração do poluente no meio reacional, maior é sua taxa de degradação (Chen et al 1998; Peiro et al 2001; Vidal et al 1994). Uma das justificativas apresentadas é que quanto maior for o número de sítios ativos sobre o catalisador, maior será o número de moléculas de água que poderão ser adsorvidas sobre a superfície e assim poder produzir maior quantidade de radicais hidroxila, favorecendo o caminho da degradação do poluente.

Assim como uma concentração baixa do poluente atinge uma maior possibilidade de eficiência de degradação no processo, esta dependerá também da capacidade de absorção de luz do poluente. O espectro de absorção do poluente pode afetar a cinética de fotocatalise (Silva, 2011), pois se for um grande absorvedor de luz, quando sua concentração é aumentada, ele vai recobrir o catalisador até saturá-lo, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador, diminuindo a eficiência esperada.

Determinar a dosagem ótima do catalisador é necessário para garantir tanto a absorção eficiente de fótons, como para evitar o excesso do catalisador, neste último caso, na fotocatalise heterogênea em suspensão, ocorre um fenômeno conhecido como "espalhamento" que se dá quando a concentração de TiO₂ é muito alta. Nessa situação há uma diminuição da taxa de reação devido a excessiva opacidade da dissolução (porque o catalisador não é solúvel na fase aquosa, estando na forma de uma suspensão), que impede o caminho ótico da radiação e resulta em redução da eficiência do processo fotocatalítico.

Em determinadas concentrações do poluente e de incidência de luz constante o comprimento do caminho ótico pode ter interferência da concentração do catalisador causando

opacidade e impedindo que as partículas do catalisador da parte interna sejam estimuladas pela fonte de luz, uma vez que maior for a quantidade de partículas do catalisador, maior é a possibilidade de espalhamento de fótons irradiados, dificultado assim o rendimento quântico (Ollis, 2000).

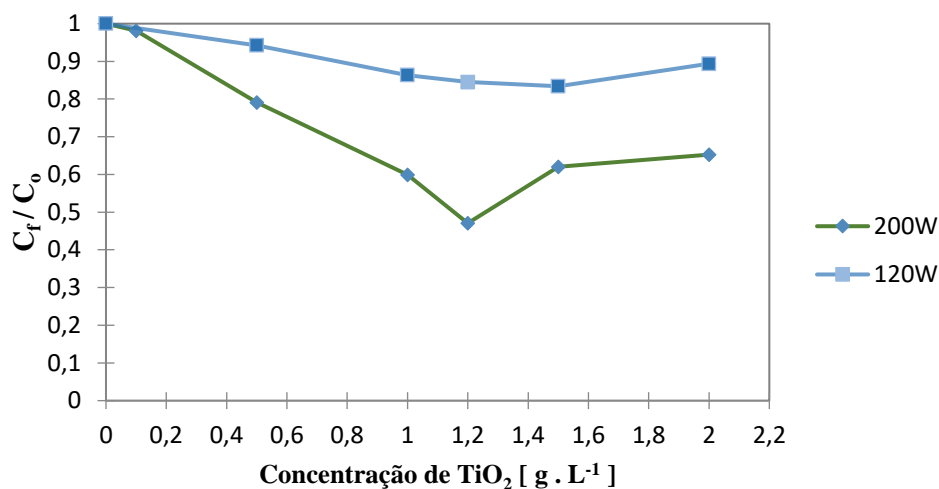
A **Figura 21** apresenta a taxa de dissociação do poluente em função da variação de concentração do catalisador, utilizando duas potências da lâmpada, 120W e 200W. É possível observar que o aumento da concentração do catalisador propiciou um aumento da taxa de dissociação do complexo, quando utilizadas concentrações de catalisador de $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (120 W) e $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (200 W). Para a menor potência da lâmpada, a taxa de dissociação do complexo foi de apenas 17% ($1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ catalisador). Por outro lado, com potência de 200 W e uma dosagem de TiO_2 com apenas $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a dissociação do complexo atingiu 52%. Para dosagens de catalisador maiores do que esses valores, a dissociação diminuiu. Portanto, resolveu-se utilizar uma dosagem do catalisador de $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Outro fator relevante na eficiência do processo fotocatalítico é a forma na qual a radiação eletromagnética incide sobre o reator, devido ao aproveitamento energético. Neste estudo foi utilizado um sistema com lâmpada externa, a distância ótica para atravessar o fluxo de luz na parte exterior do reator foi de aproximadamente 8 cm.

Blesa (2001) concluiu que para a obtenção de um rendimento alto na fotocatalise empregando TiO_2 , o caminho ótico devia ser mínimo, neste caso com 2 cm de distância entre a fonte de luz e o reator, a maior eficiência foi alcançada utilizando $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 e para distancias maiores era necessário centenas de $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador. Dessa forma quanto maior for a distância da fonte de excitação até o reator, se precisará maior dosagem do catalisador.

Segundo isso, poderia se dizer que se o sistema nesta pesquisa fosse *Annular Reactor* (a lâmpada no centro do sistema) com as mesmas condições operacionais, possivelmente seria necessária uma concentração menor do catalisador, que o valor encontrado.

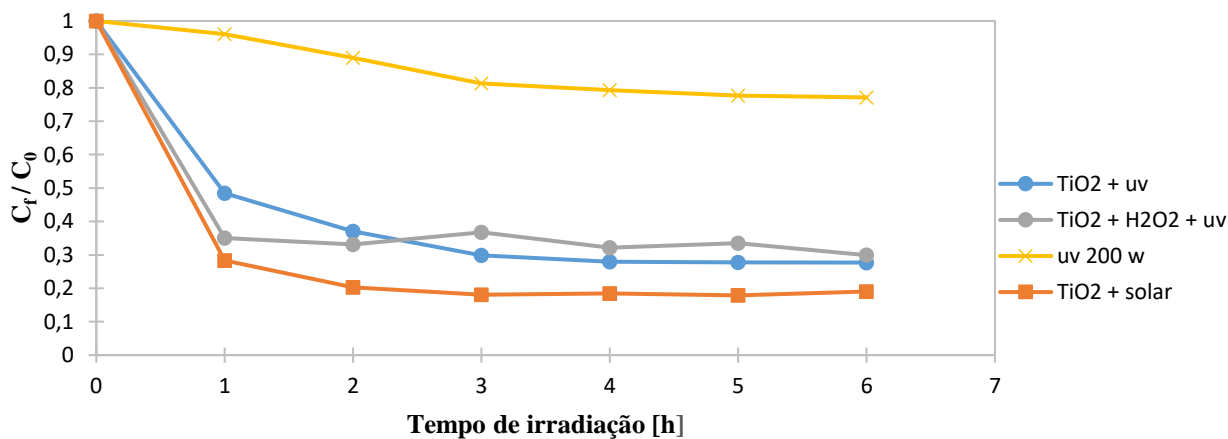
Figura 21 Incidência da radiação sobre ferricianeto em diferentes concentrações do TiO_2 com 120W e 200W de potência.



5.5 Cinética de dissociação de Ferricianeto e formação de produtos

Neste item serão analisados os diferentes comportamentos encontrados na pesquisa de degradação de Ferricianeto por fotocatalise com TiO_2 , sendo avaliada a dissociação do complexo cianometálico a partir da liberação de cianeto livre em solução, assim como a formação ou não formação de produtos como nitrato e amônia, a **Figura 22**, apresenta as condições para cada cinética que serão analisados.

Figura 22 Cinética de dissociação do ferricianeto com UV-200W, 1,2 g.L⁻¹, 1mM de H_2O_2 .



Na **Figura 23** se observa que a taxa inicial de dissociação do ferricianeto foi alta, alcançando 50% de dissociação na primeira hora. A medida que o tempo vai aumentando, a taxa de dissociação vai diminuindo, seguindo uma tendência exponencial, que é típica de qualquer processo catalítico. Segundo Toor et al, (2006), existe uma correlação entre a quantidade de substrato adsorvida e a taxa inicial de degradação, quanto maior for a adsorção, maior será a taxa inicial de degradação. Mesmo que a adsorção do ferricianeto sobre o catalisador fosse relativamente baixa, a quantidade de poluente adsorvido pode também diminuir a geração do radical hidroxila como fenômeno superficial. Tang e Na (1995) observaram que no caso de poluentes como corantes, o *corante azul direto 160*, apresentou capacidade de adsorção cerca de cem vezes maior do *corante amarelo básico 15* e sua taxa de degradação foi dez vezes menor que o corante que mostrou uma menor adsorção (*amarelo básico 15*).

Na verificação visual nos ensaios experimentais se observou que a coloração inicial da solução de ferricianeto, amarelo intenso, sofria mudanças ao longo do tempo, migrando para cores bem mais pálidas. Isso representa, que o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$, vai dissociando-se paulatinamente liberando cianeto livre por sua vez (Kuhn, 2005). A verificação da degradação do complexo foi conferida analisando os produtos formados no processo de degradação do íon cianeto.

A taxa máxima de dissociação do complexo foi atingida em 4 horas de fotocatalise, chegando a valores de até 72%. A partir de 3 horas de degradação, um comportamento assintótico foi observado. Esse comportamento pode ser atribuído a perda do poder fotocatalítico do catalisador em função do tempo. Segundo Floguer (2002) a desativação dos catalisadores pode ser ocasionada por diversos mecanismos, tais como sinterização que ocorre quando há perda de área superficial causada pela diminuição ou fechamento dos poros no interior da partícula do catalisador. Outro fator é a aglomeração de cristais e o crescimento de partículas metálicas depositadas sobre a superfície do catalisador, neste caso poderiam ser traços de ferro metálico ou entupimento ocasionado pela deposição de impurezas dos reagentes sobre o catalisador, bloqueando a transferência de massa entre o seio da reação e a superfície ativa do TiO_2 .

Na **Figura 24** se busca conferir a dissociação do complexo exposta na **Figura 23**, com o parâmetro de cianeto livre e formação de produtos. Em todas as análises se pode observar que existe uma continua formação de cianeto livre e dependendo das condições de operação se obtêm diferentes taxas de formação dos produtos. Poucos estudos fazem referência a porcentagem dos produtos gerados, no entanto, Kim et al (2015), concluem que a formação destes depois da oxidação de cianeto (CN^-) até cianato (OCN^-), são produtos que se dividem

em dois grandes grupos de nitrogênio e do carbono, no primeiro caso, na sua maior proporção em nitritos, nitratos e nitrogênio(g) e pelo lado do carbono em elementos mais inertes, dividido em 80% de dióxido de carbono(g) e bicarbonato.

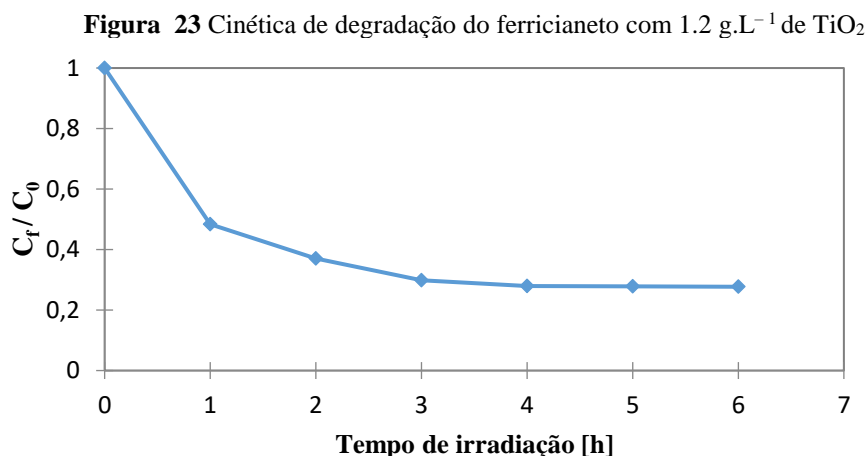
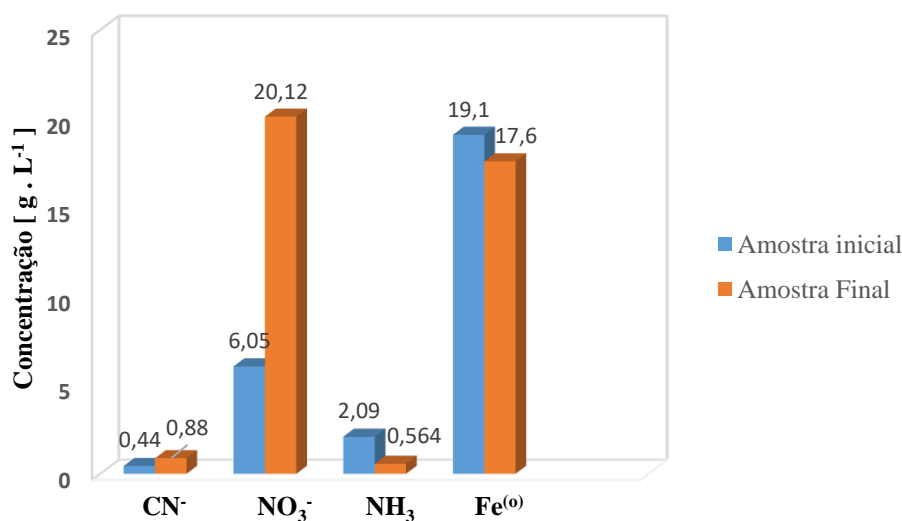
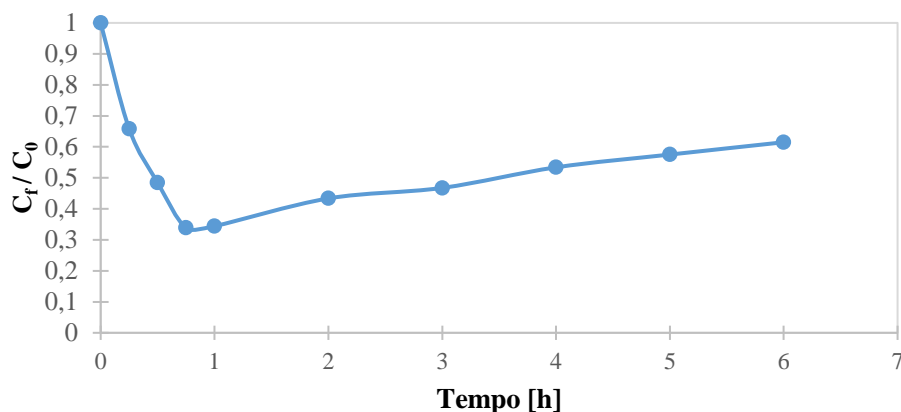


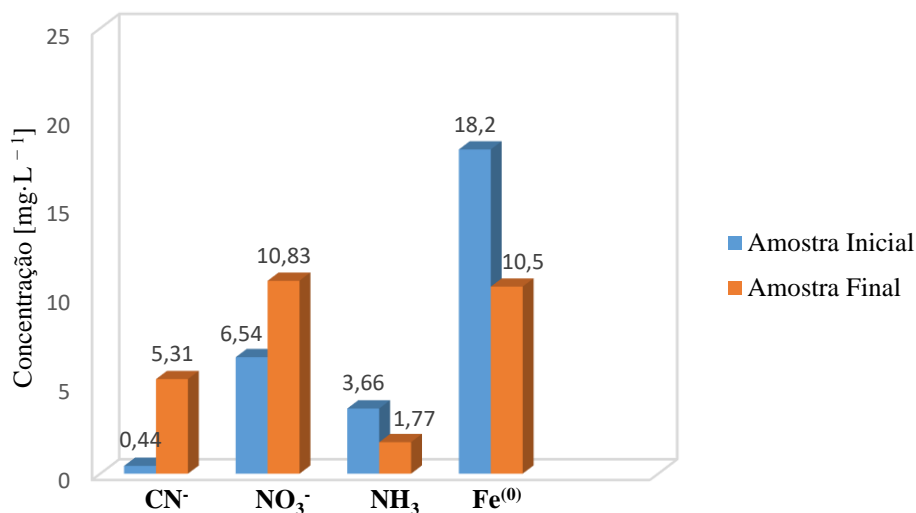
Figura 24 Concentração dos produtos da degradação depois de 6h de irradiação UV-200W com $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 .



O comportamento observado na **Figura 25** mostra a oxidação do complexo com radiação ultravioleta na presença de peróxido de hidrogênio e na ausência de TiO_2 . Embora no eixo das ordenadas é apresentado C_f/C_0 , esse termo poderia também ser descrito como A_f/A_0 (absorbância final dividido por absorbância inicial). O peróxido de hidrogênio auxilia na dissociação dos íons cianeto. Entretanto, a redução na dissociação do complexo pode estar subavaliada, visto que diferentes produtos oxidados pela adição de peróxido estão sendo formados e esses absorvem também no comprimento de onda do ferricianeto, 302 nm.

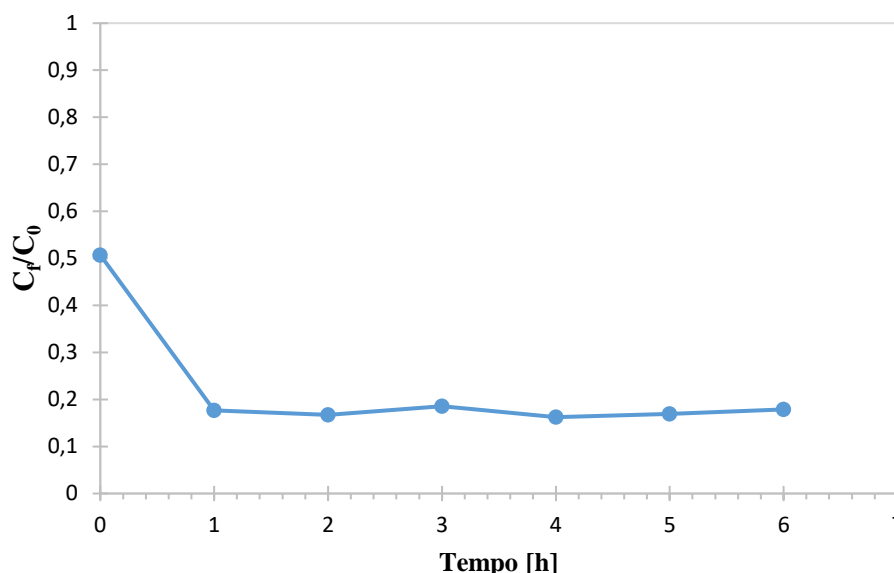
Figura 25 Cinética de degradação do ferricianeto com 1mM de H₂O₂

Esse comportamento de dissociação e possível formação de diferentes elementos, foi conferido nas análises de produtos, conforme observado na **Figura 26**. Nesta análise é possível verificar a dissociação do complexo pela liberação contínua de cianeto livre, porém a formação de nitrato não era contínua, conforme constatado por Chen et al (2014) em estudos de dissociação e formação de produtos de um complexo de cianeto com H₂O₂ em condições alcalinas, concluiu que a reatividade do complexo com H₂O₂ é maior que a reatividade com cianeto. Este resultado está baseado na maior dissociação do complexo, do que na oxidação de cianeto até cianato. Diferentes estudos confirmam que a ação oxidativa do peróxido de hidrogênio nem sempre consegue a degradação completa, especialmente de complexos cianometálicos de ferro em efluentes (Kitis et al, 2005; Young, 1995)

Figura 26 Concentração dos produtos de degradação depois de 6h de irradiação UV-200W com 1.2 g L⁻¹ de TiO₂ e 1mM de H₂O₂

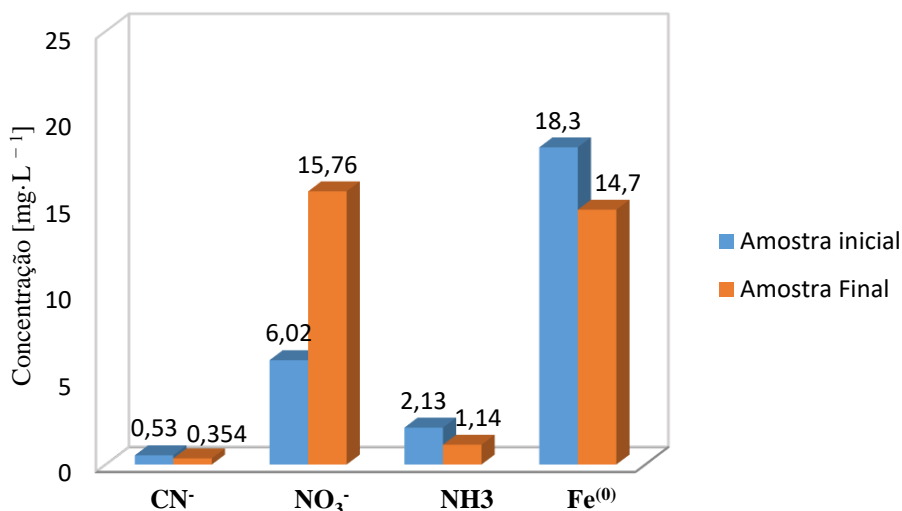
O contraste do melhor comportamento no estudo cinético de TiO_2 mais H_2O_2 da **Figura 27**, comparado com o análise de H_2O_2 da **Figura 25**, está no maior teor de dissociação sem alterações através do tempo, que se atribui à sinergia fotocatalítica de TiO_2 e H_2O_2 , pela dupla formação do radical hidroxila e o poder oxidativo do $\text{O}_2^{\cdot-}$, Segundo Hiraikawa et al (2009), o oxigênio desempenha dois papéis que favorecem o processo: I) melhora a atividade fotocatalítica promovendo o sitio ativo do elétron na banda de condução; II) aceita elétrons gerados em TiO_2 para se reduzir até $\text{O}_2^{\cdot-}$, este conjunto de fatores atacam o complexo ocasionado sua dissociação contínua e a geração de produtos menos tóxicos que o CN livre.

Figura 27 Cinética de degradação do ferricianeto com 1.2 g L^{-1} de TiO_2 + 1 mM de H_2O_2



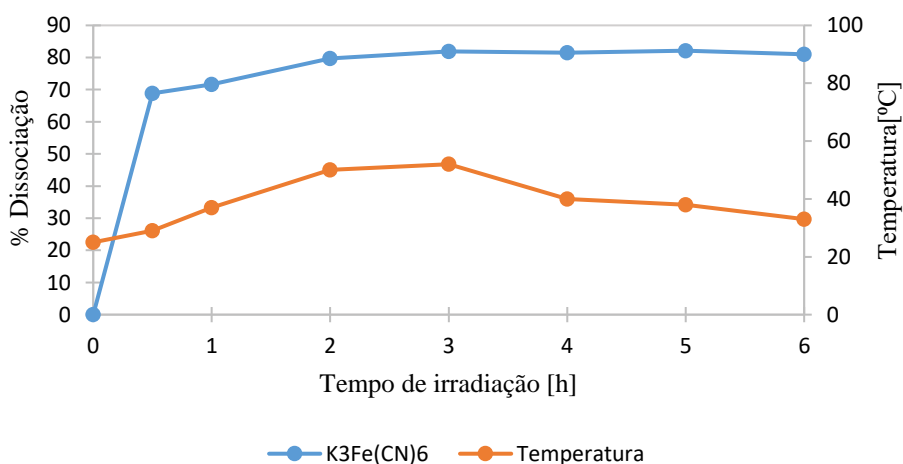
Na **Figura 27**, se observa o maior teor de dissociação do complexo desde a primeira hora de irradiação, e na **Figura 28** valida se a formação contínua de produtos, com amônia chegando até nitrato, existe precipitação de ferro metálico pela redução de $\text{Fe}^{(3+)}$ até $\text{Fe}^{(0)}$ e redução na formação de cianeto livre, o que não se observou em nenhuma das outras condições, este fenômeno de queda é relevante para confirmação da degradação e possível finalização do processo de dissociação do complexo, em concordância com Kuhn (2005) que concluiu que os elétrons fotogerados devem ser suficientes para fornecer a energia ao cianocomplexo e assim se transformar em formas de ligações menos estáveis, conferido pela queda na liberação do íon cianeto.

Figura 28 Concentração dos produtos de degradação depois de 6h de irradiação UV-200W com $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 e 1mM de H_2O_2 .



Para os ensaios com radiação solar (**Figura 29**) foram avaliadas as variações na temperatura, que estiveram entre 25°C e 52°C , onde não foram observadas alterações significativas no processo de dissociação. Segundo Silva, (2011), a fotocatalise heterogênea, não precisa de aquecimento pela ativação fotônica e pode operar em ótimas condições em temperatura ambiente. Gogate & Pandit, (2004) confirmam que a faixa de temperatura ideal para o processo fotocatalítico ocorre geralmente entre 20 e 80°C . Porém esta condição não é regra geral para todos os processos fotolíticos e deve ser conferido segundo cada caso.

Figura 29 Tendência da temperatura e dissociação do complexo com radiação solar



A maior atividade dissociativa do complexo cianometálico foi atingida com radiação solar (**Figura 30**), chegando até 82% de dissociação nas 3 primeiras horas de irradiação.

Embora o alto valor de dissociação e conjuntamente, a alta formação de cianeto livre seja congruente na **Figura 31**, o processo com radiação solar, não atingiu a formação de nitrato nem amônia no processo, significando que houve dissociação do complexo, mas não houve mineralização, o que contradiz os valores obtidos nas condições da lâmpada de emissão direta de radiação UV.

As condições da lâmpada apontaram melhores resultados do que a radiação solar, por: I) incidência contínua de energia pelo valor constante da potência, diretamente ligado com a quantidade de fótons emitidos na ativação do catalisador; II) Ângulo constante de emissão em 45° , enquanto no processo com radiação solar é variável e a maior eficiência encontrasse somente às 12h (45°), além da interferência pelas condições climáticas ou nuvens que evitam uma emissão constante de energia para o sistema; III) Pela quantidade de energia segundo seu comprimento de onda, dado que, quanto maior for o comprimento de onda, menor é a energia de emissão. Para este estudo se mediu a quantidade de energia em ambos os casos, luz artificial e luz solar. No primeiro caso, foi medida uma emissão de radiação UV constante de 24.2 W/m^2 e para radiação solar se teve uma emissão UV média de 2.5 W/m^2 , o que indica que com radiação solar somente se tinha 10% da energia para possível geração de produtos, confirmando que a potência motriz da fotocatalise com TiO_2 é a excitação do catalisador pela energia da radiação UV.

Diferentes poluentes atingem sua degradação por fotocatalise heterogênea com radiação solar, mas sendo o ferricianeto o complexo mais estável produzido na mineração aurífera, não foi possível, nas condições deste estudo, atingir uma taxa considerável de degradação até produtos menos tóxicos.

Figura 30 Cinética de dissociação com radiação solar do ferricianeto com $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2

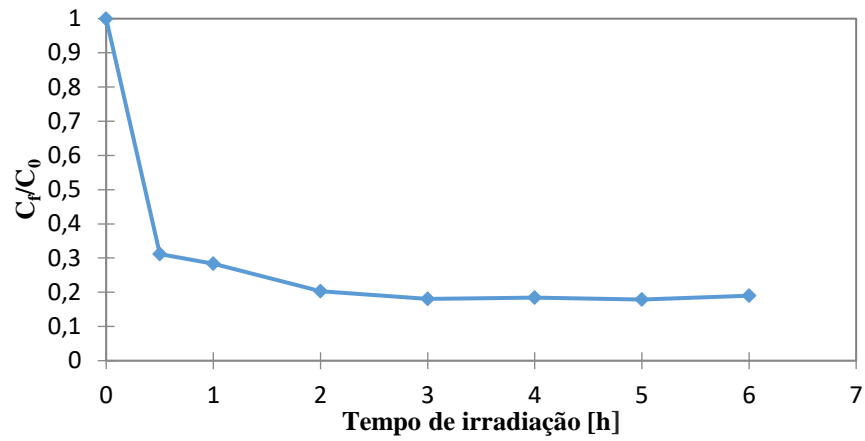
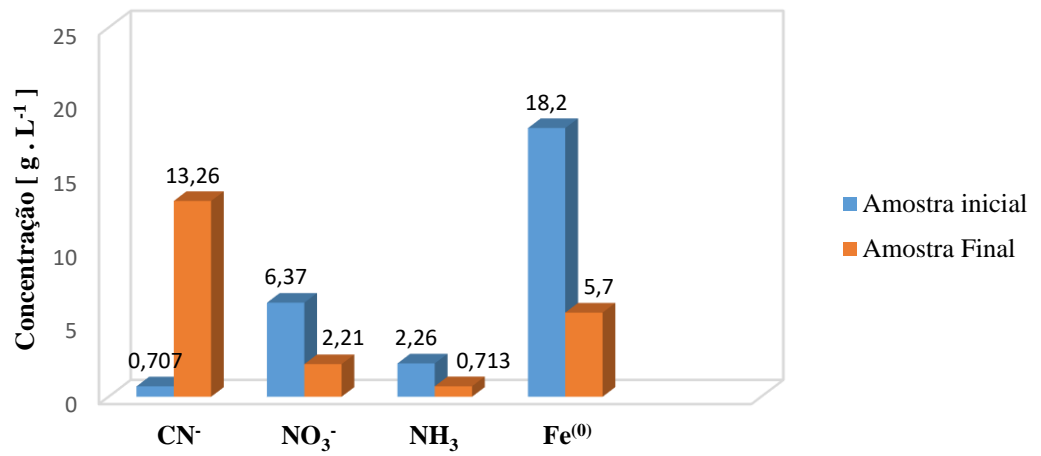


Figura 31 Concentração dos produtos de degradação depois de 6h de irradiação solar com $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2



6. CONCLUSÕES

- Nesta pesquisa se avaliou a variação da potência da lâmpada em 100W e 200W, verificando que a variação incide de forma proporcional ao teor de dissociação do complexo cianometálico, devido ao fluxo de fótons que excitam o sistema causando a ruptura das ligações químicas.
- Nos ensaios realizados, a melhor concentração de TiO_2 para a degradação do complexo num tempo constante foi de 1.2 g.L^{-1} . Na avaliação das concentrações superiores a esse valor foi observado em acordo com a literatura, o fenômeno de espalhamento que acontece na fotocatalise heterogênea.
- É possível afirmar que a fotólise tem um efeito baixo de dissociação do ferricianeto, obtendo somente 20% de dissociação, enquanto a fotocatalise com TiO_2 alcançou 70% de dissociação de um dos complexos mais estáveis do cianeto, ferricianeto.
- Foi possível conferir com os ensaios de fotólise e fotocatalise que efetivamente havia uma dissociação do complexo, além da formação de produtos como nitrato e amônia e precipitação de ferro metálico. Para a fotólise, a dissociação do complexo foi baixa assim como a liberação de cianeto livre, sendo a formação de produtos quase nula. A fotocatalise heterogênea obteve uma alta taxa de dissociação, que foi confirmada com a geração de amônia e posteriormente a formação final de nitrato.
- A oxidação com a mínima concentração de H_2O_2 foi 2,5 vezes menor que a utilizada na indústria, para 100 ppm de ferricianeto encontrou-se desde a primeira hora o forte efeito oxidativo do peróxido e dissociação do complexo, embora apontando uma possível formação de outros complexos.

Em termos de formação de produtos, comparado com a fotocatalise heterogênea, este indicou uma menor formação de nitrato e amônia para um mesmo tempo de irradiação.

- A respeito do comportamento cinético de degradação, nas diferentes condições avaliadas, foi observado que o efeito sobre ferricianeto da fotólise foi menor em relação à fotocatalise, à fotocatalise assistida com peróxido e à fotocatalise com radiação solar. Ao mesmo tempo encontrou-se que com radiação solar se atingiu um alto teor de dissociação 82%, porém, não houve mineralização.
- O melhor resultado em termos de dissociação e degradação, foi atingido no sistema de fotocatalise assistida com peróxido, chegando a 83% de dissociação desde a primeira hora com queda de cianeto livre assim como de amônia para a formação final de nitrato.

8. REFERENCIAS

Acheampong. M; Roel J.W.; Meulepasa and Piet N.L. Lensa. Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater. *J Chem Technol Biotechnol*, v 85, pp 590–613, 2010.

Arevalo C.G, Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con Peróxido de Hidrógeno en un laboratorio de análisis de minerales. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2011.

Bhatnagar, A.; Jain, A. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 281, n.1, p. 49-55, 2004.

Begoña, F. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, departamento de Ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica, España, 2007

Blesa, M. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Usos de óxidos semiconductores materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Buenos Aires: Grafica 12 y 50, 2001.

Canterino, M.; Di Somma, R. Marotta, and R. Andreozzi, “Kinetic investigation of Cu (II) ions photoreduction in presence of titanium dioxide and formic acid.,” *Water Res.*, vol. 42, no. 17, pp. 4498–506, Nov. 2008

Chen, T.F.; Doong, R.A; Lei, W.G. Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion: the effect of hydrogen peroxide and light intensity. *Water sci. Technol.*, v. 37, p. 187-194, 1998.

Chen. F.; Xu Zhaoa.; HuijuanLiua.; Jiuhui Qu. Reaction of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ with H_2O_2 in water under alkaline conditions: Cyanide oxidation, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ catalysis and H_2O_2 decomposition. *Appl. Catal. Benviron.*, vol 158-159, pp. 85-90, April. 2014

Da silva, S. W. DA. Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenoletoxilado em águas residuais. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais PPGE3M-UFRGS, 2013.

Flynn, C.M., Jr.; Haslem, S.M. Cyanide Chemistry—Precious Metals Processing and Waste Treatment: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9429, 1995.

Floguer, HS. Elementos de Engenharia das reações químicas. 3a ed. Rio de Janeiro, RJ, 2002.

Frost.; Sullivan. CEO 360 Degree Perspective of the Global Mining Water and Wastewater Treatment. 2012.

Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38, 1972.

Gómez Leiva. Degradación de cianuros mediante oxidación química en efluentes industriales. Dissertação de mestrado em "Química y desarrollo sostenible", Universidad de Oviedo, Oviedo, Junio de 2012.

Goslich, R.; Dillert, R.; Bahnemann, D. Solar water treatment: Principles and reactors. *Water Science and Technology*, v. 35, n.4 p.137 -148, 1997.

Grieken, V.; J. Aguado, R. Van Grieken, M.-J. J. López-Muñoz, and J. Marugán, "Photocatalytic gold recovery from spent cyanide plating bath solutions," *Gold Bull.*, vol. 38, no. 4, pp. 180–187, Dec. 2005

Johnson C. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective, 2014.

Johnsen, A. R.; Wick, L. Y.; Harms, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, v. 133, n. 1, p. 71–84, 2005.

Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Pradhan, D.; Ansari, M. O.; Han, D. H.; Lee, J.; Cho, M. H. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, n. 3, p. 637–644, 2014.

Kitis M., Akcil A., Karakaya E., Yigit N.O. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals Engineering* 18(3) 353–362, 2005.

Kuhn, D.D.; T.C. Young, Photolytic degradation of hexacyanoferrate (II) in aqueous media: The determination of the degradation kinetics, *Chemosphere*. 60, 2005.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical processes for water treatment. *chem. Rev.* v. 93, n.2, p. 671-698, 1993.

López-Muñoz, J. Aguado, R. van Grieken, and J. Marugán, “Simultaneous photocatalytic reduction of silver and oxidation of cyanide from dicyanoargentate solutions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 86, no. 1–2, pp. 53–62, 2009.

Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J.C., Tyagi, D.K. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 13– 19, 2005.

Moellmann, J. et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, p. 1-8, 2012.

Morais, J. L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de aterro sanitário. Tese de Doutorado em Química. Curso de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p 229, 2005.

Munter, R.; Preis, s.; Kallas, J; Trapido, M.; Veressinina, Y. Advances oxidatin processes (AOPs): Water treatment technology for the twenty-first century. *Kemia-Kemi.* v. 28, n. 5, p.354-362, 2001.

Nogueira Raquel F. P. A fotocatalise heterogenea e sua aplicação ambiental, instituto de química, UNICAMP, CAMPINAS, SP, 1997.

Nural. K.; Ata Akcill. Cyanide and removal option from effluents in gold mining and metallurgical processes, 2013.

Oliveira, Edson. Desinfecção de efluentes sanitários tratados através da radiação ultravioleta. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2003.

Peiro, A.M., Ayllón, J.A., Peral, J., Doménech, X. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *App. Catal. B: Environ.*, 30, n.8, p359-373,2001.

Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O'shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p. 331–349, 2012.

Pineda C. Estudio de la degradación de complejos fuertes de cianuro en soluciones acuosas, usando fotooxidación catalítica avanzada, 2009. 124f. Doctorado en Ingeniería y ciencias aplicadas-Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del estado de Morelos, Cuercavana, 2009.

Rader, W., Ljiljana Solujic., Emil Milosavljevic., James Hendrix., John Nelson. "Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents", *Environmental Pollution.*, vol. 90, pp. 331-334, 1995.

R. Van Grieken., J. Aguado., M. López-Muñoz, and J. Marugán. "Photocatalytic gold recovery from spent cyanide plating bath solutions," *Gold Bull.*, vol. 38, no. 4, pp. 180–187, 2005.

Sarla , M., Pandit, M., Tyagi, D. K., & Kapoor, J. C. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical. *Journal of Hazardous Materials*, 49–56, 2004

Sharma V. K. and B. V. N. Chenay, "Heterogeneous photocatalytic reduction of Fe(VI) in UV-irradiated titania suspensions: effect of ammonia," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 35, no. 7–8, pp. 775–781, Jul. 2005.

Silva de oliveira. J; Silveira. L. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis, 2011.

Szyplinska, P. CEO 360 Degree Perspective of the Global Mining Water and Wastewater Treatment Market, 2012.

Tang, W.; An, H. UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 31, p 4157-4170, 1995.

Toor, A.; Verma, A.; Jotshli, C.; Bajpai, P.; Singh, V. Photocatalytic degradation of direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, v 68, p 53-60, 2006.

Hirakawa Tsutomu; Chifumi Koga.; Nobuaki Negishi.; Koji Takeuchi.; Sadao Matsuzawa. "An approach to elucidating photocatalytic reaction mechanisms by monitoring dissolved oxygen: Effect of H₂O₂ on photocatalysis". *Appl. Catal. B Environ.*, vol 87, pp. 46-55, August, 2009.

UM-Water. Relatório mundial das nações unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos. Águas residuais, o recurso inexplorado, 2017.

UM-Water. Relatório mundial das nações unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos. Água para um mundo sustentável, 2015.

US EPA. Managing Cyanide in Metal Finishing, Capsule Report, Office of research and Development, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, United States, 2000.

Vidal, A.; Herrero, J.; Romero, M.; Sanchez, B.; Sanchez, M. Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v. 79, p.213-219, 1994.

Wang, Y. et al. Review of the progress in preparing nano TiO₂: an important environmental engineering material. *Journal of environmental Sciences*, v. 26, p. 2139-2177, 2014.

W.S. Rader, L. Solujic', E.B. Milosavljevic', J.L. Hendrix, Sunlight-induced photochemistry of aqueous solutions of hexacyanoferrate(II) and -(III) ions, *Environ. Sci. Technol.* V 27, p 1875–1879, 1993.

Young, C.A. Jordan, T.S Cyanide remediation: current and past technologies. In *Proc. Of the Tenth Annual Conference on Hazardous Waste Research*, Kansas, USA, USA, pp. 104-129, 1995.