

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA NA DESTRUIÇÃO  
DO CIANETO:  
FASE GASOSA × FASE AQUOSA**

**Cassia Regina Rosa**

**Orientador: Dr. José Roberto Guimarães**

Dissertação de Mestrado

Campinas - SP Brasil

1998

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA NA DESTRUIÇÃO  
DO CIANETO:  
FASE GASOSA × FASE AQUOSA

Cassia Regina Rosa  
Orientador: Dr. José Roberto Guimarães

Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Civil como parte dos  
requisitos exigidos para obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Saneamento

Campinas - SP Brasil

1998

Atesto que esta é a versão definitiva  
da dissertação/tese. 24/11/98  
Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES  
Matrícula: 24.561-5 *Roberto*

5756066  
9909545

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
BIBLIOTECA

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
V.	EX.
TIPO BC/	37385
PREÇO	229,99
<input type="checkbox"/> V	<input checked="" type="checkbox"/> D
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	27/04/99
N.º CPD	

CM-00122678-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R71u Rosa, Cassia Regina  
Utilização da fotocatalise heterogênea na destruição do cianeto: fase gasosa × fase aquosa. / Cassia Regina Rosa.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: José Roberto Guimarães  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil

1. Fotocatálise. 2. Cianetos. 3. Radiação ultravioleta... 4. Dióxido de titânio. I. Guimarães, José Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA NA DESTRUIÇÃO DO CIANETO:  
FASE GASOSA × FASE AQUOSA**

Autora: Cassia Regina Rosa

Dissertação de Mestrado aprovada pela banca examinadora constituída por:



---

Dra. Rosana M. Alberici  
QUÍMICA - UNICAMP



---

Prof. Dr. Edson A. Abdul Nour  
FEC - UNICAMP



---

Prof. Dr. José Roberto Guimarães  
FEC - UNICAMP

CAMPINAS  
1998

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este meu trabalho aos meus pais: Lázaro Vilela Rosa (em memória), que sempre me incentivou e encorajou a continuar os meus estudos e também a minha mãe: Nair Chinaglia Rosa (em memória), por toda a dedicação, carinho e amor com que fui criada. Tenho certeza que de onde eles estiverem estão muito orgulhosos, por tudo que fiz e pretendo fazer na minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Gostaria de agradecer especialmente aos meus familiares:*

*As minhas irmãs, Lena e Ester por todo apoio, carinho e conselhos dados nas horas mais difíceis de minha vida.*

*Ao meu cunhado Luís, por todo o incentivo e força na minha vida profissional*

*Aos meus queridos irmãos, José Batista, Rui, e Cêlio.*

*E aos meus sobrinhos, Tadeu, Felipe e Mariana, que me deram e darão muitas alegrias.*

*A nossa amiga e companheira de família Dirce*

*Ao meu orientador, José Roberto Guimarães pela orientação, atenção e oportunidade.*

*A Raquel, por toda sua ajuda e atenção.*

*Aos meus novos amigos que encontrei nesta cidade e que tão bem me acolheram: Sérgio “Henrique”, Carolina, Elcy “Meire”, Pina, Rosemary, Viviane, Sueli, Robinson, Cássia, Roseneide.*

*Aos companheiros de trabalho do laboratório de saneamento: Sandra, Luciano, Renatinha, Silvia, Tito, Ana Paula.*

*Aos companheiros da sala de computação: Marcelo, Tânia, Naylson, Renata; Badá, Perna e Angela.*

*As antigas amigas Marta, Silvia e Fátima, que sempre me deram palavras de amor e carinho.*

*Aos funcionários da UNICAMP: Paula (secretária do DSA) por toda a atenção, Adalicio (CEMEQ), que me socorreu numa hora difícil; as bibliotecárias: Raquel e Rose por toda atenção ao longo do meu curso; ao Wagner, estagiário da computação do DHS, por encontrar meus arquivos perdidos; aos funcionários do departamento de química Pimpim, Fontana, pela ajuda no meu trabalho.*

*Ao Obadias funcionário do laboratório do DRH e ao estagiário Rodrigo, pela ajuda no meu trabalho.*

*Aos amigos da química por toda a ajuda e força que me deram: Fernando, Helena, Noemi, Patrício, Cláudia, Cristina, Pedrão.*

*A FAPESP pelo apoio e oportunidade de desenvolver este trabalho.*

<b>SUMÁRIO</b>	<b>pág.</b>
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivos específicos.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Poluição ambiental.....	6
3.2 Cianeto.....	7
3.2.1 Produção de cianeto.....	7
3.2.2 Limites de concentração de cianeto descartados nas águas naturais.....	9
3.3 Processos convencionais para tratamentos de efluentes industriais.....	12
3.3.1 Carvão ativado.....	12
3.3.2 “Air stripping”.....	12
3.3.3 Tratamento biológico.....	1
3.3.4 Precipitação química.....	13
3.3.5 Incineração.....	13
3.4 Processos de tratamento para resíduos contendo cianeto.....	13
3.4.1 Oxidação química.....	13
3.4.1.1 Cloração.....	14
3.4.1.2 Tratamento com permanganato.....	15
3.4.1.3 Ozonização.....	15

3.4.1.4 Tratamento com peróxidos.....	16
3.4.1.5 Reação com aldeídos e cetonas.....	16
3.4.2. Oxidação eletroquímica.....	17
3.4.3 Decomposição biológica.....	17
3.4.4 Processos oxidativos avançados - (POAs) .....	18
3.4.4.1 Sistemas homogêneo - sem iluminação.....	19
a) Sistema $O_3/H_2O_2$ .....	19
b) Sistema $O_3/ OH^-$ .....	20
c) Sistema $H_2O_2/Fe^{2+}$ (Reagente de fenton) .....	21
3.4.4.2 Sistemas homogêneos - com irradiação.....	21
a') Sistema $O_3/UV$ .....	21
b') Sistema $us/ UV$ .....	22
c') Sistema $H_2O_2/ UV$ .....	22
3.4.4.3 Fotocatálise heterogênea.....	22
a'') Dióxido de titânio ( $TiO_2$ ).....	24
b'') Reações de fotodegradação do cianeto.....	32
3.5 Consumo energético.....	36
3.5.1 Energia elétrica consumida por unidade de massa (EE/M).....	37
3.5.2 Energia elétrica por ordem de magnitude por $m^3$ (EE/O).....	37
4 METODOLOGIA.....	38
4.1 Reagentes .....	38
4.2 Lâmpadas de UV.....	39
4.3 Aparelhos.....	39
4.4 Reator fotocatalítico.....	40
4.4.1 Dimensões do reator fotocatalítico.....	40
4.4.2 Fixação do fotocatalisador.....	41
4.4.3 Determinação do carbono orgânico total - TOC.....	41

4.4.4 Espectro de emissão das lâmpadas	41
4.5 Ensaio de degradação de cianeto	43
4.5.1 Preparação e padronização das soluções de cianeto	43
4.6 Monitoramento da concentração de $CN^-$ por potenciometria	43
4.7 Ensaio de degradação na fase aquosa	44
4.7.1 Sem aeração	44
4.7.2 Com aeração	45
4.7.2.1 Teste no escuro	46
4.7.2.2 Análise do cianato por injeção de fluxo contínuo, com detector condutométrico	47
4.7.2.3 Determinação da intensidade luminosa	49
4.7.3 Fase aquosa ensaio de degradação de cianeto na fase gasosa	49
4.7.3.1 Repetibilidade dos ensaios de degradação do cianeto	51
4.7.3.2 Expressão de concentração utilizada para gases	51
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>52</b>
5.1 Análise do carbono orgânico total (TOC)	52
5.2 Cinética das reações de degradação fotocatalíticas	53
5.2.2 Intensidade das lâmpadas	53
5.3 Parâmetros que influenciam a degradação fotocatalítica do cianeto	53
5.3.2 Intensidade luminosa das lâmpadas	53
5.3 Ensaio de degradação do cianeto em fase aquosa	54
5.3.1 Comparação entre duas diferentes fontes de irradiação	54
5.3.2 Efeito da vazão de alimentação na fotodegradação do cianeto	57
5.3.3 Fotólise de cianeto utilizando lâmpada germicida	58
5.3.4 Efeito da variação da carga molar do íon cianeto na superfície do fotocatalisador	60
5.4.5 Efeito da aeração na fotodegradação do cianeto	61

de fluxo contínuo (FIA), com detector condutométrico.....	69
5.4 Ensaaios de degradação do cianeto em fase gasosa.....	81
5.4.1 Resultados da fotodegradação do cianeto.....	81
5.6 Determinação do consumo energético.....	76
6 CONCLUSÕES.....	78
7 BIBLIOGRAFIAS.....	81
ABSTRACT.....	89

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Efeito do pH na distribuição de ácido cianídrico e íon cianeto em água.....	9
Figura 3.2:	Esquema da partícula de um fotocatalisador.....	23
Figura 4.1:	Esquema do reator fotocatalítico.....	40
Figura 4.2:	Espectros de emissão das lâmpadas A) luz negra e B) luz germicida.....	42
Figura 4.3	Esquema do sistema de fotocatalise heterogênea, sob aeração.....	46
Figura 4.4	Esquema da Análise por Injeção em Fluxo Contínuo .....	48
Figura 4.5	Representação do sistema utilizado na degradação do cianeto na fase gasosa.....	50
Figura 5.1:	Medidas de carbono orgânico total (TOC), em amostras de água.....	52
Figura 5.2:	Variação da concentração de cianeto em função do tempo de irradiação, sob de irradiação das lâmpadas germicida ( $\lambda=254$ nm) e luz negra ( $\lambda=350$ nm).....	55
Figura 5.3:	Variação da concentração de cianeto (luz germicida - 30 W).....	57
Figura 5.4:	Variação da concentração de $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , pelo ação da Fotólise (luz germicida).....	59
Figura 5.5:	Degradação do cianeto em baixos valores de carga molar ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ), nas concentrações de 5, 25 e $75 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ .....	60
Figura 5.6:	Degradação do cianeto em altos valores de carga molar ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ), nas concentrações de 75 e $100 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ .....	61
Figura 5.7:	Variação da concentração de cianeto, sob irradiação da luz germicida, na vazão de $22,4 \text{ mL min}^{-1}$ .....	62
Figura 5.8:	Variação da degradação do cianeto em diferentes concentrações, em 120 minutos de irradiação (luz germicida - 30W).....	64
Figura 5.9:	Variação da concentração do cianeto na fase aquosa, em diferentes vazões, com aeração no reator.....	67
Figura 5.10:	Determinação da concentração do íon cianato por injeção de fluxo	

	contínuo, com detector condutométrico.....	71
Figura 5.11	Representação da remoção de cianeto na fase gasosa, sob duas fontes de irradiação.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Concentração máxima de cianeto em diferentes classes de águas.....	11
Tabela 3.2:	Representação de diferentes processos oxidativos avançados (POAs).....	19
Tabela 3.3:	Compostos passíveis de serem degradados por fotocatalise heterogênea.....	27
Tabela 5.1:	Medidas da intensidade luminosa das luzes negra e germicida.....	61
Tabela 5.2:	Resultado da fotodegradação de cianeto numa solução de $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , em 120 minutos de irradiação.....	62
Tabela 5.3:	Dados experimentais referentes ao processo de fotocatalise heterogênea em solução de $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sob irradiação da luz germicida.....	65
Tabela 5.4:	Representação da degradação (%) do cianeto pela ação da fotólise. A concentração da solução utilizada foi $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sob irradiação da luz germicida.....	66
Tabela 5.5:	Dados experimentais do processo de degradação do cianeto na fase aquosa em $25 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sob 120 minutos de irradiação com luz germicida, e vazão de $22,4 \text{ mL min}^{-1}$ .....	72
Tabela 5.6:	Dados experimentais da degradação de cianeto na vazão de $29 \text{ mL min}^{-1}$ , e com concentrações de 25, 50, $100 \text{ mg L}^{-1}$ .....	73
Tabela 5.7:	Padrão de lançamento de cianeto para diferentes corpo d'água.....	74
Tabela 5.8:	Comparação da concentração de cianeto com padrões de potabilidade da água.....	75
Tabela 5.9:	Dados experimentais da degradação do cianeto em fase aquosa.....	76
Tabela 5.10:	Resultados da determinação do íon cianato ( $\text{CNO}^-$ ).....	78
Tabela 5.11:	Resultados experimentais da determinação do íon cianato ( $\text{CNO}^-$ ).....	79
Tabela 5.12:	Resultados experimentais da degradação do cianeto na fase gasosa.....	82

Tabela 5.13: Cálculos dos consumos energéticos das degradações do cianeto nas fases aquosa e gasosa, sob 60 minutos de irradiação e diferentes condições de aeração.....	84
--	----

**LISTA DE ABREVIATURAS**

BC - Banda de Condução

BV - Banda de Valência

Conc. - Concentração

EE/M - Energia Elétrica por Unidade de Massa

EE/O - Energia Elétrica por Ordem de Magnitude por m<sup>3</sup>

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

FIA - "Flow Injection Analysis"

ppmv - Parte por milhão em volume

POAs - Processos Oxidativos Avançados

TOC - Carbono Orgânico Total

us - Ultrassom

UV - Ultravioleta

**LISTA DE SÍMBOLOS**

- $e^-$  - Elétron fotogerado
- $E^\circ$  - Potencial de oxidação
- $HO^\bullet$  - Radical hidroxila
- $K_a$  - Constante de dissociação de um ácido
- $K$  - Constante de velocidade da reação
- $h\nu$  - Fóton emitido por fonte luminosa
- $h^+$  - Lacuna fotogerada
- $k$  - Constante de adsorção
- $K'$  - Constante de primeira ordem
- $mg_{CN^-} L^{-1}$  - Miligrama de cianeto por litro
- $mg_{CNO^-} L^{-1}$  - Miligrama de cianato por litro
- nm - Nanômetros
- $Q$  - Vazão
- $r$  - Velocidade de oxidação fotoquímica
- $t_{1/2}$  - Tempo de meia-vida
- $V_o$  - Velocidade inicial
- $V_r$  - Volume do reator
- $W$  - Watts
- $\lambda$  - Comprimento de onda

## RESUMO

ROSA, C.R. **Utilização da fotocatalise heterogênea na destruição do cianeto: fase gasosa × fase aquosa** Campinas: FEC, UNICAMP, 1998. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 89 p.

A fotocatalise heterogênea foi o processo utilizado neste trabalho, para desenvolver estudos de degradação do íon cianeto, em fase aquosa e gasosa. O reator fotocatalítico foi preparado fixando-se o fotocatalisador dióxido de titânio na superfície interna de um cilindro de vidro de borossilicato. As fontes de irradiação ultravioleta utilizada, foram as lâmpadas germicida e luz negra, de 30 W de potência. Para o monitoramento da concentração do íon cianeto, foi utilizado um eletrodo sensível ao íon em questão.

Na primeira parte do trabalho, a degradação do cianeto foi realizada em fase aquosa, utilizando um sistema em recirculação. Os parâmetros avaliados durante o processo de degradação fotocatalítica foram: o uso de diferentes fontes de irradiação (luz germicida e luz negra), a variação da carga molar, e o uso de diferentes condições de aeração.

Os resultados obtidos mostraram ser a luz germicida, mais eficiente na remoção do cianeto, em reação à luz negra, com 81% e 46% de remoção respectivamente. Com a variação da carga molar, uma maior remoção foi obtida para baixos valores de carga molar, sendo que para os valores 3,0, 7,7, 23,2  $\mu\text{mol min}^{-1}$ , remoções de 93, 80, 50 %, foram obtidas respectivamente. Para valores mais altos como 239, 284 e 372  $\mu\text{mol min}^{-1}$ , a remoção obtida foi de 63, 46 e 48,5 %, respectivamente. Possivelmente ocorre uma saturação dos sítios ativos na superfície do dióxido de titânio, impedindo que maiores eficiência sejam obtidas para maiores cargas molares. O sistema com aeração no reator fotocatalítico durante a irradiação provocou melhores influências de fotodegradação de cianeto (99,2 %) em relação ao sistema sem aeração (74,8 %), bem como ao sistema em que a aeração foi feita na solução antes que esta fosse bombeada para o reator (78 %).

Na segunda etapa do trabalho, foi realizada a degradação do cianeto em fase gasosa, com passagem única pelo reator. Sendo, os resultados obtidos para concentrações de

entrada do gás nos valores de 126, 168, 264, 63, 127, 101 e 99 ppmv, remoções de 55, 33, 56, 55, 39, 39, 53 %, foram obtidas ao ser utilizada a luz germicida. Com luz negra, na concentração de entrada no valor de 98, 147 e 145 ppmv, as remoções obtidas foram de 25, 34 e 38 %, respectivamente.

Palavras chaves: fotocatalise heterogêna, cianeto, luz ultravioleta, dióxido de titânio.

## 1 INTRODUÇÃO

Há indícios históricos de que o cianeto e seus compostos derivados venham sendo utilizados pelo homem desde a antiguidade. Os romanos utilizavam o cianeto, extraído de sementes de frutas como o pêsego, cereja, damasco, ameixa, como produto destinado à execução e extermínio de pessoas (MANAHAN, 1984). Entretanto, foi apenas em 1864 que Hector Roessler, na Alemanha, obteve este composto em laboratório, por meio de um processo sintético, diferentemente do método de extração que vinha sendo utilizado até então (STRAUS e NETO, 1978).

O ácido cianídrico (HCN) é um gás pouco percebido pelo olfato humano, quando em pequena concentração no ar. Além disso, o pKa deste ácido é de aproximadamente 9,3 (BACCAN et. al., 1980), significando ser um ácido fraco, ou seja, na maioria dos ambientes aquáticos naturais encontra-se na forma HCN, não sendo considerado, neste caso, outras formas orgânicas e complexadas.

Os compostos derivados do cianeto distribuem-se entre formas orgânicas e inorgânicas. As orgânicas, ou nitrilas, correspondem a compostos neutros que não se ionizam, mesmo em meio aquoso e ácido (ALLINGER et. al., 1976). As formas inorgânicas correspondem a derivados metálicos do HCN que, em alguns casos, podem ser dissociados em meio aquoso formando  $CN^-$  e complexos com metais pesados, alguns muito estáveis até mesmo em meio ácido como, por exemplo, aqueles com cobalto (HESLOP e JUNES, 1976; BHAKTA et. al., 1992).

Algumas indústrias utilizam estes compostos diretamente em seus processos de produção como, por exemplo, em trabalhos de eletrodeposição e polimento de metais, em processos fotográficos, etc. Em outras atividades ele é descartado como subproduto de

alguns processos, por exemplo, nas indústrias que trabalham com refinamento e derivados de petróleo, fecularias, etc. (MANAHAN, 1994; AZEVEDO, 1992).

O cianeto é um composto altamente tóxico. Dose de 60 a 90 mg de sais de cianeto (ou HCN) pode provocar a morte de um homem de maneira quase instantânea (MANAHAN, 1994; QUAGLIANO e VALLARINO, 1973). Embora, o cianeto reaja com muitos metais presentes nas enzimas, ele apresenta uma maior afinidade pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$  presente na enzima citocromo-oxidase, com o qual forma um complexo muito estável. Esse processo inibe o metabolismo de transporte de elétrons, impedindo a respiração celular (LOOMIS, 1978).

Segundo a Portaria 36 do Ministério da Saúde de 19/01/90, que começou a vigorar a partir de 23/01/92, o limite estabelecido como padrão de potabilidade de água é de  $0,1 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , enquanto que o Decreto Estadual 12.486 de 20/10/78 considera um valor de  $0,2 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ . A Organização Mundial da Saúde (OMS) adotou o valor limite de  $0,1 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$  e a Comunidade Econômica Européia (CEE) de  $0,05 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ . No Canadá esse nível é de  $0,2 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , enquanto que no Japão esse composto não pode ser detectado em águas.

Nas águas dos rios, a toxicidade de cianeto aos organismos aquáticos varia largamente com o pH, temperatura e concentração de oxigênio dissolvido. Nos níveis de pH geralmente encontrados nas águas naturais, concentrações de cianeto livre a de  $0,05$  a  $0,1 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$  mostraram-se fatais para muitos peixes sensíveis, e concentrações acima de  $0,2 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$  são rapidamente letais para a maioria das espécies de peixes (CETESB, 1978).

De um modo geral, os processos oxidativos que utilizam como reagentes oxidantes  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{O}_2$ , etc, podem ser aplicados a várias classes de compostos orgânicos. Entretanto, na maioria dos casos, apesar da reação ser termodinamicamente favorável, a velocidade da mesma é muito baixa, inviabilizando a sua utilização sob o ponto de vista econômico. Além disso, intermediários destas reações podem ser ainda mais tóxicos que a própria substância a ser oxidada (WERBER e SMITH, 1986).

Vários processos de destruição de cianeto têm sido propostos. A oxidação química é uma das mais aplicadas onde são empregados tratamentos com cloro, ozônio, e peróxidos, entre outros. A oxidação eletrolítica e a incineração também são aplicadas em alguns casos. Todos estes tratamentos, no entanto, apresentam alguns inconvenientes, principalmente quando utilizados em soluções diluídas, que é o caso mais freqüente de aplicação (PERAL e DOMÈNECH, 1992).

A cloração, uma das alternativas mais utilizadas, não é efetiva em casos onde o cianeto encontra-se complexado com metais, tais como ferro, cobalto e níquel (BHAKTA et. al., 1992). Além disso, existe um problema adicional relacionado com a estocagem do oxidante. Estudos da viabilidade do tratamento biológico de cianeto em efluentes também têm sido realizados, principalmente em águas residuárias de fecularias (AZEVEDO, 1992).

Diante do exposto, fica evidente o uso de processos que visem a degradação de resíduo contendo cianeto, por não ser aconselhável o seu descarte ao meio ambiente sem um tratamento prévio, devido aos danos que podem causar aos seres vivos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tratamentos emergentes que vêm se destacando nos últimos anos por proporcionarem uma completa mineralização dos poluentes a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e, alguns casos de formação de ácidos, por exemplo, o ácido clorídrico, quando o composto for um organoclorado. Neste tipo de processo não há apenas uma mudança de fase dos poluentes como ocorre em alguns tipos de tratamentos convencionais como “air stripping” e adsorção em carvão ativado, mas uma destruição completa destes poluentes.

A fotocatalise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados, que utiliza um semicondutor como fotocatalisador, que ao ser ativado com luz ultra violeta (UV) produz radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ) na superfície deste fotocatalisador. Estes radicais formados são fortes agentes oxidantes, capazes de degradarem uma ampla faixa de compostos orgânicos e inorgânicos altamente tóxicos como, por exemplo, o cianeto. Este processo mostrou um grande potencial que pode vir a ser utilizado pelas indústrias, uma vez que possibilita a degradação do cianeto a compostos totalmente inócuos e de abundante presença no meio ambiente ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) ou até mesmo formar o íon

cianato ( $\text{CNO}^-$  - composto intermediário menos tóxico), ao contrário da cloração, o processo mais utilizado na destruição do cianeto atualmente, que forma o cloreto de cianogênio um composto tóxico como subproduto. Estes fatos apresentados são fatores incontestáveis e que justificam amplamente o desenvolvimento deste trabalho.

## **2 OBJETIVOS**

Este trabalho, tem como principal objetivo a destruição fotocatalítica do cianeto, nas fases aquosa e gasosa, utilizando a fotocatalise heterogênea, um Processo Oxidativo Avançado (POA).

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Escolher a melhor fonte luminosa (luz germicida ou luz negra).
- Avaliar a influência da concentração inicial do cianeto.
- Otimização da vazão a ser utilizada.
- Desenvolver e adaptar um método para o monitoramento da fotodegradação do cianeto na fase aquosa e gasosa.
- Fixar fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$ ) na superfície interna do reator.
- Determinar a contribuição da fotólise na degradação do cianeto.
- Observar a eficiência do sistema variando a carga molar.
- Analisar a influência da aeração na degradação do cianeto.
- Comparar a eficiência do processo em fase aquosa e gasosa.
- Determinar a constante de velocidade ( $K'$ ) da reação de degradação do cianeto.
- Determinar o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) da reação de degradação do cianeto.

Na busca de satisfazer as necessidades e exigências da sociedade moderna, com o passar dos anos, estes benefícios tecnológicos foram revertidos em sérios problemas ambientais, pois o grau de periculosidade de muitos resíduos formados e descartados, passaram a comprometer a saúde pública e o ambiente.

Compostos orgânicos voláteis, pesticidas e PCBs, íons metálicos, compostos de cianetos são alguns dos inúmeros resíduos originários de vários processos industriais, que são classificados pela Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos da América (US-EPA), como sendo altamente tóxicos (CORBITT, 1989). Neste país, a produção de resíduos de cianeto é da ordem de 19 mil m<sup>3</sup> por ano, sendo que, no Brasil, segundo STRAUS (1978), no início da década de 1970, somente no Estado de São Paulo eram produzidos anualmente 4200 toneladas de resíduos sólidos contendo cianeto.

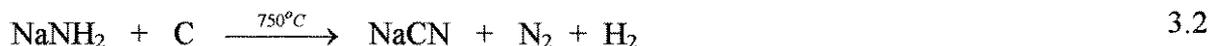
O ácido cianídrico é a forma ácida do cianeto, e é considerado um resíduo altamente perigoso, sendo classificado pela EPA como de alta periculosidade devido a sua elevada toxidez. É muito utilizado na extração de metais nobres de seu minério bruto como ouro e prata por formar um complexo altamente estável (SEILER e SINGEL, 1988). A quantidade utilizada de ácido cianídrico por um mineradora particular, por volta de 1970, nos seus procedimentos de lixiviação de ouro do material bruto, foi de 1,25 toneladas diárias (MANAHAM, 1984).

## **3.2 Cianeto**

O cianeto é um composto altamente tóxico para a grande maioria dos organismos vivos. Portanto, quando este composto ou mesmo alguns de seus derivados forem descartados no meio ambiente em determinadas concentrações, podem ocorrer efeitos altamente deletérios a biota.

### **3.2.1 Produção de cianeto**

O principal composto de cianeto fabricado é o cianeto de sódio (NaCN), que pode ser obtido via processo *Castener*, reagindo com sodamina a elevadas temperaturas (LEE, 1996).



A partir da acidificação do cianeto de sódio (NaCN) ou cianeto de cálcio (Ca(CN)<sub>2</sub>), obtém-se o ácido cianídrico (HCN). Esta forma ácida de cianeto também é muito utilizada em processos industriais.



O ácido cianídrico também pode ser obtido a partir do processo de *Andrussow* (LEE, 1996).



O ácido cianídrico é considerado um ácido fraco ( $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$ ), com valor de pKa igual a 9,3. Em água forma o íon cianeto, de acordo com a Equação 3.6. Por ser um ácido fraco é pouco dissociável, e os íons de cianeto formados em solução sofrem hidrólise de acordo com a Equação 3.7. Deste modo, o equilíbrio químico é deslocado para a formação do ácido cianídrico, característica esta dos ácidos fracos. O equilíbrio químico atingido entre as duas espécies pode ser representado de acordo com a Equação 3.6.



As quantidades de ácido cianídrico e do íon cianeto presentes em solução aquosa dependem do valor do pH do meio, como mostrado na Figura 3.1. Em soluções aquosas, se o pH se encontra em valor igual ao do pKa do ácido cianídrico, as proporções entre estas duas espécies serão iguais. Já um cuidado maior deve ser tomado em soluções onde o valor de pH é menor que 9,3, pois ocorrerá um deslocamento do equilíbrio químico da solução em direção a formação do ácido cianídrico. O fato de um gás, o HCN pode se desprender da solução e

provocar uma intoxicação ou até mesmo a morte de seres humanos, dependendo da concentração utilizadas e do período de exposição. Em valores acima de pH, há formação de uma maior concentração do íon cianeto.

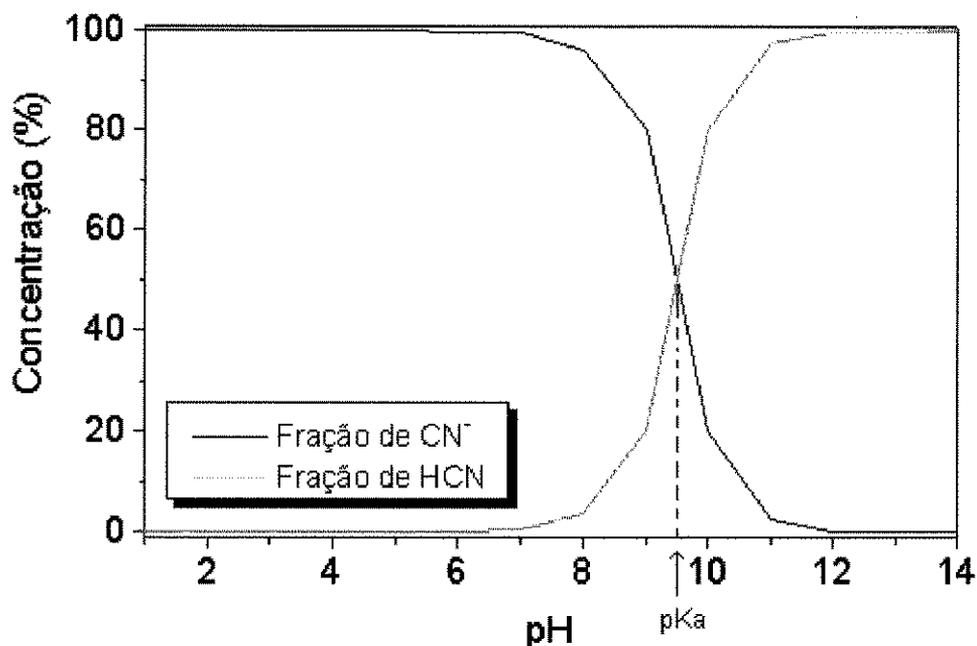


Figura 3.1: Efeito do pH na distribuição de ácido cianídrico e íon cianeto em água.

### 3.2.2 Limites permicíveis de cianeto

O fato do cianeto ser um resíduo altamente tóxico, prejudicial a grande maioria dos organismos vivos presentes no meio ambiente, fez com que o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelecesse uma concentração máxima de cianeto permissível de ser encontrada nos cursos d'água naturais.

Normas estabelecidas pelo CONAMA (Resolução nº 20/1986), para o curso d'água destinados a abastecimento da população, abrangendo todo território nacional, subdivide em 9 categorias, as águas doces e salinas. As concentrações máximas de cianeto, de acordo com as respectivas categorias, podem ser encontradas na Tabela 3.1:

Classe especial: destinada ao abastecimento doméstico, sem prévia ou simples desinfecção, e a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

Classe 1 e 2: destinada ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado (Classe 1) e tratamento convencional (Classe 2); a proteção das comunidades aquáticas; a recreação de contato primário; a irrigação de hortaliças; e a irrigação natural e/ou intensiva.

Classe 3: destinada ao abastecimento após o tratamento convencional; a irrigação de culturas arbóreas, cerelíferas e forrageiras; e a dessedentação de animais.

Classe 4: destinada a navegação, harmonia paisagística e a recreação de contato secundário.

Classe 5 e 7: destinada a recreação de contato primário, a proteção das comunidades aquáticas e a criação natural e/ou intensiva.

Classe 6 e 8: destinada a navegação comercial, harmonia paisagística; e a recreação de contato secundário.

Tabela 3.1: Concentração máxima de cianeto em diferentes classes de águas.

Classificação	Classe	Teor de CN <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
Águas Doces	Classe Especial	-
	Classe 1	0,01
	Classe 2	0,01
	Classe 3	0,2
	Classe 4	-
Águas Salinas	Classe 5	0.005
	Classe 6	-
Águas Salobras	Classe 7	0.005
	Classe 8	-
Despejos		0,2

Fonte: AZEVEDO, 1992

Devido ao uso excessivo de cianeto e mercúrio por indústrias mineradoras, o Governo Federal criou o Decreto nº 97.507, em 13/02/1989, dedicado especialmente a estes dois tipos de rejeitos. No artigo 84, inciso IV, da Constituição foi decretado pelo Presidente da República a seguinte lei:

Artigo 1º: as atividades individual ou coletiva, que realizam extração mineral em depósito de colúvio, elúvio ou aluvião, nos álveos de cursos d'água ou nas margens reservadas, bem como nos depósitos secundários, chapadas, vertentes e alto dos morros utilizando equipamentos do tipo dragas, moinhos, balsas, pares de bombas, bicas e quaisquer outros equipamentos que apresentem afinidades, deverão ser licenciados pelo órgão ambiental competente. Sendo assim fica proibido o emprego do processo de cianetação nas atividades descritas no Artigo 1º, resguardado o licenciamento do órgão ambiental competente (CETESB, 1993).

### **3.3 Processos convencionais para tratamentos de efluentes industriais**

Dentre os processos convencionais utilizados para tratamento de efluentes, os mais utilizados são: tratamento com carvão ativado, “air stripping”, tratamento biológico, precipitação e oxidação.

#### **3.3.1 Carvão ativado**

O uso de carvão ativado pode ser empregado em tratamentos de efluentes contaminados com compostos aromáticos, organoclorados, pesticidas, fenois e naftalenos, entre outros. Além destes materiais orgânicos, muitos compostos inorgânicos também podem ser removidos por este tipo de processo. É o caso do antimônio, arsênio, bismuto, prata (CORBITT, 1989). Neste processo ocorre apenas a transferência de fase dos poluentes da fase aquosa para sólida, sendo necessário uma segunda etapa de tratamento dos poluentes adsorvidos no carvão ativado por outro tipo de processo (HUANG et. al., 1993).

#### **3.3.2 “Air stripping”**

O processo denominado de “air stripping” também pode ser empregado no tratamento de resíduos perigosos, onde um efluente contaminado é colocado em contato com um fluxo de ar limpo. Este íntimo contato causa transferência de massa de contaminantes voláteis da fase aquosa para a fase gasosa (CORBITT, 1989). Tal método tem como vantagem um pré-tratamento barato, pela a simplicidade de equipamentos utilizados e uma facilidade de aplicação, mas requer um tratamento adicional da fase gasosa, aumentando seu custo (HUANG et. al., 1993; NOGUEIRA, 1997).

#### **3.3.3 Tratamento biológico**

Consiste na descontaminação de águas residuárias utilizando a presença de microorganismos, como por exemplo, o processo de lodo ativado. Tal processo vem recebendo muita atenção devido ao baixo custo efetivo e versatilidade de seu emprego numa variedade de poluentes orgânicos. A presença de substâncias tóxicas e/ou não biodegradáveis

no efluente podem trazer conseqüências negativas a este processo (HUANG, 1993; NOGUEIRA, 1997).

### **3.3.4 Precipitação química**

A precipitação química ocorre de forma independente ou em combinação com reações de oxido-redução. São extremamente utilizadas na extração de metais, onde os reagentes utilizados são: lime ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), soda caustica (NaOH), e sulfetos (CORBITT, 1989).

### **3.3.5 Incineração**

Este processo é muito utilizado no tratamento de resíduos industriais perigosos, pois propicia a quase total destruição dos poluentes. É um processo muito eficiente e mais conveniente do que os processos de “air stripping” e carvão ativado. A incineração pode ser aplicada para tratamento de resíduos sólidos, lodo e gases, contendo compostos orgânicos voláteis (VOCs), visto que, possui alta eficiência na destruição de quase todo tipo de contaminantes. Este processo é dividido em processo térmico e catalítico (HUANG, 1993; NOGUEIRA, 1997). O uso deste método de tratamento vem sendo muito discutido atualmente devido à possibilidade de liberação de dioxinas e furanos para a atmosfera, pois são subprodutos tóxicos, liberados da incineração de resíduos orgânicos. A incineração também pode ser aplicada a resíduos contendo cianeto, onde é necessário um certo controle com relação a poluição atmosférica. Nos Estados Unidos este método tem sido particularmente utilizado no tratamento de resíduos oleosos contendo cianeto (CETESB, 1978).

## **3.4 Processos de tratamento para resíduos contendo cianeto**

### **3.4.1 Oxidação química**

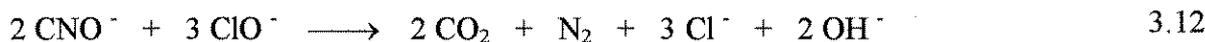
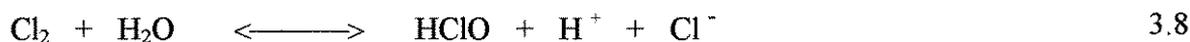
A oxidação química é o principal tratamento utilizado para degradação de cianetos e efluentes contendo compostos orgânicos de alta toxicidade, sendo o cloro, o hipoclorito de sódio, o dióxido de cloro, o ozônio e o permanganato, os reagentes oxidantes mais comuns

utilizados neste processo (CORBITT, 1989). As reações ocorridas no tratamento de cianeto, com seus respectivos agentes oxidantes, encontram-se a seguir:

### 3.4.1.1 Cloração

Este processo, embora muito utilizado, não é recomendado, pois tem como principal desvantagem a formação de subprodutos altamente perigosos a saúde do homem, como o cloreto de cianogênio (CNCl) (CETESB, 1978). O cloreto de cianogênio afeta o aparelho respiratório, resultando na inflamação dos brônquios, congestionamento e edema pulmonar. Em concentrações muito baixas (ex: 10 a 20 mg min m<sup>-3</sup>) produz irritação dos olhos e narinas.

As reações de oxidação dos cianetos pelo cloro (Cl<sub>2</sub>) e íon hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) podem ser representadas a seguir:



A Equação 3.13, representa a reação de oxidação do cianeto com dióxido de cloro.



Os metais pesados presentes irão se depositar na forma de hidróxidos ou carbonatos quando a cloração for total (CETESB, 1978).

### 3.4.1.2 Tratamento com permanganato

O tratamento com cianeto, utilizando permanganato em pH 12 a 14, pode ser representada de acordo com a Equação 3.14



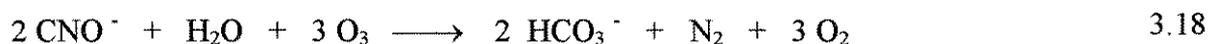
Em pH 9 a 12 ocorre a formação de outros produtos, e em pH 6 a 9 ocorre a formação do cianogênio ( $\text{CN}_2$ ) (AZEVEDO, 1992).

### 3.4.1.3 Ozonização

A ozonização é um processo de tratamento que também pode ser utilizado na destruição de efluentes contendo cianeto. A reação de ozonização do íon cianeto livre, formando como produto o íon cianato, é análoga à reação com peróxidos, podendo ser representada de acordo com a Equação 3.15:

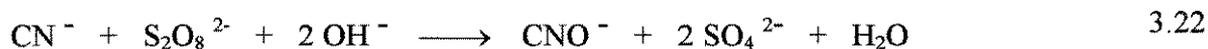
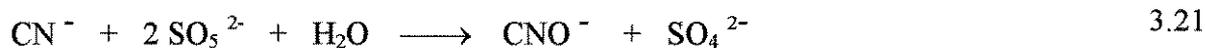
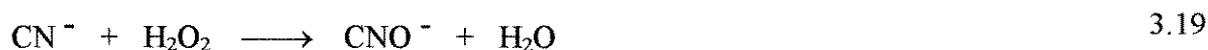


O cianato formado não constitui a forma mais estável e pode ser novamente oxidado. O processo de degradação ocorre, provavelmente, de acordo com as seguintes reações (CETESB, 1978):



#### 3.4.1.4 Tratamento com peróxidos

Neste processo é utilizado o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ou permonossulfato ( $\text{SO}_5^{2-}$ ) ou perssulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), em substituição ao cloro e ao hipoclorito para a oxidação do cianeto a cianato segundo as seguintes reações (CETESB, 1978):



O pH ideal utilizado nessas reações é 10, sendo necessário o uso de um catalisador (ex: sais de cobre). Dependendo da concentração de cianeto no resíduo, são necessários de 30 a 120 minutos para que a oxidação alcance níveis inferiores a  $0,1 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ . Este método tem como principal vantagem a degradação de efluentes contendo altos níveis de cianeto.

#### 3.4.1.5 Reação com aldeídos e cetonas

Este método, tem como base a alta reatividade de aldeídos e cetonas com cianetos e ácido cianídrico. A remoção do cianeto em águas residuárias, por este processo, tem sido muito utilizada nos Estados Unidos e na Europa. Este método é utilizado por indústrias de aço, que utilizam o formaldeído como solvente.

No processo, o íon cianeto reage com o formaldeído numa ampla faixa de pH, formando cianoidrina ( $\text{CH}_2\text{OHCH}$ ). Esta reação ocorre em duas etapas:



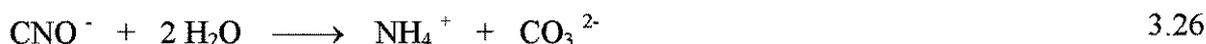
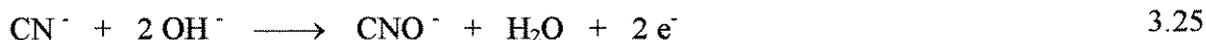
A cianoidrina sofre hidrólise em pH 8.



O processo é realizado em pH 8, sendo que pode empregar temperaturas na faixa de 20 a 100 °C, degradando baixos níveis de cianeto (GIERZATOWICZ, 1986). Este método apresenta como vantagens a degradação da maioria dos compostos de cianeto, incluindo os complexos estáveis, a rápida degradação a valores inferiores a 0,1 mg<sub>CN</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, e a completa separação dos metais sob a forma de hidróxidos ou carbonatos (CETESB, 1978).

### 3.4.2 Oxidação eletroquímica

Numa oxidação eletroquímica, uma solução contendo íons de cianeto será degradada pela passagem de uma determinada densidade de corrente por dois eletrodos presentes em solução. Os eletrodos utilizados são de aço (catodo) e de grafite (anodo). Segundo GIERZATOWICZ (1986), este pode ser realizado tanto em fluxo contínuo quanto em batelada. As reações de eletrólise do cianeto estão representadas abaixo:



No caso de complexos metálicos presentes, ocorre a deposição dos íons metálicos sobre a superfície do catodo.

### 3.4.3 Decomposição biológica

Neste tratamento, a matéria orgânica é decomposta pela oxidação bioquímica promovida pelo metabolismo de certos microorganismos, sendo dividida em processo aeróbio e anaeróbio. Sendo que, a presença e ausência do oxigênio é a principal diferença entre estes dois processos. Embora o cianeto iniba muitas atividades enzimáticas, fazendo com que poucos microorganismos sejam capazes de degradá-lo, existem alguns que podem ser

adaptados ao cianeto, conseguindo assim assimilá-lo, como por exemplo: *E. Coli*, *B. estearothermophilus*, *Aspergillus*, entre outros (AZEVEDO, 1992).

#### 3.4.4 Processos oxidativos avançados - (POAs)

Em vista de crescentes preocupações a respeito da contaminação do meio ambiente por produtos químicos tóxicos, existe uma grande necessidade de desenvolver técnicas inovadoras para assegurar a destruição de contaminantes orgânicos. O processo deve ser eficiente, de fácil operação e capaz de promover uma total ou parcial mineralização do composto. Este fator tem provocado o incentivo de novas pesquisas em tecnologia de oxidação química (HUANG et. al., 1993).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm recebido grande atenção nos últimos anos por um grande número de pesquisadores, por serem capazes de converter substâncias químicas potencialmente tóxicas em produtos inócuos, tais como o dióxido de carbono, água e, em certos casos, alguns ácidos minerais, como por exemplo o HCl (HUANG et. al., 1993; KONDO e JARDIM, 1991, MATTHEWS et. al., 1990).

Os *POAs* têm como base a formação do radical hidroxila ( $\text{HO}^{\bullet}$ ), um forte agente oxidante que atua na degradação de poluentes tóxicos. Os *POAs* podem ser dividido em homogêneo e heterogêneo, onde uma fonte de irradiação poderá ou não ser usada como fonte de irradiação ultravioleta (UV). A luz UV e aditivos catalíticos são utilizados para aumentar a velocidade de oxidação de compostos orgânicos tóxicos. Deste modo, a velocidade de oxidação é aumentada mais de  $10^6$  vezes comparada com uma oxidação química simples (JARDIM, 1996). Na Tabela 3.2 encontram-se classificados vários tipos de *POAs*, juntamente com compostos passíveis de serem degradados.

Tabela 3.2 Representação de diferentes processos oxidativos avançados (POAs).

HOMOGÊNEO	com irradiação	O <sub>3</sub> / UV (Ultravioleta) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV us (ultra-som) UV/us H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / us Feixe de elétrons UV de vácuo
	sem irradiação	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
HETEROGÊNEO	com irradiação	TiO <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> / O <sub>2</sub> / UV TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV
	sem irradiação	Eletro-fenton

#### 3.4.4.1 Sistemas homogêneos - sem irradiação

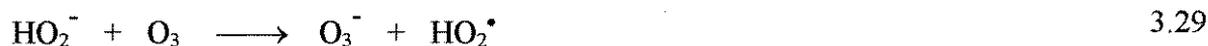
Nestes processos de degradação sem o uso de luz ultravioleta, os reagentes mais utilizados são o ozônio e o peróxido de hidrogênio. As reações de formação do radical hidroxila podem ser observadas a seguir, nas suas diversas variações.

##### a) Sistema O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

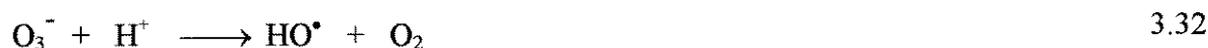
Neste processo, inicialmente o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), por transferência eletrônica, forma o íon hidroperóxido (HUANG, 1993 ).



O íon hidroperóxido formado reage com O<sub>3</sub>, produzindo o íon O<sub>3</sub><sup>-</sup> e o radical hidroperóxido (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>).



Sendo assim, a partir das etapas anteriores, inicia-se a formação de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ).



A partir da formação de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), segue a propagação das etapas seguintes gerando mais radicais.



#### b) Sistema $\text{O}_3/\text{OH}^-$

Em pH neutro ocorre a decomposição de  $\text{O}_3$  formando radicais hidroxila (HUANG, 1993). O ozônio reage com íons  $\text{OH}^-$  gerando radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ).



Com a reação do ozônio e água ocorrerá a formação de radicais  $\text{HO}^\bullet$ .



### c) Sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Reagente de Fenton)

Neste processo, ocorre a formação de radicais hidroxila por decomposição do peróxido de hidrogênio, que é catalisada pela presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , de acordo com a Equação 3.37:



A eficiência do processo depende do pH do meio, sendo a velocidade máxima da reação de decomposição em pH 3,5 (NOGUEIRA, 1995).

#### 3.4.2.2 Sistemas homogêneos - com irradiação

##### a') Sistema $\text{O}_3/\text{UV}$

A fotólise do  $\text{O}_3$  produz peróxido de hidrogênio.



A forma desprotonada do peróxido de hidrogênio ( $\text{HO}_2^-$ ) pode reagir com o ozônio para produzir  $\text{O}_3^-$ , formando os radical hidroxila de acordo com as Equações 3.28 e 3.29. O radical  $\text{OH}^\bullet$  também pode ser formado pelas Equação 3.39.



Uma série de reações em cadeia darão início ao processo, que atuarão na degradação de uma série de compostos orgânicos (HUANG, 1993).

**b') Sistema us/ UV**

O ultrassom pode ser combinado com UV na destruição de compostos orgânicos tóxicos. Os principais produtos da água formados sob a ação da sonólise são  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{H}^\bullet$ , que atuarão na degradação de compostos orgânicos tóxicos.

**c') Sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV**

A fotólise da  $\text{H}_2\text{O}_2$  gera radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ):



Estes radicais formados atuarão na degradação de compostos orgânicos de acordo com as seguintes reações:

**3.4.4.3 Fotocatálise heterogênea**

O princípio da fotocatalise heterogênea é a ativação de um semicondutor com um fóton de luz ultravioleta (UV). A energia incidente deve ser superior a energia do “band gap” de um semicondutor, sendo que, o “band gap” é a região existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). O elétron presente na região de menor energia (BV) deve ser excitado, de forma que consiga deslocar-se até a região de maior energia (BC). Deste modo, é na superfície destes semicondutores fotoativados que o par elétron ( $e^-$ )/lacuna ( $h^+$ ) é formado, sendo capaz de reduzir e oxidar compostos adsorvidos. Nestes sítios ativos formados sobre a superfície do fotocatalisador, o oxigênio presente no meio é reduzido a íons peróxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), e as moléculas de água e íons hidroxilas são oxidados a radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ). Estes radicais hidroxilas formados são os responsáveis pela degradação de poluentes presentes no meio. A representação de uma partícula de um semicondutor pode ser encontrada representada na Figura 3.2.

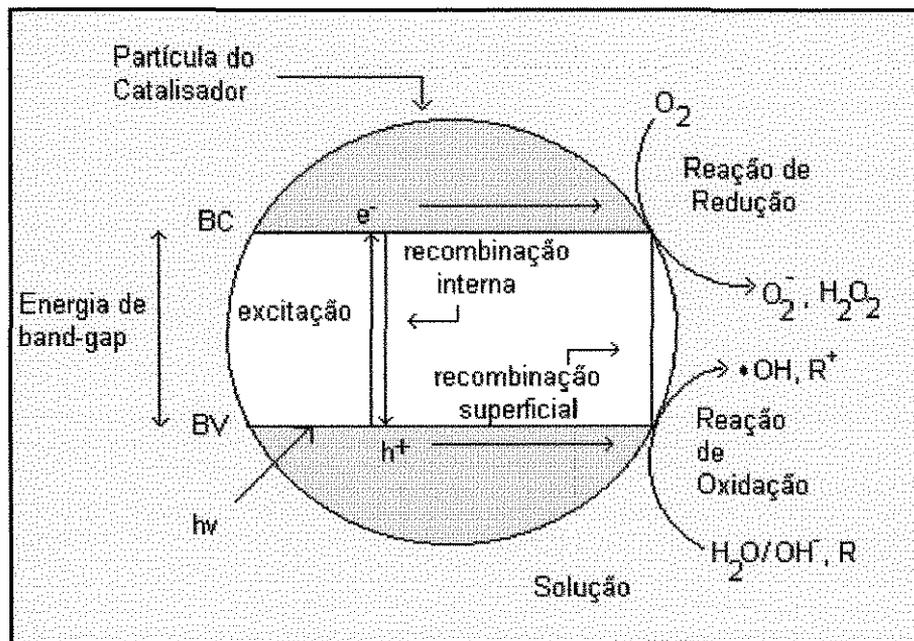


Figura 3.2: Esquema da partícula de um fotocatalisador.

A eficiência deste processo está em se aproveitar a energia adsorvida pelo fotocatalisador, que é da ordem de nanossegundos, evitando que seja dissipada na forma de reação de recombinação  $e^-/h^+$ . A presença de espécies doadoras e receptoras de elétrons presentes no meio, podem impedir estas reações. É o caso da presença de oxigênio dissolvido, que atua como receptor de elétrons, sendo que, espécies como água e íons metálicos, atuam como receptores de elétrons (NOGUEIRA, 1995).

As reações de recombinação competem com a reação de formação do “trapping”, que são reações de captura  $e^-/h^+$ , por espécies doadoras e receptoras de elétrons no meio. A velocidade do “trapping” e a atividade fotocatalítica do semiconductor podem ser aumentadas pelo retardamento da velocidade de recombinação. A principal tentativa de redução desta reação é através da dopagem do semiconductor com alguns metais, como Cu, Ag, Pd e outros. A deposição de metais nobres sobre o TiO<sub>2</sub> tem sido mostrada como sendo útil no aumento da eficiência de transformação fotorredox, particularmente quando a evolução de gás é esperada (FOX, 1993). RANJIT et. al. (1995), desenvolveu trabalhos empregando a dopagem do dióxido de titânio com rutênio (TiO<sub>2</sub>/Ru) na redução de íons nitrito e nitratos a amônia.

### a'') Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

Para um semicondutor ser capaz de oxidar compostos orgânicos adsorvidos em sua superfície, é necessário que o potencial de oxido-redução de sua lacuna seja suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas (HO<sup>•</sup>). Já o potencial da banda de condução precisa também ser suficientemente negativo para gerar íons superóxidos, a partir da redução do oxigênio presente no meio (NOGUEIRA, 1995; ALBERICI, 1996).

Entre alguns semicondutores como o ZnO, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS o TiO<sub>2</sub> e outros, o dióxido de titânio é o mais utilizado por ter-se mostrado conveniente para uma variedade de aplicações ambientais (HOFFMANN et. al., 1995).

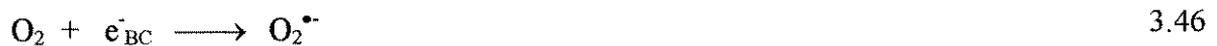
O TiO<sub>2</sub> destaca-se por ser um composto de natureza não tóxica, de baixo custo, insolúvel em água, fotoestável, e de estabilidade química numa ampla faixa de pH, possuindo ainda a possibilidade de ativação por luz solar. Pode também ser utilizado em pigmentos de tintas, em cosméticos e como base de tabletes de vitaminas, entre outros (HOFFMANN et. al., 1995).

O TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado em três modificações cristalinas: anatase, brookite e rutilo. As três formas ocorrem naturalmente, porém o rutilo é mais comum. Todas podem ser separadas sinteticamente (ALBERICI, 1996). As formas anatase e rutilo são ativas em reações fotocatalíticas. Embora a forma anatase (3,2 eV) e rutilo (3,2 eV) apresentem energias de “band gap” similares, a forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica. Tem sido sugerido que a menor atividade do rutilo esteja associada a alta taxa de recombinação elétrons/lacunas, e com a baixa capacidade de adsorção de oxigênio (MATTHEWS, 1990; ALBERICI, 1996).

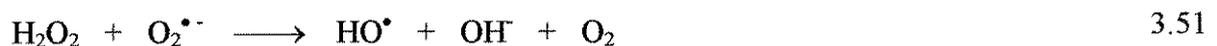
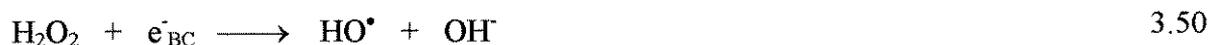
A rota mais significativa de formação de radicais HO<sup>•</sup>, defendida por alguns pesquisadores, são as reações entre a água ou grupos OH<sup>-</sup> e as lacunas (h<sup>+</sup>) fotogeradas na banda de valência (BV) do semicondutor, representadas na Equação 3.44 e 3.45 (AL-EKABI et. al., 1988).



O oxigênio tem a função de seqüestrar o elétron da banda de condução (BC), formando o íon superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), conforme a Equação 3.46, retardando as reações de recombinação  $e^-/h^+$  (AL-EKABI et. al., 1988).



Esse íon pode promover uma série de reações em cadeia de acordo com as Equações 3.47 a 3.50 formando  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e a partir dessa molécula, há a geração de mais radicais hidroxila, Equações 3.50 a 3.51 e 3.40.



O fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizado de duas maneiras: em suspensão (livre) ou suportado (fixo). Nos processos em que o fotocatalisador é utilizado na forma de suspensão, apresenta-se alguns inconvenientes relacionados com o pequeno tamanho das partículas. A suspensão deste material particulado e fino, embora produza um maior rendimento, pode tornar o processo lento e, com isto, aumentar o custo de operação. A luminosidade é limitada não só pela concentração do  $\text{TiO}_2$ , como também pela absorção dos compostos orgânicos dissolvidos e pela forte absorção do  $\text{TiO}_2$ . Este problema pode ser minimizado utilizando-se o

TiO<sub>2</sub> suportado. Na Tabela 3.3 encontram-se alguns compostos passíveis de serem degradados pelo processo de fotocatalise heterogênea.

Tabela 3.3: Compostos passíveis de serem degradados por fotocatalise heterogênea.

Classes dos Compostos	Exemplos
Orgânicos	Metano, Pentano, Heptano
Alcanos Halogenados	Diclorometano, Tetraclorometano, Dibromometano, Bromoforme, Cloreto de Alila, Brometo de Etila.
Alcenos Halogenados	Tricloroetileno, Dicloroetileno, Tetracloroetileno, Pentacloroetileno.
Aromáticos	Benzeno, Fenol, Cresol, Tolueno, Xileno, Cumeno.
Aromáticos Halogenados	Clorobenzeno, Nitrobenzeno, 2,4-Diclorofenol, 2,3,5-Triclorofenol, Pentaclorofenol, 4-Clorofenol, 2-Nitrofenol, PCBs
Ácido Carboxílico	Benzóico, Salicílico, Clorobenzóico, Dicloroacético, Fórmico, Oxálico.
Alcoois	Metanol, Etanol, Propanol
Sulfactantes	Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (SDS), Benzil Dodecil Dimetil Cloreto de Amônia (BDDAC).
Herbicidas	Antrazina, Bentazon.
Pesticidas	Trimetil Fosfato, 4,4-Diclorodifenil Tricloroetano (DDT)
Inorgânicos	H <sub>2</sub> S, HCN

Fonte: NOGUEIRA, et. al., 1997

A fotocatalise heterogênea é um processo que cada vez mais vem crescendo e sendo pesquisado na degradação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos potencialmente tóxicos. Alguns dos trabalhos envolvendo a fotocatalise heterogênea que merecem ser destacados encontram-se a seguir:

MATTHEWS e MCEVOY (1992), utilizaram os compostos fenol e ácido salicílico em ensaios de fotooxidação catalítica empregando TiO<sub>2</sub> em meio aquoso. Foi realizado uma

comparação entre duas fontes de irradiação UV, as lâmpadas de luz germecida e luz negra de (15W) mesma potência que emitem, principalmente, em comprimento de onda de 254 e 350 nm. Os parâmetros analisados foram o tempo de iluminação e a variação da concentrações de  $\text{TiO}_2$  em suspensão para as diferentes fontes de irradiação. De acordo com os resultados apresentados, foi observada uma maior degradação para luz de menor comprimento de onda (254 nm) em relação a de maior comprimento de onda (365 nm). Uma das explicações apresentada por MATTHEWS et. al. (1992), foi que luz de menor comprimento de onda pode ser absorvida mais fortemente pelas partículas do  $\text{TiO}_2$  e, sendo assim, a distância de penetração do fóton no interior da partícula é mais curto, de modo que, a formação  $e^-/h^+$  ocorre mais próximo à superfície da partícula do fotocatalisador. Assim, as reações ocorridas na superfície do fotocatalisador são favorecidas. Servido ao fato de muitas moléculas orgânicas serem excitadas por luz em comprimento de onda de 254 nm, a degradação direta pela ação da luz, ou seja, a fotólise, pode ser facilitada.

TORIMOTO et. al. (1996), utilizaram a fotocatalise heterogênea para degradar a propizamida (3,5-dichloro-N-(3-methyl-1-butyn-3-yl) benzamida) na fase aquosa. O  $\text{TiO}_2$  foi utilizado tanto em suspensão como fixo em suportes adsorventes. Como fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada de xenônio (400 W). Os suportes adsorventes usados foram zeólitos (modernite), sílica e carvão ativado. O uso de suportes adsorventes apresentou um aumento na velocidade de mineralização da propizamida e a diminuição de compostos intermediários formados em solução. De acordo com os resultados obtidos, foi possível de ser observado uma maior absorção utilizando-se  $\text{TiO}_2$ / carvão ativado, onde para uma solução contendo  $30,5 \mu\text{mol dm}^{-3}$  de propizamida obteve uma razão de adsorsão de 91,5 %.

Recentemente MORA et. al. (1998), apresentaram estudos do efeito do pH na degradação fotocatalítica do 2,4 - Dinitroanilina (2,4-DNA). O fotocatalisador utilizado foi o  $\text{Sn/TiO}_2$  com 1 % de estanho (Sn). A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada de luz negra de alta intensidade, modelo XX-15L, que emite  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , com uma intensidade de  $600 \mu\text{W cm}^{-2}$ . Foi realizado um estudo da variação do potencial de ativação do fotocatalisador ( $E_g$ ) em questão, em função da variação do pH, onde os resultados mostraram a influência do pH na degradação do 2,4-DNA. Os valores da energia de ativação encontrados nos pHs 3, 5, 7 e 9, foram respectivamente de 3,61; 3,63; 3,59 e 5,31 eV. Com o aumento do pH, a banda de absorção do catalisador  $\text{Sn/TiO}_2$ , foi aumentando

longitudinalmente e, conseqüentemente, diminuindo a energia de ativação. Sendo assim, em pH 3, 5 e 7, a energia absorvida foi capaz de produzir o par elétron/lacuna na superfície do catalisador e realizar a degradação do composto. Já em pH 9, esta ativação não foi conseguida. Os resultados de degradação obtidos foram de 40 % em pH 7; em pH 5 e 3, os resultados foram de 25 % e 10 %, respectivamente, em 30 minutos de irradiação; em pH 9 nenhuma degradação foi observada.

No Instituto de Química da UNICAMP foram realizados muitos trabalhos de degradação de vários compostos utilizando POAs. Para o sistema de fotocatalise heterogênea em fase aquosa, tem-se como exemplo o trabalho desenvolvido por NOGUEIRA e JARDIM (1996). Os ensaios foram realizados em escala de bancada, utilizando um fotorreator catalítico, no qual, o fotocatalisador, encontrava-se suportado numa placa de vidro. O fotocatalisador utilizado foi o  $\text{TiO}_2$  e como fonte de irradiação a luz solar. Neste trabalho, o composto utilizado foi o ácido dicloroacético (DCA), sendo que os parâmetros estudados foram a inclinação da placa, intensidade de luz solar, velocidade molar do fluxo (produto da concentração inicial do DCA pela velocidade do fluxo) e geometria do reator. De acordo com os resultados, observou-se uma dependência linear da degradação, com a intensidade de luz solar medida a 365 nm. Experimentos realizados com recirculação e única passagem da solução, indicaram que não houve limitações por transferência de massa neste sistema. A concentração inicial de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de DCA decaiu para  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  em aproximadamente 2 minutos de irradiação. Foi observado também um decaimento exponencial na degradação, com o aumento da velocidade molar do fluxo, onde a saturação da superfície ativa do fotocatalisador foi observada por volta de  $1,5 \text{ mmol DCA min}^{-1}$ .

Trabalhos referentes à fotocatalise heterogênea na fase gasosa foram desenvolvidos e publicados por JARDIM et. al. (1996). Estudos de degradação de  $\text{H}_2\text{S}$  foram realizados utilizando o processo de UV/ $\text{TiO}_2$  em dois tipos de fotorreatores, um no qual o fotocatalisador encontrava-se fixado sobre uma superfície de vidro e o outro na forma empacotado. De acordo com o autor, os resultados demonstraram um excelente desempenho nos reatores utilizados. O reator empacotado apresentou um aumento sensível na degradação do composto. O resultado obtido utilizando o reator com o  $\text{TiO}_2$  fixo na superfície de vidro, para uma concentração de 29,6 ppmv de  $\text{H}_2\text{S}$  foi de 90,5 %, sendo que, para concentração de 3,0 ppmv a remoção de foi de 95 %. Os resultados apresentados para o fotorreator

empacotado foram uma degradação de 97,2 % para a concentração de H<sub>2</sub>S de 29,6 ppmv e 97 % para a concentração de 3,0 ppmv.

CANELA et. al. (1997), desenvolveram trabalhos de degradação do H<sub>2</sub>S utilizando a fotocatalise heterogênea em fase gasosa. O TiO<sub>2</sub> foi usado como fotocatalisador e como fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada de luz negra (30 W). O resultado obtido foi uma degradação de 99 % de H<sub>2</sub>S numa faixa de concentração de 33 a 855 ppmv. A importância do O<sub>2</sub> foi fundamental na degradação do H<sub>2</sub>S. Ensaio realizado sob atmosfera de N<sub>2</sub>, apresentaram baixos valores de degradação de H<sub>2</sub>S quando comparados com experimentos feitos na presença de O<sub>2</sub> (17 % e 99 % , respectivamente). A desativação do catalisador foi observada quando um valor alto de concentração inicial do H<sub>2</sub>S foi degradado pelo reator (600 ppmv), sendo este fator atribuído à adsorção de subprodutos à superfície do catalisador. O principal produto detectado neste processo foi o íon sulfato.

TEIXEIRA (1997), apresentou uma série de ensaios referentes a destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando a fotocatalise heterogênea. O fotocatalisador utilizado foi o TiO<sub>2</sub> em suspensão e fixo num reator de vidro de 35,0 e 36,0 cm de comprimento. As fontes de irradiação utilizadas foram luz germicida e luz negra, de 15 W de potência. Alguns dos parâmetros que influenciam o processo fotocatalítico estudados foram: a degradação causada pela fotólise, a adição de ar ao sistema reacional e a comparação do rendimento utilizado nas duas formas do catalisador (fixa e suspensão). Nos estudos realizados de degradação do fenol, onde a ação da fotólise foi analisada, observou-se uma remoção de aproximadamente 10 %, ao ser utilizada a lâmpada germicida, e uma remoção de cerca de 2 % utilizando-se a luz negra. Já os resultados apresentados na degradação do mesmo composto, mas com o fotocatalisador sendo utilizado na forma fixa e suspensão, apresentaram uma diminuição de 23 horas para 7 horas de irradiação, obtendo-se um rendimento de 83 %. Nos ensaios no qual, o efeito da adição de ar ao sistema foi investigado, foi obtido um rendimento de 40 % (no sistema sem ar), para cerca de 90 % (no sistema com injeção de ar de 60 mL min<sup>-1</sup>), para 7 horas de irradiação.

Os trabalhos apresentados por KU et. al. (1996), são referentes à fotodegradação do 2-clorofenol (2-CP) em solução aquosa. O fotocatalisador utilizado foi o TiO<sub>2</sub> e como fonte de irradiação uma lâmpada de luz negra (15 W). Os parâmetros estudados foram a variação do pH do meio, intensidade de luz e formas alotrópicas do TiO<sub>2</sub> (anatase e rutilo). A remoção

do 2-clorofenol e compostos intermediários formados, apresentou-se como sendo mais eficiente em soluções ácidas. A cinética de decomposição do 2-clorofenol comportou-se como pseudo 1<sup>a</sup> ordem. Os resultados experimentais indicam que a formação de compostos não clorados e clorados, originários da degradação do 2-clorofenol (2-CP), está altamente ligada com o valor do pH do meio. Em uma mesma intensidade de luz e numa concentração adequada, a velocidade de degradação foi menor em soluções alcalinas do que em soluções ácidas. O aumento da intensidade da luz resultou num aumento da velocidade de degradação do 2-CP em pH 3, mas o mesmo não foi observado para pH 11. Em relação às duas formas alotrópicas estudadas de TiO<sub>2</sub>, uma menor velocidade de degradação foi obtida para a forma rutilo em relação a forma anatase. Esta diferença, segundo o autor, pode ser atribuída à diferença na área superficial entre as duas formas. A superfície específica da forma anatase (10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) foi atribuída como sendo três vezes maior do que a forma rutilo (3,3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).

Dois trabalhos sobre a fotocatalise heterogênea em fase gasosa foram apresentados por DIBBLE e RAUPP (1992) e RAUPP e JUNIO (1993). O trabalho realizado por DIBBLE e RAUPP (1992) envolve a degradação do tricloroetileno (TCE) em fluxo úmido. O catalisador utilizado foi TiO<sub>2</sub> suportado em sílica. Como fonte de irradiação, uma lâmpada fluorescente que emite no UV (4 W). O TiO<sub>2</sub> foi suportado em sílica para aumentar o e para proporcionar a operação do reator fluidizado contato entre os reagentes na fase gasosa, e partículas do fotocatalisador suportado, tendo por conseqüência o aumento da fotodegradação do TCE. Um alto rendimento na degradação do TCE foi alcançado em ensaios com soluções de baixas concentrações (<10 ppm), sob longos períodos de operação do reator (48 horas). Entretanto, para altas concentrações de TCE, foi observada uma diminuição da eficiência de degradação, devido à saturação da superfície ativa do fotocatalisador.

Os trabalhos desenvolvidos por RAUPP e JUNIO (1993) foram a respeito da destruição de compostos orgânicos oxigenados, acetona e metil-terc-butil-éter (MTBE). O fotocatalisador utilizado foi o TiO<sub>2</sub> como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de luz negra (4 W). A velocidade de oxidação em função da concentração dos compostos acetona e MTBE, apresentou uma ordem de reação no valor 1,3 e 0,5, respectivamente. Com o aumento de O<sub>2</sub> no meio reacional, houve um aumento na velocidade de degradação da

acetona e do MTBE. A cinética da reação de degradação em relação ao O<sub>2</sub>, foi de 1<sup>a</sup> ordem. A importância de vapores de água presentes no meio reacional foi determinado como sendo muito importante. Valores significativos de degradação foram encontrados quando vapores de água estavam presentes em baixas concentrações. Resultados contrários foram encontrados quando houve aumento na concentração de vapores de água no meio. Uma desativação do catalisador na ausência de vapores de água no meio reacional foi observada, o que levou a sugerir que a água é um componente de fundamental importância para a ocorrência do processo de oxidação que foram desenvolvidos neste trabalho. A oxidação da acetona numa concentração de 132 mg L<sup>-1</sup>, apresentou uma cinética muito próximo a uma reação de 1<sup>a</sup> ordem.

NOGUEIRA et. al. (1997), publicaram um review referente a destruição de compostos orgânicos voláteis (VOCs) utilizando a fotocatalise heterogênea. Os autores discutem a aplicação dessa tecnologia emergente em águas residuárias/águas contaminadas, como também na descontaminação atmosférica. Neste artigo são apresentados os princípios do processo fotocatalítico e uma revisão da literatura mais recente, composta de aproximadamente 86 artigos versando sobre a oxidação de VOCs tanto em fase aquosa como em fase gasosa. Também foram discutidos a influência de vários parâmetros, como tipos de fotorreatores, cinética de degradação, presença de vapor d'água, concentração de oxigênio, concentração de compostos a serem oxidados e outros.

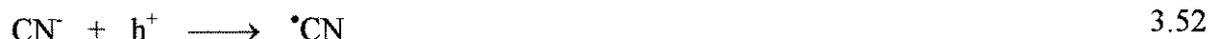
TENNAKONE et. al. (1995), desenvolveram estudos de degradação de contaminantes orgânicos, onde o fotocatalisador encontrava-se suportado na superfície de filmes de polietileno; PEILL e HOFFMANN (1995), desenvolvem trabalhos referentes a degradação de pentaclorofenol (PCP), 4-clorofenol (4-CP), dicloroacético (DCA) e oxilato (OX), utilizando o fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>) suportado em cabos de fibra de ótica; CHUN e PARK (1995), utilizaram o fotocatalisador suportado sobre um tubo de vidro, na degradação de diclorofenol; RANJIT et. al. (1995), desenvolvem trabalhos referentes a redução de nitritos e nitratos a íons amônia, utilizando um metal nobre (Ru/TiO<sub>2</sub>) sob uma camada do fotocatalisador.

### b'') Reações de fotodegradação do cianeto

Os primeiros trabalhos voltados para a degradação do cianeto, utilizando a fotocatalise heterogênea, foram desenvolvidos por FRANK e BARD (1977). Outros pesquisadores como, HIDAHA et. al. 1992, ROSE e NANJUNDIAH, 1985, POLLEMA et. al. 1992, PERAL et. al., 1990, PERAL e DOMÈNCH, 1992, desenvolveram também estudos da destruição fotocatalítica do cianeto, sendo que, BRAVO et. al., 1994, utilizou este mesmo processo na destruição do íon  $\text{CNO}^-$ , composto intermediário formado na degradação do cianeto.

O mecanismo da fotooxidação do  $\text{CN}^-$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ , proposto por HIDAHA et. al. 1992, envolvendo reações entre o par  $e^-/h^+$  e espécies adsorvidas na superfície,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  dissolvido no meio, encontram-se representados a partir da Equação 3.52:

HIDAHA et. al. (1992), propuseram em seu trabalho as possíveis reações de fotodegradação do cianeto na superfície do fotocatalisador. Uma das reações é a formação do radical cianeto ( $^*\text{CN}$ ), de acordo com a Equação 3.52, e a partir desse a formação do íon cianato (Equação 3.53). Uma outra reação é a fotooxidação do cianeto diretamente pelo radical hidroxila (Equação 3.54).

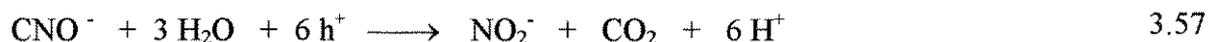


A completa degradação do cianeto é atingida com a degradação do cianato a  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , de acordo com a Equação 3.55.



PERAL et. al. (1990) determinou que, em soluções alcalinas, deve ser considerada a hidrólise do cianato, formando  $\text{NH}_3$ , de acordo com a Equação 3.56. Além disso, a presença

de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) após a irradiação, sugeriu que o cianato é oxidado via nitrito, como representado pelas Equações 3.57 e 3.58.



Os trabalhos encontrados referentes a degradação do cianeto, utilizando a fotocatalise heterogênea, que foram consultados para elaboração desta dissertação, estão relacionados a seguir:

Os primeiros trabalhos envolvendo a fotodegradação do cianeto em meio aquoso pelo processo de fotocatalise foram realizados por FRANK e BARD (1977), onde, além do íon  $\text{CN}^-$ , foram feitos estudos de degradação do íon sulfato ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). Os fotocatalisadores utilizados foram  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{WO}_3$ , e como fontes de irradiação uma lâmpada de xenônio (450 W) e a luz solar. Nos ensaios de degradação de cianeto foram utilizados somente os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ . Alguns ensaios foram realizados utilizando a luz solar como fonte de irradiação, sendo, neste caso, o único fotocatalisador utilizado o  $\text{TiO}_2$ . O resultado apresentado foi uma velocidade de remoção de cianeto de  $3,1 \times 10^{-6}$  mol  $\text{dia}^{-1} \text{cm}^{-2}$ . Na degradação de cianeto ocorreu a formação de um composto intermediário, o  $\text{CNO}^-$ , que foi determinado quantitativamente. Na oxidação do  $\text{SO}_3^{2-}$ , os fotocatalisadores utilizados foram  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os valores obtidos de velocidade de degradação do  $\text{SO}_3^{2-}$  foram maiores em comparação com os valores obtidos pela degradação do cianeto. Dos outros semicondutores utilizados na degradação do cianeto,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CdS}$  obtiveram uma atividade fotocatalítica muito baixa, sendo a de maior valor observada na presença de  $\text{ZnO}$ . Nos resultados dos outros fotocatalisadores ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{WO}_3$ ) utilizados nenhuma reação foi observada.

A degradação do cianeto também foi realizada por ROSE e NANJUNDIAH (1985), onde um metal nobre (platina - Pt) foi depositado à superfície do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ . Este procedimento foi realizado com o objetivo de comparar a eficiência do processo na presença e na ausência do metal. A fonte de irradiação UV utilizada foi uma lâmpada de xenônio

(150 W). A velocidade de degradação do cianeto foi estudada em função do tamanho da partícula do fotocatalisador (125 a 250  $\mu\text{m}$ , 20 a 25  $\mu\text{m}$  e 0,0015 a 0,040  $\mu\text{m}$ ), platinização do  $\text{TiO}_2$  e variação do pH (11 a 14). Os ensaios foram realizados em soluções de concentração de 1  $\text{mmol L}^{-1}$  de cianeto, e a variação da concentração foi monitorada com um eletrodo sensível ao íon. Foi observado um aumento na velocidade de degradação do cianeto, com o aumento na área superficial da partícula na presença de Pt depositada sobre  $\text{TiO}_2$  (platinização), e diminuição do pH de 14 para 11.

PERAL et. al. (1990) e (1991), também desenvolveram trabalhos a respeito da fotodegradação do cianeto. No primeiro (1990) encontram-se os resultados referentes a ensaios de degradação utilizando somente o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ . O segundo (1991), apresenta ensaios comparando dois diferentes semicondutores ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ). O primeiro trabalho foi a respeito da degradação de cianeto, empregado como fotocatalisador o  $\text{TiO}_2$  em suspensão. A fonte de irradiação utilizada foi lâmpada de vapor de mercúrio (125W). Os parâmetros estudados para avaliar o rendimento da fotooxidação do cianeto foram: concentração inicial, tempo de irradiação, massa do  $\text{TiO}_2$  utilizado em suspensão, intensidade de luz UV, pH e temperatura. Durante os primeiros minutos de irradiação foi observado, como principal produto de oxidação, a formação do  $\text{CNO}^-$  sendo convertido ao longo do tempo de irradiação a  $\text{CO}_3^{2-}$ , ou seja, uma oxidação completa do carbono. Os ensaios realizados na presença de  $\text{TiO}_2$  em suspensão a pH 13, e concentração inicial de  $0,5 \times 10^{-4}$   $\text{mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$   $\text{mol L}^{-1}$  e  $2,0 \times 10^{-4}$   $\text{mol L}^{-1}$  de cianeto, resultaram em porcentagens de degradação de 95 %, 90 % e 83 %, respectivamente. A cinética da reação foi de 1ª ordem, e a constante de velocidade encontrada foi de  $0,52 \text{ min}^{-1}$  (PERAL et. al., 1990).

No segundo trabalho (1991), a degradação do íon cianeto foi realizada numa solução de cianeto de potássio. Os fotocatalisadores utilizados foram  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  e a fonte de irradiação uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W). O rendimento da degradação do cianeto em diferentes tempos de iluminação foram determinados em diferentes valores de pH, concentrações iniciais e na presença e ausência em solução de íons de cobre. A solução de cianeto contendo íons cobre (II) foi preparada para se observar a degradação de cianeto em efluentes de indústrias, que realizam banho de eletrodeposição com íons de cobre. Uma maior degradação do cianeto foi observada quando íons cobre encontravam-se em solução. Após 3 minutos de irradiação, na presença desse íon metálico, foi obtido uma remoção de 91 e 100 %

de cianeto, em pH 13 e 11, respectivamente. Na ausência de íons de cobre a remoção cianeto foi de aproximadamente 30 %, quando o fotocatalisador utilizado foi o  $\text{TiO}_2$ . Para o  $\text{ZnO}$ , foi observado um comportamento oposto. Em 5 minutos de irradiação, na presença de íons cobre, foi obtido uma remoção de 47 e 25 % de cianeto, e, na sua ausência, 100 e 47 %, em pH 11 e 13, respectivamente. Este aumento na eficiência da degradação do cianeto na presença de íons de cobre, pode ser atribuído a deposição de cobre metálico sobre a superfície do semicondutor, aumentando a transferência eletrônica aos aceptores e doadores de elétrons presentes no meio. As espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ , presentes em solução, foram reduzidas pela banda de condução do semicondutor, de acordo com as equações 3.59 e 3.60 (PERAL e DOMÈNECH, 1991):



Estudos de degradação do cianeto em grande escala foi realizado por HIDAKA et. al. (1992), onde um longo período de irradiação foi aplicado. O tratamento foi realizado em resíduos industriais e soluções preparadas de cianeto de potássio, em pH 12. O fotocatalisador utilizado foi o  $\text{TiO}_2$  em suspensão e como fonte de irradiação uma lâmpada de mercúrio (100 W). Foi observado que a quantidade de íons cianeto diminuiu com o aumento do tempo de irradiação. Após 20 horas de irradiação o cianeto foi completamente degradado a  $\text{CNO}^-$ . Os resultados apresentaram 69 % de produção do  $\text{CNO}^-$ , que foi posteriormente oxidado a  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ . A cinética de degradação do  $\text{CN}^-$  comportou-se como uma reação de pseudo-1ª ordem, e a constante de velocidade de degradação obtida foi de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . A constante de velocidade de formação do  $\text{CNO}^-$ , foi  $5,95 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , em 20 horas de irradiação, sendo, posteriormente oxidado a  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

POLLEMA et. al. (1992), utilizaram o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  como fonte de irradiação UV foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão, que emite em comprimento de onda de 253,7 nm. Neste ensaio, assim como HIDAKA et. al. (1992), PERAL et. al. (1990), FRANK e BARD (1977), foi constatada a formação do íon  $\text{CNO}^-$ , como um composto intermediário da fotodegradação do cianeto. Na degradação do cianeto foi observada uma

cinética 1ª ordem (POLLEMA et. al., 1992). A formação do nitrato foi observada de acordo com as Equações 3.58 e 3.59:

BRAVO et. al. (1993), utilizando uma solução de KCNO realizaram ensaios envolvendo a degradação do íon cianato (CNO<sup>-</sup>) que é o composto intermediário da degradação fotocatalítica do cianeto. O TiO<sub>2</sub> (≈ 80% forma anatase e 20% rutilo) foi empregado como fotocatalisador e, como fonte de irradiação, uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W). Neste processo, o valor do pH do meio determinou o produto final da reação. Para pH 10, o principal produto da reação foi nitrato e não N<sub>2</sub>. Em pH 12, ocorreu a hidrólise do cianato mudando, assim, o mecanismo da reação, formando NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, de acordo com a Equação 3.60:



O íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup> formado por hidrólise do CNO<sup>-</sup>, deu origem posteriormente aos compostos nitrito e nitrato. De acordo com os resultados experimentais desses ensaios, a reação de hidrólise parcial do cianato a amônia foi classificada como sendo uma explicação satisfatória para mudança do mecanismo da reação em função do pH.

### 3.5 Consumo energético

No tratamento de compostos perigosos é necessário ser determinado o custo gerado no tratamento dos resíduos, em termos de energia elétrica consumida, para ser caracterizado como vantajoso ou não o tratamento realizado.

BOLTON et. al. (1996), propuseram algumas figuras de mérito, baseadas no consumo de energia elétrica. Estas figuras têm por objetivo comparar as tecnologias dos POAs e também as tecnologias de tratamentos convencionais.

### 3.5.1 Energia elétrica consumida por unidade de massa (EE/M)

Esta figura de mérito é mais freqüentemente utilizada em cálculos envolvendo soluções de altas concentrações do composto a ser degradado, onde a cinética da reação é de ordem zero. É definida como sendo a energia elétrica (kWh), necessária para degradar 1 kg de contaminantes (C) em água ou gás contaminado. Pode ser calculada pela Equação 3.61.

$$EE / M = \frac{P \times t \times 1000}{V \times M \times 60 \times \left( \frac{C_i}{C_f} \right)} \quad 3.61$$

onde:

$P$  = Potência (kW);

$V$  = Volume da água ou gás tratado (L);

$t$  = Tempo utilizado na degradação (min);

$M$  = Massa molar do composto ( $\text{g mol}^{-1}$ );

$C_i$  e  $C_f$  = concentração inicial e final do composto estudado ( $\text{mol L}^{-1}$ ), respectivamente.

### 3.5.2 Energia elétrica por ordem de magnitude por $\text{m}^3$ (EE/O)

Esta figura de mérito é utilizada para baixas concentrações do composto (C), ou seja, em casos em que a reação obedece a uma cinética 1ª ordem. Sendo assim, a mesma quantidade de energia elétrica é usada para decair de 10 a 1  $\text{mg L}^{-1}$  como para decair de 10 a 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Tem como definição a energia elétrica (kWh) necessária para degradar o contaminante (C), em uma ordem de magnitude em 1  $\text{m}^3$  de água ou gás contaminado. Pode-se calcular o EE/O de acordo com a Equação 3.62

$$EE / O = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log \left( \frac{C_i}{C_f} \right)} \quad 3.62$$

$$EE / O = \frac{P}{Q \times \log \left( \frac{C_i}{C_f} \right)} \quad 3.63$$

## **4 METODOLOGIA**

Como objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do cianeto pelo processo de fotocatalise heterogênea, utilizando como fotocatalisador o  $\text{TiO}_2$  fixado na superfície interna de um cilindro de vidro, foi necessário confeccionar este reator e todo o sistema necessário para a degradação na fase aquosa e gasosa.

### **4.1 Reagentes**

Ácido sulfúrico - Nuclear

Acetilacetato - Merck

Cianato de Potássio - Carlo Erba

Cianeto de sódio - Merck

Cloreto férrico - Synth

Cloreto de sódio - Merck

Dióxido de titânio - P25 Degussa

Difenilcarbazida - Merck

Hidróxido de Amônio - Grupo de Química

Hidróxido de Sódio - Merck

Iodeto de Potássio - Allkimia

Isopropanol - Merck

Nitrato de Prata - Carlo Erba

Dicromato de Potássio - Merck

Tetraisopropóxido de Titânio - Aldrich

Triton-X-100 - Merck

## 4.2 Lâmpadas de UV

Luz germicida ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) e luz negra ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) de 30 W de potência

## 4.3 - Aparelhos

Bomba peristáltica da Masterflex - modelo NO 7568-10

Bomba peristáltica Ismatec - MS-REGRO

Bomba de aquário - Friska

Bolhômetro de 50 mL

Cilindro de ar sintético – ALPHA GAZ

Chapa de aquecimento - Quimis

Condutivímetro - Micronal - B+330

Cronômetro - Technos

Eletrodo seletivo a cianeto da Coler-Parme - 05721-01

Tubos de polietileno utilizados pela bomba peristáltica:

Masterflex 6424-16

Masterflex 6402-4

pHmetro Analyser 300

Radiômetro - Cole Pamer 9811-50 ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) 9811-54 ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )

Termômetro - INCOTHERM

Analizador de carbono orgânico total - TOC - 5000 SHIMADZU

Purificador de água – Milli-Q Plus (MILLIPORE)

#### 4.4 Reator fotocatalítico

O reator fotocatalítico utilizado neste trabalho consistia basicamente de um tubo de vidro de borossilicato e uma lâmpada (fonte de UV) disposta concentricamente no mesmo. O vidro passou por um tratamento com jatos de areia, na sua superfície interna. Este tratamento teve como objetivo, aumentar a aderência do dióxido de titânio (fotocatalisador), evitando assim que este fosse arrastado com a solução durante o processo de degradação na fase aquosa. Na Figura 4.1, encontra-se representada, o esquema básico do reator utilizado na degradação do cianeto.

##### 4.4.1 Dimensões do reator fotocatalítico

As dimensões do reator fotocatalítico foram as seguintes: 90,0 cm de comprimento; 4,00 cm de diâmetro interno; 2,00 mm de espessura do vidro; 0,69 cm a distância da lâmpada até o reator; sendo a capacidade volumétrica obtida de 640 mL. O comprimento da lâmpada era de 90 cm e um diâmetro de 3,31 cm.

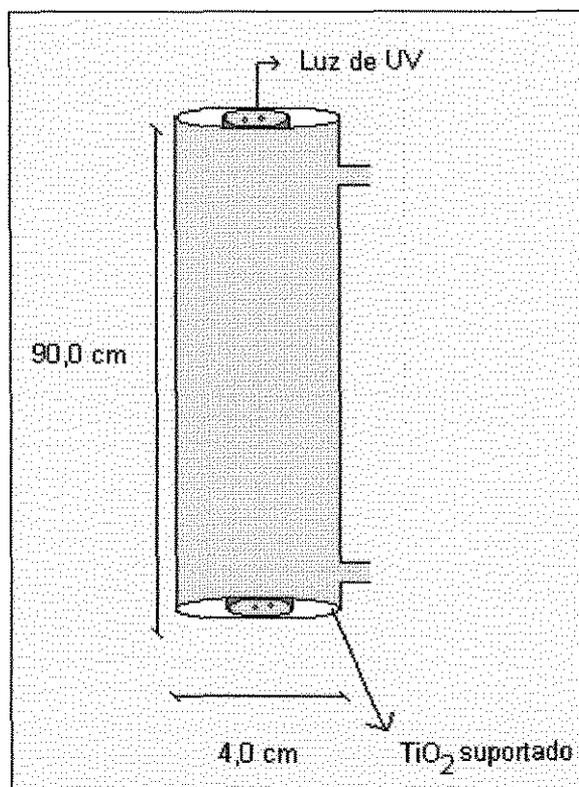


Figura 4.1 Esquema do reator fotocatalítico

#### 4.4.2 Fixação do fotocatalisador

A imobilização do óxido foi realizada de acordo com técnicas desenvolvidas por TAKIYAMA (1996), e para aumentar a aderência da tinta de  $\text{TiO}_2$ , foi passado na superfície interna do reator, uma solução de tetra-isopropóxido de titânio:isopropanol na proporção de 1:3, respectivamente. Entre cada passagem desta solução, o reator foi colocado na mufla a uma temperatura de  $\approx 450\text{ }^\circ\text{C}$ , por um período de 30 minutos. Este procedimento foi repetido por 3 vezes consecutivas, a fim de aumentar a fixação do dióxido de titânio. O passo seguinte foi passar a tinta de  $\text{TiO}_2$ , sendo as seguintes proporções dos reagentes utilizados para a sua confecção: 12 g de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25), 4 mL de água destilada e 0,4 mL de acetilacetona. Estes reagentes foram misturados até ser obtido uma pasta homogênea. Em seguida, foram adicionados mais 30 mL de água destilada e 0,2 mL de Triton-X, e misturado até obter-se uma solução densa e pastosa (TAKIYAMA, 1996). Após cada camada da tinta, foram novamente realizados os mesmos procedimentos com a solução densa para o aumento de aderência.

#### 4.4.3 Determinação do carbono orgânico total - TOC

Devido ao uso de solventes orgânicos na fixação e confecção da tinta de  $\text{TiO}_2$ , foi realizado um teste para verificar a lixiviação de carbono orgânico total (TOC) da superfície interna do reator. Para esta análise foi utilizado um analisador de carbono orgânico total - TOC. O reator foi preenchido com água deionizada, e após 10 minutos essa água analisada quanto ao teor de TOC. Essa operação foi repetida por três vezes consecutivas. O teor de TOC na água deionizada sem ter entrado em contato com o reator, também foi quantificado e usado como branco das análises.

#### 4.4.4 Espectros de emissão das lâmpadas

As fontes de irradiação utilizadas foram a luz negra e lâmpada germicida. Sendo seus espectros de emissão apresentados na Figura 4.2

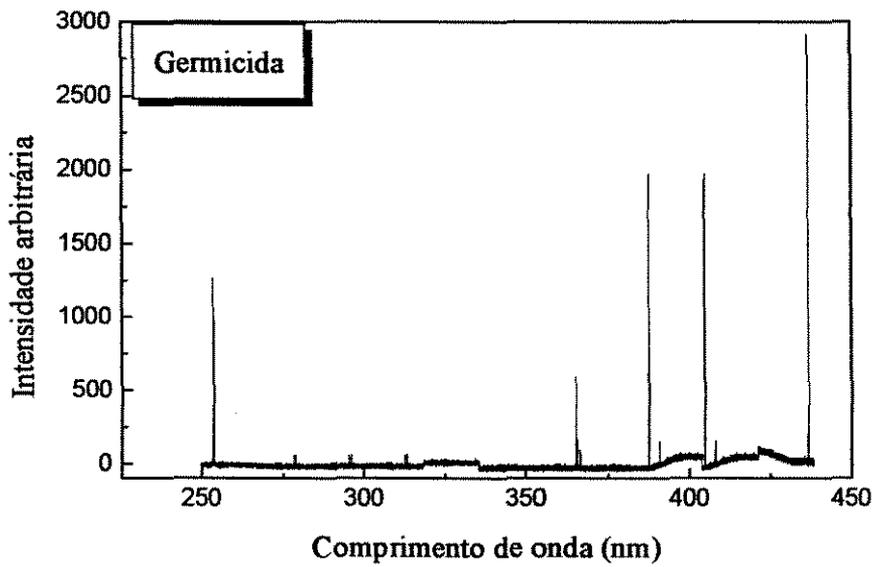
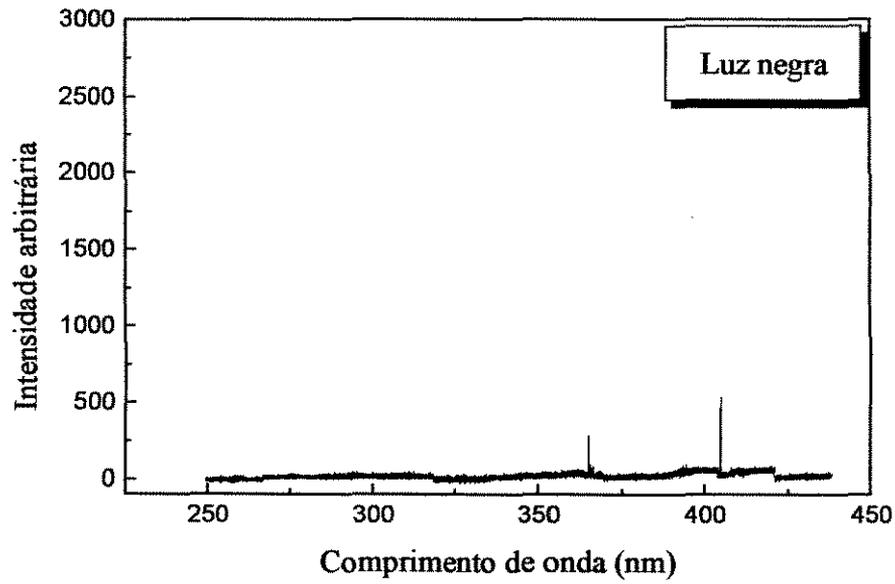


Figura 4.2 Espectros de emissão das lâmpadas A) luz negra e B) germicidas (Fonte: TEIXEIRA, 1997)

## 4.5 Ensaios de degradação de cianeto

### 4.5.1 Preparação e padronização das soluções de cianeto

Foi preparada uma solução estoque de  $1000 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , a partir do sal NaCN. Em todos os ensaios na fase aquosa do cianeto, foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio de  $10 \text{ mol L}^{-1}$ , para ajuste do pH em 13. Este valor foi escolhido, para se evitar uma possível perda do cianeto na forma de gás HCN para a atmosfera. Todos os ensaios realizados neste trabalho foram feitos na capela, para evitar uma possível intoxicação com o gás.

Para padronizar a solução estoque de cianeto foi testado um o método mudando o indicador, para obter-se uma maior visualização do ponto de viragem da reação de titulação. O primeiro método testado foi uma titulação volumétrica com nitrato de prata, tendo como indicador difenilcarbazida ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ) (KOLTOFF, 1967). Um segundo método volumétrico foi testado, e a solução de cianeto foi titulada com nitrato de prata, e o indicador utilizado foi uma solução composta de amônia ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) e de iodeto de potássio (10 %) (VOGEL, 1981). Embora os resultados obtidos nos dois métodos foram considerados estatisticamente iguais, o segundo foi escolhido por apresentar uma melhor visualização do ponto de viragem.

### 4.6 Monitoramento da concentração de $\text{CN}^-$ por potenciometria

Para determinação da espécie inônica em questão, o íon cianeto, foi utilizado um eletrodo seletivo com membrana sólida, que possibilitou uma análise direta do potencial da reação. O eletrodo seletivo com membrana sólida era formado por um corpo de vidro, que possuía no seu interior um eletrodo combinado de referência, e na sua extremidade inferior uma pastilha formada por uma mistura de compostos de prata, que permanecia em contato com a solução, sendo que a extremidade superior era conectando a um pHmetro.

Através da Equação de Nernst foi possível representar o nível de íons cianeto em solução de acordo com o potencial medido, representado na equação abaixo:

$$E = E_0 - S \log [C] \quad 4.1$$

onde:

E = potencial medido do eletrodo

$E_0$  = potencial de referência (constante)

S = "slope" do eletrodo (~57 mV)

[C] = concentração de cianeto em solução

## 4.7 Ensaios de degradação na fase aquosa

### 4.7.1 Sem aeração

A uma solução de 1000 mL de hidróxido de sódio, foram adicionados volumes determinados da solução estoque ( $\approx 1000 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ ) de cianeto de sódio, a fim de ser construída a curva de calibração. Após a curva ter sido determinada, a bomba peristáltica era ligada e com a lâmpada apagada, todo reator era preenchido com a solução de cianeto, em seguida a luz de UV (germicida ou luz negra), era ligada e o tempo de irradiação cronometrado.

Soluções em diferentes concentrações 0,5; 1,0; 5,0; 25; 50; 75 e 100  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$  circuladas no reator fotocatalítico. As vazões estudadas foram de 8; 16; 29; 63 e 98  $\text{mL min}^{-1}$ . Em cada ensaio foi utilizado 1000 mL de solução de cianeto de sódio, e o tempo de irradiação de todos os experimentos foi de 120 minutos. A degradação do cianeto foi monitorada em intervalos de 10 em 10 minutos. No ensaio realizado para fins comparativos entre as duas fontes de irradiação, a concentração utilizada foi 50  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , e a vazão de 29  $\text{mL min}^{-1}$ .

No processo de fotocatalise heterogênea deve ser considerado a ação direta da luz UV na degradação do cianeto, ou seja, ação da fotólise. Um estudo da fotólise do cianeto foi realizado utilizando um reator idêntico ao do processo de fotocatalise, mas sem a

presença do fotocatalisador. Os mesmos ensaios em diferentes concentrações (0,5; 1,0; 5,0; 25; 50; 75; 100  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{L}^{-1}$ ) e vazões (8, 16, 29, 63 e 98  $\text{mL min}^{-1}$ ) foram refeitos e analisados.

#### 4.7.2 Com aeração

Objetivando-se a avaliação do efeito da aeração no processo de fotodegradação, foram realizados ensaios com aeração da fase aquosa utilizando-se uma “bomba de aquário”, com uma vazão constante de 1050  $\text{mL min}^{-1}$ .

Com auxílio do “bolhomêtro”, foi possível determinar a vazão de ar produzida pela bomba. O “bolhomêtro” consiste de uma bureta de 50 mL, sendo que na sua extremidade inferior foi adaptada uma tetina. Na lateral logo abaixo da torneira existe uma abertura, na qual foi conectada a entrada do gás. O interior da tetina encontrava-se preenchida com detergente, para que o gás ao entrar formasse bolhas. A vazão pode ser determinada, cronometrando-se o tempo que a bolha levava para percorrer um certo volume da bureta.

Foram realizados ensaios numa solução de cianeto de sódio com concentração de 25  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{L}^{-1}$ , com aeração sendo aplicada na solução, diretamente no reator e também sem aplicar a aeração. Utilizou-se para tanto uma vazão de 22,4  $\text{mL min}^{-1}$ . Todos os ensaios da fase aquosa com aeração, foram realizados em 120 minutos de recirculação, utilizando como fonte de irradiação a luz germicida.

Soluções em diferentes concentrações foram preparadas, 25, 50 e 100  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{L}^{-1}$ , e foram realizadas uma série de ensaios utilizando somente a aeração no reator. A vazão escolhida foi de 29  $\text{mL min}^{-1}$ . Também foram realizados uma série de ensaios em diferentes vazões de recirculação da solução 8, 29, 63, 98  $\text{mL min}^{-1}$ , sendo a concentração da solução utilizada de 50  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{L}^{-1}$ .

Na Figura 4.3, encontra-se representada o esquema do sistema utilizado no processo de fotodegradação do cianeto sob aeração.

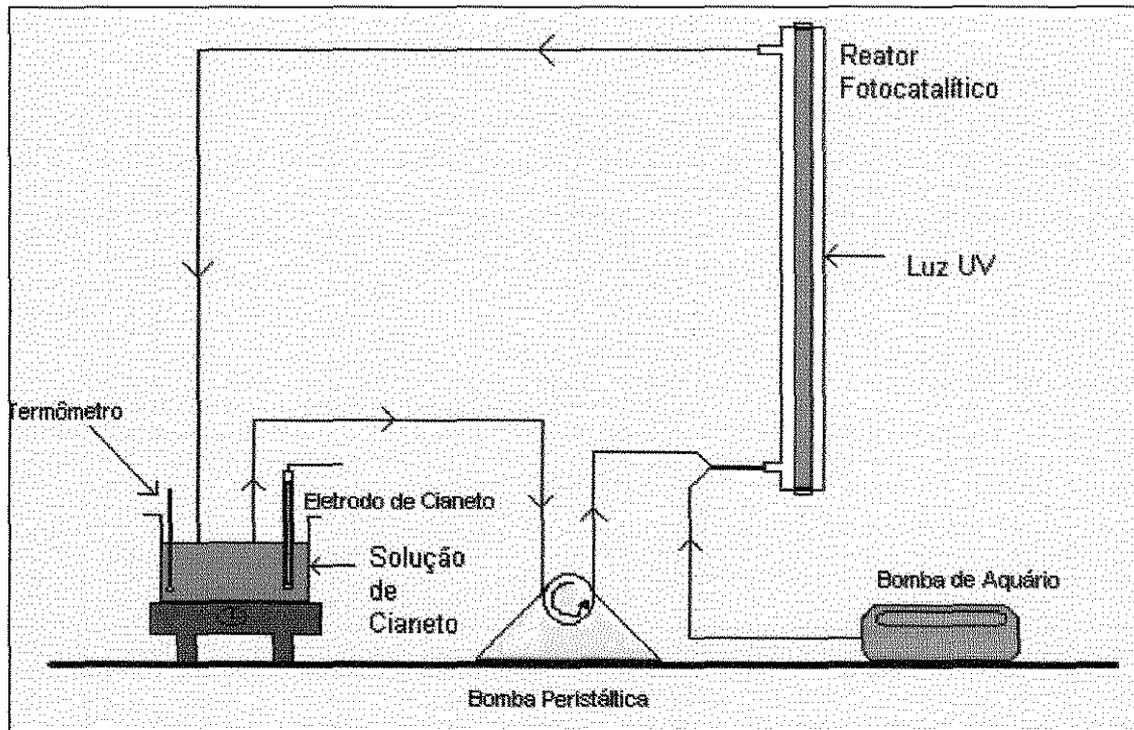


Figura 4.3: Esquema do sistema de fotocatalise heterogênea, sob aeração.

#### 4.7.2.1 Teste no escuro

Com objetivo de checar um possível perda de cianeto com a passagem do fluxo de ar pelo reator, foi feito um ensaio nas mesmas condições de uma degradação de cianeto sob aeração, mas com a lâmpada apagada. Foi preparada uma solução de cianeto de sódio de  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , e a aeração foi feita no reator, de acordo com a Figura 4.2. A vazão utilizada foi de  $29 \text{ mL min}^{-1}$ , e a solução foi recirculada durante 60 minutos pelo reator no escuro.

#### 4.7.2.2 Análise do cianato por injeção de fluxo contínuo, com detector condutométrico.

Foram feitas algumas modificações (adaptações) em um procedimento descrito no Standard Methods, referente a determinação de amônia (NH<sub>3</sub>), de modo a serem utilizadas na determinar o íon cianato, produto intermediário da fotodegradação do cianeto. A análise é baseada na determinação da amônia formada a partir da hidrólise do cianato, representada de acordo com a Equação 4.2 (APHA, et. al. 1992). O esquema FIA da análise da amônia, é mostrado na Figura 4.3.



Primeiramente foi preparada uma solução estoque de cianato de potássio (100 mg<sub>CN<sup>-</sup></sub> L<sup>-1</sup>), e a partir desta, as soluções padrões nas concentrações 0,5, 1,0; 2,0 e 5,0 mg<sub>CNO<sup>-</sup></sub> L<sup>-1</sup>. Com uma solução de ácido sulfúrico (1:1), o pH dessas soluções foi ajustado para valores entre 2,0-2,5. Os padrões foram aquecidos numa temperatura entre 90 a 95 °C, por 30 minutos (APHA, et. al. 1990). Os picos de calibração foram obtidos a partir destas quatro soluções padrões de cianato de potássio, que sob as condições descritas, a Equação 4.1 é deslocada para a direita, gerando íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, os quais foram monitorados.

Foram retiradas quatro alíquotas de 5,0 mL, durante o processo de degradação do cianeto, na concentração inicial de 50 mg<sub>CN<sup>-</sup></sub> L<sup>-1</sup>. O intervalo de coleta das alíquotas foram de 30 minutos durante 120 minutos de irradiação, e passaram pelo mesmo tratamento que dos padrões. Neste meio, o cianato (CNO<sup>-</sup>) presente em solução, é transformado em íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), um composto passível de ser analisado pela técnica da análise por injeção em fluxo contínuo (FIA) com detector condutométrico (FARIA, 1991).

Ao determinação da concentração de íon cianato a partir da determinação da concentração do íon amônio produzido, utilizando-se a análise por injeção em fluxo contínuo ocorreu da seguinte maneira: o sistema utilizou basicamente dois fluidos, um

fluido acceptor constituído de água deionizada, que passou continuamente pelo detector, e um fluido carregador, que transportou a amostra injetada contendo o íon  $\text{NH}_4^+$ , até a confluência do fluido reagente  $\text{NaOH}$  -  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  - EDTA 1%. A mistura passou por uma cela de difusão, e a amônia formada (espécie volátil), permeou a membrana de PTFE (politetrafluoretileno), sendo coletada em um fluido acceptor de água deionizada, o qual passou continuamente pelo detector, sofrendo ionização e alterando a condutância da água deionizada. Essa alteração é proporcional a concentração das espécies nitrogenadas presentes na amostra injetada (FARIA, 1991; CAMPOS 1988 apud GUIMARÃES, 1990). Este procedimento descrito encontra-se esquematizado na Figura 4.4.

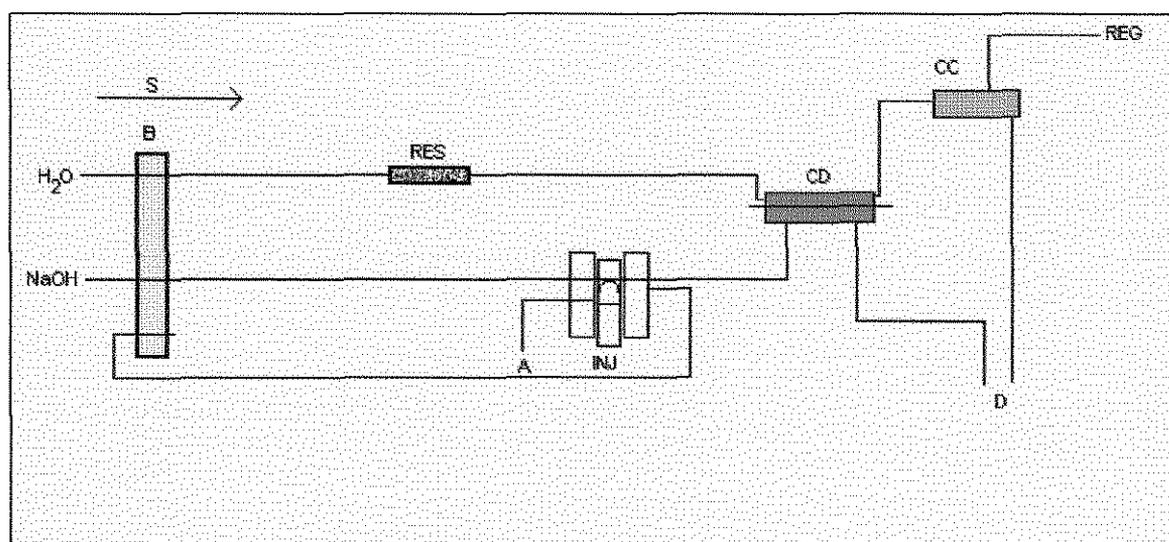


Figura 4.4 Esquema da análise por injeção em fluxo contínuo (FARIA e PASQUINI, 1991).

onde:

- B : Bomba peristáltica
- S : Sentido do fluxo dos fluidos
- A : Captação da amostra
- RES : Coluna contendo resina mista de troca iônica
- CD : Cela de difusão de gás

CC : Cella de condutividade  
REG: Registrador potenciométrico  
D : Descarte  
INJ : Injetor/comutador

#### 4.7.2.3 Determinação da intensidade luminosa

A intensidade luminosa das lâmpadas germicida e luz negra foi medida com um radiômetro, que foi colocado junto à fonte luminosa e em seguida deslocado perpendicularmente à lâmpada numa distância de 0,69 cm. Este valor foi adotado por representar a distância da superfície interna do reator fotocatalítico, até a superfície externa da lâmpada, de modo, que toda solução tenha sido atingida pela luz emitida. A média dos resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 5.1.

#### 4.7.3 Degradação de cianeto na fase gasosa

Para a produção do cianeto em fase gasosa (HCN), foram utilizados 140 mL de uma solução tampão de carbonato de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ )/ ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) de pH 10,5, onde foi adicionado cianeto de sódio de modo a obter-se uma concentração de  $500 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ . A solução de cianeto de sódio foi colocada num kitassato (250 mL), onde foi borbulhado ar comprimido na superfície da solução. As vazões medidas utilizando um bolhometro, foram de 743, 901, 1163 e 1408  $\text{mL min}^{-1}$ , para os ensaios com luz germicida. Já para luz negra, as vazões encontradas foram de 773, 917, 1202 e 1392  $\text{mL min}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados tentando reproduzir as mesmas condições, mudando somente a fonte de irradiação, e a pequena diferença obtida para cada vazão, foi devido a freqüente variação do fluxo de ar comprimido. Para amenizar a variação da pressão de ar, foi utilizado dois manômetros, uma na extremidade do cilindro de ar comprimido e o outro entre o cilindro e uma válvula agulha, que foi utilizada para fazer o ajuste fino da vazão. Na Figura 4.5 encontra-se representado o esquema do sistema completo que foi utilizado nos ensaios na fase gasosa.

O valor do pKa do ácido cianídrico é 9,3, por este motivo utilizou-se uma solução tampão de pH  $\approx 10,5$ , com objetivo de provocar apenas um desprendimento de  $\approx 5\%$  de gás (HCN) ao longo do experimento, que com o auxílio do fluxo de ar borbulhado na superfície da solução o gás foi deslocado para dentro do reator fotocatalítico. O gás (HCN) produzido foi carregado para dentro do reator fotocatalítico, onde entrou em contato com a superfície do fotocatalisador. O intervalo de tempo de cada experimento foi de 60 minutos com a luz apagada, e 60 minutos com a luz acesa, sendo que para cada intervalo de tempo uma solução de hidróxido de sódio (50 mL) contida num frasco lavador conectado a saída do reator, foi trocada e determinada a concentração de cianeto utilizando-se um eletrodo sensível ao íon. Na saída do frasco lavador foi conectado um bolhometro, com objetivo de medir e controlar a vazão de gás do sistema. Foram realizados ensaios de degradação de cianeto com vazões o mais próximas possíveis da escolhida, e comparada a eficiência de degradação entre duas diferentes fontes de irradiação, que foram as luzes germicida e luz negra.

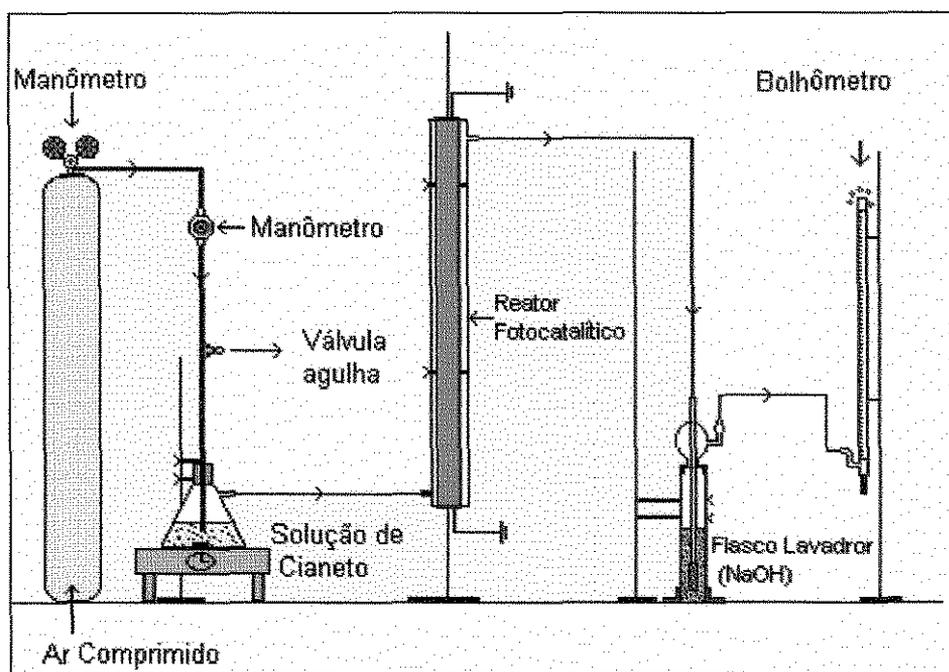


Figura 4.5 Representação do sistema utilizado na degradação do cianeto na fase gasosa

#### 4.7.3.1 Repetibilidade dos ensaios de degradação do cianeto

Foram realizados três ensaios sob as mesmas condições de vazão, tempo de irradiação e pH, para analisar a margem de erros com que se reproduz o mesmo experimento sob as mesmas condições.

Foi utilizada uma solução tampão de pH 10,7 onde a concentração de cianeto presente era de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , e uma vazão de  $1395 \text{ mL min}^{-1}$ . As concentrações obtidas nos ensaios realizados no escuro foram de 144, 199 e  $190 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sendo que calculadas em concentração para o gás HCN foram 144, 178 e 112 ppmv, respectivamente. As concentrações obtidas dos ensaios após a lâmpada ter sido acesa foram 76, 88 e  $83 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$  sendo a concentração para o HCN de 45, 52 e 49 ppmv, respectivamente. O valor do médio encontrado foi de  $58 \pm 3 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ .

#### 4.5.3.2 Expressão de concentração utilizada para gases

A concentração de poluentes gasosos pode ser medida por *partes por milhão por volume* (ppmv), que permite o cálculo da vazão volume/volume em temperaturas e pressões diferentes. A Equação 4.3, pode ser utilizada para converter  $\mu\text{g m}^{-3}$  para ppmv (ALBERICI, 1996):

$$\text{ppmv} = \frac{P_p / M \times 22,414 \times T_2 / 273^{\circ}\text{K} \times 101,325\text{KPa} / P_2}{V_a \times 1.000\text{Lm}^{-3}} \quad 4.3$$

onde:  $P_p$  = Mass do volume ( $\mu\text{g}$ )

$M$  = Massa molar do poluente ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$T_2$  e  $P_2$  = Temperatura (K) e pressão (KPa) absoluta em que foi feita a leitura

$V_a$  = Volume do Ar ( $\text{m}^3$ )

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análise do Carbono Orgânico Total (TOC)

Antes de utilizar o reator fotocatalítico na degradação de cianeto, foi feito um teste de lixiviação de Carbono Orgânico Total (TOC), devido a superfície do reator ter passado pelo tratamento descrito no item 3.1.2. Este ensaio foi realizado afim de verificar um possível desprendimento de carbono orgânico das paredes do reator, devido ao uso de reagentes orgânicos no processo de fixação do  $\text{TiO}_2$ . Na Figura 5.1, encontram-se representados os resultados das análises do TOC. Os valores de carbono orgânico encontrados nas amostras de água, que estiveram em contato com a superfície do reator foram de 0,117 (branco - água deionizada); 0,551; 0,286 e 0,026  $\text{mg L}^{-1}$ , após sucessivas lavagens com 640 mL de água deionizada.

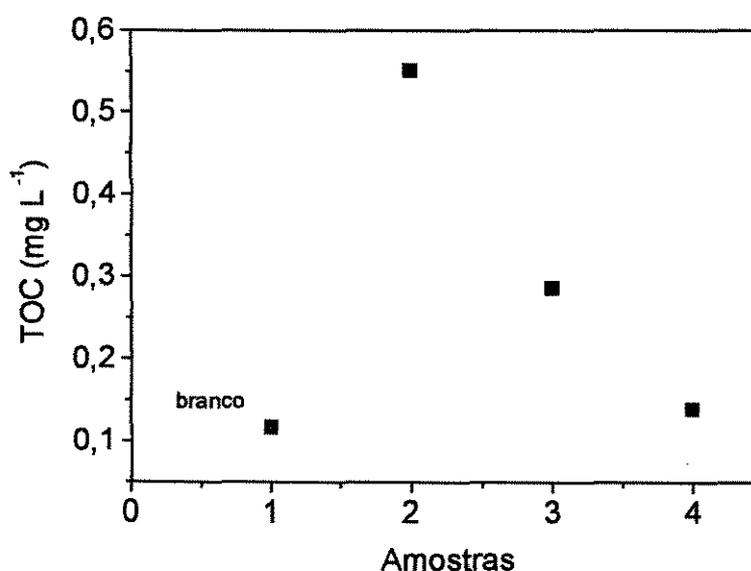


Figura 5.1: TOC na água de lavagem do reator.

Nos resultados da análise de TOC, representados na Figura 5.1, observou-se que na análise da primeira amostra foi encontrado um valor maior de carbono com relação ao valor do branco, que não esteve em contato com a parede do fotocatalisador, podendo ser atribuído a um desprendimento de carbono orgânico das paredes do fotocatalisador. Já na segunda amostra o nível de carbono encontrado foi ainda maior do que o branco, mas com um valor menor do que o obtido pela primeira amostra, mostrando ter diminuído o teor de carbono orgânico desprendido. A partir da terceira amostra o nível de carbono encontrado foi menor que o branco, podendo ser atribuído ao término do desprendimento de carbono orgânico. O valor encontrado a partir da terceira amostra foi muito baixo, sendo considerado praticamente desprezível uma possível interferência no processo de degradação por fotocatalise heterogênea do cianeto.

## **5.2 Parâmetros que influenciaram a degradação fotocatalítica do cianeto**

Neste trabalho, foi avaliado o efeito do uso de diferentes fontes de irradiação, luz germicida e luz negra, o efeito da variação da vazão, o efeito da fotólise na degradação do cianeto, o efeito da carga molar de cianeto, o uso da aeração no sistema, e o tempo de residência no reator na degradação em fase gasosa.

### **5.2.2 Intensidade luminosa das lâmpadas**

Os resultados obtidos da intensidade luminosa das lâmpadas germicida e luz negra medidos nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm, utilizando um medidor de intensidade de radiação, encontram-se representados na Tabela 5.1.

A maior raia de emissão para a lâmpada de luz negra encontra-se na região de 300 a 425 nm, tendo seu pico primário em 365 nm e para luz germicida a maior emissão encontra-se na raia de 254 nm. A ligação característica do cianeto é a  $C\equiv N$ , que absorve luz no comprimento de onda de 388 nm e 385,1 nm. Sendo assim, parte do cianeto poderá ser degradado pela ação direta da luz, ou seja, a ação da fotólise.

Tabela 5.1: Medidas da intensidade luminosa das lâmpadas de luz negra e germicida.

Fonte de irradiação	$\lambda$ (nm)	Média da intensidade luminosa (mW cm <sup>-2</sup> )
Luz germicida	254	10,4
Luz negra	365	1,25

### 5.3 Ensaio de degradação do cianeto em fase aquosa

Nos ensaios de degradação de cianeto na fase aquosa foi considerado para os cálculos de velocidade de degradação, constante de velocidade e tempo de meia vida, o tempo de reação, ou seja, o tempo em que a solução permaneceu em contato com a luz, pois foi somente neste intervalo ocorreu a degradação do cianeto. A Equação 5.1, representa o cálculo Equação utilizado para o tempo de exposição ( $t_{exp}$ ). Este procedimento foi tomado por ser em recirculação o sistema utilizado na fase aquosa para degradação do cianeto, sendo assim parte da solução permaneceu num reservatório no decorrer do experimento (NOGUEIRA, 1995). Em todos os gráficos que serão apresentados, o tempo que encontra representado será o tempo total.

$$t_{exp} = t_{total} \times \frac{V_{reator}}{V_{total}} \quad 5.1$$

#### 5.3.1 Comparação entre duas diferentes fontes de irradiação

Os primeiros ensaios realizados na fotodegradação do cianeto contou com duas diferentes fontes de irradiação (luz germicida e luz negra), afim de se comparar a eficiência da degradação do íon em questão. Estes ensaios foram realizados na ausência de aeração.

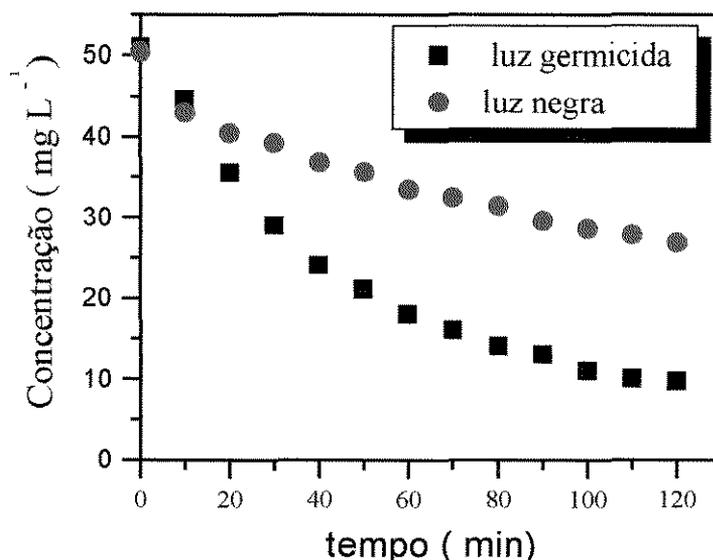


Figura 5.2 Variação da concentração de cianeto em função do tempo de irradiação, empregando-se as lâmpadas germicida ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) e luz negra ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ), na vazão de  $29 \text{ mL min}^{-1}$ .

De acordo com a Figura 5.2 pode-se observar um maior desempenho na degradação do cianeto obtido pela luz germicida em relação a luz negra, pois no mesmo tempo de irradiação a degradação do cianeto foi bem mais eficiente. Na Tabela 5.2, encontram-se representados os resultados referentes aos ensaios de fotodegradação, onde foi considerando para os cálculos dos parâmetros necessários para analisar a reação de degradação, somente os 40 minutos iniciais de degradação.

Tabela 5.2: Resultado da fotodegradação de cianeto numa solução de  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , em 120 minutos de irradiação, empregando-se uma vazão de  $29 \text{ mL min}^{-1}$ .

Processo	Lâmpada (30W)	Degradação (40 min) (%)	Velocidade de degradação $\text{mmol h}^{-1}$	Const. de velocidade - $K^?$ ( $40 \text{ min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (120 min)
focatálise	germ.	53	2,5	$3,0 \times 10^{-2}$	23
fotólise	germ.	53	2,2	$3,0 \times 10^{-2}$	23
focatálise	negra	27	1,28	$1,19 \times 10^{-2}$	58

De acordo com os resultados pode ser observado que a remoção do cianeto, tanto para a fotocatalise como para a ação da fotólise apresentados, foram muito próximos um do outro. A constante de velocidade ( $K'$ ), demonstrou que a degradação do cianeto ocorreu com uma maior rapidez com luz germicida ( $3,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), do que com a luz negra ( $1,19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). O tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ), um dos parâmetros utilizados para se comparar a velocidade de degradação de um composto, comprovou este resultado, por apresentar um menor valor para a luz germicida (23 min), mostrando que a reação de degradação ocorreu num maior tempo que para a luz negra (58 min). A velocidade da reação de degradação para os dois processos de degradação, fotocatalise e ação da fotólise, apresentaram valores muito próximos, mostrando que nestes minutos iniciais a contribuição da fotólise foi muito grande, sendo diferenciada nos momentos finais da reação. Os valores obtidos de degradação do cianeto em 120 minutos de irradiação, confirmou a maior eficiência na degradação da luz germicida, no processo de fotocatalise (81 %), com relação a ação da fotólise (72 %), e a luz negra (47 %).

De acordo com ALBERICI (1996), embora a energia do fóton possa influenciar a degradação de um composto, não deve haver diferença na excitação do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  ("band gap" = 3,3 eV), visto que, a lâmpada germicida emite fóton com comprimento de onda na região de 254 nm, e a luz negra na região de 300 a 425 nm, com seu pico primário em 365 nm, sendo esta energia o suficiente para promover os elétrons da banda de condução para banda de valência.

MATTHEWS e MCEVOY (1992), realizaram experimentos de degradação de ácido salicílico e fenol, onde foram analisadas a eficiência entre estas duas fontes de irradiação (negra e germicida). Um comportamento semelhante foi obtido no presente trabalho, com relação as duas lâmpadas. Uma possível explicação apresentada foi que a luz de menor comprimento de onda pode ser absorvida mais fortemente pelas partículas do  $\text{TiO}_2$ , sendo assim a distância de penetração do fóton no interior da partícula é menor, deste modo, a formação  $e^-/h^+$  ocorre mais próximo a superfície da partícula do fotocatalisador. Deste modo, ocorre um favorecimento das reações ocorridas na superfície do fotocatalisador.

### 5.3.2 Efeito da vazão de alimentação na fotodegradação do cianeto

Os resultados apresentados na Figura 5.3, são provenientes de um ensaio com uma solução numa única concentração,  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , onde a vazão do sistema sofreu algumas variações. Estes ensaios foram realizados na ausência de aeração.

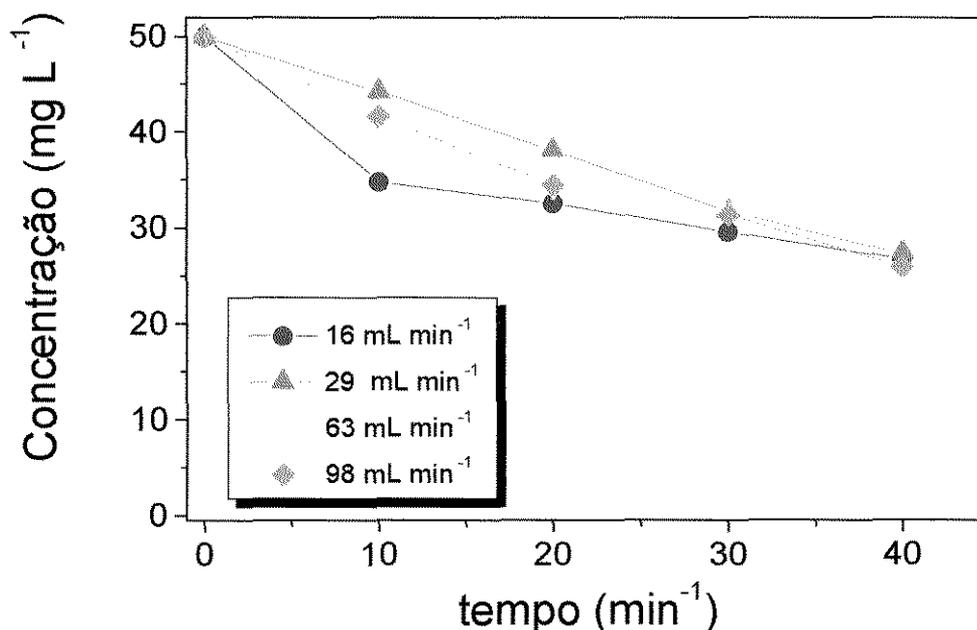


Figura 5.3: Variação da concentração de cianeto na presença de  $\text{TiO}_2$ , em função da vazão do sistema (luz germicida - 30 W)

Nos ensaios de degradação do cianeto pelo processo de fotocatalise e a ação da fotólise, em diferentes valores de vazões ( $16, 29, 63$  e  $98 \text{ mL min}^{-1}$ ), foram considerados os 40 minutos iniciais para a determinação da constante de velocidade, velocidade inicial da reação, tempo de meia-vida e a porcentagem de degradação do cianeto, por ser este intervalo o de maior representação do comportamento da degradação do cianeto.

Na Tabela 5.3 encontram-se representados os resultados referentes aos resultados experimentais apresentados na Figura 5.3.

Tabela 5.3: Dados referentes ao processo de fotocatalise heterogênea de solução  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sob irradiação da luz germicida (em 120 minutos).

Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Degradação (40 min) (%)	$V_0$ (40 min) ( $\text{mmol h}^{-1}$ )	$K'$ (40 min) ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
16	42	1,19	$1,41 \times 10^{-2}$	49
29	51	1,33	$1,54 \times 10^{-2}$	45
63	48	1,28	$1,53 \times 10^{-2}$	45
98	48	1,34	$1,59 \times 10^{-2}$	44

Pode ser afirmado que com o aumento da vazão ocorreu um aumento na constante de velocidade de reação e no tempo de meia-vida, mostrando que aumentando a vazão, conseqüentemente ocorreu um aumento de turbulência no sistema, favorecendo assim a degradação do cianeto, foi investigada por ser um fator complementar ao processo de fotocatalise

### 5.3.3 Fotólise de cianeto utilizando lâmpada germicida

Na Figura 5.5, encontram-se os resultados realizados nas mesmas condições experimentais anteriores do item 5.4.2, na ausência do  $\text{TiO}_2$ . Estes ensaios foram realizados para verificar se ocorria fotólise direta na degradação de cianeto.

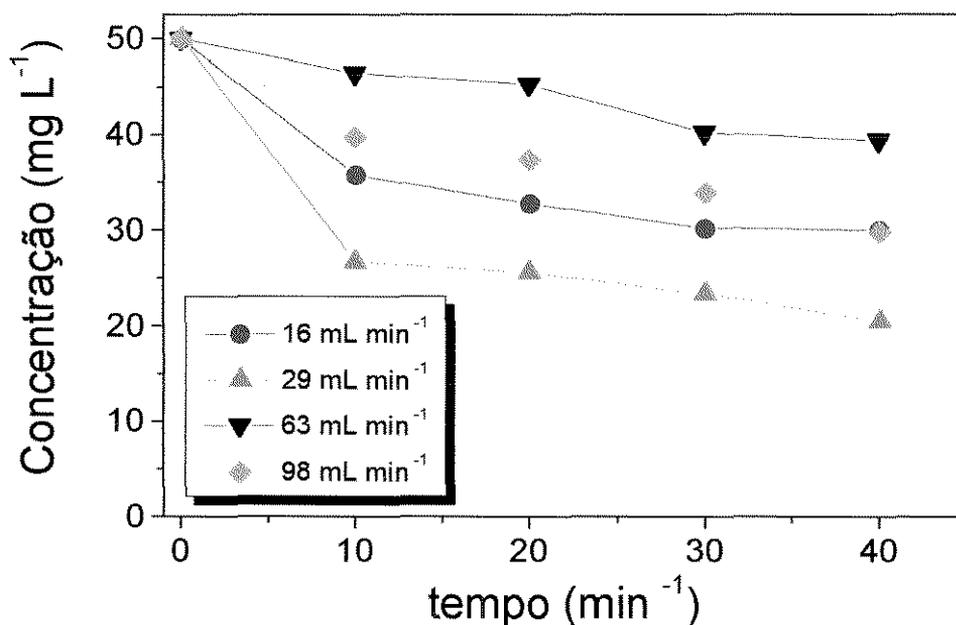


Figura 5.4: Variação da concentração de  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , pela ação da Fotólise (luz germicida)

Na Figura 5.4 pode ser observado uma significativa contribuição da fotólise na degradação do cianeto, sendo muito maior nos 40 minutos iniciais para os menores valores de vazão como 16 e  $29 \text{ mL min}^{-1}$ .

Tabela 5.4: Representação da degradação (%) do cianeto pela ação da fotólise. A concentração da solução utilizada foi  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sob irradiação da luz germicida.

Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Degradação (40 min) (%)	$V_0$ (40 min) ( $\text{mmol h}^{-1}$ )	$K'$ (40 min) ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
16	21	2,25	$1,84 \times 10^{-2}$	38
29	48	2,24	$3,0 \times 10^{-2}$	23
63	17	0,985	$9,6 \times 10^{-3}$	72
98	33	1,67	$1,86 \times 10^{-2}$	37

Da Tabela 5.4 podemos confirma através dos parâmetros utilizados para a avaliação da remoção do cianeto, que os valores da fotólise foram de 21, 48, 17 e 33 %, para os valores de 16, 29, 63 e  $98 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente.

Os resultados apresentados na Tabela 5.4, comprovam a contribuição da fotólise na degradação do cianeto. Podendo ser atribuído a o pico de grande intensidade muito próximo a 387 nm, característico da luz germicida, sendo esta a região em que a ligação  $C\equiv N$  do cianeto, absorve luz de comprimento de onda de 388 nm.

#### 5.3.4 Efeito da variação da carga molar do íon cianeto na superfície do fotocatalisador

Nas Figuras 5.6 e 5.7, têm-se a representação da degradação de cianeto em função da variação da carga molar do íon, sobre a superfície ativa do fotocatalisador. A carga molar foi obtida a partir do produto concentração do cianeto ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) pela vazão do sistema.

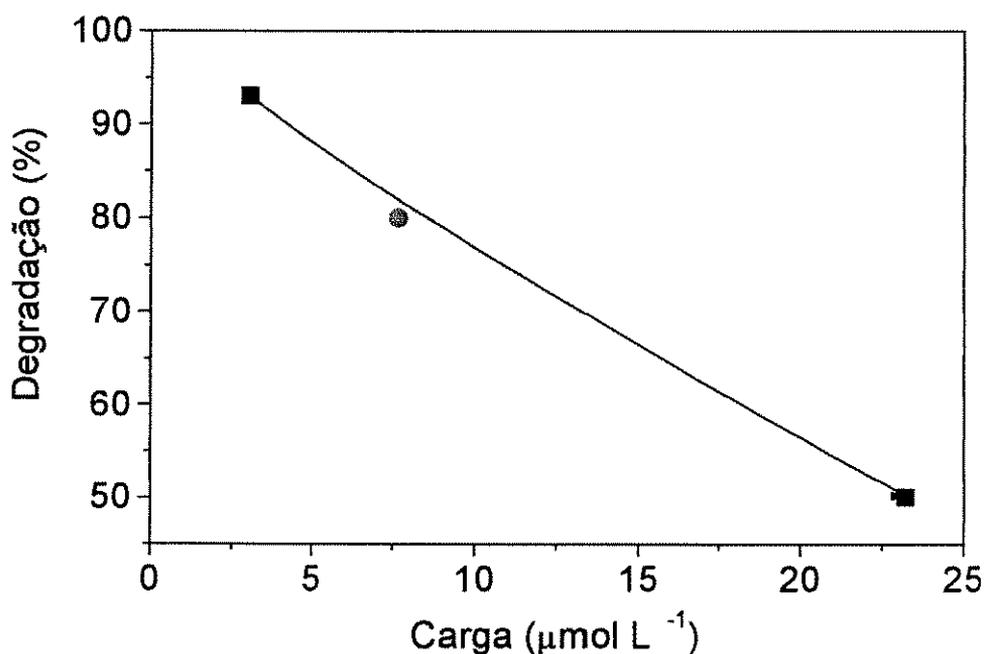


Figura 5.5: Degradação do cianeto em baixos valores de carga molar ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ), nas concentrações de 5, 25 e 75  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{L}^{-1}$

Na Figura 5.5, pode-se observar que ocorreu uma maior degradação do cianeto, em baixos valores de carga molar ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ), que pode ser consequência de uma maior disposição de sítios ativos sobre a superfície do fotocatalisador. Também foi observado que quando o valor da vazão foi dobrado, ocorreu um aumento significativo na degradação do cianeto, pelo aumento da turbulência interna no reator, aumentando a transporte de massa do cianeto para a superfície ativa do fotocatalisador.

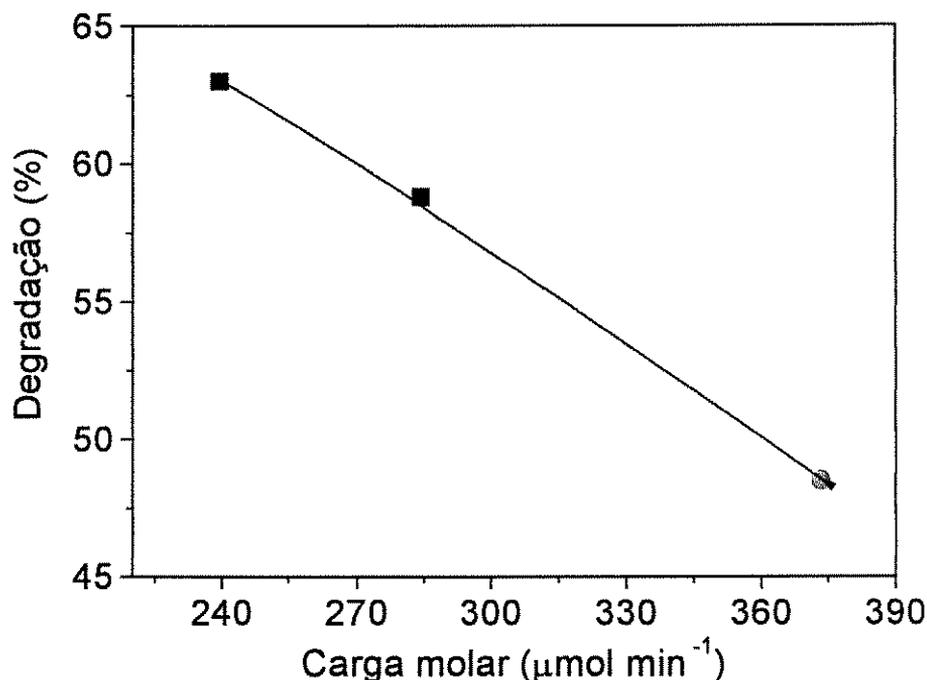


Figura 5.6: Degradação do cianeto em altos valores de carga molar ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ), nas concentrações de 75 e  $100 \text{ mg}_{\text{CN}} \text{ L}^{-1}$

Estes três pontos foram escolhidos, por melhor representarem o comportamento ocorrido no sistema, com a variação da carga molar. De acordo com os resultados apresentados pela Figura 5.7, observou-se que para altos valores de carga molar, ocorreu uma diminuição na porcentagem de degradação do cianeto. Em elevados valores da carga molar, pode ter ocorrido uma saturação da superfície ativa do fotocatalisador, diminuindo assim a porcentagem de degradação do cianeto. Foi observado que mesmo com o aumento da vazão, e conseqüentemente o aumento da turbulência do sistema, não foi suficiente para aumentar a porcentagem de degradação do íon.

### 5.3.5 Efeito da aeração na fotodegradação do cianeto

HIDAKA et. al. (1992), ROSE e NANJUNDIAH (1985), POLLEMA et. al. (1992), realizaram a degradação de cianeto utilizando o processo de fotocatalise heterogênea, sob aeração obtendo uma maior eficiência na destruição e comprovaram importância da do oxigênio no processo.

Na Figura 5.7, encontram-se representados os ensaios da degradação numa solução de  $25 \text{ mg}_{\text{CN}} \cdot \text{L}^{-1}$ , em diferentes condições de aeração.

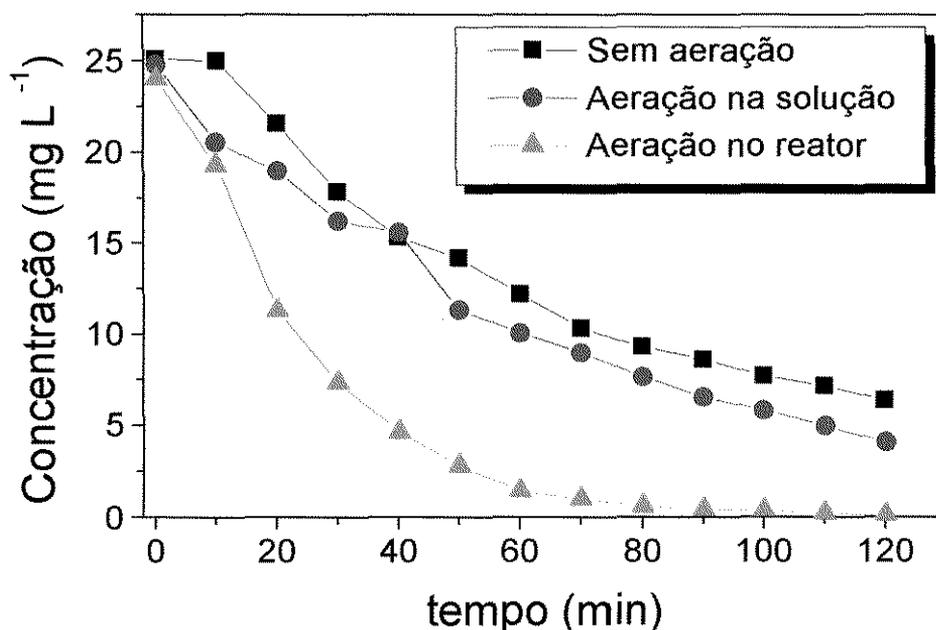


Figura 5.7: Variação da concentração de cianeto, sob irradiação da luz germicida, na vazão de  $22,4 \text{ mL min}^{-1}$

Os três ensaios representados na Figura 5.7, foram realizados com objetivo de uma comparação entre três condições de aeração, ou seja, na solução de cianeto, empregada diretamente no reator e na ausência de aeração. O uso de um alto fluxo de ar injetado no sistema, provocou uma alta turbulência, este efeito certamente favoreceu o transporte de massa do cianeto a superfície ativa do fotocatalisador, resultando em maiores níveis de degradação do cianeto.

Os semicondutores ao serem iluminados com radiação de energia suficiente, formam um par elétron ( $e^-_{\text{BC}}$ ) / lacuna ( $h^+_{\text{BV}}$ ) sobre a superfície. Nos sítios ativos presentes na superfície do fotocatalisador, o oxigênio dissolvido recebe um elétron formando radical superóxido ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nas lacunas geradas moléculas de água e íons hidroxilas são oxidados formando radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ). Os radicais  $\text{HO}^\bullet$  formados atuam na degradação de poluentes orgânicos, presentes no meio. Pode-se, portanto concluir que a presença de  $\text{O}_2$  é indispensável no processo fotocatalítico.

Com os resultados apresentados na Tabela 5.5, foi possível observar que comparando o ensaio sem adicionar ar com aquele que passou por uma aeração, na solução, ocorreu um aumento na degradação do cianeto de 74,8 para 78,0 %. A adição de ar à solução mostra a importância da presença de  $O_2$  no processo de degradação pois, o  $O_2$  atua como receptor de elétrons presentes na Banda de Condução (BC) (Equação 5.1, 5.2), inibindo assim a recombinação e permitindo a separação de lacunas ( $h^+$ ) e elétrons ( $e^-$ ) fotogerados (HIDAKA et. al., 1992). No ensaio onde o ar foi adicionado no reator, ocorreu um acentuado aumento na degradação do cianeto, chegando a uma degradação de 99,2 %. Neste ensaio, esta elevada degradação pode ser atribuída não só a formação de radicais superóxidos, mas também a turbulência ocorrida no interior do reator, que favoreceram o transporte de massa do cianeto até as paredes do fotocatalisador.

Tabela 5.5: Dados experimentais do processo de degradação do cianeto em fase aquosa em  $25 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sob 120 minutos de irradiação com luz germicida, e vazão de  $22,4 \text{ mL min}^{-1}$ .

Ensaio	Degradação 40 min (%)	$V_o$ (40 min) ( $\text{mmol h}^{-1}$ )	$K'$ 120 min ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
sem aeração	39,2	0,60	$1,47 \times 10^{-2}$	47,1
aeração na solução	78,0	0,74	$1,64 \times 10^{-2}$	42,3
aeração no reator	99,2	1,45	$5,58 \times 10^{-2}$	12,4

Com o objetivo de analisar uma possível perda de cianeto durante a passagem de ar pelo reator, realizou-se um ensaio durante 60 minutos no escuro. A concentração de cianeto permaneceu a mesma durante todo o experimento, descartando assim a possibilidade de uma perda na passagem do ar pelo reator. Deste modo, toda a degradação sofrida pelo cianeto, pode ser atribuída a fotocatalise e ação da fotólise. Além disso é importante salientar que o pH utilizado nos ensaios era 13, valor este suficiente para que o ácido cianídrico não fosse arrastado da solução em níveis significativos.

Ensaio de degradação do cianeto em diferentes valores de concentrações (25, 50 e 100  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{L}^{-1}$ ), foram realizados na vazão de  $29 \text{ mL min}^{-1}$ . Nestes ensaios foi aplicada uma aeração no reator. Os resultados de degradação obtidos encontram-se representados na Figura 5.8, na Tabela 5.6 encontram-se os valores da constante de velocidade e velocidade inicial da reação.

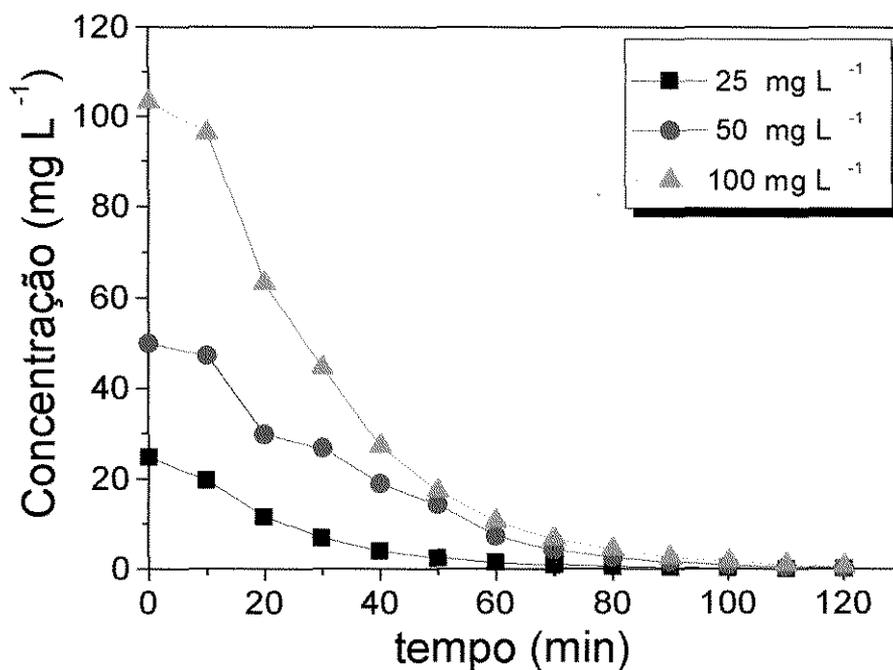


Figura 5.8: Variação da degradação do cianeto em diferentes concentrações, em 120 minutos de irradiação (luz germicida - 30 W)

Tabela 5.6: Dados experimentais da degradação de cianeto na vazão de  $29 \text{ mL min}^{-1}$ , e com concentrações de 25, 50,  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Concentração $\text{mg L}^{-1}$	Degradação 40 min (%)	$V_0$ (40 min) ( $\text{mmol h}^{-1}$ )	$K'$ 120 min ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
25 $\text{mg L}^{-1}$	83,8	1,98	$7,37 \times 10^{-2}$	9
50 $\text{mg L}^{-1}$	62,0	2,96	$3,90 \times 10^{-2}$	18
100 $\text{mg L}^{-1}$	73,6	7,35	$5,36 \times 10^{-2}$	13

De acordo com os resultados (Tabela 5.6), a velocidade de degradação do cianeto na concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , nos primeiros 40 minutos, embora tenha sido maior do que aquela de 25 e  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , não era a que apresentou maior eficiência de remoção. No início da degradação do cianeto a concentração foi maior, sendo mais fácil a transferência de massa até as paredes do fotocatalisador. Os resultados experimentais de remoção de cianeto obtidos para todas as soluções, foram em média 99,6 % em 120 minutos, sendo considerados ótimos níveis de degradação, principalmente se comparando com concentrações permitidas para descartes, segundo CONAMA nº 20, de 18/06/86, representadas na Tabela 5.6, e Regulamento Estadual nº 997, de 31/05/76 (Artigo 18 e 19).

Tabela 5.7: Padrão de lançamento de cianeto para diferentes corpos d'água.

Parâmetro	Unidade	Padrão para o corpo d'água				Padrão de lançamento
		classe				
		1	2	3	4	despejos
cianeto	$\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$	0,01	0,01	0,02	-	0,2

Na Lei Estadual nº 997, de 31/05/76, sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente, referente aos padrões de emissão tem-se que:

- Artigo 18: Determina que a concentração de cianeto de qualquer fonte poluidora, somente poderá ser lançado, direta ou indiretamente, nas coleções de água, na concentração de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

• Artigo 19: A concentração de cianeto originário de qualquer fonte poluidora, só poderá ser lançada em sistemas públicos de esgoto, providos de uma estação de tratamento na concentração de  $0,2 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ .

Uma comparação entre os níveis de cianeto atingidos pelo processo de fotocatalise realizado neste trabalho, e o valor máximo permitido de ser encontrado em água potável, no Brasil e em vários países, encontra-se representado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Comparação da concentração de cianeto com padrões de potabilidade da água.

Conc. $\text{CN}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )		OMS*	Portaria 36 - MS**	CEE***	D.E**** 12.486 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Con. inc	Con. fin.				
$\text{CN}^-$	$\text{CN}^-$				
25	0,14				
50	0,05	0,1	0,1	0,05	0,2
100	0,10				

\* OMS - Organização Mundial da Saúde

\*\* Portaria 36 do Ministério da Saúde

\*\*\* Comunidade Econômica Européia

\*\*\*\* Decreto Estadual - 12.486

Nos ensaios realizados nas concentrações 25, 50 e  $100 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , numa vazão de  $29 \text{ mL min}^{-1}$ , sob aeração no reator, o nível de cianeto obtido foi de 0,14, 0,05 e 0,10  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , sendo estes valores menores que o estabelecido pelo padrão de potabilidade da Organização Mundial da Saúde - OMS, e também inferior ao valor exigido pelo Decreto Estadual 12.486, de  $0,2 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ . Em 180 minutos de irradiação na concentração de 25  $\text{mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , o nível de cianeto atingido foi de  $0,046 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo um valor muito próximo ao exigido pela Comunidade Econômica Européia, de  $0,05 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ .

Na Figura 5.9 e na Tabela 5.10, encontram-se representados os resultados da degradação do cianeto, na concentração de  $50 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$ , em diferentes vazões ( $8$ ;  $29$ ;  $63$ ;  $98 \text{ mL min}^{-1}$ ), sob aeração no reator. Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições que experimentos anteriormente sem aeração, para ser evidenciado a importância da aeração no sistema de fotocatalise.

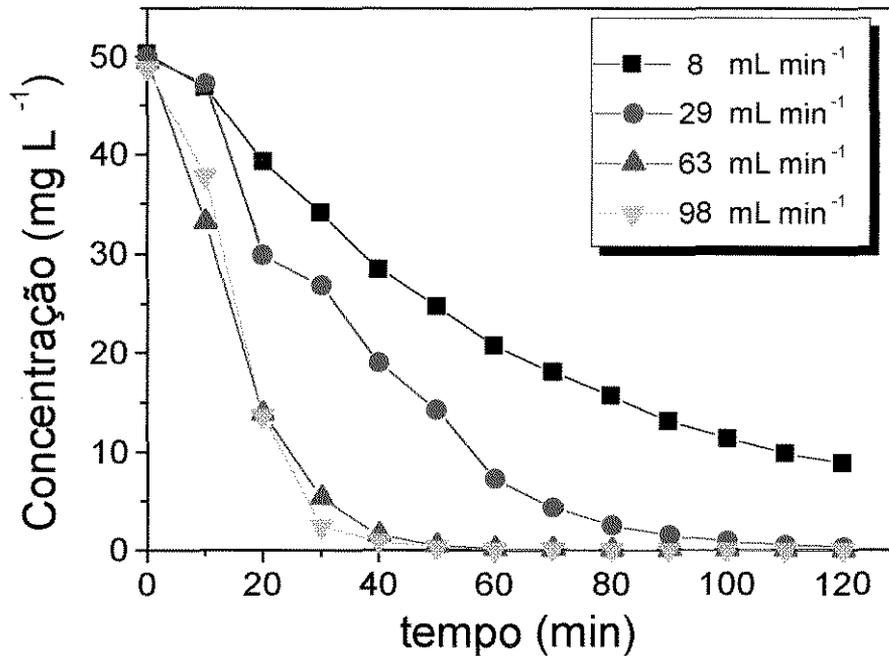


Figura 5.9: Variação da concentração do cianeto na fase aquosa, em diferentes vazões, com aeração no reator

Tabela 5.9: Dados experimentais da degradação do cianeto em fase aquosa.

Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Degradação 40 min (%)	V <sub>o</sub> (40 min) (mmol h <sup>-1</sup> )	K' 40 min (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
8 mL min <sup>-1</sup>	43	0,56	2,24 × 10 <sup>-2</sup>	31
29 mL min <sup>-1</sup>	62	0,82	3,90 × 10 <sup>-2</sup>	18
63 mL min <sup>-1</sup>	89	1,24	13,6 × 10 <sup>-2</sup>	5
98 mL min <sup>-1</sup>	98	1,31	16,6 × 10 <sup>-2</sup>	4

Na Tabela 5.9 observou-se que com o aumento da vazão ocorreu um aumento na remoção do cianeto (43,62,89 e 98 %), sendo comprovado com os valores de velocidade de degradação (0,56, 0,82, 1,24 e 1,31 mmol h<sup>-1</sup>), constante de velocidade (2,24 × 10<sup>-2</sup>, 3,90 × 10<sup>-2</sup>, 13,6 × 10<sup>-2</sup> e 16,6 × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>) e por consequência, pelo seu tempo de meia-vida (31, 18, 5 e 4 min). O uso da aeração no sistema de fotocatalise foi de vital importância por aumentar a quantidade de oxigênio no meio reacional, mas principalmente pelo aumento de turbulência aplicado ao reator, diminuindo a dificuldade de transporte de massa do cianeto as paredes do fotocatalisador, como comprovado no item 5.3.5.

Ao compararmos os resultados apresentados nas mesmas condições de vazão e concentração em 120 minutos de irradiação, sob diferentes condições de aeração, de acordo com os itens 5.4 e 5.10, foi observado uma porcentagem de remoção em torno de 80 % para um sistema sem aeração, e uma remoção em torno de 99 % para o sistema com aeração, sendo este valor muito próximo a remoção total nos instantes finais de reação. Nos maiores valores de vazão de 63 e 98 mL min<sup>-1</sup>, sob aeração, em aproximadamente 50 minutos a remoção do cianeto já havia atingido a valores muito baixos de concentração, chegando a quase total remoção. Para os sistemas sem aeração, a concentração do cianeto, não conseguiu ultrapassar valores inferiores a 10 mg<sub>CN</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, mesmo para os maiores valores de vazão.

### 5.3.6 Determinação do intermediário $\text{CNO}^-$ , utilizando a análise por injeção em fluxo contínuo (FIA), com detector condutométrico

Tem sido proposta por vários pesquisadores que o processo de degradação do cianeto pela fotocatalise heterogênea, tem como produto intermediário a formação do íon cianato ( $\text{CNO}^-$ ) (BRAVO, 1993, ROSE e NANJUNDIAH, 1985, HIDAKA, 1992, POLLENA, 1992, FRANK e BARD, 1977, PERAL, 1990).

Deste modo a detecção deste íons torna-se muito importante para confirmar o mecanismo e a cinética de degradação pela fotocatalise, e avaliar se a maior parte do cianeto em solução foi oxidado a cianato, ou outros compostos como produto final de oxidação ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ). Nas Tabelas 5.10 e 5.11, encontram-se representados os resultados referentes a determinação do íon cianeto formado durante o processo de degradação fotocatalística do cianeto.

Tabela 5.10: Resultados da determinação do íon cianato ( $\text{CNO}^-$ ).

Tempo de degradação (min)	Conc. de $\text{CN}^-$ medido com eletrodo de $\text{CN}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Conc. de $\text{CNO}^-$ calculado ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Conc. de $\text{CNO}^-$ experimental ( $\text{mg L}^{-1}$ )
30	15,48	25	4,47
60	3,44	5,54	3,71
90	0,63	1,02	n.f.d.*
120	0,14	0,22	n.f.d.*

n.f.d.\* - nível não detectado

BRAVO et. al. (1994), desenvolveram estudos de fotocatalise heterogênea na degradação do cianato, onde foram analisados a formação de íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  em solução. De acordo com os resultados em  $\text{pH} \geq 10$ , não foram produzidos  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , consequentemente a degradação do cianato ocorreu via  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

Na concentração teórica do cianato em relação a degradação do cianeto em solução, determinou-se quanto deveria ser encontrado o íon em solução, caso todo o cianeto fosse oxidado a cianato. A análise realizada pelo sistema FIA acoplado a um condutivímetro,

determinou que o íon cianato após 60 minutos de degradação, apresentou-se em concentrações inferiores a  $4,49 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ . Sendo assim, com base em resultados experimentais realizados por BRAVO et. al. (1992), e com os resultados apresentados neste trabalho, foi interpretado que a degradação do cianeto ocorreu via formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

Tabela 5.11: Resultados experimentais da determinação do íon cianato ( $\text{CNO}^-$ ).

Tempo de Degradação (min)	Con. de $\text{CN}^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Conc. de $\text{CNO}^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
0	1,92	0
30	0,595	0,106
60	0,132	0,0883
90	0,0244	$< 1,78 \times 10^{-3}$
120	0,00522	$< 1,78 \times 10^{-3}$

Ensaio de monitorização da concentração de cianeto e a geração de cianato, foram anteriormente realizados por NOGUEIRA et. al. (1997). Na degradação de uma solução de  $100 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ L}^{-1}$  a uma vazão de  $2,7 \text{ L h}^{-1}$ , e empregando-se fonte de irradiação a luz solar, obteve-se uma total degradação em 120 minutos de irradiação, sendo a velocidade de degradação obtida no valor de  $252 \text{ mg}_{\text{CN}^-} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Observou-se que a concentração de cianato gerado manteve-se próximo de 15 % da concentração de cianeto, após 90 minutos de exposição a luz.

O cianato ( $\text{CNO}^-$ ), é um íon de menor toxicidade comparado com o cianeto, e a sua determinação comprova a fotooxidação do cianeto, e o fato de ter sido encontrado em concentrações muito baixas, mostra que também foi posteriormente oxidado, revelando que esse íon é também fotooxidado num tempo relativamente curto quando comparado com o tempo total do ensaio do presente trabalho.

Na Figura 5.10, na extremidade y a esquerda do gráfico, encontra-se representada a concentração de  $\text{CN}^-$  de amostras retiradas em intervalos de 30 minutos de uma solução de cianeto de sódio ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), durante um ensaio de degradação do cianeto. Na outra

extremidade, encontram-se representados os resultados da análise do cianato, por injeção em fluxo contínuo, com detector condutométrico.

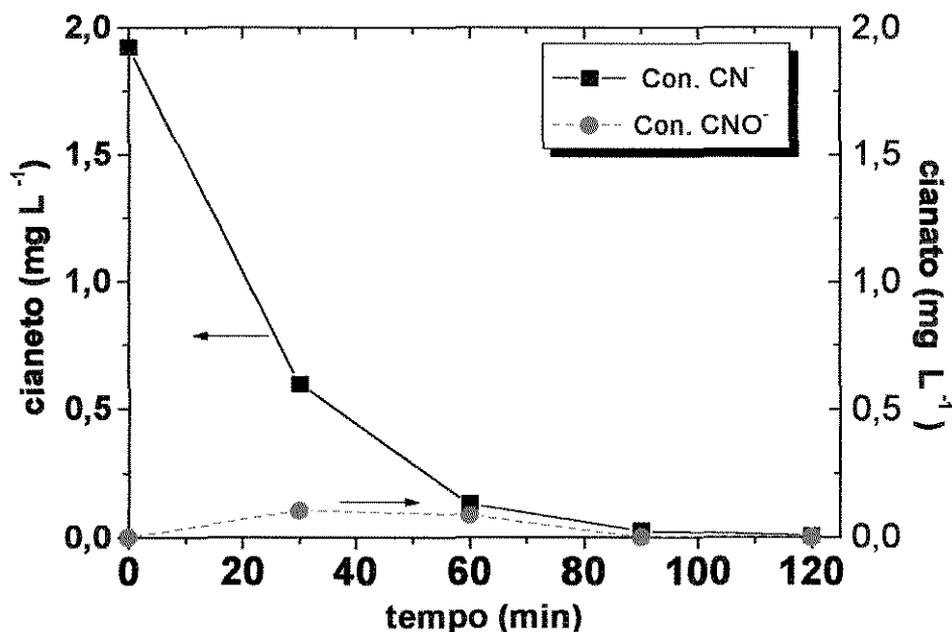
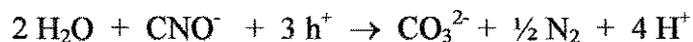


Figura 5.10 Determinação da concentração do íon cianato por injeção em fluxo contínuo, com detector condutométrico

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.10, foi possível observar a formação do cianato em 30 minutos de irradiação, e a diminuição de sua concentração após 60 minutos, chegando a valores inferiores ao limite de detecção de  $1,78 \times 10^{-3} \text{ mmol}_{\text{CNO}^-} \text{ L}^{-1}$ .

PERAL et. al. (1990), desenvolveram estudos de degradação de cianeto, utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, e como fonte de irradiação uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W). Um dos ensaios realizados foi a degradação de uma solução de cianeto de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 13, onde foi observado um crescente aumento da concentração de  $\text{CNO}^-$ , após 30 minutos de irradiação. Com o aumento do tempo de irradiação a concentração de  $\text{CNO}^-$  em solução, começou a diminuir indicando a oxidação deste a  $\text{CO}_3^{2-}$ .



Após 2 horas de irradiação, todo o  $\text{CN}^-$  presente inicialmente foi convertido a  $\text{CO}_3^{2-}$ . Também foi considerada uma possível hidrólise do  $\text{CNO}^-$ , em solução alcalina produzindo  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , de acordo, com a Equação 5.3. Sendo assim, uma possível explicação para a baixa concentração após 60 minutos de irradiação, seria a perda de  $\text{CNO}^-$  na forma de  $\text{NH}_3$ , durante a coleta da amostra.



Os resultados apresentados neste trabalho, estão de acordo com os apresentados por BRAVO et. al. (1993), PERAL et. al. (1990), e NOGUEIRA, (1997). Deste modo pode-se concluir que na degradação do cianeto ocorre a formação do cianato ( $\text{CNO}^-$ ), como um composto intermediário, podendo parte deste ser convertido a  $\text{NH}_3$ , e parte ser oxidado a  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

#### **5.4 Ensaio de degradação do cianeto em fase gasosa**

##### **5.4.1 Resultados da fotodegradação do cianeto**

Na Tabela 5.12, encontram-se apresentados os resultados experimentais da degradação do cianeto na fase gasosa, com passagem única pelo reator, tendo como fonte de irradiação as lâmpadas germicida e luz negra. O tempo de duração para cada experimento foi de 60 minutos. Os resultados de remoção obtidos, encontram-se representados graficamente na Figura 5.11.

Tabela 5.11: Resultados experimentais da degradação do cianeto na fase gasosa.

Conc. de entrada luz apagada (ppmv)*	Conc. de saída luz acesa (ppmv)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	veloc. de degradação (mmol m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Tempo de residência (min)
luz germicida					
63	28	660	90	55	0,97
99	46	1163	230	53	0,55
101	61	901	130	39	0,71
126	58	1408	40	55	0,45
127	78	743	130	39	0,86
luz negra					
98	73	773	72	25	0,83
147	93	1202	250	34	0,53
145	96	1392	160	38	0,43

$$\text{ppmv}^* = \text{mL m}^3$$

Nos ensaios de degradação do cianeto na fase gasosa, observou-se que com o aumento da vazão do fluxo de ar, ocorreu um aumento na concentração inicial do cianeto (luz apagada). Este resultado está de acordo com o esperado, pois com o aumento da vazão, uma concentração maior de HCN deve ser arrastado.

Os primeiros experimentos foram realizados utilizando a luz germicida como fonte de irradiação, mas foram nos ensaios com a luz negra que foi possível observar que com o aumento da vazão ocorreu uma maior remoção do cianeto, e também na velocidade de degradação.

Nas Figura 5.11, encontram-se representados a comparação da degradação do cianeto na fase gasosa, entre diferentes fontes de irradiação, luz germicida e luz negra.

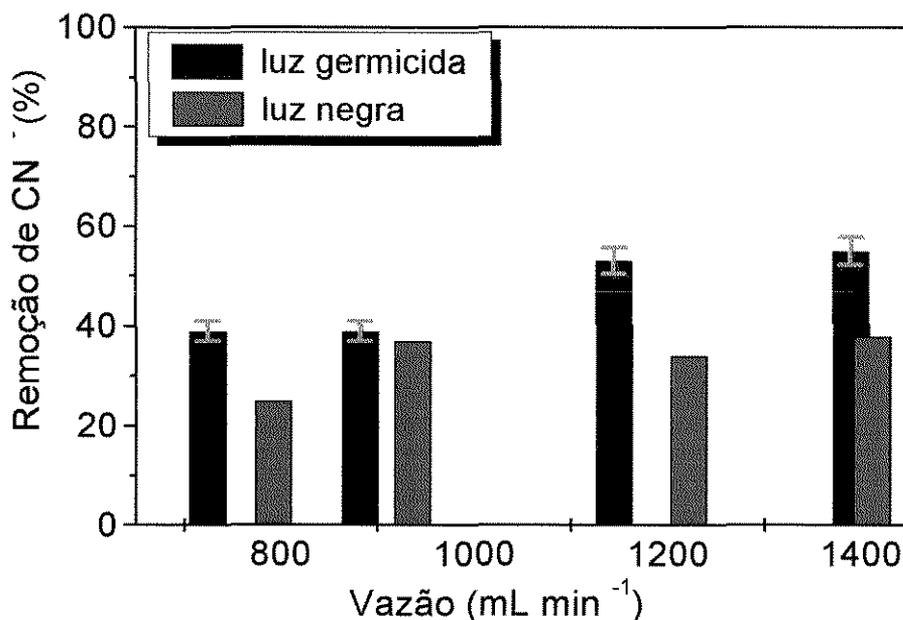


Figura 5.12 Representação da remoção de cianeto na fase gasosa, sob duas fontes de irradiação

Os resultados de remoção do cianeto na fase aquosa com aeração e os da fase gasosa foram considerados bastante eficientes, sendo em torno de 99,9 e 50%, respectivamente. Esta diferença pode ser explicada pelo fato do sistema na fase gasosa ter sido realizado com passagem única pelo reator, com tempos de residência de 0,45; 1,7; 0,97; 0,86; 0,71; 0,55 min para luz germicida e 0,83; 0,53 e 0,46 min para a luz negra, nas vazões de 1408; 359, 660; 743; 901 e 1163 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. Evidentemente, se a solução gasosa fosse submetida mais vezes à exposição no reator o rendimento seria bem maior. Já na fase aquosa, numa recirculação da solução por 120 minutos de irradiação possibilitou à solução de cianeto um maior contato com a superfície ativa do fotocatalisador, com tempos de residência bem maiores da solução no valores de 80; 22; 10; e 6,5 minutos para as vazões de 8, 29, 63 e 98 mL min<sup>-1</sup> respectivamente, resultando assim numa maior remoção do cianeto.

### 5.5 Cinética das reações de degradação fotocatalíticas

A expressão proposta por *Langmuir-Hinshelwood* (LH), é apresentada por muitos pesquisadores (POLLEMA et. al., 1992; FOX e DULAY, 1993; ZANG et. al., 1994) como sendo a equação que representa uma reação de 1<sup>a</sup> ordem, na degradação de muitos compostos orgânicos. É representada da seguinte forma:

$$r = -\frac{Kk[C]}{1+k[C]} \quad 5.4$$

onde:  $r$  é a velocidade de oxidação fotocatalítica,  $K$  é a constante de velocidade da reação e referente a velocidade limite da reação em condições experimentais de recobrimento máximo de superfície,  $k$  é a constante de adsorção, e reflete a proporção de moléculas de soluto que adere na superfície e  $[C]$  a concentração do soluto. Onde  $K \times k = K'$ , sendo  $K'$  a constante de velocidade da reação de primeira ordem.

A expressão utilizada para a determinação da cinética de degradação do cianeto, em um sistema fechado, proposta por POLLEMA et. al., 1992, ROSE e NANJUNDIAH, 1985, pode ser representada pela Equação 5.5.

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = K'[C] \quad 5.5$$

Fazendo-se uma integração da Equação 5.5, entre os limites 0 e  $t$  teremos e a Equação 5.6, representando a reação de degradação de um sistema fechado:

$$\ln\left[\frac{[C]_t}{[C]_0}\right] = -K't \quad 5.6$$

onde:  $[C]_t$  é a concentração do cianeto no tempo  $t$  e  $[C]_0$  é a concentração no tempo zero,  $K'$  é a constante de velocidade da reação. Sendo assim, a linearidade de um gráfico de  $\ln [C]_t / [C]_0$  em função do tempo, comprova uma cinética de primeira ordem, sendo  $K'$  determinado pelo coeficiente angular da reta.

O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) de uma reação, representa o tempo necessário para que metade da reação de degradação ocorra completamente, é dado pela seguinte expressão (HILL, 1977):

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K'} \quad 5.7$$

Em todos os ensaios realizados na fase aquosa, as constantes de velocidades foram obtidas de acordo com a Equação 5.5, sendo portanto, consideradas a cinética da reação

degradação do cianeto como sendo de 1ª ordem. Estando de acordo com resultados encontrados por POLLEMA, et. al., (1992), ROSE e NANJUNDIAH, (1985).

Na destruição do cianeto em fase gasosa foi utilizado o sistema em fluxo, com passagem única pelo reator. A razão entre a vazão de entrada do reagente e o volume do reator percorrido ( $Q/V_R$ ), representa o valor da velocidade espacial do composto ("space velocity"), a variável deste sistema (HILL, 1977).

$$r = \left( \frac{C_{en}}{C_s} \right) \times \frac{Q}{V_R} \quad 5.8$$

onde:  $C_{en}$  = Concentração de entrada do composto

$C_s$  = Concentração de saída do composto

$Q$  = Vazão de entrada do sistema

$V_R$  = Volume do reator

$r$  = velocidade da reação

## 5.6 Determinação do consumo energético

Para determinação do consumo energético foi utilizada a Equação 3.65.

$$EE / O = \frac{P}{Q \times \log \left( \frac{C_i}{C_f} \right)} \quad 3.65$$

$$\text{Sendo } Q = m^3/h$$

O sistema utilizado foi de fluxo contínuo com recirculação, e a cinética da reação de degradação foi de 1ª ordem, para todas as concentrações utilizadas (25, 50 e 100  $mg_{CN} \cdot L^{-1}$ ).

Tabela 5.13: Cálculos dos Consumos Energéticos das degradações do cianeto nas fases aquosa e gasosa, sob 60 minutos de irradiação e diferentes condições de aeração.

A) Fase Aquosa

Fonte de irradiação	Con. CN <sup>-</sup> - (mg L <sup>-1</sup> )	EE/O (kWh m <sup>-3</sup> )	
		sem aeração	com aeração no reator
luz germicida	50	3,8	2,0
luz negra	50	9,5	

B) Fase Gasosa

Fonte de irradiação	Con. CN <sup>-</sup> - (ppmv)	EE/O (kWh m <sup>-3</sup> )
luz germicida	99	0,13
luz negra	147	0,20

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.13, observou-se que na fase aquosa, a degradação do cianeto com aeração, apresentou maior eficiência em termos de energia elétrica consumida. Para tratar uma solução de 50 mg<sub>CN<sup>-</sup></sub> L<sup>-1</sup>, na ausência de aeração, utilizando como fonte de irradiação a luz germicida, foi obtido um consumo energético no valor de 3,8 kWh m<sup>-3</sup>. Já com o uso da aeração no sistema ocorreu um decréscimo no valor para 2,0 kWh m<sup>-3</sup>, apresentando assim uma maior eficiência.

Nos ensaios realizados no tratamento do cianeto na fase gasosa, foram obtidos valores muito baixos do consumo energético. Os valores do HCN produzidos foram de 99 e 147 ppmv e seus consumos energéticos foram de 0,13 e 1,3 kWh m<sup>-3</sup>, ao serem utilizadas as luzes germicidas e negras, respectivamente. As concentrações equivalentes do cianeto em solução foram de 137 e 214 mg<sub>CN<sup>-</sup></sub> L<sup>-1</sup>, sendo valores mais altos aos tratados em fase aquosa. Sendo assim, a fotodegradação do cianeto em fase gasosa pelo processo de fotocatalise heterogênea, mostrou ser muito mais eficiente em termos de energia elétrica consumida.

## 6 CONCLUSÕES

O processo fotocatalítico, utilizando o  $\text{TiO}_2$  suportado num reator de vidro, sob irradiação de luz UV (germicida e luz negra - 30 W), mostrou ser possível a degradação do cianeto na fase aquosa e gasosa.

Das fontes de irradiação utilizadas na degradação do cianeto na fase aquosa, lâmpada germicida foi a que proporcionou na maior eficiência de degradação para o cianeto com relação a luz negra.

Analisando a contribuição da fotólise na degradação do cianeto, os resultados apresentados foram muito significativos, mostrando assim uma importante contribuição da luz na degradação do cianeto. Nos ensaios da fotocatalise heterogênea realizados sob aeração, houve uma maior eficiência na remoção do cianeto, com relação a fotólise. Um excelente resultado foi obtido para valores de vazões mais altos, onde a remoção do cianeto chegou próximo a total degradação. Esta maior eficiência foi atribuída ao aumento da turbulência no sistema, facilitando o transporte de massa a superfície do  $\text{TiO}_2$ .

Nos ensaios de fotodegradação em sistemas sem aeração, a variação da carga molar apresentou uma maior remoção, para valores mais baixos de carga. Em valores mais altos de carga molar foram obtidos uma diminuição na degradação de cianeto. Este fato pode ser atribuído a saturação dos sítios ativados, existentes na superfície do fotocatalisador.

Observando dos resultados dos ensaios referentes ao efeito do fluxo de ar no reator, na solução e na sua ausência, pode-se concluir que houve uma maior remoção no caso onde

Observando dos resultados dos ensaios referentes ao efeito do fluxo de ar no reator, na solução e na sua ausência, pode-se concluir que houve uma maior remoção no caso onde o ar era injetado diretamente no reator. Estes resultados podem ser atribuídos a uma maior turbulência no sistema, favorecendo um maior transporte de massa do cianeto à superfície ativa do semiconductor e a atuação de radicais hidroxilas ( $\text{HO}^*$ ), que são formados próximos a superfície do fotocatalisador.

A porcentagem de remoção observada em função da carga molar foi maior para os valores mais altos, mostrando assim que a quantidade de carga utilizada não havia saturado a superfície ativa do fotocatalisador.

Pela Análise por Injeção em Fluxo Contínuo (FIA) foi possível determinar a formação do íon cianato ( $\text{CNO}^-$ ) em solução, e observar o seu desaparecimento após 60 minutos de irradiação, confirmando assim a oxidação de um composto altamente tóxico (CN), em produtos de menor toxicidade.

Nos resultados de remoção apresentados na fase gasosa a remoção foi torno de 50 %, utilizado como fonte de irradiação a luz germicida, sendo estes valores maiores do que a luz negra. Estes resultados foram considerados bastantes satisfatórios, por ser o sistema com passagem única pelo reator, e por ter um tempo de detenção do HCN no reator muito pequeno.

De acordo com consumo energético para ensaios de degradação de cianeto em diferentes condições de aeração, o sistema com aeração diretamente no reator em termos de energia elétrica consumida, apresentou uma maior eficiência em relação aos sistema com aeração na solução, e ao sistema sem aeração. Comparando-se o consumo energético entre as duas fontes de irradiação: luz negra e germicida, em sistemas com e sem aeração, observou-se uma maior eficiência em termos de energia elétrica consumida para a luz germicida com aeração, sendo que na ausência de aeração, foram obtidos a eficiência nestes dois ensaios realizados, ainda foi maior quando comparada com a luz negra, sem aeração.

Ao serem analisados os resultados obtidos na degradação do cianeto em fase aquosa, com os resultados encontrados na fase gasosa, observou-se uma maior eficiência em termos de energia elétrica consumida para o sistema na fase gasosa. Nesta fase, ao ser utilizado como fonte de irradiação a luz germicida e luz, os resultados foram melhores do que na fase aquosa. Sendo assim, foi possível observar que em termos de energia elétrica consumida, o processo mais vantajoso é a passagem do cianeto da fase aquosa para a fase gasosa, ao ser utilizado o processo de fotocatalise heterogênea.

Analisando a Intensidade Luminosa das duas fontes de irradiação, foi possível comprovar os resultados obtidos, pois a luz germicida apresentou uma maior intensidade luminosa, do que a luz negra.

## 7 BIBLIOGRAFIAS

AL EKABI, H., SERPONE, N., PRAIRE, M. R., STANGE, B.M. Grafic Processing Waste by TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis. **Environ. Sci. Technol.** v. 30, p. 3084-3088, 1996.

ALBERICI, R.M. e JARDIM W.F. Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols using Ag-TiO<sub>2</sub> in a slurry. **Wat. Res.**, v. 25, p. 194-199, 1994.

ALBERICI, R.M. **Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea.** Campinas: Instituto de Química de Campinas. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, 1996

ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JOHGH, D.C.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. **Química Orgânica,** Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 2<sup>a</sup> edição, 1976.

APHA., AWWA., WPDF. **Standard Methods for the Examination of and Wastewater.** Washingto: Amer. Public Health Assoc., Amerc. Water Works Association, Wath Poll. Control Federation, 18<sup>th</sup> ed., p. 4-18, 4-19, 1992.

AZEVEDO, J.C.R. **Estudos da Probabilidade do Tratamento Biológico e da Determinação do Cianeto em Efluentes.** Maringá: Departamento de Química Maringá. Tese (Mestrado) - Universidade de Maringá, 1992

BACCAN, N., ANDRADE, JC., GODINHO, O.E.S., BARONE, J.S. **Química**

**Analítica Quantitativa Elementar** Edgard Blucher: Campinas, 1980

BOLTON, J.R., BIRCHER, K.G., TUMAS, W., TOLMAN, C.A. Figures-of-merit for Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **J. Adv. Oxid. Technol.** v.1, n. 1, p. 13-17, 1996.

BHAKTA, D.; SHUKALA, S.S.; CHANDHASEKHARALAH, N.S.; MARGRAVE, J.L. A Novel Photocatalytic Method for Detoxication of Cyanide Wastes. **Environ. Sci. Technol.** v. 26, p. 625-626, 1992.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. p. 638-639.

BRAVO, A., GARCIA, J., DOMÈNECH, X., PERAL, J., Some Observations About the Photocatalytic Oxidation of Cyanate to Nitrate over TiO<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta.** v. 39, n. 16, p. 2461, 1994.

CAMPOS, M.L.M. **Fotodegradação de Compostos Orgânicos Presentes em Ambientes Aquáticos Naturais e suas Interações com Metais Cobre, Ferro Cádmio**. Campinas: Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1988.

CANELA, M. C, ALBERICI, R. M., JARDIM, W. F. Gas-Phase Destruction of H<sub>2</sub>S Using TiO<sub>2</sub>/UV-VIS. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, 1996.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Legislação Federal Controle da Poluição Ambiental Governo do Estados de São Paulo**. Série documentos, fev. 1993.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Tratamento e Disposição Final Resíduos Contendo Cianeto **III Congresso Brasileiro de Limpeza Pública, I Congresso Pan-Americano de Limpeza Publica**, São Paulo, 1978.

- CHUAN, H., PARK, J.K., Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Organic Compounds over TiO<sub>2</sub> Membrane Coated of Glass Tube. **Environ. Sci. Technol.** v. 11. n. 4 p. 501-511, 1994.
- CONAMA, **Ministério Urbano e Meio Ambiente, Resolução nº 20** de 18 de Julho de 1986. Diário Oficial, seção I, 30 de julho de 1986.
- CORBITT, A. R. **Standard Handbook of Environmental Engineering** New York: McGraw-Hill, 1989.
- DIBBLE , L.A., RAUPP, G.B., Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams. **Environ. Sci. Technol.** v.26, p.494-495.
- EMBRAPA, **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, Atlas do Meio Ambiente do Brasil. Brasília: Terra Nova, 2<sup>a</sup> ed. 1996
- FARIA, C.L., PASQUINI, C., Flow-injection of Forms of Nitrogen by Gas Diffusion and Conductimetry. **Analytica Chimica Acta.** v. 245, p. 183-190, 1991.
- FARIA, L.C. **Determinação Condutimétrica de Amônia e Digeridos Kjeldhal, Águas e Solos por Análise por Injeção em Fluxo.** Campinas: Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- FOX, M., DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis. **Chem. Rev.** v. 93, p. 341-357, 1993
- FRANK, S.N., BARD, A.J.M., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous solutions at semiconductor Powders, the **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 15, p. 1284-1488, 1987.
- GIERZATOWICZ, R., PAWLOWSKI, L., SMULKOWSKA. E., Neutralization of Wastewaters Containing Cyanides. **Effluent and Water Treatment Journal.** p. 51-54, 1986.

GUIMARÃES, J.R. apud **Determinação do Dióxido de Carbono por FIA: Aplicações em Testes de Toxicidade**. Campinas: Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1990. p. 36-38.

HESLOP, R.B.; JONES, K. **Inorganic Chemistry, a Guide to Advanced Study**, Elsevier Scientific Publishing Company, London, 1996.

HIDAKA, H.; NAKAMURA, T.; ISHIZAKA, A.; TSUCHIYA, M.; ZHAO, J. Heterogeneous photocatalytic Degradation of Cyanide on TiO<sub>2</sub> Surfaces. **J.Photochem. Photobiol. A: Chem.** v. 66, p. 367-374, 1992.

HILL, C. G. Jr. **An Introduction Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design** New York: John Wiley & Sons, 1977.

HOFFMAN, M. R., MARTIN, S.T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semi-Conductor Photocatalysis. **Chem. Rev.** v. 95, p. 69-96, 1995.

HUANG, C.P.; DONG, C. E TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. **Waste Manag.** v. 12, p. 361-377, 1993.

JARDIM, W.F., HUANG, C.P. Gas-Phase Photocatalytic Destruction of H<sub>2</sub>S Using UV/TiO<sub>2</sub>. Proc. **Sixth International Symposium Chemical Oxidation**, Technology for the Nineties, 1996, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, april 15-17.

JARDIM, W. F. Principles and Practices of Chemical Oxidation in Wastewater Treatment. Vanderbilt University, 1996.

KOLTOFF, I.M; MAURITS, I **Textbook of Quantitative Inorganic Analysis**, New York: MacMillan, 3<sup>rd</sup> ed., p. 258-259, 1967.

KONDO, M.M E JARDIM, W.F. Photodegradation of Chloroform and Urea using Ag-

loaded Titanium Dioxide as Catalyst. **Wat. Res.** v. 25, p. 823-827, 1991.

KU, Y.; LEU, R.; LEE, K. (). Decomposition of 2-Chlorophenol in Aqueous Solution by Irradiation with the Presence of Titanium Dioxide. **Wat. Res.** v. 30, n. 11, p. 2569-2578, 1996.

LEE, J.D., *Inorganic Chemistry*, Ed. Chapman & Hall, four edition, 453-454.

LOOMIS, T.A. **Essentials of Toxicology, the Basis of Antidotal Therapy**. Lea & Febiger, 3<sup>a</sup> ed. 1978

MANAHAN, S.E., **Environmental Chemistry**, Boca Raton: Lewis Publishers, 6<sup>a</sup> ed. 1994

MATTHEWS, R. W. Purification of Water With Near-UV. **Wat. Res.** v. 24, n. 5 p. 653-660, 1990.

**MATTHEWS, R. W., MCEVORY, S.R. A comparison of and 254 nm and 350 nm excitation of TiO<sub>2</sub> In Simple Photocatalytic Reactors. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. v. 66, p. 355-366, 1992.**

MATTHEWS, R.W. Purification of Water With Near UV Illuminated Suspensions of Titanium Dioxide. **Wat. Res.** v. 24, p. 653-660, 1990.

MORA, E.S, RUIZ., CERÓN, M.A.G. Efecto del pH en la degradación Fotocatalítica de la 2,4-DNA con SnTiO<sub>2</sub>. **I Simposio Latinoamericano de Tratamiento de Agua y Residuos Industriales**. México, 1998.

NATESAN, B., KRISHNAIMOORTHY, S., Develop of simple permeation device for the generation of hydrogen sulfide. **Analyst.** v. 120. P. 2287-2289.

NOGUEIRA, R.F.P.; **Fotodestruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando TiO<sub>2</sub> e Luz Solar**. Campinas: IQ, UNICAMP 1995. Tese (Doutorado) - Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas.

- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. TiO<sub>2</sub>-Fixa-bed reator for water decontamination using solar light. **Solar Energy**. v. 56, n. 5, p. 471-477, 1996.
- NOGUEIRA, R.F.P. **Oxidação Fotocatalítica de Cianeto em Reator de Leito Fixo Utilizando TiO<sub>2</sub> e Luz Solar**. In: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, Foz de Iguaçu. p. 289-295.
- NOGUEIRA, R. F. P., ALBERLICI, R. M., JARDIM, W. F. Heterogeneous Photocatalysis: An Emerging Technology for Remediation of VOC Contaminated Environments. **Ciência e Cultura**. v. 49, n.1/2, p. 14-24, 1997.
- PEILL, N. J., HOFFAMNN, T., TANAKA Photocatalytic Degradation of Sulfonated Aromatics in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 85, p. 187-190, 1995.
- PERAL, J.; MUÑOZ, J.; DOMIÈNECH, X. Photosensitized CN<sup>-</sup> Oxidation over TiO<sub>2</sub>. **J. Photochem. Phptobiol. A: Chem**. v. 55, p. 251-257, 1990.
- PERAL, J.; DOMIÈNECH, X. Photocatalytic Cyanide Oxidation from Aqueous Copper Solutions over TiO<sub>2</sub> an ZnO. **J. Chem. Tech. Biotechnol** v. 55, p. 93-96, 1992.
- QUAGLIAMO, J. V.; VALLARINO, L. M. **QUÍMICA** Guanabara, e 3d. p. 673. 1973.
- POLLEMA,H.C.; HENDRIX, J.H. Photocatalytic Oxidaion of Cyanide to Nitrate at TiO<sub>2</sub> Particles. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem**. v. 66, p. 35-244, 1992.
- RANJIT, K. T., VARADARAJAN, T.K., VISWANATHAN, B. Photocatalytic Reduction of Nitrite and Nitrate Íons to Amonia on Ru/TiO<sub>2</sub> Catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 89, p. 67-69, 1995.
- RAUPP, G.B., JUNIO, C.T. Photocatalytic oxidation of oxygenated Air toxics. **Apphied Surface Science**. v. 72, p. 321-327, 1993.

- ROSE., T. L.; NANJUNDIAH., C. Rate Enhancement of Photooxidation of  $\text{CN}^-$  with  $\text{TiO}_2$  Particles. **J. Phys., Chem.** v. 89, p. 3766-3771, 1985.
- SEILER, H.J., SINGEL, H. **Handbook Toxicity of Inorganic Compounds.** Macel Dekker: New Yourk, EUA, 1988.
- STRAUS E.F., NETO, G.I.S. **Tratamento e Disposição Final de Resíduos Contendo Cianeto,** São Paulo, CETESB. 1978
- SESA **Secretaria do Estado da Saúde Superintendência de Saneamento Ambiental**  
Curso de Controle de Poluição do Ar - Veículos Automoveis São Paulo setembro 1972.
- TAKIYAMA, M.M.K. **Surface Modification and Immobilization of the Photocatalyst  $\text{TiO}_2$ .** Tese (Doutorado) - Department of Civil and Environmental Engineering, University of Delaware, USA, 1996.
- TENNAKONE, K., TIKARAYNE, C.T.K., KOTTEGODA, I. R.M. Photocatalytic Degradation of Organic Contamination in Water with  $\text{TiO}_2$  Supported on **Polythene** Films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 87, p. 177-179, 1995.
- TEIXEIRA, C.P.A.B. **Destrução de Compostos Orgânicos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogêna.** Campinas: Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1997. p. 87.
- TORIMOTO, T., ITO, S., KUWABATA, S., YONEYAMA, H. Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide. **Environ. Sci. Technol.** v. 30, p. 1275-1281, 1996.
- VOGEL, **Análise Inorgânica Quantitativa** Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 4ª ed., p 258, 1981.

WEBER, J.W.J., SMITH, E.H. Removing Dissolved Organic Contaminants from Water.  
**Sci. Environ. Technol.** v. 20, p. 970-979. 1986

WHITE, D.M., SCHNABEL, W., Treatment of Cyanide Waste in a Sequencing Batch  
Biofilm Reactor **Wat. Res.** v. 32. n. 1 p. 254-257 1988

## ABSTRACT

CASSIA, R.R. **The use of heterogeneous photocatalysis on the degradation the cyanide: gaseous phase versus aqueous phase** Campinas: FEC, UNICAMP, 1998. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 89 p.

In this work, the photocatalysis was used to promote cyanide ion degradation studies, in on aqueous and gaseous phases. Titanium dioxide was fixed on the inner glass cylinder of the photocatalytic reactor inner glass surface of the glass cylinder. The source of irradiation used, were the germicide and black light lamps (30 Watts). The cyanide ion concentration was monitored using an eletrode sensible to the ion in study.

The first step of this work, was the study of cyanide degradation in the aqueous phase, using a recirculation system. The parameters analyzed that influence the photocatalytic process were: the use of different sources of irradiation (germicide and black light lamps), molar flow rate variation, and the use of different aeration conditions.

The obtained results showed that the germicide lamp, is more efficient than black light while removal of 81 % while 46 % were obtained to the black light lamp. In the molar flow rate variation results, 3,0; 7,7; and 23,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , where the removal of 83, 80 and 50 %, respectively showing there to be a major disposition of active sites on the photocatalist surface, even to higher values as 239, 284, 372  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , the obtained removal was of 63, 46 and 48,5 %, respectively, for occurring a active sites saturation on the titanium dioxide surface. The referent result to the medium aeration use, was got from a high efficiency when utilized a photocatalytic reactor aeration, related to the aeration in the solution, and on the lack, being the results 99,2; 78,0 and 74,8 %, respectively.

The second step of this work, was the cyanide degradation in the gas phase, with a single pass through the reactor. The results obtained for concentration of 126, 168, 264, 63, 127, 101 and 99 ppmv, were 55, 33, 56, 55, 39 and 53 %, of degradation when the germicide lamp was used. When the black light, lamp was used, the removal obtained were 25, 34 and 38 %, for concentrations of 98, 147 and 145 ppmv, respectively.

**Keywords:** heterogeneous photocatalysis, cyanide, ultraviolet light, titanium dioxide.