



**Bruno García Leiva**

**Degradação de xantato em efluentes por  
oxidação com peróxido de hidrogênio,  
processos Fenton e foto-Fenton**

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro  
Julho de 2016



**Bruno García Leiva**

**Degradação de xantato em efluentes por oxidação com peróxido de hidrogênio, processos Fenton e foto-Fenton**

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

**Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Francisco José Moura**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Profa. Lídia Yokoyama**

Departamento de Processos Inorgânicos/ EQ - UFRJ

**Prof. Maurício Leonardo Torem**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

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

Rio de Janeiro, 29 de Julho de 2016.

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

## Bruno García Leiva

Graduado em Engenharia Geográfica na área de concentração de Recursos Naturais e preservação do Meio Ambiente, pela Universidade Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú, no ano de 2011.

### Ficha Catalográfica

García Leiva, Bruno

Degradação de xantato em efluentes por oxidação com peróxido de hidrogênio, processos Fenton e foto-Fenton / Bruno García Leiva; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira. – 2016.

112 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Processo oxidativo avançado (POA). 3. Foto-Fenton. 4. Fenton. 5. Peróxido de hidrogênio. 6. Etil xantato. 7. Tratamento de efluentes. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Se alguma pessoa utilizasse, direta ou indiretamente, as informações e/ou dados aqui gerados e assim em diante, como os elos que vão formando uma cadeia, alcançar uma aplicação técnica de tratamento de águas para o bem comum, aquele bem que é bom para todo mundo... Este trabalho, se algum valor além do pessoal ele tem, é para cada uma dessas pessoas.

## Agradecimentos

Ao Luis, Teresa e Carolina; eternamente grato. Pelo apoio, amor, confiança, carinho, ajuda, ensinamentos, compreensão, perdão, alegrias,... em fim; por tudo isso que não cabe nas palavras: eternamente agradecido.

Ao meu professor Luiz Alberto Cesar Teixeira pelos ensinamentos, capacitações, suporte e discussões. Pela vontade, dedicação e apoio: muito grato.

Ao CNPq, CAPES e à PUC-Rio pelos auxílios, isenções e financiamentos econômicos concedidos.

À Peróxidos do Brasil Ltda. Grupo SOLVAY pelos financiamentos das análises, capacitações em congressos e despesas de viagem, fornecimento de reagentes e outros.

A minhas colegas e amigas do Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais da PUC-Rio, pelas experiências transmitidas e por seu profissionalismo. Um agradecimento específico a Liz Bertholo pela sua ajuda e assistência.

Ao Professor Rodrigo Araújo Gonçalves do Laboratório de Absorção Atômica do departamento de Química, da PUC-Rio. Pela ajuda, suporte, ensinamentos e capacitação no subcapítulo de espectrofotometria.

Ao Professor Marco Cremona do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular do departamento de Física da PUC-Rio. Pelas análises de espectroscopia da fonte de luz usadas no presente trabalho.

Aos técnicos do departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio que me ajudaram. Aos colegas da PUC que compartilharam comigo seus conhecimentos e experiências no presente trabalho; especificamente a Nadia S. Rivera, Jhonatan S. Puelles e Pamela Velarde.

Em fim, a listagem de agradecimentos para mim não acabaria, mas que por motivos práticos resumo; fico muito grato a todas as pessoas que de alguma maneira ou outra me ajudaram e me deram uma mão. Agradeço a Deus, ou o Universo, ou como seja o nome de aquela energia suprema: muito grato pelos desafios e pelas bênçãos, pelos obstáculos e pela força.

## Resumo

Leiva, Bruno García; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Degradação de xantato em efluentes por oxidação com peróxido de hidrogênio, processos Fenton e foto-Fenton.** Rio de Janeiro, 2016. 112p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O sal xantato é um dos mais comuns coletores orgânicos utilizados nos processos de flotação de minerais sulfetados e necessita ser removido de efluentes por causa da sua toxicidade à vida aquática. No presente trabalho foi estudada a degradação do xantato em pH 5 e 9, por oxidação com peróxido de hidrogênio, processo Fenton e foto-Fenton, comparando as eficiências e diferenças nos processos. Foi utilizado um foto-reator de fonte LED com irradiância similar à da luz solar em comprimento de onda maior que 400 nm e radiação incidente na faixa de 0 mW/cm<sup>2</sup> a 30 mW/cm<sup>2</sup>. Experimentos cinéticos foram realizados em batelada com efluente sintético de concentração inicial = 100 mg/L de ânion etil xantato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub><sup>-</sup>), simulando um efluente real em barragens de rejeitos. A razão molar do ânion xantato com o peróxido de hidrogênio foi fixada em [xantato]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1:14 e a faixa de variação da razão molar entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio foi de [Fe<sup>2+</sup>]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 0:40 a 1:40. Os resultados mostram que a maior eficiência na degradação do xantato é causada pela sinergia dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio, atingindo 99% de remoção em apenas 5 minutos. Embora que, para 2 horas de reação, o decaimento de carbono orgânico total (COT) tenha ficado limitado a 46%, o que evidencia a presença de subprodutos. Nas condições estudadas a irradiância não teve efeito significativo nos processos.

## Palavras-chave

Processo Oxidativo Avançado (POA); Foto-Fenton; Fenton; peróxido de hidrogênio; etil xantato; tratamento de efluentes.

## Abstract

Leiva, Bruno García; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (advisor). **Degradation of Xanthate in effluent by hydrogen peroxide, Fenton and photo-Fenton processes.** Rio de Janeiro, 2016. 112p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Xanthate is one of the most common organic collectors widely used in the froth flotation of sulphide minerals, whose wastewaters directly dumped into water resources would seriously threaten the environment. In this work, degradation of xanthate by hydrogen peroxide, Fenton and photo-Fenton processes in pH range of 5 to 9 was investigated. The investigated processes were carried out in batch reaction in a photo-reactor with a LED lamp source with wave band greater than 400 nm, for the treatment of xanthate simulated wastewater with initial anion xanthate ( $C_2H_5OCS_2^-$ ) concentration of 100 mg/L. The molar ratio [xanthate]:[ $H_2O_2$ ] was fixed at 1:14 and for the Fenton and photo-Fenton processes the ratio [ $Fe^{2+}$ ]:[ $H_2O_2$ ] varied in the range 0 to 1:40. The results showed that the most efficient in xanthate's degradation is caused by synergy of ferrous iron with hydrogen peroxide, leading to 99% degradation of xanthate in just 5 minutes. Nevertheless, Total Organic Carbon (TOC) reduction was limited to 46% in  $t = 120$  min. which evidences the generation of by-products. Under the studied conditions irradiance had no significant effect in the processes.

## Keywords

Advanced oxidation process (AOP); Photo-Fenton; Fenton; hydrogen peroxide; xanthate degradation; wastewater treatment.

## Sumário

1.	Introdução	19
1.1.	Objetivos	21
2.	Revisão Bibliográfica	22
2.1.	Processos Oxidativos Avançados: POA	22
2.1.1.	Processos Fenton e foto-Fenton	24
2.1.2.	Peróxido de Hidrogênio	29
2.2.	Radiação Solar Incidente: Irradiância	31
2.2.1.	Radiação Solar Incidente à Superfície para a América do Sul	34
2.3.	Efluentes de Tratamento de Minérios por Flotação	37
2.3.1.	Surfactantes	37
2.3.2.	Xantato	39
2.3.2.1.	Mecanismos de oxidação do Xantato	45
3.	Materiais e Metodologias de Análises	50
3.1.	Reagentes e materiais	50
3.2.	Delimitação de condições experimentais	51
3.2.1.	Determinação da concentração inicial do Etil xantato	51
3.2.2.	Determinação da faixa de pH	52
3.2.3.	Determinação da concentração inicial de Peróxido de hidrogênio	52
3.2.4.	Determinação da concentração inicial de Ferro (II)	53
3.2.5.	Determinação das condições experimentais da fonte de luz e da irradiância	54
3.3.	Varredura espectral e curva de calibração do etil xantato	56

3.3.1.	Curva de calibração	57
3.4.	Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	60
3.4.1.	Carbono Orgânico Total (COT) Teórico	60
3.4.2.	Demanda Química de Oxigênio (DQO) Teórico	60
3.5.	Determinação de Peróxido de hidrogênio residual	61
3.6.	Determinação do Ânion Sulfato	61
3.7.	Determinação de Ferro Total Dissolvido	61
3.8.	Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup>	62
3.8.1.	Procedimento Experimental	64
4.	Resultados e Discussão	67
4.1.	Influência da fonte de luz na temperatura do efluente	67
4.2.	Comportamento Espectral da fonte de luz	68
4.3.	Degradação Natural do Etil xantato de potássio	69
4.4.	Resultados da degradação do etil xantato do plano fatorial	70
4.4.1.	Resultados das experiências cinéticas do plano fatorial	71
4.5.	Análise de Variância (ANOVA) para a degradação do Xantato	74
4.5.1.	Análise da velocidade de degradação do etil xantato em 5 min	74
4.5.1.1.	Diagrama de Pareto	76
4.5.1.2.	Otimização de Respostas Múltiplas	79
4.5.2.	Análise de eficiência de degradação do etil xantato em 120 min.	80
4.5.2.1.	Diagrama de Pareto e Superfície de Resposta	81
4.6.	Resultados do Decaimento de Carbono Orgânico Total (COT)	82

4.6.1.	Análise de Variância para o decaimento de COT: tempo de reação de 120 min.	83
4.7.	Resultados na decomposição do Peróxido de Hidrogênio	88
4.7.1.	Análise de Variância para o comportamento da decomposição do Peróxido de Hidrogênio em duas horas de reação	90
4.8.	Resultado da formação do Ânion Sulfato	93
4.9.	Resultados de Ferro Total Dissolvido	96
4.10.	Considerações gerais	99
5.	Conclusões	101
6.	Sugestões para Trabalhos Futuros	103
7.	Referências bibliográficas	104
8.	Apêndice	109

## Lista de Figuras

Figura 1:	Atenuação da radiação UV e Visível do sol na água (Lago Correntoso. Argentina, 1995). Morris et al. (1995).	32
Figura 2:	Radiação do espectro solar ao nível do mar em comparação com o espectro solar fora da atmosfera. Franca Paes (2012).	33
Figura 3:	Irradiação solar espectral por bandas. Pereira et al. (2015).	33
Figura 4:	Localização do espectro solar no espectro eletromagnético. Pereira et al. (2015).	34
Figura 5:	Media diária anual da Radiação Solar Incidente para a América do Sul em $W/m^2$ . (a) Modelo Regional <i>Eta</i> /Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. (b) Algoritmo GL1.2. (c) Reanálise NCEP/NCAR. (d) Reanálise do ERA-40 ECMWF. Chipponelli Pinto et al. (2010).	36
Figura 6:	Representação da molécula do estudo. Scientific Database C.A.S.	38
Figura 7:	Representação tridimensional da molécula etil xantato de potássio. "Discovery Studio Visualizer". Julho 2011.CC0 1.0.	39
Figura 8:	Lâmpada LED usada no foto reator. Especificações técnicas.	51
Figura 9:	Degradação do xantato versus diversas concentrações de íons ferrosos.	54
Figura 10:	Radiação incidente versus distancia da fonte de luz à superfície da água.	55
Figura 11:	Varredura espectral de 100 mg/L de etil xantato em água destilada, pH perto da neutralidade e temperatura de 25 °C.	57
Figura 12:	Absorbância versus comprimento de onda para as concentrações de etil xantato de 10; 7,5; 5; 2,5 e 1 mg/L.	58

Figura 13:	Curva de calibração: absorvância versus concentração no $\lambda=301\text{nm}$ .	59
Figura 14:	Montagem do foto-reator.	64
Figura 15:	Fluxograma do procedimento experimental.	66
Figura 16:	Influência da lâmpada LED na temperatura do efluente para um tempo de exposição de 5 horas e uma distância de 1,8 cm desde a fonte de luz até a superfície da água.	67
Figura 17:	Espectro de Emissão. Fonte de luz LED- Osram superstar DIM PAR 20. Lab. Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular. Departamento de Física. PUC- Rio.	68
Figura 18:	Análise da degradação natural do etil xantato exposto a condições naturais do ambiente: $T=24^{\circ}\text{C}$ ; $\text{pH}=6,8$ e Pressão= 1,01 atmosferas.	70
Figura 19:	Degradação do ânion etil xantato ao longo do tempo, segundo os parâmetros do planejamento fatorial e ao ajuste de curva de regressão lineal.	73
Figura 20:	Diagrama de Pareto da ANOVA da velocidade de degradação do etil xantato para o tempo de reação de 5 minutos.	76
Figura 21:	Quadro comparativo entre as variáveis independentes no maior efeito na degradação do xantato para um tempo de reação de 5 minutos.	77
Figura 22:	Superfície de resposta da velocidade de degradação do xantato para um tempo de reação de 5 min, fixando a radiação incidente em zero.	78
Figura 23:	Superfície de resposta da velocidade de degradação do xantato para um tempo de reação de 5 min, fixando o fator pH em 5.	78
Figura 24:	Diagrama de Pareto da degradação do etil xantato para um tempo de reação de 2 horas.	81
Figura 25:	Superfície de resposta da degradação do xantato para um tempo de 2 horas. Fixou-se o parâmetro pH em 9.	82

Figura 26:	Diagrama de Pareto da Análise de Variância do decaimento de COT para o tempo de reação de 120 minutos.	84
Figura 27:	Gráfico comparativo entre as variáveis independentes e o efeito de decaimento do COT em um tempo de reação de 120 minutos.	85
Figura 28:	Superfície de resposta do decaimento de COT para um tempo de reação de 2 horas e fixando a variável irradiância=0.	86
Figura 29:	Superfície de resposta do decaimento de COT para um tempo de reação de 2 horas. Fixou-se a irradiância em 30 mW/cm <sup>2</sup> .	86
Figura 30:	Superfície de resposta do decaimento de COT. Tempo de reação de 120 minutos e fixada a variável [Fe <sup>2+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=1:40. Expressa-se em porcentagem o eixo "Z" da variável resposta.	87
Figura 31:	A contraposição da imagem anterior (acima), apresenta-se na Figura 31 a superfície de resposta do decaimento de COT, com o limite inferior da variável fixada em [Fe <sup>2+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0:40 .	87
Figura 32:	Superfície de Resposta do decaimento de COT em 2 horas de reação e fixando a variável pH em 9. Se expressa em porcentagem a variável resposta COT_120min.	88
Figura 33:	Decomposição do peróxido de hidrogênio residual em pH=5, nas condições estabelecidas do Planejamento fatorial. Na legenda: linha azul H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = Experiência 1; linha Fenton=experiência 3 e linha Foto-Fenton=experiência7.	89
Figura 34:	Decomposição do peróxido de hidrogênio residual em pH=9, nas condições estabelecidas do planejamento fatorial. Na legenda: linha laranja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = Ex2; linha verde Fenton= Ex 4 e linha preta Foto-Fenton=Ex 8.	89
Figura 35:	Diagrama de Pareto para a análise de variância da decomposição do peróxido de hidrogênio em 120 minutos de reação.	91

Figura 36:	Gráfico comparativo entre as variáveis independentes consideradas e seus efeitos na decomposição do peróxido de hidrogênio em 2 horas de reação. Os valores de decomposição do $H_2O_2$ no eixo “Y” são expressos em porcentagem.	92
Figura 37:	Superfície de resposta da decomposição do $H_2O_2$ , sob irradiância de $30 \text{ mW/cm}^2$ . Tempo de reação de 120 minutos.	92
Figura 38:	Superfície de resposta da decomposição do $H_2O_2$ para o tempo de reação de 2 horas. Ficou-se a variável pH em 5.	93
Figura 39:	Formação de ânion sulfato em pH=5 e diferentes tempos de reação. Linha azul claro $H_2O_2$ = Exp. 1; Linha Fenton= Exp.3 e Linha de cor roxo= Exp. 5.	95
Figura 40:	Formação de ânion sulfato em pH=9 sob diferentes processo de oxidação e diferentes tempos de reação. Linha $H_2O_2$ =Ex. 2; Linha Fenton= Ex.4; Linha foto-Fenton=Ex.8.	95
Figura 41:	Análise do Ferro Total Dissolvido em pH=5 e pH=9. Temperatura inicial= $25,4^\circ\text{C}$ e temperatura final= $24,7^\circ\text{C}$ .	97
Figura 42:	Precipitado do efluente tratado após hora e meia da experimentação. Condições em $0 \text{ mW/cm}^2$ de radiação, pH=9 e razão molar $[Fe_{2+}]:[H_2O_2]=1:40$ (Experiência 4).	98
Figura A1:	Ficha de Emergência do reagente etil xantato de potássio usado na experimentação do presente trabalho.	109

## Lista de Tabelas

Tabela 1:	Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton. Lucena & Rocha (2015).	27
Tabela 2:	Fontes e período de registro dos bancos de dados para a modelagem de reajuste de irradiância solar para América do Sul. Chipponelli et al. (2010.)	35
Tabela 3:	Tipos de xantatos de acordo a sua cadeia hidrocarbonada, onde o “Me” representa o metal que pode ser potássio ou sódio. Common Chemistry.org.	41
Tabela 4:	Valores de toxicidade aguda CL50 (Concentração Letal 50%) para um tempo de exposição de 4 dias em diferentes espécies. Alto et al. (1977).	43
Tabela 5:	Produto de solubilidade de xantatos em função do tamanho da cadeia hidrocarbônica. Fuerstenau (1982); Somasundaran & Moudgil (1987).	44
Tabela 6:	Concentração das espécies íon etil xantato e ácido xântico em função do pH, para uma concentração inicial de etil xantato de sódio de $1 \times 10^{-4}$ mol/L. Fuerstenau (1982).	46
Tabela 7:	Efeito da temperatura na taxa de decomposição do etil xantato de sódio para uma solução inicial de 10% e pH=10. Guerrero Garate (2010).	47
Tabela 8:	Efeito da temperatura e do pH na taxa de decomposição do etil xantato de potássio, para uma $C_0=1 \times 10^{-4}$ mol/L. Mustafa et al. (2004).	47
Tabela 9:	Comprimento de onda dos picos das espécies geradas na degradação do Etil Xantato. Sun & Forsling (1997); Chen et al. (2015).	48
Tabela 10:	Relação entre a razão molar e as concentrações dos íons ferrosos.	53
Tabela 11:	Absorbância versus picos.	56
Tabela 12:	Concentrações de xantato com suas unidades de absorbância no $\lambda=301\text{nm}$ .	58

Tabela 13:	Valores das variáveis independentes propostos para o planejamento fatorial.	62
Tabela 14:	Planejamento experimental final com os valores das variáveis independentes e os pontos centrais (EPC).	63
Tabela 15:	Degradação natural do etil xantato ao longo de 15 dias, sob condições naturais; pH=6,8; T=24°C e Pressão=1,01 atmosferas.	69
Tabela 16:	Resultados da degradação do etil xantato do planejamento fatorial para tempos de reação de 5, 30 e 120 minutos, expressa em mg/L e em porcentagem de remoção.	71
Tabela 17:	Constantes cinéticas de segundo ordem das experiências com seus respectivos coeficientes de determinação.	72
Tabela 18:	Velocidades de degradação do xantato para o tempo de reação de 5 minutos.	74
Tabela 19:	Análise de Variância da velocidade de degradação do xantato para o tempo de reação de 5 minutos.	75
Tabela 20:	Otimização das variáveis independentes para a velocidade de degradação do xantato. Tempo de reação de 5 minutos.	79
Tabela 21:	Análise de Variância da degradação do etil xantato para um tempo de reação de duas horas.	80
Tabela 22:	Resultados das análises de COT das experiências do plano fatorial para o tempo de reação de 120 min.	83
Tabela 23:	Análise de Variância do decaimento de COT. Tempo de reação de 2 horas.	84
Tabela 24:	Resultados da decomposição do peróxido de hidrogênio obtidos no planejamento fatorial. Expresso em mg/L e em porcentagem.	90
Tabela 25:	Análise de Variância do comportamento da decomposição do peróxido de hidrogênio residual. Tempo de reação 120 minutos.	91

Tabela 26:	Resultados das análises de formação do ânion sulfato para as condições estabelecidas no planejamento fatorial. Em mg/L e porcentagem; onde o 100% corresponde ao valor teórico de $\text{SO}_4^{2-}=158,5$ mg/L.	94
Tabela 27:	Resultados das análises de Ferro Total Dissolvido de acordo as variáveis estabelecidas no planejamento fatorial.	96

*A água é a força motriz de toda a natureza.*

Leonardo da Vinci.

## 1.

### Introdução

Tendo em consideração o aumento da demanda mundial de metais e outros bens minerais é preciso, necessário e imprescindível seguir aperfeiçoando os problemas de poluição provenientes dos processos industriais.

Diversos tipos de efluentes tóxicos e não tóxicos, são gerados dentro das técnicas de concentração de minérios nos processos de beneficiamento. A flotação é a mais abrangente e versátil técnica de beneficiamento de minérios, o sucesso do método de flotação na indústria mineral se deve à sua ampla aplicabilidade, precisão na separação, maior tolerância aos finos e a possibilidade de produção em larga escala (Baltar, 2010). Estima-se que, cerca de 2 bilhões de toneladas anuais de minério são tratados por o método de flotação (Pearse, 2005), incluindo quase todo cobre, chumbo, zinco, níquel e molibdênio. O sal Xantato é o maior reagente coletor utilizado na indústria de mineração.

As águas residuais do processo de flotação podem conter tanto xantato residual como metais e drenagem ácida, que no contato com o meio externo pode ocasionar poluição das águas subterrâneas, águas superficiais, solo, qualidade do ar, e outros. De acordo a literatura o xantato apresenta, principalmente, séria toxicidade ao encontrar-se em meio aquoso, o maior risco de toxidez está relacionado ao bissulfeto de carbono ( $CS_2$ ). Isso, no contexto geral, se traduz em uma potencial degradação do meio ambiente, razão pela qual constitui o maior interesse de estudar os tratamentos de remoção de xantato residual em efluentes. Conseqüentemente, o desenvolvimento de processos cada vez mais eficientes na remoção de xantato residual é necessário. Na atualidade existem diversos métodos para remover o xantato residual, como exemplos podem-se citar: as remoções por oxidação, a precipitação, decomposição, neutralização da acidez do rejeito e biodegradação. Algumas limitações que esses métodos ainda apresentam são os altos custos e potencialidade de gerar subprodutos (Ai & Tu 2011).

Outro aspecto importante que desperta o interesse de estudo na degradação do xantato residual em efluentes de flotação é a reutilização dos efluentes nas diferentes etapas nos processos de beneficiamento mineral. Preservar o recurso hídrico minimizando o impacto ambiental sobre ele implica uma menor captação de água dos corpos hídricos, assim como também uma menor geração de efluentes despejados nos mananciais. A busca de um sistema fechado: “Efluente Zero”, apresenta-se o interesse de estudar a remoção do xantato em efluentes para reutilização das águas nas diferentes e/ou diversas etapas do processo de flotação, tanto para reuso quanto para reciclagem.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA), pelo seu alto poder oxidante, surgem atrativamente como opção para a remoção dos diversos tipos de xantato residual gerados nos processos de flotação dos minerais. É assim que no presente trabalho de investigação se propõe avaliar a remoção do xantato pelos processos oxidativos avançados de Fenton e foto-Fenton, além de avaliar suas principais diferenças e vantagens em comparação com a oxidação com peróxido de hidrogênio somente.

## 1.1.

### Objetivos:

1. Investigar e comparar a degradação de etil xantato em solução aquosa por oxidação com peróxido de hidrogênio como único agente oxidante, assim como também pelos processos Fenton e foto-Fenton.
2. Determinar e avaliar as melhores condições e a maior eficiência na degradação do etil xantato nas reações de Fenton, foto-Fenton e peróxido de hidrogênio.

## 2.

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1.

#### Processos Oxidativos Avançados: POA

Desde os últimos anos da década dos 80's os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm desenvolvendo um eficiente tratamento de remoção de efluentes compostos de substâncias recalcitrantes; os POA's estão focados principalmente nos poluentes considerados persistentes (Rodríguez, 2003). A terminologia 'Processo Oxidativo Avançado' foi introduzido por Glaze et al. (1987) e é definido como: “o processo de tratamento de água, de temperatura e pressão perto do ambiente, que consiste na geração de um potente agente oxidante: o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>) em solução aquosa e em quantidade suficiente para uma efetiva purificação da água”.

Geralmente os POA's são usados quando os tratamentos convencionais da água são insuficientes e/ou incompletos, ou quando a cinética das reações são muito lentas (Brillas et al., 2009). Nesse sentido destacam-se os POA's, que possuem excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes, considerando que faz mais sentido destruir o poluente do que simplesmente transferi-lo de fase. Além disso, Molina et al. (2013) citam em seus estudos que os métodos de maior eficiência no tratamento de compostos recalcitrantes são os Processos Oxidativos Avançados.

Dentro do sistema dos POA's, os métodos físicos e químicos podem ser empregados como pré ou pós-tratamento para a complementação do tratamento de efluentes estabilizados que são menos biodegradáveis (Lucena & Rocha, 2015). Os processos físicos, químicos e biológicos integrados contribuem para uma maior eficácia no tratamento de remoção promovendo a transformação ou degradação de compostos recalcitrantes.

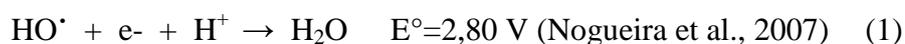
Segundo Nogueira et al. (2007) podem-se citar como as principais vantagens do POA's as seguintes:

1. A mineralização de uma grande variedade de poluentes, não somente transferindo-os de fase.
2. Transformação de compostos refratários em compostos biodegradáveis.
3. Seu uso para degradação de compostos em fase aquosa, gasosa ou adsorvida numa matriz sólida.
4. Aplicabilidade com outros processos; no pré-tratamento quanto no pós-tratamento.
5. Tratamento *in situ*.

E em contraposição, os autores Lucena & Rocha (2015), mencionam em suas investigações as seguintes desvantagens desses processos:

1. Custos relativamente elevados.
2. Formação de produtos intermediários em função do tipo de foto-catálise.
3. Formação de lodo.
4. Dependência de controle do pH.
5. Uso de catalisadores.

A maioria das reações fotocatalíticas utilizam radiação eletromagnética, tanto radiação ultravioleta (UV) quanto radiação visível, para gerar o radical HO<sup>•</sup>. O radical hidroxila é extremadamente reativo, porém altamente instável (Nogueira et al., 2007). É por causa da sua alta reatividade e elevado potencial de redução igual a 2,80 volts [em estado padrão (Nogueira et al., 2007; F. A. Freire et al., 2014)], que pode reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. O radical HO<sup>•</sup> é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos. A professora Raquel Nogueira et al. (2007), propõem o mecanismo de reação conforme a equação (1):



Além da reação principal exposta na equação (1), outras reações podem ocorrer de forma simultânea (vide equação (2) e (3)), mesmo que sejam

indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais HO<sup>•</sup>, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação do contaminante alvo. (Nogueira et al., 2007):



Observe-se na equação (3) o radical hidroxila reagindo com o peróxido de hidrogênio gerando assim o radical perhidroxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>). O radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> possui menor potencial eletroquímico o que debilita a potencialidade de remover o contaminante. A predominância de uma ou outra reação dependerá, segundo os mesmos autores já citados, de diversos fatores, por exemplo: a concentração dos reagentes oxidantes, a concentração e presença do substrato orgânico, bem como sua recalcitrância.

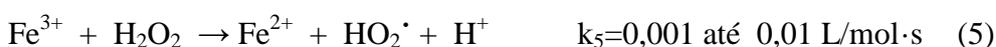
### 2.1.1.

#### Processos Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton foi descoberta pelo cientista Henry John Horstman Fenton em 1894 na *University Chemical Laboratory* em Cambridge. (Fenton, 1894). De forma “aleatória” misturou ácido tartárico, peróxido de hidrogênio, sais de ferro e uma base. Logo das suas investigações Fenton chegou à conclusão de que o ácido tartárico tinha-se oxidado. Experimentou com outras substâncias orgânicas em presença dos mesmos reagentes e da mesma forma, os compostos orgânicos eram oxidados, Fenton chamou ao sistema de “Fenton reagent” (Barbusinski, 2009). Porém, foram 40 anos depois que os pesquisadores Haber e Weis, em 1934, postularam o principal agente oxidante na reação de Fenton que seria o radical hidroxila HO<sup>•</sup> (Rodríguez, 2003).

Segundo Barbusinski (2009), na atualidade é aceito que o processo Fenton é um dos mais eficientes métodos de oxidação de poluentes orgânicos devido em grande parte a sua simplicidade; pode-se mencionar a ampla disponibilidade dos reagentes e o fato de não precisar equipamentos especiais como geradores de ozônio.

Raquel Nogueira et al. (2007) descrevem com maior detalhe os mecanismos de reação do processo Fenton nas equações (4) até (9). Consideram-se as reações (4) e (5) como os mecanismos principais e preponderantes do processo. É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) existem como aquo-complexos. No entanto, para simplificação do texto é omitida as águas de hidratação nas reações. Apresentam-se as reações do processo Fenton com suas respectivas constantes cinéticas a seguir:



Uma vez que a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  pelo peróxido de hidrogênio (equação (5)) é cerca de 7000 vezes mais lenta do que a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  (Observe as constantes cinéticas  $k_4$  e  $k_5$ ); a eficiência para a degradação de compostos da reação Fenton irá diminuir com o decorrer do tempo, atribuindo-se principalmente à acumulação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na solução.

Segundo Primo et al. (2008), os dois fatores que mais influenciam nos custos e na eficiência do processo Fenton são as concentrações de ferro e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sendo assim decisivo, desde o ponto de vista técnico e econômico, a determinação da concentração ótima estes reagentes (Lucena & Rocha, 2015). Nesse sentido, complementa também Barbusinski (2009), que a eficiência da reação de Fenton depende principalmente da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , o pH e o tempo de reação. E em menor medida o grau de concentração inicial do poluente e a temperatura.

A reação de Fenton é uma alternativa atraente nos tratamentos de degradação de contaminantes devido ao fato do ferro ser um metal muito abundante na natureza (o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre

(Nogueira et al., 2007). Além disso, o peróxido de hidrogênio é um oxidante de fácil manuseio e não bioacumulativo, possibilitando assim, uma extensa aplicabilidade do processo Fenton como uma tecnologia de proteção ambiental (Brillas et al., 2009).

De acordo as diversas investigações publicadas mostram-se que o processo Fenton é um método efetivo em vários tipos de tratamento de efluentes industriais; incluindo compostos aromáticos, aminas, corantes, pesticidas, surfactantes e até explosivos (Barbusinski, 2009). Além disso, segundo o mesmo autor a reação de Fenton pode ser efetiva para a degradação de resíduos tóxicos e efluentes não biodegradáveis tornando-o mais adequado para algum tipo de tratamento biológico secundário.

Logo foram os pesquisadores Ruppert et al. (1993) e Sun & Pignatello, (1993) que começaram a experimentar com radiação, acrescentando fótons ao processo Fenton. O resultado: as taxas das reações de Fenton eram fortemente aumentadas pela radiação ultravioleta-visível. (Ruppert et al., 1993; Pignatello, 1992; Sun & Pignatello, 1993) A cinética das equações Fenton é acelerada com o processo foto-Fenton (Zepp et al., 1992).

Chong et al., (2010) propuseram a fotocatalise homogênea do foto-Fenton, segundo as equações (10) e (11), combinando o reagente Fenton com a luz UV/VIS no comprimento de onda menor a 580 nanômetros ( $\lambda < 580$  nm).



A maior relevância da luz está na promoção da foto-redução do íon  $\text{Fe}^{3+}$  pela ação dos fótons, reduzindo os íons férricos ao número de oxidação inicial ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Estes podem reagir novamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  promovendo uma contínua fonte de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , tornando o processo foto-Fenton mais eficiente em relação ao processo Fenton porque produz continuamente maior quantidade de radicais hidroxila (Dezotti, 2008; Chong et al., 2010).

Apresentam-se algumas vantagens do processo foto-Fenton sobre a reação de Fenton nas considerações seguintes:

- A aplicabilidade da luz solar como fonte de energia limpa e “inesgotável” para a aceleração da foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para o  $\text{Fe}^{2+}$ . Isto representa uma contínua retroalimentação de íons ferrosos para a reação de Fenton (Pignatello et al., 2006).
- A maior geração de radical hidroxila ( $\text{HO}^{\cdot}$ ), devido à combinação do reagente Fenton com a radiação ultravioleta (UV), além da menor utilização do reagente Ferro e menor geração de lodo. (Primo et al., 2008).

E na Tabela 1 se diferenciam as vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton segundo Lucena & Rocha (2015).

Tabela 1: Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton.

Vantagem	Desvantagem
Reagentes não tóxicos, simples, relativamente seguros de manusear, de fácil transporte e armazenagem.	Necessidade de acidificação do efluente antes do processo e posterior neutralização e tratamento de salinidade.
Tem potencial de tratar efluentes com alta carga orgânica.	Adição de íons $\text{Fe}^{2+}$ ao efluente e sua posterior remoção.
Geração de radicais $\text{HO}^{\cdot}$ adicionais em relação ao Fenton, consumindo menos íons ferrosos e gerando menos lodo.	O processo é sensível ao pH, necessitando de controle e aumentando os custos de operação e manutenção.
Sistema homogêneo.	Consumo de álcali para precipitação de $\text{Fe}^{2+}$
Operação mais simples, custos de capital e operacionais menores em relação a outros POAs, e possibilidade de integrar a outros processos.	Aumento e salinidade do efluente pela geração de lodo (hidróxido férrico).
Sensível à radiação de até 600 nm (35% da radiação solar), podendo empregar a radiação solar com eficiência no lugar de radiação artificial.	Geração de lodo resultante da precipitação do hidróxido de ferro, o que precisa de disposição.

**Fonte:** Lucena & Rocha (2015).

A otimização do processo foto-Fenton consiste em determinar as condições ideais das variáveis interferentes para atingir a máxima eficiência de remoção do poluente e/ou a minimização de algum parâmetro, assim como auxilia a compreender a relação entre as variáveis. (Lucena & Rocha, 2015).

Cabe complementar também que, as taxas de oxidação química dos poluentes pelo processo foto-Fenton é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila, que por sua vez é dependente da matéria orgânica presente, da quantidade de oxidante, da quantidade de catalisador, da razão molar  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  e do pH da reação (Teixeira & Jardim, 2004).

Nesse sentido, o processo foto-Fenton por si só, está condicionado às relações dos íons  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ , ao valor do pH, ao fluxo de radiação e a temperatura. Esses parâmetros instauram a eficiência da reação global, sendo importante compreender a relação mútua entre os mesmos em relação a produção de radicais  $\text{HO}^\bullet$  (Neyens & Baeyens, 2003).

Sendo os processos Fenton e foto-Fenton catalisados por íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que consequentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos. A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,5; proporciona uma máxima eficiência de degradação (Pignatello et al., 2006; Nogueira et al., 2007)

Em relação à concentração ideal de peróxido de hidrogênio, este é dependente da composição do contaminante alvo e da sua concentração (Lucena & Rocha, 2015). Existe uma concentração ideal de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que propicia a eficiência máxima do processo tanto para o Fenton quanto para o foto-Fenton, porém a definição da faixa dessa concentração varia para diferentes efluentes (Primo et al., 2008).

Para o caso do ferro na reação de foto-Fenton, uma concentração excessiva de íons ferrosos e férricos pode inibir a penetração da radiação UV/VIS devido à turbidez, assim como um aumento nos Sólidos Totais Dissolvidos (STD), aumento na condutividade elétrica e maior geração de lodo (Gogate & Pandit, 2004). Todos esses fatores podem demandar maiores exigências de pós-tratamento e elevar o custo geral (Lucena & Rocha, 2015).

O aumento da temperatura, nos processos foto-Fenton, apresenta um efeito positivo na remoção de compostos orgânicos, embora seja uma variável de peso menor, se comparando com as outras variáveis já citadas (Lucena & Rocha, 2015). Lee & Yoon (2004) citaram que, conforme a uma reação exotérmica, a elevação da temperatura aumenta a formação dos radicais HO' em reações empregando peróxido de hidrogênio e sais de ferro e, conseqüentemente, eleva a taxa de reação, diminuindo o tempo requerido para a remoção da matéria orgânica. O aumento da temperatura acima de 40 °C a 50 °C prejudica a eficiência da reação em função da rápida decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Deng & Englehardt 2006).

Segundo Lucena & Rocha (2015) nos seus estudos concluem que, nos tratamentos de lixiviados de aterros sanitários a eficiência do foto-Fenton, em relação à diminuição da Demanda Química de Oxigênio (DQO), é maior em comparação aos outros POA's. Segundo os mesmos autores a seqüência das eficiências dos POA's para a remoção da DQO em lixiviados de aterros é apresentada a seguir:

UV < UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < Fenton < Fenton-like (Cu<sup>2+</sup>) < foto-Fenton < máx. eficiência de  
remoção da DQO  
no trat. de chorume.

### 2.1.2.

#### Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio vem sendo utilizado desde suas primeiras produções comerciais nos começos do século XIX, em diversas aplicações como os processos de branqueamento na indústria têxtil e na indústria de papel e celulose. Também é usado na indústria farmacêutica na forma de água oxigenada e mais recentemente, como reagente para despoluir efluentes líquidos.

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode participar de reações como agente oxidante ou redutor, dependendo do composto com o qual reage. As reações nas quais o peróxido de hidrogênio atua como agente oxidante são as mais importantes para o uso

industrial, pois oxida um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos (Churampi Arellano, 2012).

Segundo o mesmo autor (Churampi Arellano, 2012) apesar da reação do peróxido de hidrogênio oxidar diversos poluentes orgânicos em água, a mineralização final de compostos orgânicos recalcitrantes e/ou remoção de tóxicos, pode não ser alcançada com eficiência por simples oxidação pelo  $H_2O_2$  na forma isolada.

O peróxido de hidrogênio em solução pode se decompor em espécies radicalares (radicais livres) ou de acordo com o seu potencial de redução [ $E^\circ = 1,78 \text{ V}$  (Teixeira & Jardim, 2004)], também podem reagir diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as (Dos Santos, 2015). E segundo a mesma autora, estas reações químicas são rápidas e os equilíbrios são atingidos após pouco tempo da combinação dos reagentes.

Dos Santos (2015) também afirma na sua investigação que, o peróxido de hidrogênio possui a capacidade de mineralização, parcial ou completa, de vários poluentes orgânicos não refratários até produtos menos prejudiciais à saúde humana e ao ambiente aquático, caracterizando-o como um reagente amigável com o meio ambiente.

Churampi Arellano (2012) publica que, de acordo a literatura, a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre em função do pH, sendo sua maior decomposição em pH alcalino, alcançando uma taxa máxima no intervalo de pH 11 – 12. Segundo a mesma autora, na publicação citada, ainda não há conclusões satisfatórias enquanto ao mecanismo de reação da decomposição natural do  $H_2O_2$ , isto é, devido ao caráter ácido ou base do meio, devido a cinética da reação e as presenças de impurezas que atuam como efeito catalítico. .

## 2.2.

### Radiação Solar Incidente: Irradiância

A grande vantagem da radiação solar na reação de fotocatalise é o aproveitamento de energia limpa e abundante em zonas onde se tem amplo brilho solar (horas de luz). Outras vantagens são a economia de energia por evitar o uso de lâmpadas artificiais e potencialização das reações de degradação do reagente Fenton (Kim & Vogelpohl, 1998; Lucena & Rocha, 2015).

Malato et al., (2009) estudaram a penetração da luz solar através do reator, a intensidade da radiação e o comprimento de onda da irradiação no processo foto-Fenton; indicando a importância de considerar tais variáveis no processo foto-Fenton e no momento de projetar um foto reator.

Na medida em que na presente investigação, tem-se visado simular as características e atributos de uma barragem de rejeito, é relevante analisar e levar em consideração a atenuação da radiação incidente em relação à profundidade na água.

A atenuação da radiação solar visível e UV dependem muito da composição do corpo hídrico e especialmente da turbidez (Morris et al., 1995). Reporta-se um estudo feito na região do Bariloche, Argentina, onde de 100% da Irradiância Relativa que atinge na superfície da Terra nessa região, no espectro de onda de 400 a 700 nm (comprimento de onda correspondente ao PAR= Photosynthetically Active Radiation), 90% da radiação é atenuado a uma profundidade de 23 metros (vide Figura 1). Já para o caso de radiação ultravioleta a atenuação é muito maior para os primeiros metros de profundidade do lago. Por exemplo, no caso da irradiância em  $\lambda=320$  nm ( $K_d=0,44$ ), a perda de radiação UV é de 1% à uma profundidade de 10 metros:

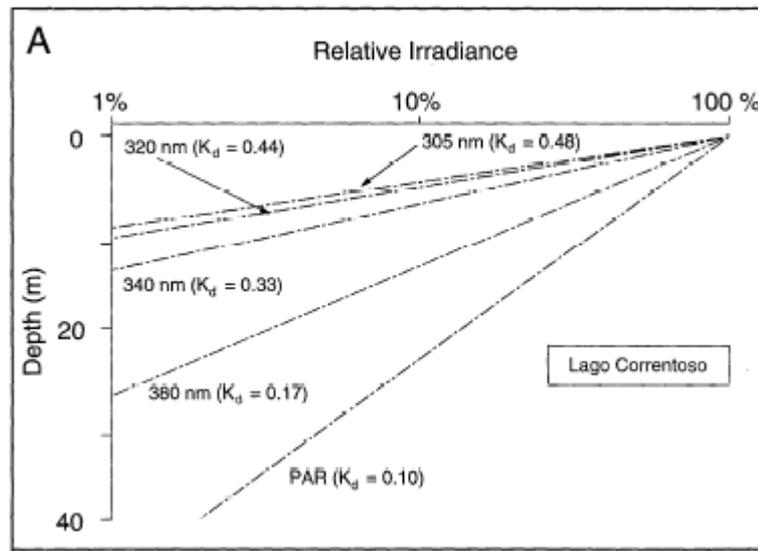


Figura 1: Atenuação da radiação UV e Visível do sol na água (Lago Correntoso, Argentina, 1995). **Fonte:** Morris et al., (1995).

O Sol emite radiação eletromagnética que, no espaço sideral, compreende desde raios cósmicos até ondas curtas devido a sua temperatura, no entanto ao penetrar na atmosfera, a radiação solar sofre vários fenômenos físicos que interferem no espectro solar terrestre (Franca Paes, 2012), percebe-se na Figura 2, que a irradiância na superfície da Terra é menor em relação à irradiância fora da atmosfera, isto é, segundo o mesmo autor,, devido os fenômenos de absorção e difusão que experimenta a radiação ao penetrar na atmosfera, em determinadas regiões do espectro eletromagnético.

A radiação solar incidente que bate na superfície terrestre abrange o espectro eletromagnético nos comprimentos de onda desde 300 até 3000 nm (vide Figura 4). A banda da luz visível, a pesar de ser estreita, é a mais intensa em relação ao resto do espectro (vide Figura 3), embora seja na faixa do UV onde se encontram os fótons de maior energia (entende-se também como fótons de alta frequência). A radiação solar incidente na superfície da terra estabelece-se, segundo a norma [ASTM (American Society for Testing and Materials) G173-03(2012)], à media de: 53% da radiação infravermelho ( $>$  a 700 nm), 43% da radiação de luz visível (400 até 700 nm) e 4% para a radiação UV ( $<$  a 400 nm) (Pereira et al., 2015).



Figura 2: Radiação do espectro solar ao nível do mar em comparação com o espectro fora da atmosfera. **Fonte:** Franca Paes (2012).

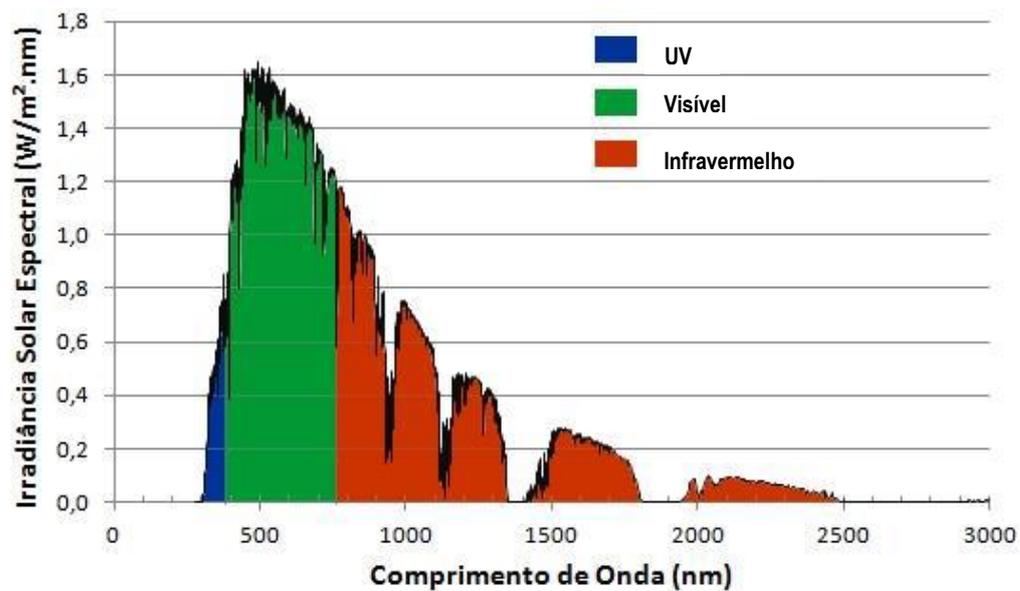


Figura 3: Irradiação solar espectral por bandas. **Fonte:** Pereira et al. (2015).

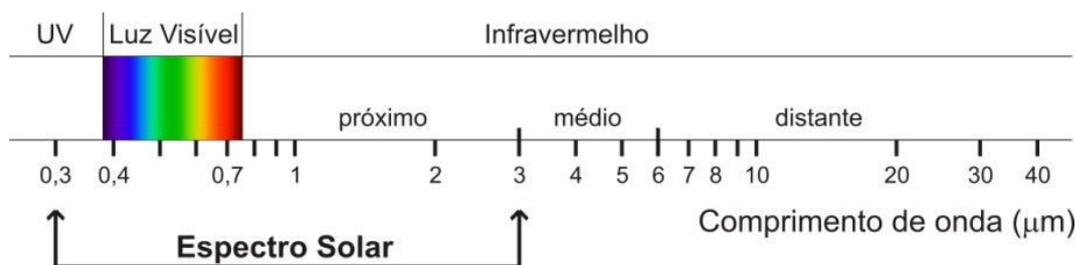


Figura 4: Localização do espectro solar no espectro eletromagnético. **Fonte:** Pereira et al. (2015).

### 2.2.1.

#### Radiação Solar Incidente à Superfície para a América do Sul

Os satélites meteorológicos possibilitam, agora com mais rapidez e maior precisão do que antes, uma cobertura regular e abrangente de todo o globo terrestre, proporcionando estimativas de fluxos radiativos sobre grandes áreas com diversas resoluções espaciais. Nessa possibilidade muitos centros de meteorologia e de estudos climáticos geram banco de dados através de modelos numéricos e algoritmos matemáticos.

Chipponelli Pinto et al., (2010) estudaram e compararam quatro bancos de dados climáticos de diferentes instituições climáticas (nacionais e estrangeiras) para a radiação solar incidente na superfície da América do Sul, mediante modelagem numérica por “reanálise dos dados”.

A técnica de reanálise atmosférica processa, simultaneamente, uma grande variedade de observações de dados meteorológicos (estações climáticas, aviões, navios, imagens de satélite, imagens de radar e rádios-sondagens), usando as leis físicas contidas nos modelos de previsão do tempo. Então é assim que é reconstruído dinamicamente o histórico do estado atmosférico (Chipponelli Pinto et al., 2010).

Apresenta-se na Figura 5 os quatro produtos de reanálise com a média climatológica diária-anual da radiação solar incidente para cada produto gerado do estudo (Chipponelli Pinto et al., 2010). Os bancos de dados utilizados, no estudo

citado, foram obtidos de diversas fontes e para períodos de registros diferentes; expõem-se na Tabela 2:

Tabela 2: Fontes e período de registro dos bancos de dados para a modelagem de reajuste de irradiância solar para América do Sul.

Banco de Dados	Instituição/Organização	Período de Registro
Eta/CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos/INPE	2000-2004
GL1.2 (GOES)	Geostationary Operational Environmental Satellite	1997--2004
NCEP/NCAR	National Center for Environmental Prediction National Center for Atmospheric Research	1948-2006
ERA-40	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts	1958-2002

**Fonte:** Adaptado de Chipponelli Pinto et al. ( 2010).

Fica bem realçado que a América do Sul é um continente com altos valores de irradiância em sua maior parte. Os valores mais altos de radiação incidente estão sobre a fronteira norte do continente com o oceano Atlântico, onde se verifica uma faixa com valores de 300 até 400 W/m<sup>2</sup>, (vide Figuras 5a e 5b) podendo estar relacionado pela influência de um Atlântico com temperaturas mais altas. Os demais produtos possuem uma espacialização com menores valores, sendo que as reanálises do NCEP/NCAR (Figura 5c) e ERA-40 (Figura 5d) possuem uma razoável concordância nos valores encontrados, principalmente na região central do Brasil e sobre os oceanos adjacentes ao continente, onde ambos registram valores em torno de 250-300 W/m<sup>2</sup>. Além disso, as reanálises dos produtos “5c” e “5d” apresentam períodos de Registro de dados de 58 anos (1948-2006) e 44 anos respectivamente (1958-2002).

Tendo em consideração essas premissas determinou-se a irradiância para a experimentação do foto-reator de laboratório igual a 300 W/m<sup>2</sup> ( $\equiv$  30 mW/cm<sup>2</sup>).

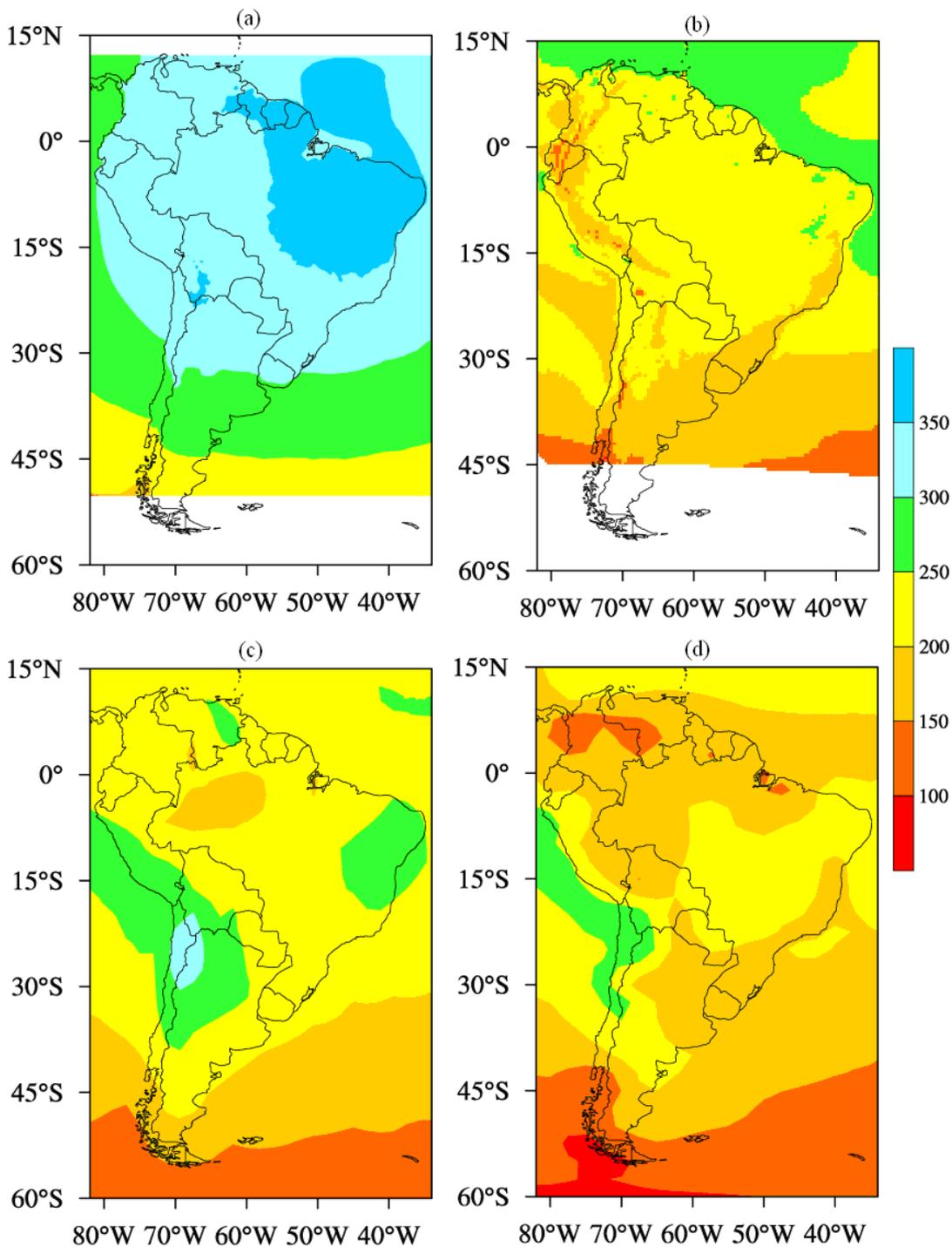


Figura 5: Média diária anual da Radiação Solar Incidente para a América do Sul em  $W/m^2$ . (a) Modelo Regional *Eta*/Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC)/INPE. (b) Algoritmo GL1.2 (Geostationary Operational Environmental Satellite). (c) Reanálise NCEP (National Centers for Environmental Prediction)/ NCAR (National Center for Atmospheric Research). (d) Reanálise do ERA-40 ECMWF (European Centre for Medium - Range Weather Forecasts). **Fonte:** Chipponelli Pinto et al. (2010).

## 2.3 Efluentes de Tratamento de Minérios por Flotação

O processo de flotação no processamento mineral é um dos mais utilizados no mundo. A técnica de flotação é a mais versátil e eficiente na etapa do beneficiamento de minérios pelas seguintes vantagens: ampla aplicabilidade, precisão na separação, maior tolerância aos finos e possibilidade de produção em larga escala (Baltar, 2010).

Os efluentes provenientes da flotação possuem, na maioria das vezes, uma grande quantidade de material orgânico, como por exemplo, temos os reagentes alimentados no processo para tornar as partículas dos minérios com propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas.

As águas industriais de plantas minero-metalúrgicas dentro do âmbito produtivo, tanto de reuso quanto de reciclagem, possuem componentes orgânicos residuais que afetam várias unidades de processo. Os reagentes utilizados nos diversas operações unitárias de mineração como flotação, filtração e sedimentação não são da mesma natureza, nem da mesma origem e podem variar em grandes concentrações. Conseqüentemente, essa água de reuso ou reciclagem não tem características constantes quanto ao material orgânico residual (Molina et al., 2013).

### 2.3.1 Surfactantes

A grande maioria de minerais possui superfície hidrofílica o que condiciona o processo de flotação a uma prévia hidrofobização do mineral. Aquela alteração na sua superfície é conseguida pela ação de reagentes surfactantes chamados de coletores. O coletor é o mais importante componente do sistema de reagentes de um processo de flotação (Baltar, 2010).

Sabe-se que os coletores se caracterizam por ter na sua composição moléculas heteropolares: uma parte da molécula é polar e a outra parte oposta apolar. De acordo as propriedades físico-químicas a polaridade se apresenta na parte inorgânica, que interage com a superfície do mineral por ter afinidade pelos

sólidos. Sendo o grupo polar a parte da molécula responsável pela seletividade e intensidade da ligação com o mineral de interesse.

Por outro lado a parte orgânica da molécula que é constituída por uma cadeia hidrocarbônica é apolar, cuja função é a de promover a hidrofobicidade do mineral e, em função das interações interfaciais, possibilitar a adesão entre a bolha de ar e a partícula do mineral. Observe-se na Figura 6 a representação do grupo polar e apolar da molécula em estudo e na Figura 7 apresenta-se o modelo tridimensional da molécula etil xantato de potássio.

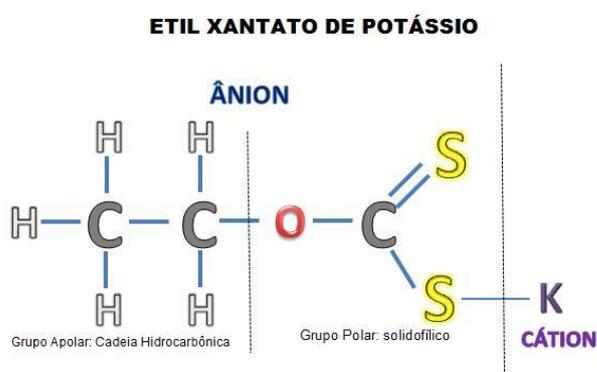


Figura 6: Representação da molécula de estudo. **Fonte:** Scientific Database C.A.S.

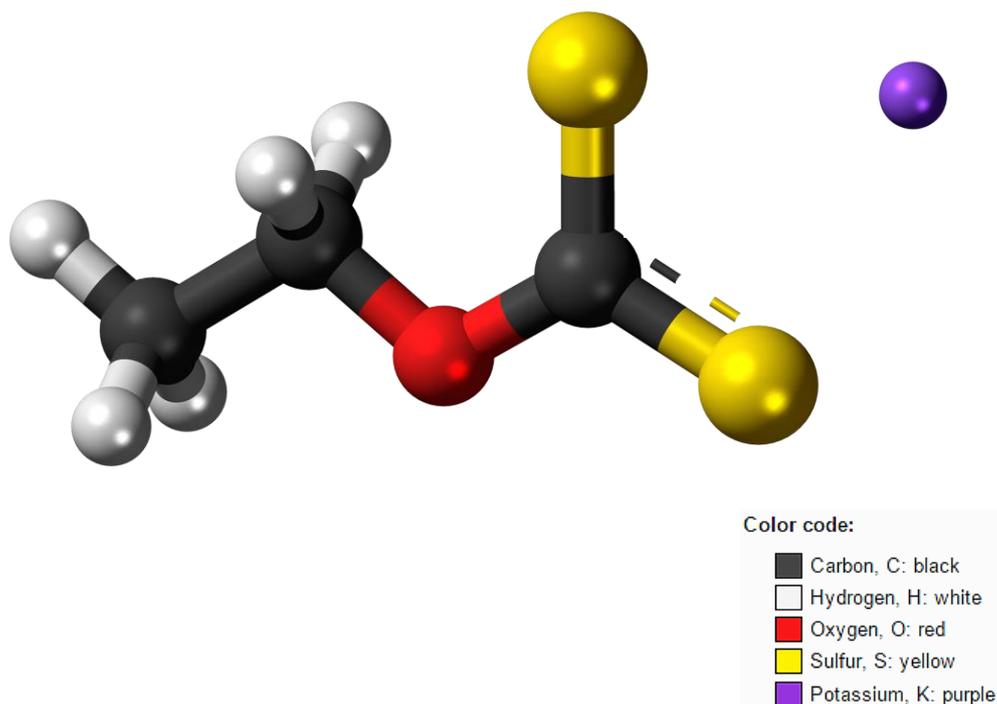


Figura 7: Representação tridimensional da molécula de etil xantato de potássio pelo software: “Discovery Studio Visualizer”. Julho 2011. CC0 1.0.

(CC0 1.0. Dedicção ao Domínio Público: O autor renuncia a todos os seus direitos sob as leis de direito de autor e/ou de direitos conexos referentes ao trabalho, em todo o mundo, na medida permitida por lei).

Logo, segundo Fuerstenau (1982), o coletor aniônico sulfidrílico mais comumente usado é o xantato. E segundo Chen et al. (2015) o sal etil xantato é o coletor mais amplamente utilizado nos processos de flotação de minerais sulfetados. Segundo Guerrero Garate (2010) o xantato é o coletor mais usado nas plantas de flotação do Peru, em soluções com concentrações de 5 a 20 % em peso.

### 2.3.2.

#### Xantato

Na década de 1920, Cornelius H. Keller foi o inventor [US PATENT 1554216] do que seria a maior aplicação em grande escala dos xantatos; seu uso como coletor para os processos de flotação de minérios sulfetados (H. Keller, 1925).

O Xantato é usado no processo de flotação para a maioria dos minérios sulfetados e para metais como o cobre, níquel, chumbo, zinco, prata e ouro (Alto et al., 1977).

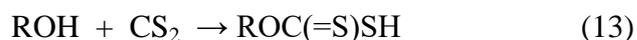
Os xantatos se caracterizam por um odor bastante forte e desagradável. Em geral, são comercializados em estado sólido, com cor variando de branca à amarela dependendo do grupo álcool de origem e do metal de sua composição (Baltar, 2010).

Nos sistemas de flotação costuma-se usar o xantato na sua forma de sal. O sal xantato é o resultado da reação do ácido xântico (também chamado de ácido ditiocarbônico) com uma molécula de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio, segundo a equação (12):



Onde 'R' é a cadeia hidrocarbônica e neste caso a base é hidróxido de potássio. Os tipos de xantato estão em função da sua cadeia hidrocarbonada e do metal ao que estão ligados. Apresentam-se na Tabela 3 os tipos de xantato.

Previamente e em regressiva o ácido xântico é obtido a partir da reação de um álcool com o dissulfeto de carbono, segundo a equação (13):



Naturalmente, o comprimento da cadeia orgânica 'R' depende do álcool utilizado para a obtenção do ácido xântico. Nos processos de flotação costuma-se utilizar xantatos com 2 até 6 carbonos (vide Tabela 3). Conseqüentemente, a solubilidade diminui com o aumento do tamanho da cadeia alquila.

Tabela 3: Tipos de xantatos de acordo a sua cadeia hidrocarbonada, onde o “Me” representa o metal que pode ser potássio ou sódio.

XANTATO	FÓRMULA
Etil	$C_2H_5OCS_2.Me$
Propil	$C_3H_7OCS_2.Me$
Butil	$C_4H_9OCS_2.Me$
Amil	$C_5H_{11}OCS_2.Me$
Hexil	$C_6H_{13}OCS_2.Me$
Heptil	$C_7H_{15}OCS_2.Me$
Octil	$C_8H_{17}OCS_2.Me$

**Fonte:** Common Chemistry.org.

E segundo Guerrero Garate (2010), dentro dos tipos de xantato o etil xantato de potássio é o reagente de maior seletividade pela sua pequena cadeia hidrocarbonada.

O xantato, tanto de sódio quanto de potássio, é bastante solúvel em água. Com a liberação do metal potássio (ou do sódio), surge o íon xantato ou íon coletor (Baltar, 2010). Para o presente estudo, o etil xantato apresenta o íon coletor  $C_2H_5OCS_2^-$ .

A cadeia hidrocarbônica é responsável pela hidrofobização da superfície mineral, enquanto a parte inorgânica da molécula tem propriedade solidofílica, sendo a parte da molécula responsável pela adsorção no sólido e, conseqüentemente, pela seletividade. Naturalmente, a solubilidade diminui com o aumento da cadeia alquil (Baltar, 2010).

Segundo Sun & Forsling (1997), a concentração do xantato residual em barragens de rejeitos de flotação pode ter conseqüências ambientais já que o xantato é tóxico para a biota.

Os xantatos são bastante tóxicos para organismos aquáticos e moderadamente tóxicos para animais e humanos, podendo provocar irritações nos olhos e na pele. O maior risco de toxidez está relacionado ao bissulfeto de carbono, intermediário da sua oxidação natural (NICNAS, 2000).

Segundo a associação russa de consultores e especialistas independentes em recursos minerais, metalúrgicos e químicos industriais, a concentração máxima permissível de butil xantato na forma de material particulado em instalações industriais é de  $10 \text{ mg/m}^3$  (partes por bilhão) (Info Mine, 2012).

Na ficha de Emergência (vide capítulo 8. Apêndice 1. Pag. 108) que é fornecida junto com o reagente etil xantato de potássio (Sigma-Aldrich) usado para a presente investigação, descreve-se ao xantato no item “*Riscos para o Meio Ambiente*” como: “reagente nocivo para organismos aquáticos. Pode provocar efeitos adversos ao meio ambiente aquático. Evite a contaminação com esse material dos esgotos e cursos de água. Não deixar que o material se incorpore à drenagem e correntes de água.” Além de apresentar o risco maior de combustão espontânea no manuseio e no armazenagem.

Estudos de toxicidade indicam que uma solução aquosa de 10% de etil xantato de sódio apresenta uma  $DL_{50}$  (Dose Letal 50%) oral = 730 mg/kg em ratos machos. Os órgãos que são atingidos pela via oral são o sistema nervoso central, o fígado e o baço (Guerrero Garate, 2010). E segundo o mesmo autor, na publicação citada, o etil xantato de sódio não se acumula no organismo.

Guerrero Garate (2010) nos seus estudos com amil xantato de potássio, também experimentou análises de toxicidade aguda com peixes Guppy e determinou a Concentração Letal (CL50) para tempos de exposição de 48 e 96 horas. Os resultados são: CL50 para 48 horas = 10 mg/L e CL50 para 96 horas = 1,5 mg/L. Apresentam-se na Tabela 4 alguns valores de toxicidade aguda (CL50) para diferentes espécies, publicados por Alto et al. (1977).

Tabela 4: Valores de toxicidade aguda CL50 (Concentração Letal 50%) para um tempo de exposição de 4 dias em diferentes espécies.

Espécies	Concentração Letal 50 em 96 horas (mg/L)
<i>Daphnia magna</i>	0,1 - 1
<i>Notropis antherinoides</i>	0,01 - 0,1
<i>Pimephales promelas</i>	0,32 - 5,6
Peixe-gato ( <i>siluriformes</i> )	>10
Caracol	10 - 100
Girinos	10 - 100
Truta-arco-íris	100 - 180

Fonte: Adaptado de Alto et al. (1977).

Listam-se a continuação algumas características físico-químicas dos xantatos:

1. Praticamente não apresentam ação espumante.
2. É um coletor muito seletivo; o xantato forma compostos solúveis com os metais leves K e Na, e com os alcalinos terrosos: Ca, Mg, Ba e Sr. Forma compostos moderadamente solúveis com os metais intermediários: Fe, Mn e Zn. E compostos praticamente insolúveis com os metais pesados: Cu, Pb, Au, Ag, Hg e outros.
3. A maior aplicação do uso do xantato é para flotação de sulfetos.
4. A adsorção é de natureza química ou eletroquímica.
5. Devem ser usados em meio levemente alcalino. Em meio ácido o xantato é hidrolisado retornando à forma de ácido xântico. Em meio fortemente alcalino ( $\text{pH} \geq 11$ ) ocorre a estabilidade do hidróxido metálico na superfície do mineral, dificultando a adsorção do xantato (Baltar, 2010).

O mecanismo de adsorção do xantato tem sido alvo de muitos estudos e algumas teorias; a interação química resulta na formação de um composto químico na superfície mineral, a partir do cátion metálico da superfície ( $M^{Z+}$ ) e do ânion coletor ( $X^-$ ). Esse composto pode ser formado a partir de uma troca iônica, por exemplo, de íons sulfóxidos da superfície mineral pelo íon xantato, como pode-se representar mediante a equação (14).



A solubilidade do composto formado na superfície do mineral está em função da cadeia orgânica do xantato e do cátion metálico da superfície. O produto de solubilidade pode ser dado mediante a equação (15):

$$K_{so} = [ M^{Z+} ] [ X^{-} ]^z \quad (15)$$

Na Tabela 5 se apresentam alguns constantes de produtos de solubilidade de alguns metais para diferentes tipos de xantatos:

Tabela 5: Produto de solubilidade de xantatos em função do tamanho da cadeia hidrocarbônica.

Metal	Produto de Solubilidade			
	Metal-Etil xantato	Metal-Propil xantato	Metal-Butil xantato	Metal-Amil xantato
Ag	$5,0 \times 10^{-19}$	$1,4 \times 10^{-19}$	$3,6 \times 10^{-20}$	$1,5 \times 10^{-20}$
Au	$6,0 \times 10^{-30}$	-	$4,8 \times 10^{-31}$	$1,0 \times 10^{-31}$
Cd	$2,6 \times 10^{-14}$	-	$2,1 \times 10^{-16}$	$8,5 \times 10^{-18}$
Co	$5,4 \times 10^{-13}$	-	-	-
Cu	$5,2 \times 10^{-20}$	-	$4,7 \times 10^{-21}$	-
Fe <sup>2+</sup>	$8,0 \times 10^{-8}$	-	-	-
Ni	$1,4 \times 10^{-12}$	-	-	-
Pb	$1,7 \times 10^{-17}$	-	-	-
Zn	$4,9 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-12}$

**Fonte:** Adaptado de Fuerstenau (1982); Somasundaran & Moudgil (1987).

Observe-se da Tabela 5 que, o produto de solubilidade diminui à medida que aumenta a cadeia hidrocarbônica do xantato. Observe-se também, para o caso da oxidação do xantato pelo processo Fenton e foto-Fenton do presente estudo, o produto de solubilidade do metal Fe<sup>2+</sup>-xantato igual a  $8,0 \times 10^{-8}$ . Segundo Fuerstenau (1982), a solubilidade (S) do etil xantato de sódio é de 8 mol/L.

Em solução aquosa também acontece à reação do íon Fe<sup>3+</sup> com o ânion xantato, porém forma-se uma espécie instável, durando intervalos de tempos muito curtos (Fuerstenau, 1982). E segundo o mesmo autor; em meio ácido e

razão molar de [Etil xantato]:[Fe<sup>3+</sup>]=2:1, o íon férrico pode oxidar o xantato até o dímero dixantógeno [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub>)<sup>2</sup>].

Em relação ao mecanismo de adsorção eletroquímico, resulta do fato de que a superfície dos sulfetos em meio aquoso comportam-se como um semicondutor. Isso significa que os elétrons podem movimentar-se na superfície e, conseqüentemente, desenvolver um potencial eletroquímico que é característico para cada espécie de sulfeto.

Considera-se que os xantatos de potássio são mais estáveis do que os xantatos de sódio em condições de armazenagem. Os xantatos de sódio contêm uma maior quantidade de água de cristalização a qual é afetada pelo aumento de temperatura.

Além do xantato é comum a utilização de outros coletores sulfidrílicos nos processos de flotação de minérios, como o ditiofosfato e os tiocarbamatos (Baltar, 2010).

### **2.3.2.1.**

#### **Mecanismos de oxidação do Xantato**

Segundo os estudos de Sun & Forsling (1997), a degradação do xantato em meio ácido obedece a uma reação cinética de primeira ordem. No mesmo estudo, os autores afirmam que, para uma solução pura de xantato, em sistema homogêneo e em equilíbrio com o ar, o oxigênio dissolvido não desempenha nenhum papel determinante na taxa de decomposição do xantato; “a oxidação observada não é significativa na degradação” (Sun & Forsling, 1997).

Em relação ao parágrafo anterior, Fuerstenau (1982) afirma que a oxidação do xantato pelo oxigênio dissolvido na água, apesar de ser termodinamicamente favorável, tem cinética bastante lenta, é assim que quase não ocorre a oxidação do xantato nos sistemas de flotação. Segundo o mesmo autor, na publicação citada, o xantato é oxidado pelo oxigênio dissolvido até formar o dímero dixantógeno [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub>)<sup>2</sup>].

Segundo Alto et al. (1977) citam que soluções de: etil, isopropil, isobutil e isoamil xantato de potássio são estáveis em água a pH neutro, temperatura de 20°C e concentração de 10 mg/L (1977, apud Trofimovich, Rykova, Molchanova e Aleksandrovskaia, 1976)

Sun & Forsling (1997) mostram nos seus resultados que a degradação do etil xantato é incrementada rapidamente com a diminuição do pH, desde o pH<7. O tempo de meia vida máximo ocorre na faixa de pH=7 e pH=8. Apresenta-se a na Tabela 6 concentrações do íon etil xantato e de ácido xântico em função do pH (meio ácido e básico); para uma concentração inicial de etil xantato de sódio de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L (Fuerstenau, 1982).

Tabela 6: Concentração das espécies íon etil xantato e ácido xântico em função do pH, para uma concentração inicial de etil xantato de sódio de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L.

pH	Ânion etil xantato mol/L	Ácido xântico (aq) mol/L
3,0	$1,0 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-5}$
8,0	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-7}$

Fonte: Fuerstenau (1982).

Infere-se da Tabela 6 que, em meio ácido o xantato é hidrolisado retornando à sua forma de ácido xântico, que a sua vez, pode-se decompor em álcool e dissulfeto de carbono. Razão pela qual o xantato não é utilizado em meio ácido nos sistemas de flotação.

O xantato apresenta uma decomposição maior e mais rápida com o aumento da temperatura (vide Tabela 7). De acordo aos estudos de Guerrero Garate (2010), que avaliou a taxa de decomposição do etil xantato de sódio para vários valores de temperatura, fixando o valor de pH=10; apresentam-se os resultados na seguinte tabela:

Tabela 7: Efeito da temperatura na taxa de decomposição do etil xantato de sódio para uma solução inicial de 10% e pH=10

Temperatura	Decomposição/dia
20°C	1,1%
30°C	2,7%
40°C	64,6%

Fonte: Guerrero Garate (2010).

Mustafa et al. (2004) estudaram a decomposição natural do etil xantato de potássio para duas temperaturas diferentes (283K e 300K), a diferentes valores de pH (5,7 e 9), para um tempo de exposição de 13 dias e concentração inicial de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L. Os resultados da taxa de decomposição do etil xantato de potássio apresentam-se na Tabela 8; foi alcançada uma maior taxa de decomposição (6,5%) em pH ácido e temperatura ao redor dos 27°C. Entretanto, o valor de 6,5% ainda representa uma baixa taxa de decomposição do etil xantato na solução.

Tabela 8: Efeito da temperatura e do pH na taxa de decomposição do etil xantato de potássio, para uma  $C_0=1 \times 10^{-4}$  mol/L.

Temperatura	pH	Decomposição/dia
9,85°C	5	2,099%
26,85°C	5	6,484%
9,85°C	7	0,902%
26,85°C	7	4,103%
9,85°C	9	0,451%
26,85°C	9	2,587%

Fonte: Mustafa et al. (2004).

Algumas espécies intermediárias da degradação do xantato relatados na literatura são dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ), monotiocarbonato ( $ROCSO^-$ ) dixantógeno ( $(ROCS_2)_2$ ) e perxantato ( $ROCS_2O^-$ ), todos dependentes da configuração dos parâmetros experimentais (Sun & Forsling, 1997). Apresentam-se as espécies intermediárias da degradação do xantato na tabela seguinte:

Tabela 9: Comprimento de onda dos picos das espécies geradas na degradação do Etil xantato.

Compostos Químicos	Fórmula	Comprimento de onda nm	Coefficiente de extinção $\epsilon$ L/ mol.cm
Etil perxantato	$C_2H_5OCS_2O^-$	347	10420
Etil xantato	$C_2H_5OCS_2^-$	301	17500
		226	8750
Dixantógeno	$(C_2H_5OCS_2)^2$	283	8600
		238	17800
Ácido xântico (etil)	$C_2H_5OCS_2H$	270	10700
Etil tiocarbonato	$C_2H_5OCSO^-$	223,5	12200-13300
Tiosulfato	$S_2O_3^{2-}$	215	-----
Dissulfeto de carbono	$CS_2$	206,5	60000-70000
Etanol	$C_2H_5OH$	192	-----

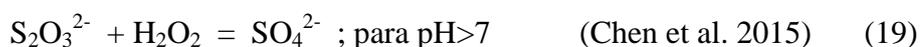
Fonte: Adaptado de Sun & Forsling (1997); Chen et al. (2015).

Tendo em consideração a revisão bibliográfica pode-se resumir que o mecanismo de degradação do ânion xantato pelo peróxido de hidrogênio poderá ocorrer em duas etapas:

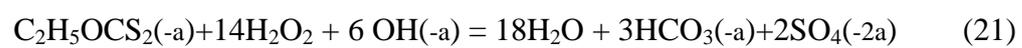
Em um primeiro momento o ânion xantato oxida-se para o etil perxantato ( $C_2H_5OCS_2O^-$ ) conforme equação (16). O etil perxantato oxida-se em ânion tiosulfato e bicarbonato conforme a equação (17) (Chen et al., 2015). No entanto, Iwasaki & Cooke (1958) propõem também a hidrólise do etil xantato em etanol ( $C_2H_5OH$ ) e dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ), pelo mecanismo da equação (18):



Em seguida, o tiosulfato pode percorrer dois caminhos de oxidação, conforme a equação (19) ou a equação (20), em função do meio básico ou ácido:



Em sequência, para  $\text{pH} > 4$  o etil xantato pode ser mineralizado da seguinte forma:



### 3. Materiais e Metodologia de Análises

Descreve-se o procedimento experimental, os materiais e os equipamentos empregados:

#### 3.1.

#### Reagentes e materiais

A seguir apresenta-se a lista com os reagentes e principais materiais utilizados no trabalho experimental:

1. Etil Xantato de Potássio 96%. CAS Number: 140-89-6 (Sigma-Aldrich) .
2. Sulfato de Ferro II Heptahidratado P.A. (Vetec).
3. Peróxido de Hidrogênio 50% (Peróxidos Brasil - Solvay).
4. Ácido Sulfúrico 0,1 M
5. Hidróxido de Sódio 0,1 M
6. Catalase Bovina
7. Sulfito de sódio P.A.
8. Pipetadores ajustáveis. Volumes: 10 – 100 uL.; 500 – 5000 uL.; 100 – 1000 uL.
9. Vidrarias: Béquer. Volumes de: 50 mL; 250 mL; 500 mL e 1000 mL.
10. Balanças, agitador magnético.
11. pHmetro e termômetro marca Metrohm-827.
12. Reflectômetro (Reflectoquant RQflex ®10-plus).
13. Tiras de teste; intervalo de leitura 0.2 - 20.0 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
14. Lâmpada LED (Diodo emissor de luz) OSRAM Superstar DIM PAR 20 (vide Figura 8).



Figura 8: Lâmpada LED usada no foto reator: Potencia 8 watts. Tensão 110 - 130 V. Ângulo de abertura de 25°; Intensidade luminosa = 2000 cd. Vida mediana de 25 mil horas.

### 3.2.

#### **Delimitação de condições experimentais**

Para o estabelecimento dos valores e/ou intervalo das variáveis interferentes do processo experimental de laboratório levou-se em consideração os seguintes critérios e fundamentos técnicos. São apresentados em 5 subcapítulos a seguir.

#### 3.2.1.

##### **Determinação da concentração inicial do Etil xantato**

Podem-se citar aqui os estudos de Sun & Forsling (1997), Ai et al. (2011), Ai & Tu (2011), Molina et al. (2013) e Chen et al. (2015) que desenvolveram investigações de degradação de xantatos, para efluentes sintéticos, a partir de concentrações iniciais de 120, 100, 130, 40 e 400 mg/L respectivamente. Visando simular o contaminante alvo para um efluente de processo de flotação de concentrado mineral e tendo em consideração alguns reportes de barragens de rejeito de plantas de mineração da China, com valores de xantato residual em torno de 100 mg/L (Ai et al., 2011; Chen et al., 2015), estabeleceu-se para a presente investigação a concentração inicial de 100 mg/L para o ânion etil xantato.

### 3.2.2.

#### Determinação da faixa de pH

Geralmente, os efluentes de rejeitos de flotação contendo xantato residual encontram-se em pH levemente alcalino (vide argumentos expostos no subcapítulo 2.3.2. Xantato). Por outro lado, os processos de Fenton e foto-Fenton apresentam uma ótima eficiência na degradação de poluentes orgânicos em uma faixa estreita de pH de 2,5 até 4. Conseqüentemente, determinou-se avaliar a degradação do etil xantato em meio alcalino e em meio ácido.

Além disso, a Resolução CONAMA 430/2011 no artigo 16 e inciso I, expõe as condições de lançamento de efluentes, restringindo os valores de pH entre 5 a 9.

A partir destas premissas, estabeleceu-se os valores de 5 e 9 para os parâmetros de pH.

### 3.2.3.

#### Determinação da concentração inicial de Peróxido de hidrogênio

A concentração do peróxido de hidrogênio foi estabelecida em função da equação química (21).



De acordo à estequiometria da reação proposta, precisa-se 14 moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para mineralizar 1 mol de ânion xantato. Logo para a oxidação de 100 mg/L de etil xantato estabelece-se a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2 = 392,9$  mg/L (Vide cálculos estequiométricos no Apêndice 2. Pag.110.)

Além disso, realizou-se 4 experiências preliminares para oxidar 100 mg/L de etil xantato em pH=5 e pH=9, para 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e para 2 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os resultados mostraram que para as razões molares de  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2^-]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1$  e

1:2, tanto para pH=5 quanto para pH=9; praticamente todo o peróxido de hidrogênio foi consumido em apenas 5 minutos da reação. Isso se pode considerar um indicativo que a reação está ocorrendo no sentido proposto.

### 3.2.4.

#### Determinação da concentração inicial de Ferro (II)

É importante determinar (como já foi citado no subcapítulo 2.1.1. Processos Fenton e foto-Fenton) a relação molar ideal de  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  para um ótimo processo de remoção do contaminante. Nesse sentido delimitou-se a concentração a de íons ferrosos da seguinte maneira:

Fixaram-se os seguintes parâmetros: concentração inicial de etil xantato em 100 mg/L; pH=5 e irradiância zero ( $0 \text{ mW/cm}^2$ ). A concentração do peróxido de hidrogênio em 392,9 mg/L (correspondente a razão molar de  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2^-]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:14$ ); e tempo de reação de 30 minutos. Depois, delimita-se diferentes razões molares de  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  para observar o grau de remoção do etil xantato para cada variável. A metodologia experimental foi em regime de batelada, de acordo ao procedimento experimental que se descreve com maior detalhe no subcapítulo 3.8.1. (Pag. 64). Na Tabela 10 apresentam-se as diferentes razões molares para a delimitação da concentração inicial do íon ferroso.

Tabela 10: Relação entre a razão molar e as concentrações dos íons ferrosos.

$\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)
1 : 10	64,50
1 : 20	32,25
1 : 40	16,13
1 : 80	8,06
1 : 160	4,03

Em seguida, mostram-se na Figura 9 o grau de remoção do etil xantato para as diferentes razões molares propostas após 30 minutos de reação:

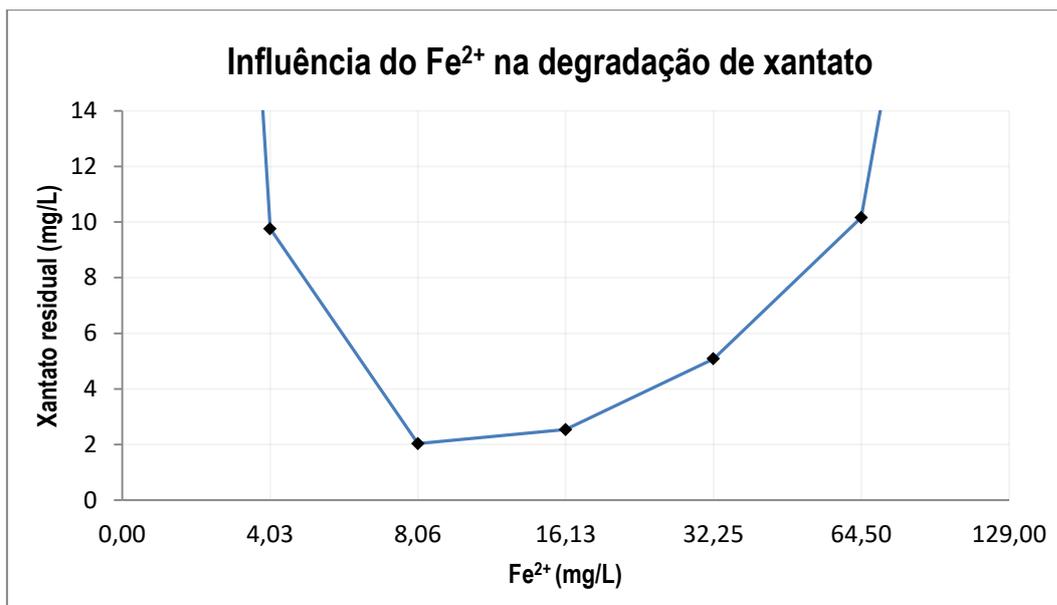


Figura 9: Degradação do xantato versus diversas concentrações de íons Ferrosos. Fixou-se os parâmetros: [xantato]=100 mg/L; pH=5; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=393 mg/L; Irradiância=0 e tempo de reação de 30 minutos.

Obteve-se 98% de remoção do ânion etil xantato, nas condições estabelecidas, para 8,06 mg/L de Fe<sup>2+</sup>; e 97% de remoção para 16,13 mg/L de Fe<sup>2+</sup>. Visando o tempo para 120 minutos de reação química de acordo ao planejamento fatorial 2<sup>3</sup>(que se expõe mais adiante), tendo em consideração também a importância da presença dos íons férricos e ferrosos como catalisadores nas reações de Fenton e foto-Fenton (Vide equações (4), (10) e (11) no subcapítulo 2.1.1. Processos Fenton e foto-Fenton) e observando a mínima diferença na degradação do etil xantato que se atinge para as concentrações de 8,06 e 16,13 mg/L de Fe<sup>2+</sup>. Estabeleceu-se, então, a concentração de 16,13 mg/L de Fe<sup>2+</sup> para o presente trabalho experimental.

### 3.2.5.

#### Determinação das condições experimentais da fonte de luz e da irradiância

De acordo à revisão bibliográfica consultada e procurando a simulação da radiação solar, tanto para o comportamento espectral na faixa do visível e ultravioleta quanto para a irradiância, obteve-se como fonte de luz catalítica do processo foto-Fenton a lâmpada LED Osram Superstar modelo DIM PAR 20. Que

abrange o comprimento de onda entre 400 nm e 780 nm (apresenta-se adiante o comportamento espectral da fonte de luz no subcapítulo 4.2.).

Em relação aos critérios expostos no subcapítulo 2.2.1. Radiação Solar Incidente à Superfície para a América do Sul, estabelece-se em  $30 \text{ mW/cm}^2$  a radiação incidente para as experiências de laboratório.

Então, no laboratório de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular do Departamento de Física da PUC-Rio, procedeu-se a determinar a irradiância da lâmpada em função da distância entre a fonte de luz e a superfície de exposição da solução. Na figura 10 se apresenta o comportamento da irradiância em função da distância da fonte luz à superfície da água.

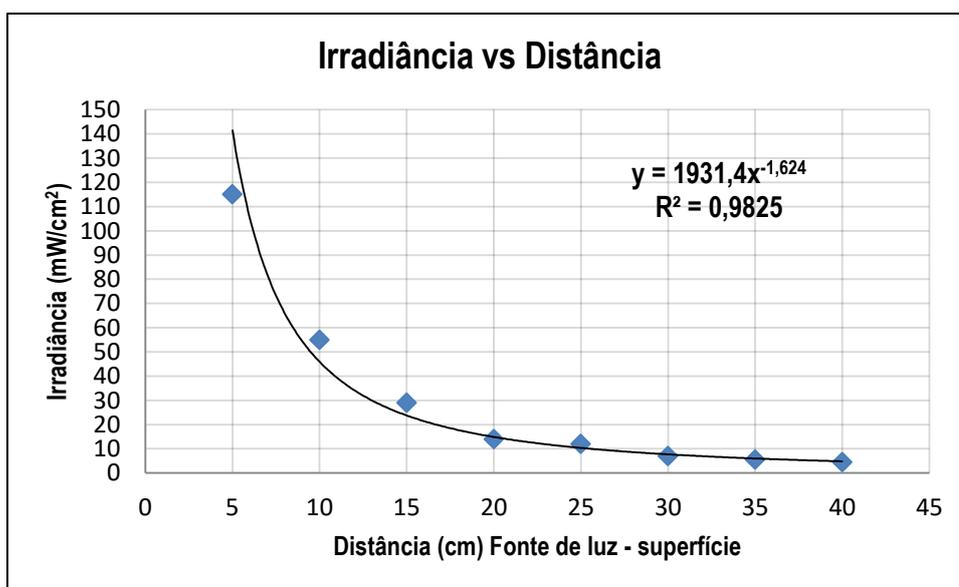


Figura 10: Radiação incidente versus distância da fonte de luz à superfície da água.

Segundo a linha de tendência tipo função de potência, com exato coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9825$ ), obtêm-se a equação (22):

$$[\text{Irradiância (mW/cm}^2)] = 1931,4[\text{Distância(cm)}]^{-1,624} \quad (22)$$

Por meio da equação (22), calculou-se a distância da lâmpada à superfície da solução para os experimentos correspondentes. Então, para  $30 \text{ mW/cm}^2$  de

irradiância tem-se uma distância de 13 cm entre a fonte de luz e a superfície dos efluentes correspondentes, de acordo ao seguinte cálculo:

$$[30 \text{ mW/cm}^2] = 1931,4[\text{Distância(cm)}]^{-1,624}$$

$$\rightarrow \text{Distância}_1 = 13 \text{ cm.}$$

Logo para a irradiância do Ponto Central igual a  $15 \text{ mW/cm}^2$  (vide subcapítulo 3.11. Planejamento Fatorial) tem-se uma distância de 20 cm, de acordo aos cálculos:

$$[15 \text{ mW/cm}^2] = 1931,4[\text{Distância(cm)}]^{-1,624}$$

$$\rightarrow \text{Distância}_2 = 20 \text{ cm.}$$

### 3.3.

#### Varredura espectral e curva de calibração do etil xantato

No campo das análises de espectrofotometria por absorvância da cor do contaminante assim como a determinação da curva de calibração do mesmo, foi realizado no Laboratório de Absorção Atômica (LAATOM) do departamento de Química da PUC-Rio. O espectrofotômetro usado nas leituras de absorvância das soluções foi o modelo Varian Cary ® 100 UV-Vis (wavelength range: 190-900 nm).

Realizou-se a varredura espectral de uma amostra padrão de etil xantato em concentração igual a 100 mg/L, desde 190nm até 450 nm (Vide Figura 11) e obteve-se os máximos de absorvância nos seguintes picos apresentados na Tabela 11:

Tabela 11: Absorvância versus picos.

Absorvância	Picos (nm.)
3,987	202,00
4,031	204,00
4,043	209,00
<b>3,376</b>	<b>300,00</b>

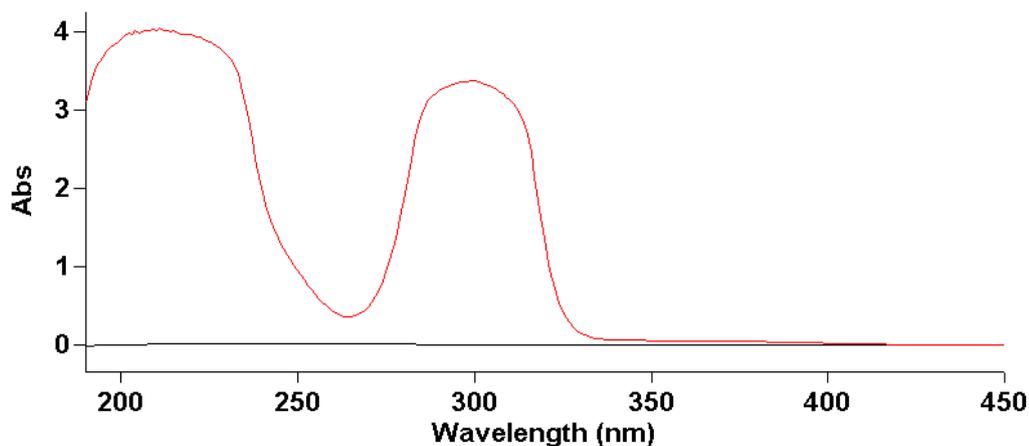


Figura 11: Varredura espectral de 100 mg/L de etil xantato em água destilada, pH perto da neutralidade e temperatura de 25 °C.

De acordo aos artigos científicos dos autores: Sun & Forsling (1997), Mustafa et al. (2004), Guerrero Garate (2010), Ai & Tu (2011), Ai et al. (2011), Molina et al. (2013), Chen & Du (2014) e Chen et al. (2015) que envolvem pesquisas para vários tipos de xantato, existe unanimidade para estabelecer o comprimento de onda em 301 nm, para as análises de concentração dos xantatos. Para a presente investigação e para futuras comparações com diferentes pesquisas, se há estabelecido também o comprimento de 301 nanômetros para determinação de concentração do etil xantato de potássio.

### 3.3.1.

#### Curva de Calibração

Realizaram-se ensaios no espectrofotômetro com diferentes concentrações de etil xantato de 1 até 10 mg/L para obter a curva de calibração (Tabela 12). Na varredura espectral obtiveram-se dois picos: o primeiro em 206 nm e o segundo em 301nm, como pode ser visto na Figura 12.

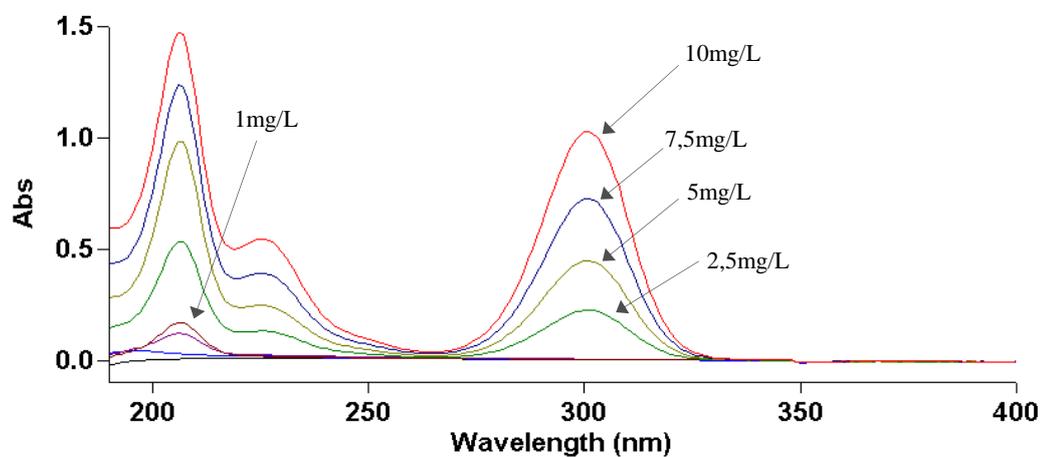


Figura 12: Absorbância versus comprimento de onda para as concentrações de etil xantato de 10; 7,5 ; 5; 2,5 e 1 mg/L.

Tabela 12: Concentrações de xantato com suas unidades de absorvância no  $\lambda=301\text{nm}$ .

Concentração de Xantato (mg/L)	Absorbância $\lambda=301\text{nm}$
10	1,0246
7,5	0,7247
5	0,4447
2,5	0,2224
1	0,0786
0	0,001

Logo, os valores de absorvância em  $\lambda=301$  da Tabela 12 versus as correspondentes concentrações de etil xantato são apresentados na Figura 13.

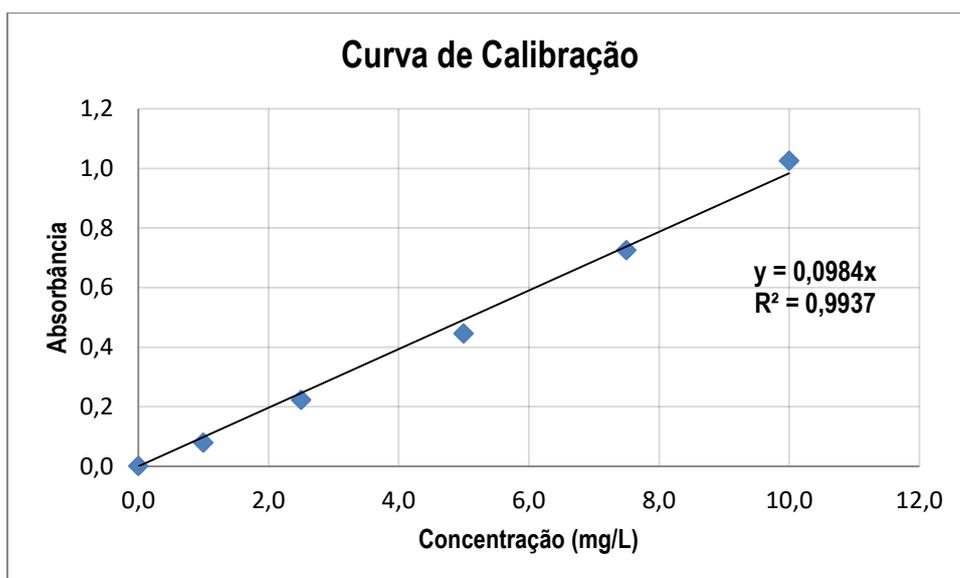


Figura 13: Curva de calibração: absorbância versus concentração no  $\lambda=301\text{nm}$ .

Com restrições dos valores de absorbância maiores a 1,2 é possível determinar, mediante uma regressão lineal exata de bom ajuste ( $R^2 = 0,9937$ ), a equação (23) para determinação da concentração de xantato das experiências correspondentes.

$$[\text{Abs}] = 0,0984 [\text{Conc (mg/L)}] \quad (23)$$

Pelos fundamentos da Lei de Beer-Lambert relaciona-se a concentração de uma determinada solução com sua absorbância, mediante a equação (24):

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot \text{Conc} \cdot l \quad \text{Beer-Lambert (24)}$$

Onde:  $\varepsilon$  é coeficiente de extinção e ' $l$ ' a distância que a luz atravessa na solução alíquota. Nas leituras de absorbância do presente trabalho experimental o  $l$  corresponderia ao comprimento da cubeta de quartzo usado no espectrofotômetro Varian Cary® 100 UV-Vis, que é de 1 cm. Então, relacionando as equações (23) e (24) e para leituras de absorbâncias no  $\lambda=301\text{nm}$  o coeficiente de extinção é:

$$\varepsilon = 0,0984 \text{ L/mg}\cdot\text{cm} \equiv 11926 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$$

### 3.4.

#### Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de COT foram realizadas em um Analisador de Carbono: TOC-VCPN segundo o método de oxidação catalítica a elevada temperatura. Um volume de amostra de 50 uL é injetado usando uma solução padrão de Ftalato de Hidrogênio e potássio (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Com catalizador de platina e temperatura do forno de 680°C. As análises de COT foram feitas no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) do departamento de Química da PUC-Rio. A leitura de análises foi para o tempo de reação de 120 minutos.

#### 3.4.1.

##### Carbono Orgânico Total (COT) Teórico

Uma molécula de ânion etil xantato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub><sup>-</sup>) de massa molecular igual a 121 g-mol, contém três átomos de carbono equivalentes a 36 g-mol. Logo, para uma solução contendo 100 mg/L de etil xantato, o valor teórico de carbono orgânico total é de 29,8 mg/L.

Inicialmente realizou-se uma análise preliminar para validar a confiabilidade das análises. Nesse sentido analisou-se o conteúdo de carbono orgânico para uma solução padrão de etil xantato puro de 100 mg/L. Obteve-se a quantidade de 29,3 mg/L. Este valor em comparação da quantidade teórica de 29,8 mg/L, pode corroborar a correlação das análises de COT, representando um bom indicador do conteúdo de matéria orgânica real do efluente.

#### 3.4.2.

##### Demanda Química de Oxigênio (DQO) Teórico

Propõe-se a equação (25) para determinar a quantidade necessária de oxigênio para oxidar completamente uma solução pura de 100 mg/L de ânion xantato.



Pela estequiometria da reação (25) precisam-se sete moles de oxigênio molecular que equivale a 224 g-mol, para oxidar um mol de etil xantato (equivalente a 121 g-mol). Dessa maneira, para uma solução de 100 mg/L de efluente contendo xantato; a oxidação requer uma demanda química de oxigênio de 185,1 mg/L.

### 3.5.

#### **Determinação de Peróxido de hidrogênio residual**

Para a análise da decomposição do peróxido de hidrogênio ao longo das reações experimentais, determinou-se a concentração de  $H_2O_2$  residual através de um refletômetro (Reflectoquant RQflex @10-plus ), marca Merck. A leitura do aparelho é mediante tiras de teste compostas por a enzima peroxidasa, para concentrações de  $H_2O_2$  de 0 até 20 mg/L. As alíquotas deveram ser diluídas 20 vezes sua concentração inicial. As leituras de análises foram para o tempo de reação de 5, 30 e 120 minutos.

### 3.6.

#### **Determinação do Ânion Sulfato**

Como pode-se constatar na equação (18) um dos produtos no processo de mineralização do xantato é o ânion sulfato  $SO_4^{2-}$ . Neste sentido, realizou-se análise do íon sulfato por cromatografia de íons no Laboratório de Caracterização de Águas (LABAGUAS) do departamento de Química da PUC-Rio. O cromatógrafo usado na análise é da marca Thermo Scientific, modelo Ion Chromatography System (Dionex ICS-90), e o volume da alíquota injetada em cada leitura foi de 1mL. As leituras de análises foram para o tempo de reação de 30 e 120 minutos.

### 3.7. Determinação de Ferro Total Dissolvido

A análise de Ferro Total Dissolvido compreende as espécies de ferro em seus estados de valência 0, 2 e 3. A análise foi realizada no laboratório de

Espectrometria de Absorção Atômica (LAATOM). Departamento de Química da PUC-Rio, com o aparelho de marca AnalytikJena, Modelo contrAA 700. O comprimento de onda de leitura usado foi de 248,3 nm, o combustível da chama a base de acetileno e ar comprimido e a temperatura na chama de 1200 até 1500°C. As leituras de análise foram para o tempo de reação de 30 e 120 minutos.

### 3.8.

#### Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>

Estabeleceu-se o planejamento fatorial em dois níveis: inferior “-” e superior “+”; com três variáveis independentes (também chamados de ‘Fatores’ na modelagem estatística) como se observa na Tabela 13. As permutações das variáveis independentes geram 8 experiências (2<sup>3</sup>), além disso, acrescentou-se três replicatas no Ponto Central para a Análise Estatística de Variância (ANOVA) e para as modelagens das superfícies de resposta que apresentam-se neste capítulo. Na Tabela 14 se apresentam o desenho do planejamento fatorial e as três replicatas do ponto central.

Tabela 13: Valores das variáveis independentes propostos para o planejamento fatorial.

Variáveis	Unidades	Níveis		Ponto Central
		Limite inferior (-)	Limite Superior (+)	
pH	u.a.	5	9	7
Fe <sup>2+</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	razão molar	0	1 : 40	0,5 : 40
Irradiância	mW/cm <sup>2</sup>	0	30	15

Tabela 14: Planejamento experimental final com os valores das variáveis independentes e os pontos centrais (EPC).

Experiências	VARIÁVEIS		
	pH	Fe <sup>2+</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Razão Molar)	Irradiância (mW/cm <sup>2</sup> )
Ex1	5	0 : 40	0
Ex2	9	0 : 40	0
Ex3	5	1 : 40	0
Ex4	9	1 : 40	0
Ex5	5	0 : 40	30
Ex6	9	0 : 40	30
Ex7	5	1 : 40	30
Ex8	9	1 : 40	30
EPC1	7	0,5 : 40	15
EPC2	7	0,5 : 40	15
EPC3	7	0,5 : 40	15

As experiências 1 e 2 correspondem ao processo de oxidação do xantato pelo peróxido de hidrogênio em meio ácido, alcalino e sem irradiância. As experiências 3 e 4 correspondem a oxidação do xantato pelo processo Fenton. As experiências 5 e 6 são análogas as experiências 1 e 2 porém, se acrescenta a radiação incidente. Para finalizar as experiências 7 e 8 respondem ao processo de oxidação do xantato pela reação de foto-Fenton. Na Figura 14 apresenta-se a montagem do foto-reator, o béquer foi isolado com papel platina para evitar perda de radiação.



Figura 14: Montagem do foto-reator.

### 3.8.1.

#### Procedimento Experimental

Todos os estudos da degradação de xantato em solução aquosa tanto por oxidação com peróxido de hidrogênio quanto pelos processos Fenton e foto-Fenton, foram realizados em sistema de batelada. O volume inicial do efluente sintético foi de 500 mL, com concentração de 100 mg/L de etil xantato de potássio. As experiências foram realizadas a temperatura ambiente ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) e em agitador magnético sob 300 rotações por minuto.

Inicialmente, o pH foi ajustado de acordo com o plano fatorial obtido. Para ajustar a solução em pH=5 utilizou-se ácido sulfúrico (0,1M) e para o pH=9 ajustou-se com hidróxido de sódio (0,1M). Tanto para o ajuste do meio ácido quanto o ajuste para o meio básico foi necessário de 4 a 10 gotas dos reagentes a 0,1M. Então, pode-se ignorar o volume de ajuste do pH. Depois, apenas para os experimentos correspondentes às reações de Fenton e foto-Fenton, foi acrescentado o sulfato de ferro II heptahidratado, previamente pesado, para obter a concentração de 16,1 mg/L de íons  $Fe^{2+}$ .

Em relação aos experimentos realizados sob radiação incidente, utilizou-se a fonte de luz LED com distâncias entre as amostras previamente estabelecidas de 13 cm para as experiências 6 até 8; e de 20 cm para as experiências do Ponto Central.

Em seguida, o peróxido de hidrogênio foi adicionado simultaneamente à ativação do cronômetro, considerando-se neste instante o tempo “t=0” da reação. Após esta etapa, as alíquotas foram obtidas em tempos de 5, 30 e 120 minutos de reação. Para a realização das análises de absorvância, peróxido de hidrogênio residual e COT, foram obtidas alíquotas das soluções de 5.0, 10.0 e 25.0 mL respectivamente. Para a análise de ânion sulfato obteve-se alíquotas de 15.0 mL e finalmente, alíquotas de 8.0 mL para a análise de Ferro Total Dissolvido.

Foram realizadas leituras de pH e temperatura ao término das reações para avaliar a variação destes parâmetros. Ao término do tempo reacional, o efluente residual era disposto em um recipiente fechado para tratamento posterior.

Na Figura 15 apresenta-se o fluxograma do trabalho experimental de laboratório.



Figura 15: Fluxograma do procedimento experimental.

## 4.

### Resultados e Discussão

#### 4.1.

#### Influência da fonte de luz na temperatura do efluente

A temperatura influencia na cinética das reações químicas. Uma das características das lâmpadas de LED é de não emitir muito calor. Entretanto, realizou-se experimentos para verificar o efeito da iluminação pela lâmpada Osram superstar DIM PAR 20 no aquecimento da solução. Montou-se o fotoreator e se colocou a lâmpada LED o mais próximo possível da superfície da água, tomando-se leituras da temperatura por um tempo de exposição de até 5 horas. Os resultados são apresentados na Figura 16.

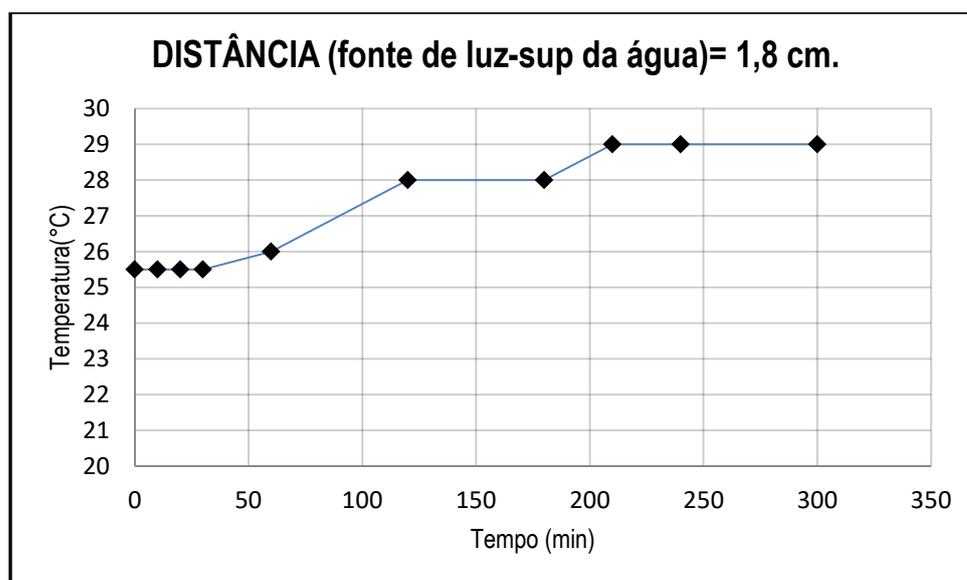


Figura 16: Influência da lâmpada LED na temperatura do efluente para um tempo de exposição de 5 horas e uma distância de 1,8 cm desde a fonte de luz até a superfície da água.

Observa-se na Figura 16 que a temperatura máxima de aquecimento fornecida pela lâmpada à solução foi de 3,5°C. Conclui-se que o calor emitido pela lâmpada Osram superstar DIM PAR 20 não irá influenciar a cinética das reações químicas, desde que, a irradiância exposta nas soluções do planejamento

fatorial seja para uma distância de 13 cm e 20 cm (desde a fonte da luz até a superfície da água).

## 4.2.

### Comportamento Espectral da fonte de luz

No laboratório de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular do Departamento de Física da PUC-Rio, realizou-se o comportamento espectral da fonte de luz LED Osram superstar DIM PAR 20. O comprimento de onda do espectro abrange o intervalo entre 400 nm e os 780 nm coincidindo muito com o espectro solar na faixa da radiação visível e UV. O maior pico da varredura espectral apresenta-se no  $\lambda=600$  nm, como pode ser visto na Figura 17. Este ponto de inflexão é devido à predominância da cor amarela das lâmpadas que são denominadas “cálida”.

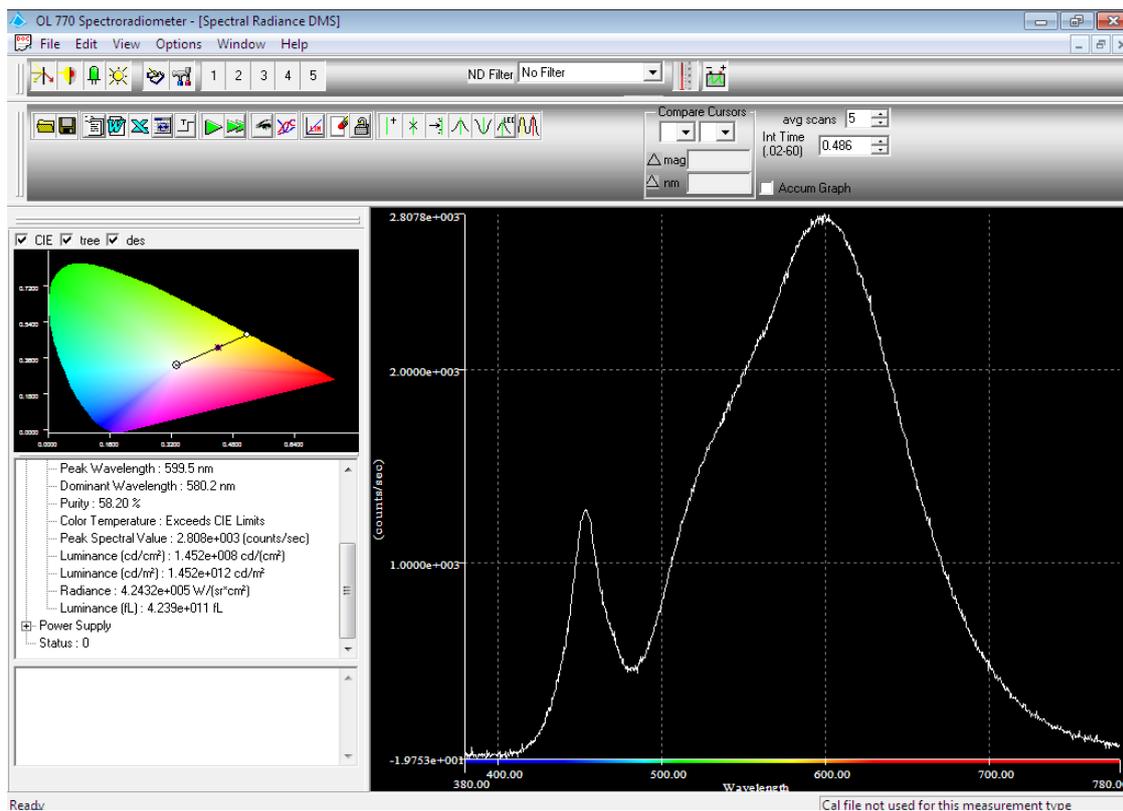


Figura 17: Espectro de Emissão. Fonte de luz LED- Osram superstar DIM PAR 20. Lab. Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular. Departamento de Física. PUC- Rio.

### 4.3.

#### Degradação Natural do Etil xantato de potássio

Inicialmente avaliou-se a degradação natural do etil xantato de potássio na concentração inicial de 100 mg/L, a pressão atmosférica de 1,01 atm., pH de 6,8 e a temperatura média para os 15 dias de exposição foi de 24°C. Apresentam-se os resultados da degradação natural do etil xantato na Tabela 15 e na Figura 18.

Tabela 15: Degradação natural do etil xantato ao longo de 15 dias de exposição, sob condições naturais: pH=6,8 ; T=24°C e Pressão=1,01 atmosferas.

Tempo (dias)	Concentração (mg/L)
0,0	100,0
0,2	96,6
1,0	96,3
2,0	95,4
7,0	87,0
8,0	87,7
9,0	86,6
10,0	86,1
11,0	82,8
14,0	79,4
15,0	78,2

Observe-se que a degradação natural do etil xantato para o tempo de exposição de 15 dias, sob condições naturais de temperatura e pressão, e pH neutro, foi ao redor de 22% da concentração inicial.

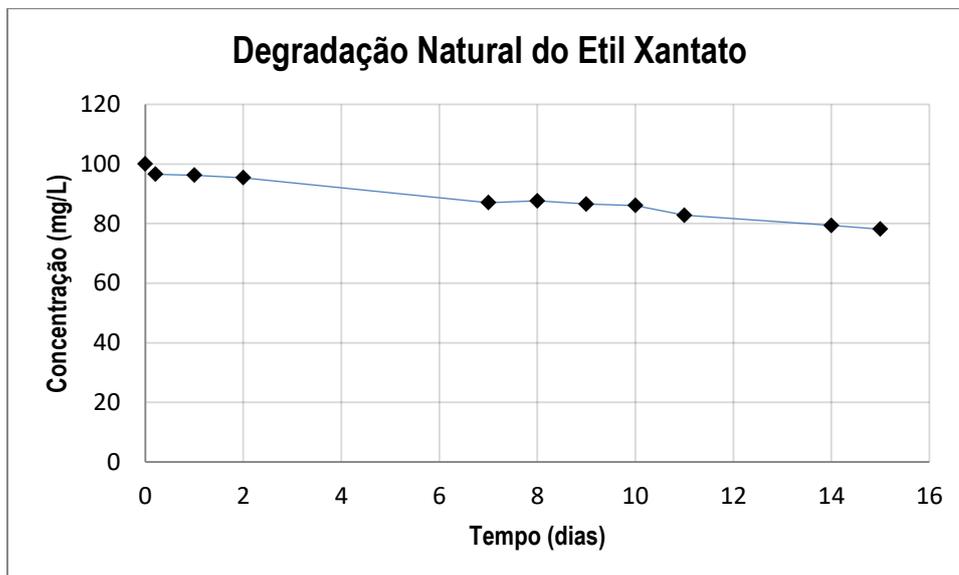


Figura 18: Análise da degradação natural do etil xantato exposto a condições naturais do ambiente: T=24°C; pH=6,8 e Pressão= 1,01 atmosferas.

#### 4.4.

#### Resultados da degradação do etil xantato do plano fatorial

A Tabela 16 apresenta os resultados da degradação do etil xantato do planejamento fatorial. As experiências 1, 2, 5 e 6 respondem a oxidação do xantato por apenas peróxido de hidrogênio. As experiências 3 e 4 correspondem a oxidação do etil xantato pelo processo Fenton e as experiências 7 e 8 são os experimentos da oxidação do xantato pela reação de foto-Fenton (vide Tabela 14 a modelagem das variáveis independentes do planejamento fatorial).

Tabela 16: Resultados da degradação do etil xantato do planejamento fatorial para tempos de reação de 5, 30 e 120 minutos; expressa em mg/L e em porcentagem de remoção.

Experiências	Etil xantato (mg/L)				Degradação xantato %			
	Tempo (min)				Tempo (min)			
	0	5	30	120	0	5	30	120
Ex1	100	31,15	10,05	11,74	0	68,9	90,0	88,3
Ex2	100	32,94	8,21	9,72	0	67,1	91,8	90,3
Ex3	100	0,48	0,72	1,04	0	99,5	99,3	99,0
Ex4	100	2,53	1,18	1,13	0	97,5	98,8	98,9
Ex5	100	30,35	10,50	11,15	0	69,7	89,5	88,9
Ex6	100	30,24	8,52	10,30	0	69,8	91,5	89,7
Ex7	100	1,39	0,97	1,38	0	98,6	99,0	98,6
Ex8	100	0,87	1,01	0,96	0	99,1	99,0	99,0
EPC1	100	9,57	0,88	1,23	0	90,4	99,1	98,8
EPC2	100	4,73	0,93	1,27	0	95,3	99,1	98,7
EPC3	100	10,37	0,95	0,98	0	89,6	99,1	99,0

#### 4.4.1.

#### Resultados das experiências cinéticas do plano fatorial

Na figura 19 são apresentadas as curvas cinéticas da degradação do ânion xantato para um tempo máximo de 2 horas executadas nas condições do planejamento fatorial apresentado no subcapítulo 3.8.

Para determinar a ordem da reação aparente que rege o sistema na degradação do xantato, partiu-se da velocidade de reação semi-empírica na equação (26):

$$-r = k C^n \quad (26)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n$$

$$-\frac{dC}{C^n} = k dt$$

Integrando membro a membro e definindo os parâmetros de integração para “C” desde [ $C_0$  até C] e para o tempo “t” de [ $t_0$  até t] onde o tempo inicial  $t_0 = 0$  minuto, temos:

$$\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^n} = k \int_{t_0}^t dt$$

$$\frac{C^{-n+1} - C_0^{-n+1}}{n-1} = kt; \quad \text{para } n \neq 1$$

$$C^{-n+1} = C_0^{-n+1} + kt(n-1)$$

$$C = \{C_0^{-n+1} + kt(n-1)\}^{\frac{1}{-n+1}} \quad (27)$$

Logo depois procedeu-se a ajustar a equação (27) a uma regressão linear com a ferramenta “análise dos dados” do software MATLAB. Pode-se observar as linhas de ajuste de regressão das experiências na Figura 18. Encontrou-se que o melhor ajuste para as reações das 8 experiências corresponde a uma reação de segunda ordem. (Onde, na equação (27)  $n=2$ ). Então, obtém-se a equação final ajustada (28) para a presente investigação experimental.

$$C = \frac{1}{\frac{1}{100} + kt} \quad (28)$$

Na Tabela 17 se mostram as constantes cinéticas junto com os resultados dos coeficientes de determinação  $R^2$ , das experiências.

Tabela 17: Constantes cinéticas de segundo ordem das experiências com seus respectivos coeficientes de determinação.

Experiências	k (L/mg·min)	R <sup>2</sup>	≡k (L/mol·s)
Ex1	0,004096	0.9806	8,2739
Ex2	0,003924	0.9893	7,9265
Ex3	0,317300	0.9998	640,9460
Ex4	0,072070	0.9998	145,5814
Ex5	0,003575	0.9841	7,2215
Ex6	0,004370	0.9866	8,8274
Ex7	0,125600	0.9997	253,7120
Ex8	0,188400	0.9998	380,5680

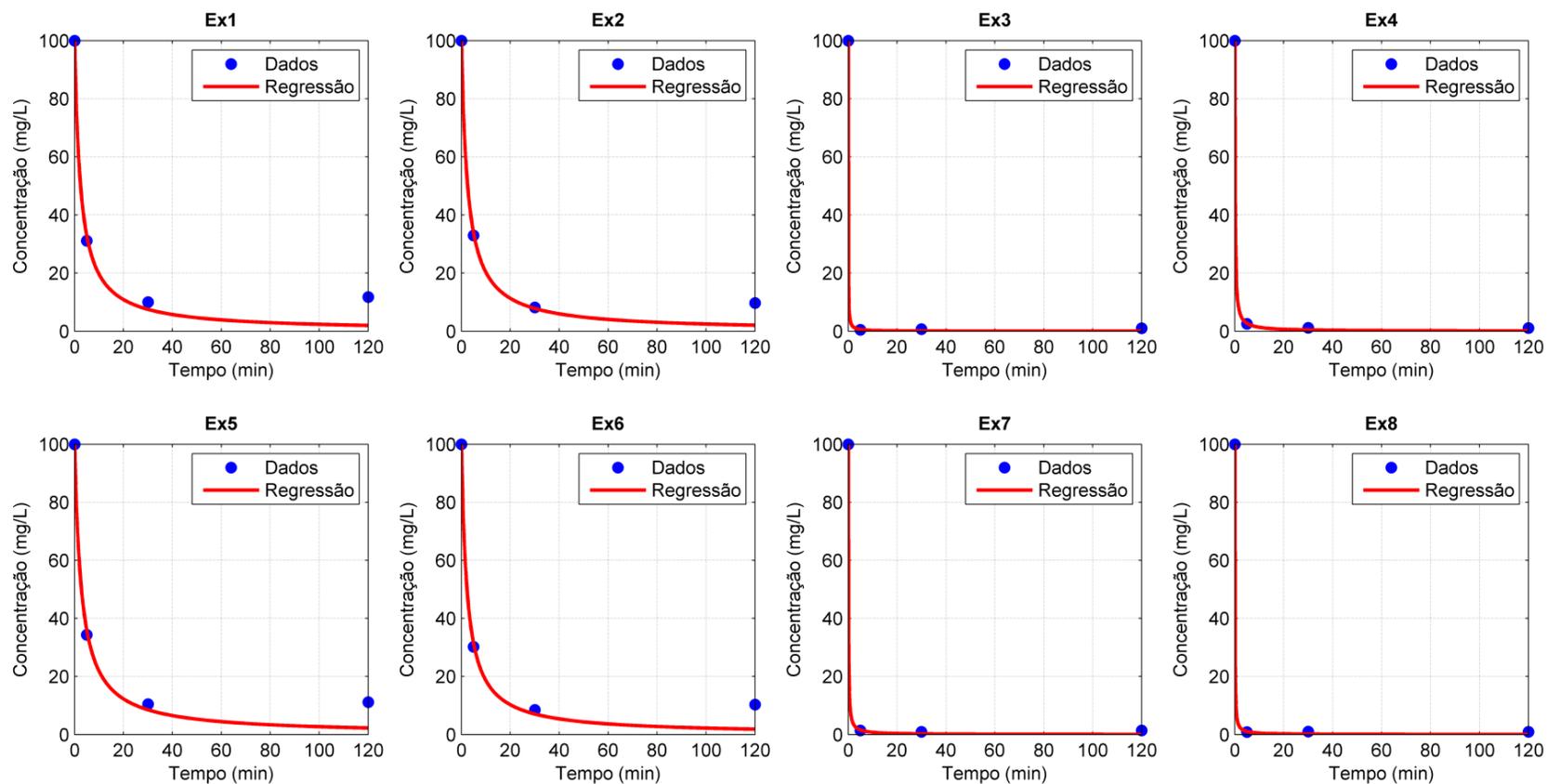


Figura 19: Degradação do ânion etil xantato ao longo do tempo, segundo os parâmetros do planejamento fatorial e ao ajuste de curva de regressão linear.

Loops e edição por Jhonatan S. Puelles.

## 4.5.

### Análise de Variância (ANOVA) para a degradação do Xantato

#### 4.5.1.

#### Análise da velocidade de degradação do etil xantato em 5 min

Considera-se a velocidade média da degradação do xantato para o menor tempo de reação do planejamento fatorial (5 minutos) Utilizando a seguinte equação:

$$-r_0 = \frac{(C_0 - C_{5m})mg/L}{(t_{5m} - t_0)min} \quad (29)$$

ou

$$-r_0 = \frac{(100 - C_{5m})mg/L}{5 \text{ min}}$$

Os valores das velocidades calculados para os 11 experimentos estão apresentados na Tabela 18:

Tabela 18: Velocidades de degradação do xantato para o tempo de reação de 5 minutos.

Experiências	Velocidade (mg/L·min)	≡ Velocidade (mol/L·s)
Ex1	13,77	1,89356x10 <sup>-6</sup>
Ex2	13,41	1,84433 x10 <sup>-6</sup>
Ex3	19,90	2,73705 x10 <sup>-6</sup>
Ex4	19,49	2,68076 x10 <sup>-6</sup>
Ex5	13,93	1,91557 x10 <sup>-6</sup>
Ex6	13,95	1,91859 x10 <sup>-6</sup>
Ex7	19,72	2,71218 x10 <sup>-6</sup>
Ex8	19,83	2,72638 x10 <sup>-6</sup>
EPC1	18,09	2,48707 x10 <sup>-6</sup>
EPC2	19,05	2,62014 x10 <sup>-6</sup>
EPC3	17,93	2,46507 x10 <sup>-6</sup>

Dos dados obtidos na Tabela 18 realizou-se a ANOVA para três variáveis independentes ou 3 fatores: A, B e C. As variáveis independentes estão

relacionadas da seguinte maneira: A=pH, B=Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C=irradiância. O software utilizado foi o Statgraphics Centurion XV ®.

O modelo de ajuste para obter os coeficientes de regressão é expresso mediante a equação (30):

$$\text{Velo} = 14,7194 - 0,09875(\text{pH}) + 6,07(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) - 0,0145833(\text{Irradiância}) + 0,005(\text{pH})(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) + 0,00375(\text{pH})(\text{Irradiância}) - 0,009(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2)(\text{Irradiância}) \quad (30)$$

Apresentam-se na Tabela 19 os coeficientes de variabilidade dos resultados obtidos na velocidade para o tempo de reação de 5 minutos; em um nível de ajuste de confiança de 95%. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o presente ajuste foi de  $R^2=0,91828$  e o coeficiente de determinação de previsibilidade  $R^2 \text{ adjusted} = 0,79571$ .

Tabela 19: Análise de Variância da velocidade de degradação do xantato para o tempo de reação de 5 minutos.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,0512	1	0,0512	0,03	0,8664
B:Fe <sup>2+</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,2818	1	71,2818	44,77	0,0026
C:Irradiância	0,09245	1	0,09245	0,06	0,8214
AB	0,0002	1	0,0002	0,00	0,9916
AC	0,10125	1	0,10125	0,06	0,8133
BC	0,03645	1	0,03645	0,02	0,8871
Total error	6,36841	4	1,5921		
Total (corr.)	77,9318	10			

As variáveis disponibilizadas pelo Statgraphics permitem a análise dos fatores e efeitos das interações estatisticamente significativos no processo. Da metodologia estabelecida para a presente Análise de Variância, pode-se considerar que as variáveis e interações cujos valores do “P-level” (*P-value*) estejam abaixo de 0,05 (nível de confiança de 95%) são estatisticamente importantes e devem ser considerados no modelo.

A Tabela 19 representa os valores de ANOVA obtidas para os resultados experimentais da velocidade de degradação do etil xantato. Analisando esta tabela, pode-se observar que para a velocidade da degradação do xantato o fator B

de razão molar  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  apresenta o coeficiente P-level= 0,0026 indicando que a variável B é o único fator significativo. Este efeito pode ser visto também no diagrama de Pareto apresentado na Figura 20.

#### 4.5.1.1.

#### Diagrama de Pareto

Para analisar e comparar os efeitos calculados das variáveis independentes e suas interações apresenta-se na Figura 20 o diagrama de Pareto.

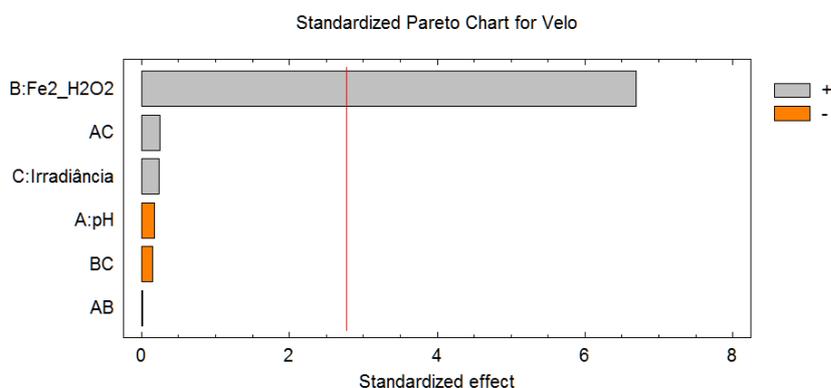


Figura 20: Diagrama de Pareto da análise de variância da velocidade de degradação do etil xantato para o tempo de reação de 5 minutos.

Na Figura 20, os valores mostrados nas colunas horizontais correspondem ao  $t$  de Student calculado para cada variável ou interação. Os efeitos positivos indicam que as variáveis consideradas apresentam efeito favorável à velocidade de degradação do etil xantato. Os efeitos negativos indicam que o aumento das variáveis resulta em menor velocidade de degradação. As interações também podem ser positivas ou negativas, como se observa no diagrama.

Nas condições estabelecidas o diagrama de Pareto mostra que a variável  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  apresenta um maior efeito significativo (para um nível de confiança de 95%), e que o aumento da concentração de íons ferrosos resultou em um aumento da velocidade de degradação do etil xantato. Assim, constata-se a maior eficiência do processo Fenton em comparação à oxidação com o peróxido de

hidrogênio como único reagente. O íon  $\text{Fe}^{2+}$  desenvolve-se como um eficiente catalizador na reação de oxidação do etil xantato.

Para uma maior análise e avaliação da velocidade de degradação do xantato para os primeiros 5 minutos, apresentam-se os seguintes gráficos complementares:

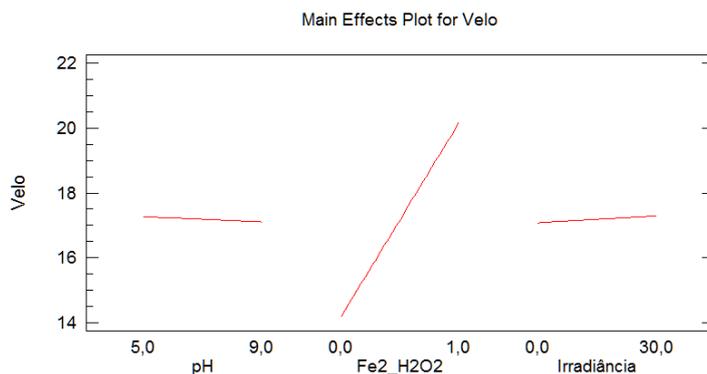


Figura 21: Gráfico comparativo entre as variáveis independentes e seus efeitos na velocidade de degradação do xantato. Tempo de reação de 5 minutos.

Na Figura 21 destaca-se a variável  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ , que para a razão molar de  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]= 1:40$  alcançou cerca de 20 mg/L·min. Em comparação à variável  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]= 0:40$  que atingiu quase 14 mg/L·min.

A Figura 22 apresenta a superfície de resposta com a variável da irradiância fixada em zero. Pode-se observar a mínima (quase nula) influência significativa da variável pH na velocidade de degradação do xantato nos primeiros 5 minutos de reação. A superfície de resposta alcançou as maiores velocidades de degradação quando o parâmetro  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  foi de 1:40.

Analogamente, para avaliar a influência da variável Irradiância, gerou-se a superfície resposta da Figura 23 fixando o fator pH em meio ácido. Observa-se a mínima significância da variável irradiância na velocidade de degradação do etil xantato nos primeiros 5 minutos de reação, tanto para a condição  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=0:40$  quanto para  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:40$ .

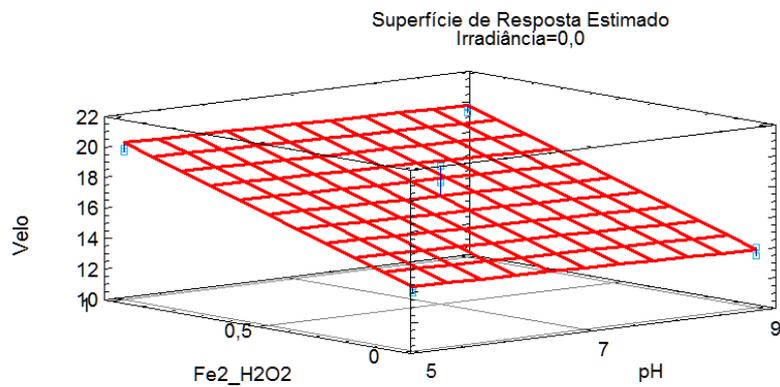


Figura 22: Superfície de resposta da velocidade de degradação do xantato para um tempo de reação de 5 min, fixando a radiação incidente em zero.

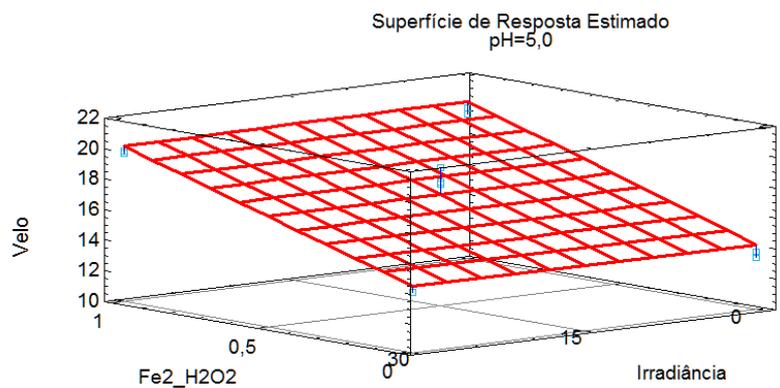


Figura 23: Superfície de resposta da velocidade de degradação do xantato para um tempo de reação de 5 min, fixando o fator pH em 5.

#### 4.5.1.2.

#### Otimização de Respostas Múltiplas

A otimização de Respostas Múltiplas é uma ferramenta complementar e opcional do software Statgraphics. O procedimento combina os valores dos efeitos das variáveis independentes e simultaneamente otimiza a variável resposta em função de um objetivo desejado (“desirability”), que neste caso foi a máxima velocidade de degradação do xantato. Para a otimização de respostas múltiplas das variáveis independentes do processo experimental no tempo de reação de 5 minutos gerou-se a Tabela 20.

Tabela 20: Otimização das variáveis independentes para a velocidade de degradação do xantato. Tempo de reação de 5 minutos.

<b>Factor</b>	<b>Low</b>	<b>High</b>	<b>Optimum</b>
pH	5,0	9,0	<b>6,01778</b>
Fe2_H2O2	0,0	1,0	<b>0,931481</b>
Irradiância	0,0	30,0	<b>16,0778</b>

<i>Response</i>	<i>Optimum</i>
Velo	19,9

Da Tabela 20 obtive-se o valor otimizado da variável razão molar  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=0,93:40$ , o qual significa que, segundo a modelagem, é preciso somente 0,93 moles de íons  $\text{Fe}^{2+}$  para alcançar o valor ótimo da variável resposta de 19,9 mg/L·min.

O valor otimizado de 6,02 da variável do pH é suficiente para chegar à máxima velocidade de degradação. Interpreta-se como desnecessário a acidificação ou alcalinização do efluente na pré-oxidação, para atingir o máximo valor de velocidade de degradação do etil xantato para o tempo de reação de 5 minutos.

Em relação à variável irradiância, a partir do valor otimizado de 16,08  $\text{mW}/\text{cm}^2$  observa-se que, em princípio qualquer valor que se distancie do ponto central pressupõe um “custo” ou esforço. Nesse sentido, a otimização de respostas múltiplas estabelece 16,08  $\text{mW}/\text{cm}^2$  como valor otimizado da variável

independente, porém sendo a irradiância uma variável de impacto mínimo na velocidade de degradação do xantato, o valor ‘técnico’ otimizado do processo para a irradiância seria de zero.

#### 4.5.2.

#### Análise de eficiência de degradação do etil xantato em 120 min.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 16 (Resultados da degradação do etil xantato do planejamento fatorial para tempos de reação de 5, 30 e 120 minutos) gerou-se a equação (31) para obter os coeficientes de regressão e o modelo de ajuste:

$$\begin{aligned} \text{Degradação\_xantato\_120min (\%)} = & 87,7702 + 0,4(\text{pH}) + 11,8675(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) + \\ & 0,0194167(\text{Irradiância}) - \\ & 0,3175(\text{pH})(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) - \\ & 0,00275(\text{pH})(\text{Irradiância}) - \\ & 0,003(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2)(\text{Irradiância}) \quad (31) \end{aligned}$$

De forma análoga ao subcapítulo anterior, a continuação é apresentada na Tabela 21, com coeficientes de variabilidade obtidos da regressão para um nível de confiança de 95%. O coeficiente de determinação é de  $R^2=0,78858$ .

Tabela 21: Análise de Variância da degradação do etil xantato para um tempo de reação de duas horas.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	1,28	1	1,28	0,10	0,7650
B:Fe2_H2O2	184,32	1	184,32	14,75	0,0185
C:Irradiância	0,0032	1	0,0032	0,00	0,9880
AB	0,80645	1	0,80645	0,06	0,8120
AC	0,05445	1	0,05445	0,00	0,9505
BC	0,00405	1	0,00405	0,00	0,9865
Total error	49,9929	4	12,4982		
Total (corr.)	236,461	10			

Os resultados referentes às influências das variáveis no processo de degradação do xantato para o tempo de reação de 2 horas permanece o mesmo, como único e maior efeito significativo o fator  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  (para um nível de confiança de 95%).

#### 4.5.2.1.

#### Diagrama de Pareto e Superfície de Resposta

Da mesma maneira que as velocidades de degradação do xantato para 5 minutos; o fator  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  foi a única variável significativa para a degradação do etil xantato em 2 horas de reação, como pode-se observar no diagrama de Pareto da Figura 24.

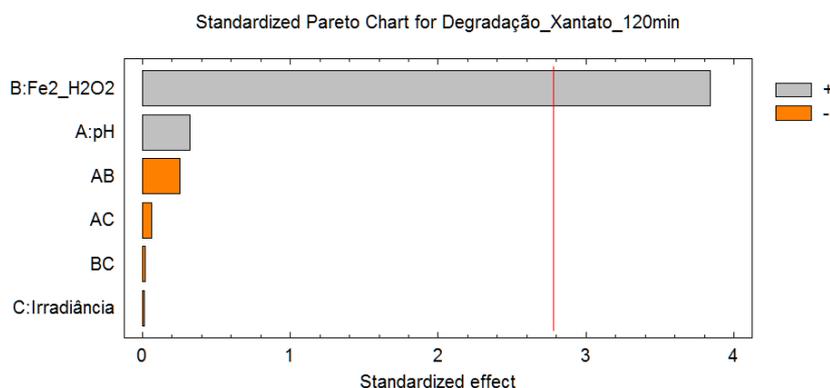


Figura 24: Diagrama de Pareto da degradação do etil xantato para o tempo de reação de 2 horas.

Com referência à variável irradiância na degradação do etil xantato em duas horas de reação, pode-se observar na superfície de resposta da Figura 25 que, fixando o pH em 9, a influência da radiação incidente no processo é mínima ou quase nula. (as unidades do eixo “z” da variável resposta equivalem à porcentagem de remoção do xantato).

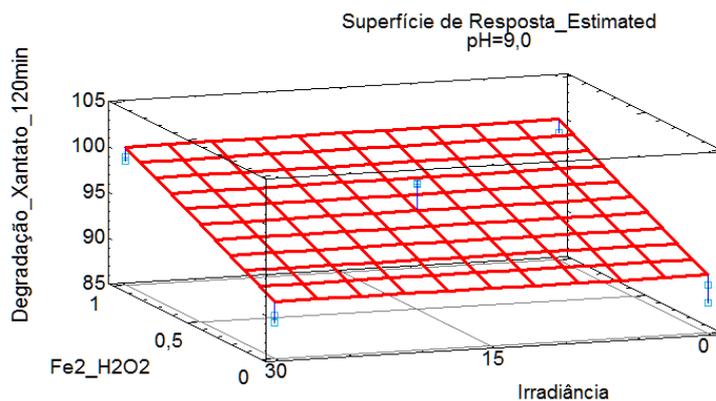


Figura 25: Superfície de resposta da degradação do xantato para um tempo de 2 horas. Fixou-se o parâmetro pH em 9.

#### 4.6.

#### Resultados do Decaimento de Carbono Orgânico Total (COT)

O abatimento de Carbono Orgânico Total é um indicador da extensão de mineralização alcançada na oxidação do xantato. Considera-se o decaimento de COT, uma avaliação relevante na busca do abatimento da DQO de um efluente.

Na Tabela 22 se apresentam os resultados do abatimento de COT para o tempo de reação de 2 horas. Os dados experimentais utilizam-se para a 'Análise de Variância' no subcapítulo seguinte.

Tabela 22: Resultados das análises de COT das experiências do plano fatorial para o tempo de reação de 120 min.

Experiências	Tempo (min)			
	COT (mg/L)		Decaimento de COT em %	
	0	120	0	120
Ex1	29,8	25,460	0	14,6
Ex2	29,8	25,319	0	15,0
Ex3	29,8	15,968	0	46,4
Ex4	29,8	20,460	0	31,3
Ex5	29,8	*	0	*
Ex6	29,8	20,060	0	32,7
Ex7	29,8	18,130	0	39,2
Ex8	29,8	15,510	0	48,0
EPC1	29,8	21,046	0	29,4
EPC2	29,8	21,268	0	28,6
EPC3	29,8	21,038	0	29,4

\*Critério de Chauvenet: valor absurdo

#### 4.6.1.

#### **Análise de Variância para o decaimento de COT: tempo de reação de 120 min.**

Do modo análogo à análise de Variância para a avaliação da degradação do ânion etil xantato, apresenta-se a seguir os coeficientes de regressão e a equação de ajuste:

$$\begin{aligned} \text{COT}_{120\text{min}} = & 13,6817 + 0,150577(\text{pH}) + 51,7382(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) - \\ & 1,22536(\text{Irradiância}) - 3,95133(\text{pH})(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) + \\ & 0,201034(\text{pH})(\text{Irradiância}) - 0,0259529(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2)(\text{Irradiância}) \end{aligned} \quad (32)$$

Na Tabela 23 são apresentados os coeficientes de variabilidade dos resultados obtidos para o decaimento de COT em 120 minutos. O coeficiente de determinação do presente ajuste foi de  $R^2=0,99952$  e o coeficiente de previsibilidade (*adjusted R-squared*)  $R^2 \text{ adjusted}=0,99856$ .

Tabela 23: Análise de Variância do decaimento de COT. Tempo de reação de 2 horas.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	25,3947	1	25,3947	141,19	0,0013
B:Fe2_H2O2	628,539	1	628,539	3494,64	0,0000
C:Irradiância	28,757	1	28,757	159,89	0,0011
AB	69,9462	1	69,9462	388,90	0,0003
AC	162,952	1	162,952	906,01	0,0001
BC	0,169735	1	0,169735	0,94	0,4030
Total error	0,539573	3	0,179858		
Total (corr.)	1128,3	9			

Para a ANOVA do decaimento de COT, determinou-se que 5 parâmetros possuem efeitos estatisticamente significativos, as três variáveis independentes e duas interações entre elas. Vide na Tabela 23 os valores em cor vermelho do P-level (*P-value*) menores a 0,05 (para um nível de confiança de 95%). Estes efeitos podem-se esquematizar no diagrama Pareto na Figura 26.

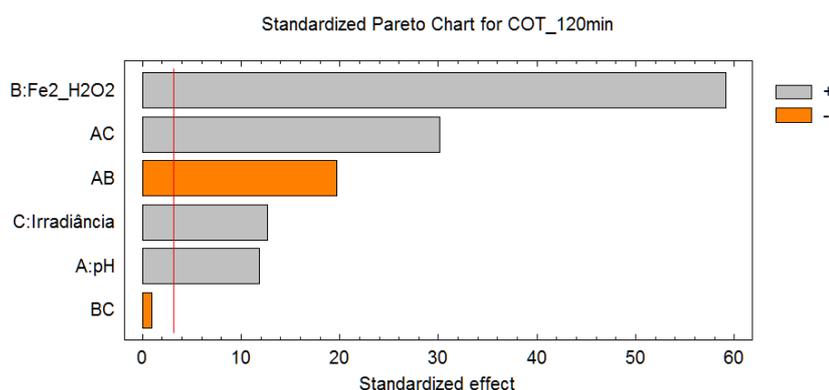


Figura 26: Diagrama de Pareto da Análise de variância do decaimento de COT para o tempo de reação de 120 minutos.

Neste caso pode-se observar que, além da variável  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  que era o único fator muito significativo na degradação do etil de xantato, para o caso do decaimento do carbono orgânico total acrescentam-se mais 4 fatores. Esses fatores, em ordem de significância são: o fator AC: que é a combinação das variáveis de pH com a Irradiância. Em terceiro lugar o fator AB que é a interação entre o pH e a razão molar  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ , e o quarto fator em ordem de importância foi a irradiância.

Os efeitos positivos indicam que as variáveis consideradas apresentam efeito favorável ao decaimento do COT no tempo analisado de 2 horas e os efeitos negativos indicam que o aumento das variáveis resulta em menor decaimento no COT.

Para uma maior e completa análise do decaimento de COT no tempo de 120 minutos, apresentam-se os seguintes gráficos complementares:

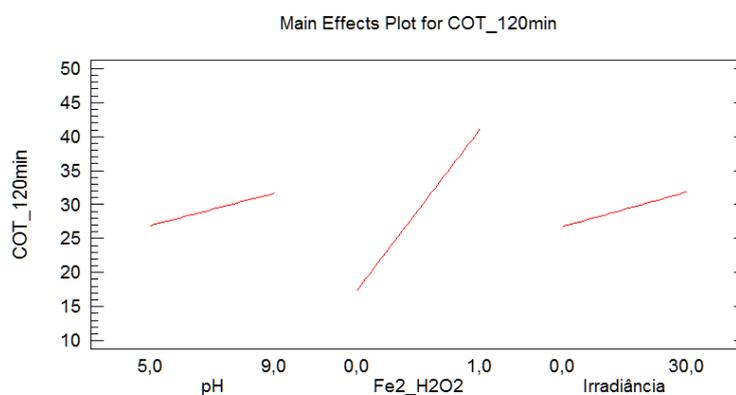


Figura 27: Gráfico comparativo entre as variáveis independentes e o efeito de decaimento do COT em um tempo de reação de 120 minutos.

Nas Figuras 26 e 27 observa-se que, também para o decaimento de COT a variável de  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  permanece como a variável de maior influência no processo. No entanto, as variáveis de pH e irradiância apresentam uma maior sensibilidade e influência no decaimento de COT do etil xantato para 120 minutos de reação.

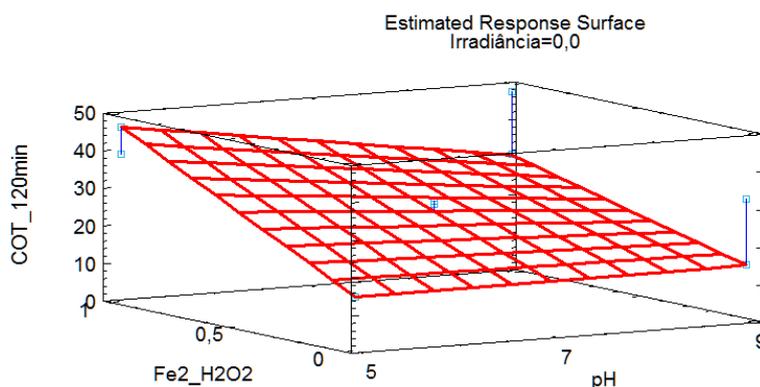


Figura 28: Superfície de resposta do decaimento de COT para um tempo de reação de 2 horas e fixando a variável irradiância em 0 mW/cm<sup>2</sup>.

Expressa-se em termos de porcentagem a variável resposta de COT<sub>120min</sub>, onde 50 indica a metade do decaimento total de COT do etil xantato. A superfície de resposta da Figura 28 auxilia na visualização do decaimento de COT para as experiências sem radiação (irradiância=0). Percebe-se o maior abatimento de quase 50% de COT em pH=5 e em presença de íons ferrosos ( $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:40$ ).

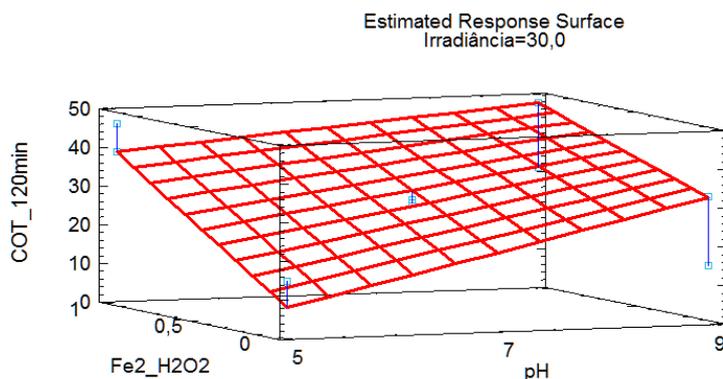


Figura 29: Superfície de resposta do decaimento de COT para um tempo de reação de 2 horas. Fixou-se a irradiância em 30 mW/cm<sup>2</sup>.

Na Figura 29 apresenta-se a superfície de resposta com os mesmos parâmetros da Figura 28 embora, fixando-se a irradiância em 30 mW/cm<sup>2</sup>. Foi

observado um maior abatimento de COT ao redor dos 50%, para pH=9 e razão molar de  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:40$ .

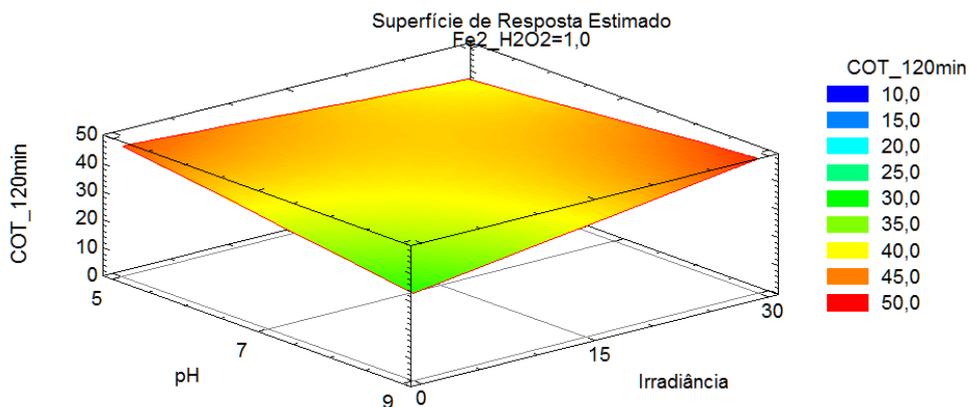


Figura 30: Superfície de resposta do decaimento de COT. Tempo de reação de 120 minutos e fixada a variável  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:40$ . Expressa-se em porcentagem o eixo “Z” da variável resposta, onde 50 representa a metade do abatimento total de COT.

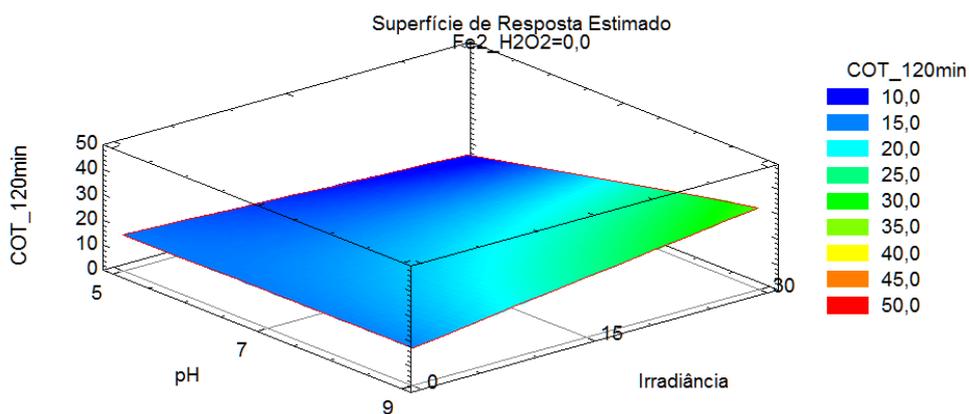


Figura 31: A contraposição da imagem anterior (acima), apresenta-se na Figura 31 a superfície de resposta do decaimento de COT, com o limite inferior da variável fixada em  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=0:40$ .

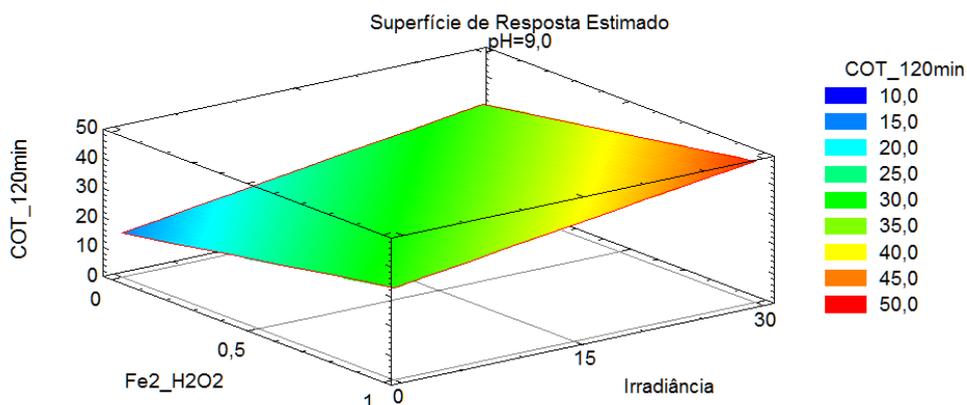


Figura 32: Superfície de Resposta do decaimento de COT em 2 horas de reação e fixando a variável pH em 9. Se expressa em porcentagem a variável resposta COT\_120min, onde 50 representa a metade do abatimento total de COT.

#### 4.7.

#### Resultados na decomposição do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é consumido ao longo do tempo de reação de oxidação do etil xantato, porém é nos primeiros instantes da reação química que o  $H_2O_2$  sofre uma queda abrupta para a seguir atingir seu equilíbrio. Vide a decomposição do  $H_2O_2$  para o tempo de reação de 5 minutos nas Figuras 33 e 34.

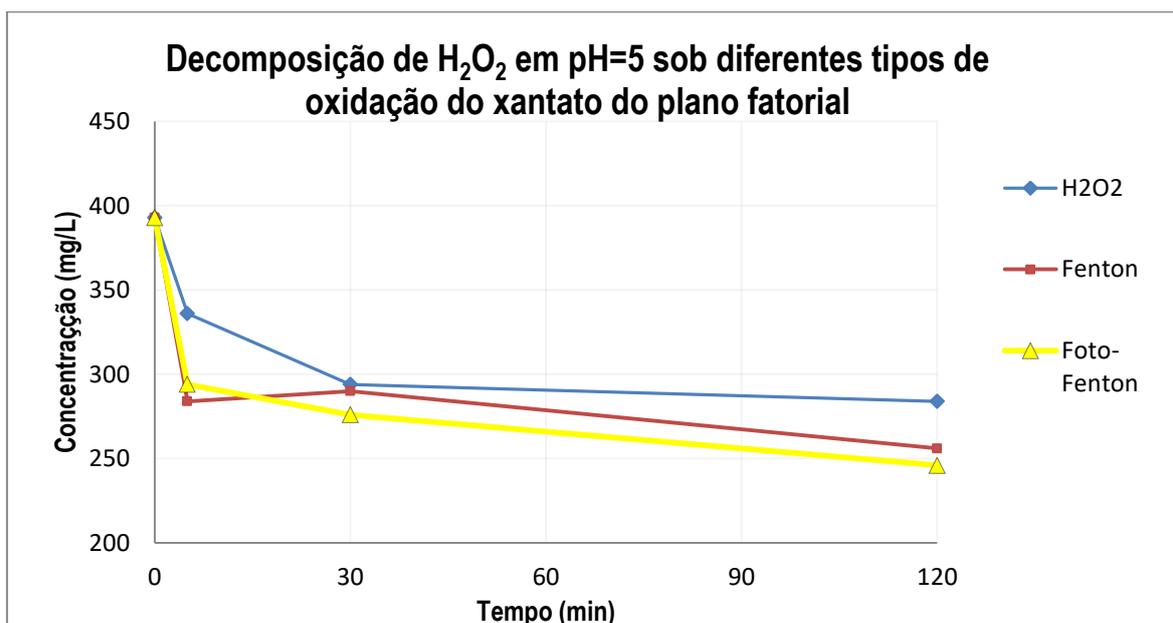


Figura 33: Decomposição do peróxido de hidrogênio residual em pH=5, nas condições estabelecidas do Planejamento fatorial. Na legenda: linha azul  $H_2O_2$ = Experiência 1; linha Fenton=experiência 3 e linha Foto-Fenton=experiência7.

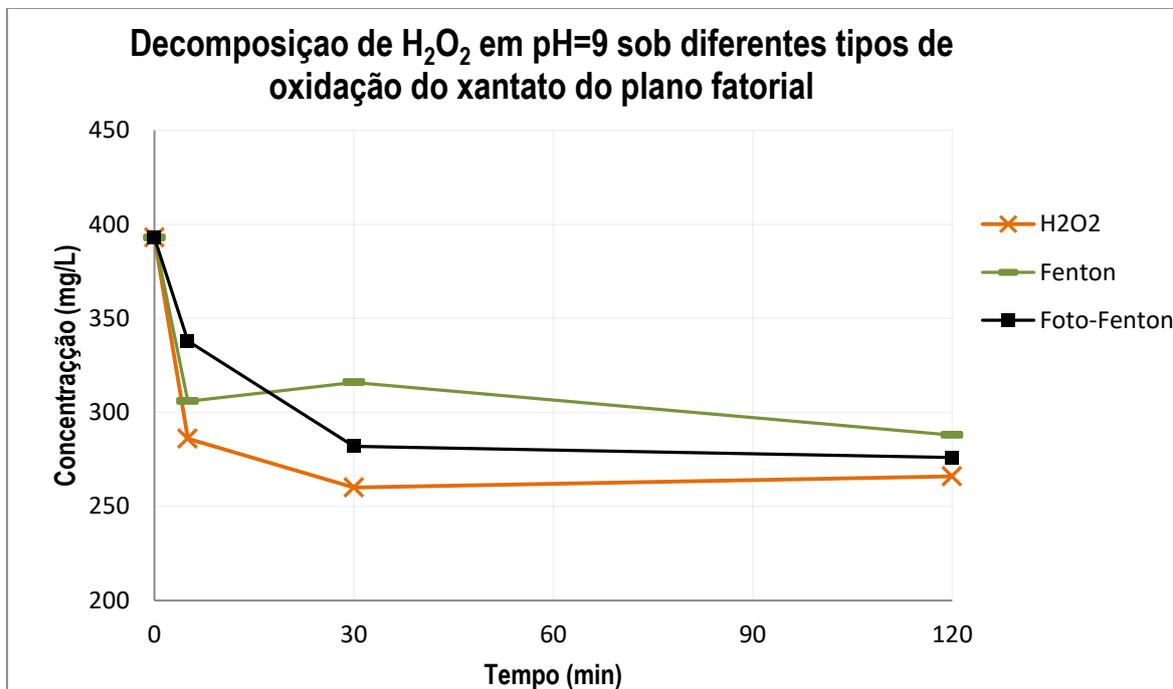


Figura 34: Decomposição do peróxido de hidrogênio residual em pH=9, nas condições estabelecidas do planejamento fatorial. Na legenda: linha laranja  $H_2O_2$ = Ex2; linha verde Fenton= Ex 4 e linha preta Foto-Fenton=Ex 8.

Apresentam-se os resultados das Figuras 32 e 32 na seguinte Tabela:

Tabela 24: Resultados da decomposição do peróxido de hidrogênio obtidos no planejamento fatorial. Expresso em mg/L e em porcentagem.

Experiências	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Residual (mg/L)				Decomposição H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)			
	Tempo (min)				Tempo (min)			
	0	5	30	120	0	5	30	120
Ex1	392,9	336	294	284	0	14,5	25,2	27,7
Ex2	392,9	286	260	266	0	27,2	33,8	32,3
Ex3	392,9	284	290	256	0	27,7	26,2	34,8
Ex4	392,9	306	316	288	0	22,1	19,6	26,7
Ex5	392,9	354	314	316	0	9,9	20,1	19,6
Ex6	392,9	306	292	286	0	22,1	25,7	27,2
Ex7	392,9	294	276	246	0	25,2	29,8	37,4
Ex8	392,9	338	282	276	0	14,0	28,2	29,8
EPC1	392,9	318	286	290	0	19,1	27,2	26,2
EPC2	392,9	306	298	268	0	22,1	24,2	31,8
EPC3	392,9	306	294	274	0	22,1	25,2	30,3

#### 4.7.1.

#### **Análise de Variância para o comportamento da decomposição do Peróxido de Hidrogênio em duas horas de reação**

Realizou-se o ANOVA para a decomposição do peróxido de hidrogênio residual em 120 minutos de reação. Obtiveram-se os coeficientes de regressão para cada fator independente e para as correspondentes interações. Com os coeficientes obtidos gerou-se a equação (33) do modelo de ajuste:

$$\begin{aligned} \text{Decom. de H}_2\text{O}_2_{120\text{min}} = & 20,8691 + 1,305(\text{pH}) + 25,26(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) - \\ & 0,3245(\text{Irradiância}) - 3,5(\text{pH})(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2) + \\ & 0,0148333(\text{pH})(\text{Irradiância}) + \\ & 0,314(\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2)(\text{Irradiância}) \end{aligned} \quad (33)$$

Logo, de forma similar as ANOVA's precedentes, expõem-se na Tabela 25 os coeficientes de variabilidade em função da decomposição do peróxido de hidrogênio expresso em porcentagem (onde 100 implica a decomposição total do

peróxido de hidrogênio) para o tempo de reação de 2 horas. O nível de ajuste das análises foi de 95% de confiança, o coeficiente de determinação  $R^2=0,92367$  e o coeficiente de “previsibilidade”:  $R^2_{adjusted} = 0,80917$ .

Tabela 25: Análise de Variância do comportamento da decomposição do peróxido de hidrogênio residual. Tempo de reação 120 minutos.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	1,5842	1	1,5842	0,36	0,5806
B:Fe <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59,8418	1	59,8418	13,62	0,0210
C:Irradiância	7,2962	1	7,2962	1,66	0,2670
AB	98,0	1	98,0	22,30	0,0092
AC	1,5842	1	1,5842	0,36	0,5806
BC	44,3682	1	44,3682	10,10	0,0336
Total error	17,5755	4	4,39387		
Total (corr.)	230,25	10			

Como foi observado nas análises anteriores, a variável  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  também apresenta efeito significativo na decomposição do peróxido de hidrogênio porém, em segunda ordem de significância. Na figura 35 é apresentado o diagrama de Pareto para uma melhor interpretação da ANOVA.

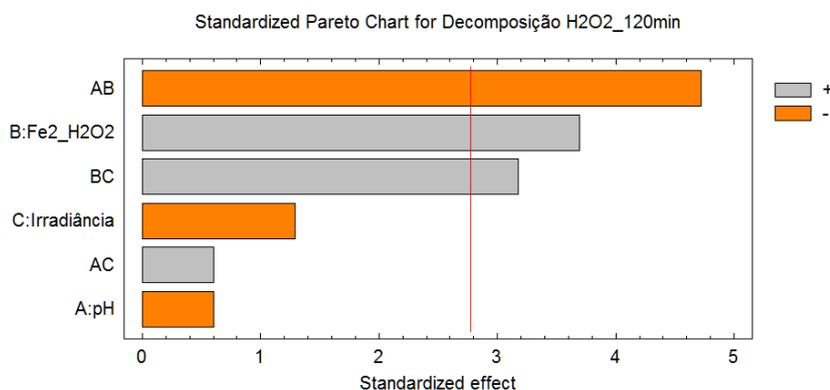


Figura 35: Diagrama de Pareto para a análise de variância da decomposição do peróxido de hidrogênio em 120 minutos de reação.

A interação entre as variáveis de pH e  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  foi o maior efeito significativo de forma negativa, o que significa que o aumento das variáveis consideradas limita ou reduz a decomposição do peróxido de hidrogênio no processo.

Em último lugar em grau de significância, apresenta-se a interação de forma positiva entre as variáveis  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  e a irradiância. Ou seja, o acréscimo dos fatores envolvidos favorece a decomposição do peróxido de hidrogênio no processo experimental.

Apresentam-se a seguir o gráfico comparativo entre as variáveis independentes na Figura 36, e as superfícies de respostas nas Figuras 37 e 38.

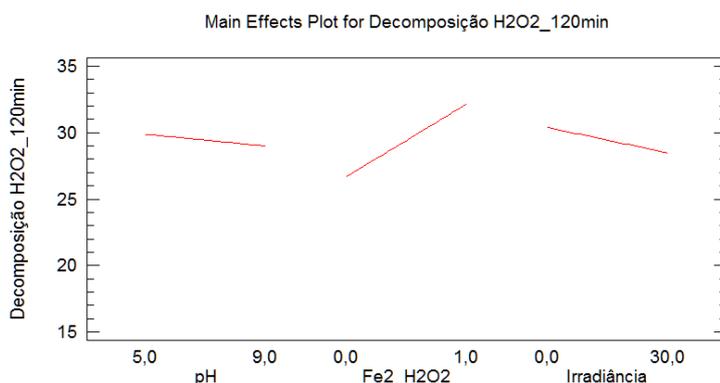


Figura 36: Gráfico comparativo entre as variáveis independentes consideradas e seus efeitos na decomposição do peróxido de hidrogênio em 2 horas de reação. Os valores de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no eixo “Y” são expressos em porcentagem.

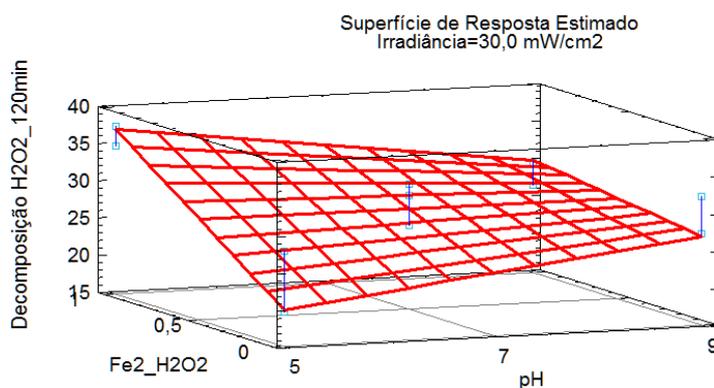


Figura 37: Superfície de resposta da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sob irradiância de 30  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Tempo de reação de 120 minutos.

Da Figura 37 observa-se que para as 4 experiências sob radiação incidente de  $30 \text{ mW/cm}^2$ , a maior decomposição do peróxido de hidrogênio ( $37,4\% \equiv 246 \text{ mg/L}$ ) foi atingido no cenário em que o pH foi de 5 e a razão molar  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 1:40. Na Figura 38 fixou-se o pH em 5 e percebeu-se que, tanto para a experimentação sob irradiância quanto para irradiância zero, o maior consumo de peróxido de hidrogênio foi atingido na razão molar de  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:40$ .

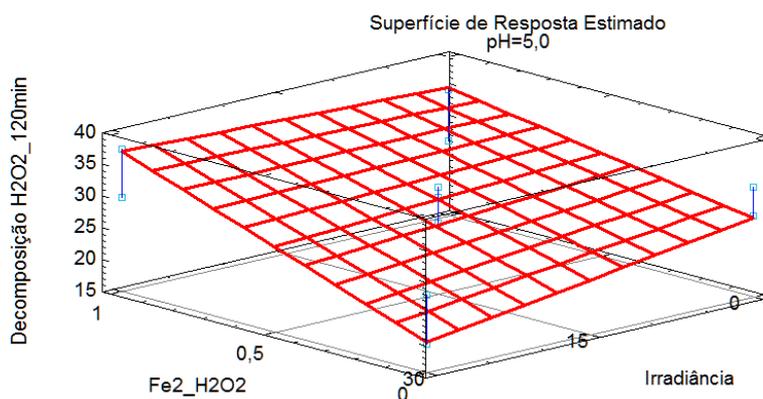


Figura 38: Superfície de resposta da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o tempo de reação de 2 horas. Fixou-se a variável pH em 5.

#### 4.8.

#### Resultados da formação do Ânion Sulfato

Além da extensão do abatimento do COT, o acompanhamento da extensão na formação do ânion sulfato é também um indicador ressaltante do progresso da mineralização do xantato nas reações de oxidação com peróxido de hidrogênio e nos processos Fenton e foto-Fenton.

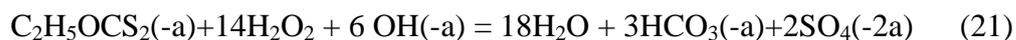
Na Tabela 26 são apresentados os resultados de geração do ânion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ , os quais estão esquematizados nas Figuras 39 e 40, para pH=5 e pH=9 respectivamente. Os resultados das três replicatas no ponto central indicaram grandes diferenças para sustentar uma confiável avaliação estatística de análise de variância.

Tabela 26: Resultados das análises de formação do ânion sulfato para as condições estabelecidas no planejamento fatorial. Em mg/L e porcentagem; onde o 100% corresponde ao valor de teórico de  $\text{SO}_4^{2-} = 158,5 \text{ mg/L}$ .

Experiências	Tempo (min)					
	Formação de Sulfato (mg/L)			Formação de Sulfato %		
	0	30	120	0	30	120
Ex1	0	40,9	61,6	0	25,8	38,9
Ex2	0	32,1	*	0	20,3	45,6
Ex3	0	45,5	55,2	0	28,7	34,8
Ex4	0	52,5	55,4	0	33,1	35,0
Ex5	0	32,0	60,5	0	20,2	38,2
Ex6	0	31,6	42,0	0	19,9	26,5
Ex7	0	71,2	68,3	0	44,9	43,1
Ex8	0	34,0	44,1	0	21,5	27,8
EPC1	0	16,5	*	0	10,4	51,3
EPC2	0	25,4	34,8	0	16,0	22,0
EPC3	0	28,4	25,6	0	17,9	16,2

\*Critério de Chauvenet: valor absurdo

Ainda assim, de maneira limitada pode-se tentar explicar algumas observações; observa-se pelas Figuras 39 e 40, que a radiação incidente estabelecida em  $30 \text{ mW/cm}^2$  não apresenta afeito significativo na formação de sulfato. A maior formação do ânion sulfato foi de  $72,2 \text{ mg/L}$  pela oxidação com peróxido de hidrogênio em  $\text{pH}=9$  e tempo de reação de 120 minutos (Experiência 2), o que corresponde a uma eficiência de oxidação de 46%, considerando que para o 100% de oxidação (episódio de oxidação completa de uma molécula de xantato formando duas moléculas de sulfato, segundo a equação (21)), o valor teórico é de  $158,5 \text{ mg/L}$ . (Vide Apêndice 4. Cálculo para determinação do valor teórico do ânion sulfato).



Pode-se inferir o grau de mineralização do xantato visando à geração de sulfato formado, onde 46 % do valor teórico de formação de sulfato é um indicador do progresso da reação de degradação do xantato. Para as experiências

1, 2 e 4; e tempo de reação de 30 minutos, a formação de sulfato é de aproximadamente a metade do que a formação do sulfato oxidado para o tempo de reação de 120 minutos.

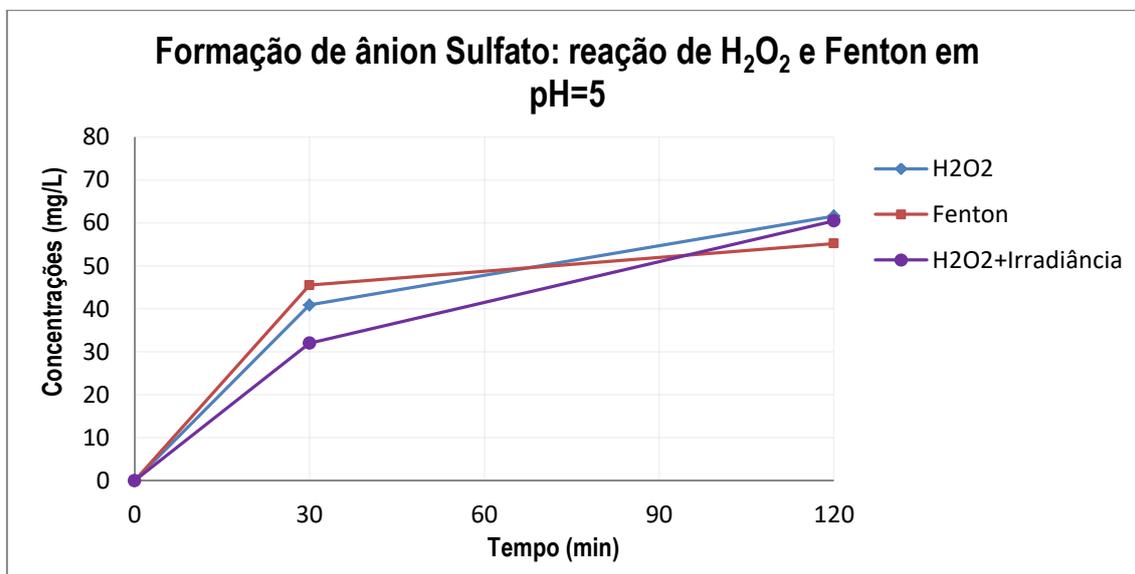


Figura 39: Formação de ânion sulfato em pH=5 e diferentes tempos de reação. Linha azul claro H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= Exp. 1; Linha Fenton= Exp.3 e Linha de cor roxo= Exp. 5.

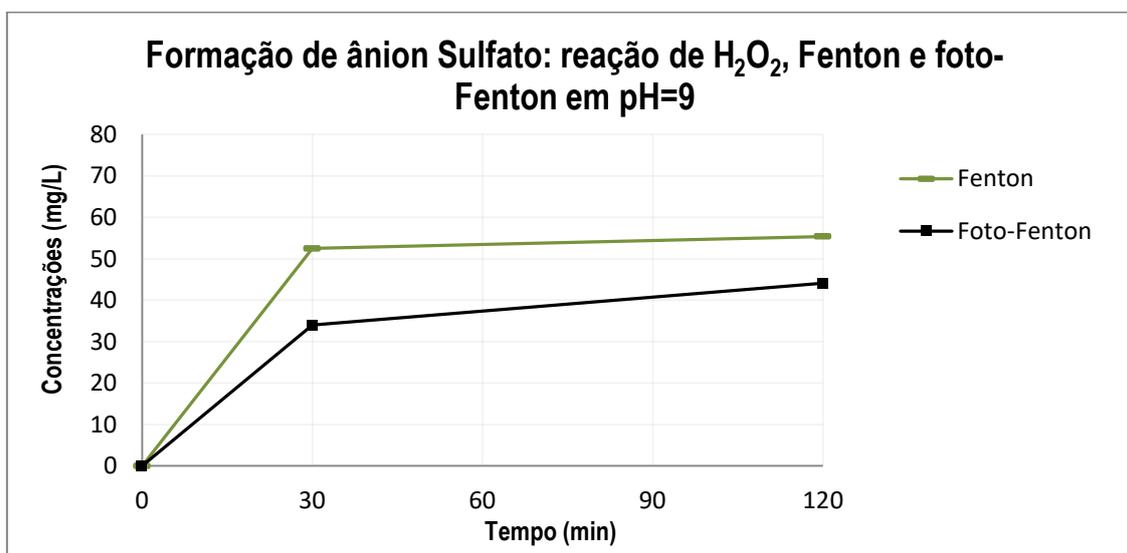


Figura 40: Formação de ânion sulfato em pH=9 sob diferentes processo de oxidação e diferentes tempos de reação. Linha H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=Ex. 2; Linha Fenton= Ex.4; Linha foto-Fenton=Ex.8.

#### 4.9.

#### Resultados de Ferro Total Dissolvido

Os resultados de Ferro Total Dissolvido abrangem o elemento ferro em seu estado de valência: 2<sup>+</sup>, 3<sup>+</sup> e zero. Apresenta-se a seguir na Tabela 27 e na Figura 41 os resultados das análises de ferro total dissolvido das experiências do plano fatorial.

Tabela 27: Resultados das análises de Ferro Total Dissolvido de acordo as variáveis estabelecidas no planejamento fatorial.

Experiências	Ferro Total Dissolvido (mg/L)		
	Tempo (min)		
	0	30	120
Ex1	0,0	0,01	0,01
Ex2	0,0	0,00	0,01
Ex3	16,1	5,48	6,08
Ex4	16,1	4,04	3,96
Ex5	0,0	0,01	0,03
Ex6	0,0	0,17	0,02
Ex7	16,1	6,59	6,11
Ex8	16,1	6,12	6,79
EPC1	8,1	4,32	4,44
EPC2	8,1	4,53	4,38
EPC3	8,1	4,31	4,40

O maior decaimento do Ferro, muito provavelmente precipitado sob espécie de hidróxido de ferro Fe(OH)<sub>3</sub>, foi observado na experiência 4, para o tempo de reação de 2 horas, com o valor de 4 mg/L (Vide Figura 42 o efluente tratado após 90 minutos de finalizar o experimento 4; virtualmente a maior geração de lodo). De forma contrária, o valor de 6,8 mg/L foi observado na experiência 8. Pode-se supor como hipóteses, esta variação de 2,9 mg/L devido à influência da irradiância.

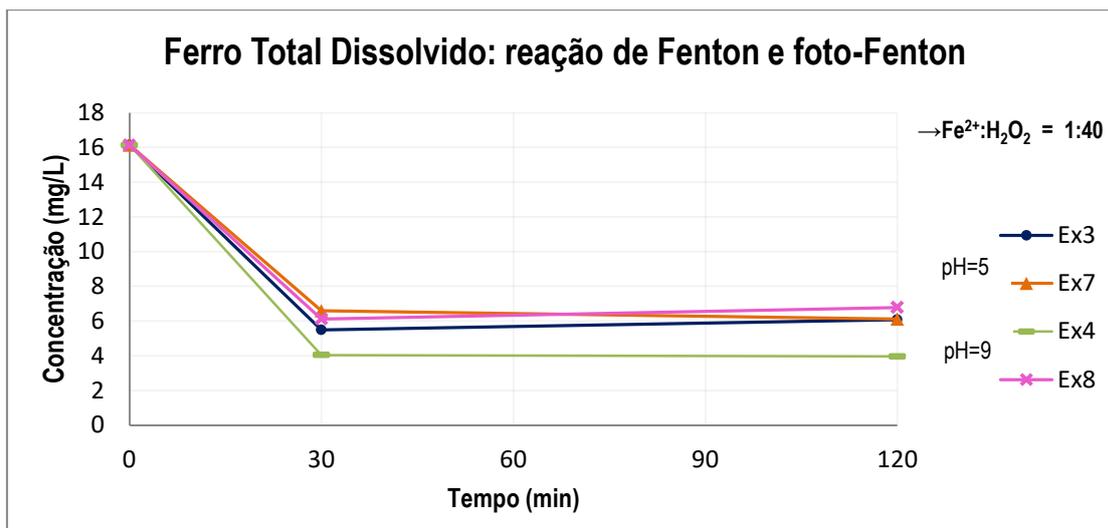


Figura 41: Análise do Ferro Total Dissolvido em pH=5 e pH=9. Temperatura inicial=25,4°C e temperatura final =24,7 °C.

Observa-se que à medida que o íon Fe<sup>3+</sup> hidrolisa e precipita como espécie hidróxido de ferro Fe(OH)<sub>3</sub>, a concentração de ferro é reduzida durante a reação. Isso deve contribuir para a diminuição da velocidade de reação do Fenton e foto-Fenton; especificamente na redução de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> e demais etapas que dependem dos íons Fe (aq) (vide equações (4) a (11), Págs. 25 e 26).

É relevante também ressaltar que ambos valores, tanto o maior (6,8 mg/L) quanto o menor (4 mg/L), encontram-se abaixo do limite máximo de 15,0 mg/L, que é o padrão de lançamento de efluentes estabelecido pela Resolução N° 430 do CONAMA (2011).

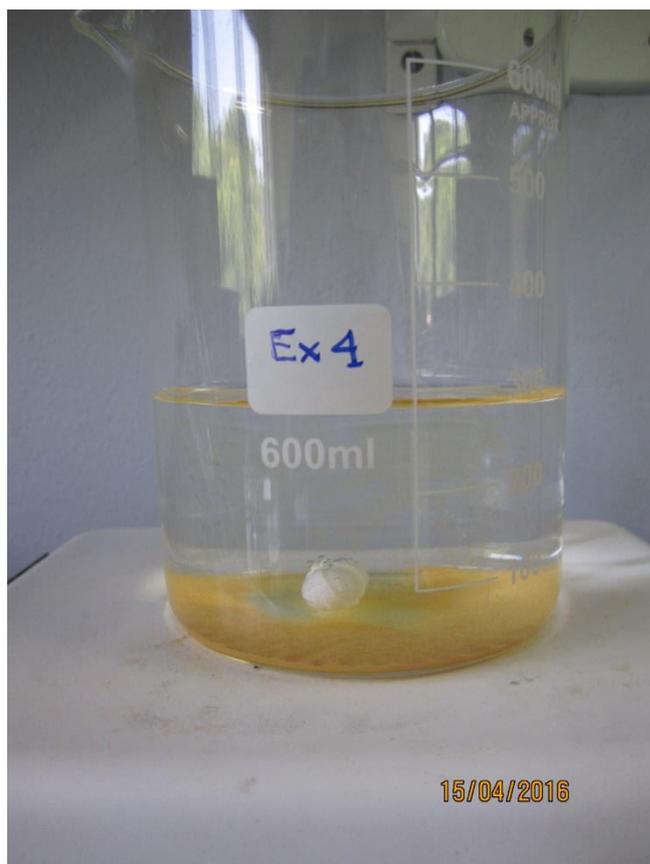


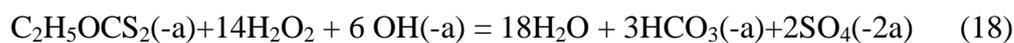
Figura 42: Precipitado do efluente tratado após tempo de 1,5 horas de finalizar o experimento. Condições em  $0 \text{ mW/cm}^2$  de radiação,  $\text{pH}=9$  e razão molar  $[\text{Fe}^{2+}]$ :  $[\text{H}_2\text{O}_2]=1:40$  (Experiência 4).

#### 4.10.

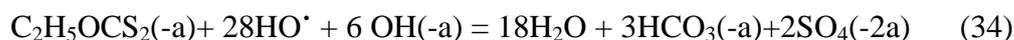
#### Considerações gerais

No presente trabalho investigou-se um processo de degradação oxidante de xantato em efluentes com peróxido de hidrogênio em condições de oxidação direta, de reação de Fenton e de foto-Fenton. O processo oxidativo foi realizado em solução aquosa com concentração inicial de xantato de 100 mg/L, faixa de pH de 5 a 9, relação molar  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  de 0 a 1:40, em regime de batelada e a 25°C.

Em um enfoque geral e integrado da degradação do xantato na presente pesquisa e pelas análises e resultados observados, verifica-se um maior potencial oxidativo da reação de Fenton em comparação com a oxidação de xantato apenas pelo peróxido de hidrogênio. O principal agente oxidante na reação de Fenton, o radical hidroxila, (com potencial de redução em estado padrão  $E^\circ = 2,8$  volts) evidencia, para o caso do ânion etil xantato, sua proeminência de degradação em comparação ao peróxido de hidrogênio (com potencial de redução  $E^\circ = 1,77$  volts). Ao alcançar um tempo de 5 minutos de reação, o etil xantato foi oxidado pelo peróxido de hidrogênio em cerca de 68% tanto em pH=5 quanto em pH=9. Porém, em pH=5 observou-se menor consumo da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 12% em comparação aos 25% consumidos em pH=9. De forma análoga, para as mesmas condições e mesmos valores de pH, a degradação do etil xantato através da reação de Fenton alcançou 99% de remoção para o mesmo intervalo de tempo de 5 minutos. Pode-se verificar a partir desta análise, a seguinte proposta de comparação das médias das constantes cinéticas (Vide Tabela 17 do subcapítulo 4.4.1. pág. 72) para os dois caminhos de reação:



$$k_{18} = 8,1 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$



$$k_{30} = 317,1 \text{ L/mol}\cdot\text{s} ; \text{ para } 5 < \text{pH} < 9$$

Visando simular a radiação solar incidente média diária anual do Brasil (vide Figura 5), de comprimento de onda de 400 nm a 780 nm e que por sua vez

guarda correspondência com o espectro de luz visível (representante de 43% da radiação total solar que atinge na superfície da terra), objetivou-se usar a lâmpada LED Superstar DIM PAR 20 que, nas condições estabelecidas do presente estudo, não apresentou efeito significativo na degradação do etil xantato.

A presença de subprodutos no processo de degradação oxidante do xantato é evidenciado nos resultados de abatimento de COT e de formação de sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ . O abatimento máximo de COT foi de 48% e a formação máxima de sulfato foi de 46%, para um tempo de reação de 2 horas. A análise estatística (vide subcapítulo 4.6.1. Pág.83) mostra que para o decaimento de COT das soluções, as variáveis de pH e irradiância são mais sensíveis no processo de redução do COT (Vide Figura 26 e 27; págs. 84 e 85); e o tempo é um fator a ser considerado. Conseqüentemente, ao considerar a irradiância uma variável mais sensivelmente significativa no decaimento do COT, é de supor-se que a reação de foto-Fenton estaria simultaneamente acontecendo segundo a equação (11) (Chen et al. 2015) descrita no subcapítulo 2.1.1:



Na foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  gerando outra molécula de radical hidroxila ao sistema, contribuiria para o abatimento lento e gradual do COT ao longo do tempo. Nesse sentido, a redução de COT em até 48% conjuntamente com a formação do ânion sulfato de até 46% da mineralização teórica, são indicadores que evidenciam o progresso de mineralização incompleto na degradação total do etil xantato.

## 5.

### Conclusões

Concluiu-se que em condições de pH=5, irradiância de 30 mW/cm<sup>2</sup>, razão molar de Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =1:40, é possível alcançar a maior eficiência de degradação do etil xantato, obtendo 99% de degradação da percepção analítica da concentração inicial, em 5 minutos.

Para essas mesmas condições, porém sem radiação incidente, obteve-se a mesma porcentagem de degradação (99%). Portanto, é possível concluir que, devido ao tempo de remoção muito rápido, de apenas 5 minutos, a irradiância estabelecida de 30 mW/cm<sup>2</sup> não apresenta influência significativa como elemento fotoativador no processo de degradação do ânion etil xantato.

Concluiu-se que o parâmetro de maior significância na eficiência na degradação do ânion etil xantato é a presença do catalizador Fe<sup>2+</sup> (Reação de Fenton). Ao comparar a taxa de degradação do ânion etil xantato em pH=5, observou-se 99% de degradação na reação de Fenton versus 69% de degradação do xantato com o peróxido de hidrogênio como agente oxidante direto. Analogamente, na mesma análise, porém para pH=9, verifica-se uma diferença significativa de 97% de degradação na reação Fenton versus 67% utilizando como oxidante apenas o peróxido de hidrogênio.

A partir destes resultados, foi possível concluir que na faixa estudada o pH não tem influência significativa na percepção analítica da degradação do etil xantato para as condições de experimentação estabelecidas.

Apesar de atingir uma transformação quase total do ânion etil xantato nos primeiros 5 minutos; observou-se que para o tempo de reação de 120 minutos o decaimento do COT foi reduzido em apenas 46% da concentração inicial. Esse carbono pode ser explicado como a presença de subproduto de degradação do etil xantato.

A respeito da redução do valor de COT, pode-se concluir que, semelhante à degradação do etil xantato, a reação de Fenton atingiu maiores decaimentos de COT em comparação com à aplicação apenas com o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Para a reação de Fenton, observou-se um decaimento de COT de 46 % (15,9 mg/L) em comparação ao decaimento de COT somente com peróxido de hidrogênio (15% (25,5 mg/L)) para pH=5. Já para o pH=9 os valores de redução de COT foram: reação de Fenton = 31% (20,5 mg/L) de decaimento versus 15% de COT (25,3 mg/L) com o peróxido de hidrogênio como único oxidante.

Concluiu-se que a redução de COT atingida em até 48%, conjuntamente com a máxima formação do ânion sulfato (46% da mineralização teórica total), são indicadores que evidenciam o progresso da reação de degradação do xantato.

## 6.

### Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugere-se que, devido ao alto valor da concentração do peróxido de hidrogênio residual para o tempo final de reação de 120 minutos igual a 246 mg/L (37,4% de decomposição), sejam efetuados experimentos com concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio menores. Propõem-se as seguintes relações molares: [xantato]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1:12; [xantato]: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1:10; [xantato]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1:8 e [xantato]: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 1:6.

Devido à porcentagem de mineralização do xantato, entendido como 48% de redução de COT e 46% de formação de ânion sulfato e visando o tempo de exposição das barragens de rejeito na intempérie, é sugerido experimentos para tempos de reações de até 240 minutos visando atingir uma maior mineralização do ânion xantato.

Para o caso das reações de foto-Fenton, sugere-se realizar experiências com reatores foto-Fenton solar, isto é, com exposições diretas e simples do reator a radiação solar incidente acompanhando as experiências com medições de irradiância.

## 7.

### Referências bibliográficas

Ai, G. et al., 2011. Removal of Xanthate in Flotation Wastewater by Ultrasound and Fenton Reagent. In *International Conference on Lushan*. Lushan, China: IEEE, pp. 6106–6110.

Ai, G. & Tu, Y., 2011. Degradation of Residual Xanthate of in Sulfide Mineral Processing Wastewater by Fenton Reagent. In IEEE, ed. Jiangxi, China, pp. 3046–3049.

Alto, K., Broderius, S. & Lloyd L., S.J., 1977. *Toxicity of Xanthates to freshwater fish and invertebrates*, Minnesota. Available at: [www.leg.state.mn.us/lrl/lrl.asp](http://www.leg.state.mn.us/lrl/lrl.asp).

Baltar, C.A.M., 2010. *Flotação no Tratamento de Minérios* Segunda Ed., Brasil: EDUFPE.

Barbusinski, K., 2009. *Henry John Horstman Fenton-short biography and brief history of Fenton reagent discovery*, Gliwice.

Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton 's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), pp.6570–6631.

Ceballos, J.C., Bottino, M.J. & Monteiro de Souza, J., 2004. A simplified physical model for assessing solar radiation over Brazil using GOES 8 visible imagery. *Journal of Geophysical Research*, 109(D02211), pp.1–14.

Chen, S. & Du, D., 2014. Degradation of n-butyl xanthate using fly ash as heterogeneous Fenton-like catalyst. *Journal of Central South University*, 21(4), pp.1448–1452. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11771-014-2084-3>.

Chen, X. et al., 2015. Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide. *Journal of Central South University*, 22(2), pp.495–501. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11771-015-2548-0>.

Chipponelli Pinto, L.I. et al., 2010. Comparação de Produtos de Radiação Solar Incidente à Superfície para a América do Sul. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 25(4), pp.469–478.

Chong, M.N. et al., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res*, 44(10), pp.2997–3027. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20378145>.

Churampi Arellano, M.T., 2012. *Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio*. PUC-Rio.

CONAMA, 2011. Resolução CONAMA 430/2011. *Diário Oficial da União*, p.8. Available at: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

COMMON CHEMISTRY from Chemical Abstracts Service (CAS). Banco de dados. Disponível em: < <http://www.commonchemistry.org/>> . Acesso em: 5 de julho de 2016.

Deng, Y. & Englehardt, J.D., 2006. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, 40(20), pp.3683–3694.

Dezotti, M., 2008. *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos* E-papers, ed., Rio de Janeiro.

F. A. Freire, L. et al., 2014. Study of solar photo-Fenton system applied to removal of phenol from water. *Water Science & Technology*, (June), pp.780–786.

Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of Chemical Society*, 65, pp.899–910.

Franca Paes, T., 2012. *Sistemas de Caracterização de elementos Sensores para Radiômetros Fotovoltaicos*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Available at: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BASKJ5>>.

Fuerstenau, M.C., 1982. Chemistry of Collectors in Solution. In.: Principles of Flotation. King, R.P. (editor). *South African Institute of Mining and Metallurgy*, Johannesburg, pp. 1-16.

Glaze, W.H., Kang, J.-W. & Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *International Ozone Association*, 9, pp.335–352.

Gogate, P.R. & Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), pp.501–551.

Guerrero Garate, N.S., 2010. *Metodologia De Evaluacion Y Remocion De Xantatos En Procesos De Flotacion*. Universidad Nacional de Ingeniería.

H. Keller, C., 1925. United states. , pp.1–4. Available at: <http://www.google.com/patents/US1554216>.

Hu, M. & Xu, Y., 2014. Visible light induced degradation of chlorophenols in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and iron substituted polyoxotungstate. *Chemical Engineering Journal*, 246, pp.299–305. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.072>.

Info Mine, 2012. *Potassium Xanthate Production , Market and Forecastim the CIS.*, Moscow. Available at: [www.infomine.ru](http://www.infomine.ru).

Iwasaki, I. & Cooke, S.R.B., 1958. The Decomposition of Xanthate in Acid Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 80(2), pp.285–288. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01535a008>.

Kim, S.-M. & Vogelpohl, A., 1998. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. *Chemical Engineering & Technology*, 21, pp.187–191. Available at: <Go to ISI>://000072551900016\http://doi.wiley.com/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2<187::AID-CEAT187>3.0.CO;2-H.

Lee, C. & Yoon, J., 2004. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Chemosphere*, 56(10), pp.923–34. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15268958>.

Lucena, L.G. & Rocha, E.M.R., 2015. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. *Revista DAE*, 63(200), pp.49–63. Available at: <http://doi.editoracubo.com.br/10.4322/dae.2014.152>.

Malato, S. et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), pp.1–59.

Molina, G.C. et al., 2013. Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes. *Minerals Engineering*, 45, pp.88–93. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.001>.

Morris, D.P. et al., 1995. The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. *American Society of Limnology and Oceanography, Inc.*, 40(8), pp.1381–1391.

Mustafa, S. et al., 2004. Effect of pH, Temperature and Time on the Stability of Potassium Ethyl Xanthate. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 26(4), pp.363–366.

Neyens, E. & Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), pp.33–50.

NICNAS, 2000. *Sodium Ethyl Xanthate*, Australia. Available at: <papers2://publication/uuid/9D3F0FE4-AD32-4112-BEA6-027E07AA8873>.

Nogueira, R.F.P. et al., 2007. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quimica Nova*, 30(2), pp.400–408.

Pearse, M.J., 2005. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. In *Minerals Engineering*. pp. 139–149.

Pereira, C.D. et al., 2015. *Guia de medição e cálculo para refletância e absorvância solar em superfícies opacas (v.1)*, Florianópolis, Brasil.

Pignatello, J.J., 1992. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5), pp.944–951. Available at: [http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in\\_doi=10.1021/es00029a012](http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/es00029a012).

Pignatello, J.J., Oliveros, E. & MacKay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), pp.1–84.

Primo, O., Rivero, M.J. & Ortiz, I., 2008. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2), pp.834–842.

Rodríguez, M., 2003. *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*. Universitat de Barcelona. Available at: <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/35398>.

Ruppert, G., Bauer, R. & Heisler, G., 1993. The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73(1), pp.75–78. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1010603093800358>.

Dos Santos, N. de O., 2015. *Depuração Acelerada de Rios Poluídos Usando Peróxido de Hidrogênio*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Available at: [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/1313494\\_2015\\_completo.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/1313494_2015_completo.pdf).

Somasundaran P. & Brij M. Mougil, 1987. Reagents in Mineral Technology. Surfactant Science series, Vol.27, pp.49. ISBN: 0-8247-7715-8.

Sun, Y. & Pignatello, J.J., 1993. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27(2), pp.304–310.

Sun, Z. & Forsling, W., 1997. The degradation kinetics of Ethyl- Xanthate as a function of pH in Aquos solution. , 10(4), pp.389–400.

Teixeira, C.P.D.A.B. & Jardim, W.D.F., 2004. Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos. *Caderno Temático*, 3, pp.1–83. Available at: <http://lqa.iqm.unicamp.br>.

Ceballos, J.C., Bottino, M.J. & Monteiro de Souza, J., 2004. A simplified physical model for assessing solar radiation over Brazil using GOES 8 visible imagery. *Journal of Geophysical Research*, 109(D02211), pp.1–14.

Hu, M. & Xu, Y., 2014. Visible light induced degradation of chlorophenols in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and iron substituted polyoxotungstate. *Chemical Engineering Journal*, 246, pp.299–305. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.072>.

Malato, S. et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), pp.1–59.

Teixeira, L.A.C. et al., 2015. Degradation of phenol in mine waters using hydrogen peroxide and commercial steel wool. *International Journal of Mineral Processing*, 138, pp.15–19.

Zepp, R.G., Faust, B.C. & Holgne, J., 1992. Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, 26(2), pp.313–319.

## 8. Apêndice

### Apêndice 1.

<b>SIGMA-ALDRICH</b> Sigma-Aldrich Brasil Ltda Av. Das Nações Unidas , 23043 São Paulo – SP Telefone: (11) 3732-3100 Telefone 24h : 9687-9933 SOS COTEC - 0800-7071-767	<b>FICHA DE EMERGÊNCIA</b> <b>Nome Apropriado para Embarque</b> XANTATOS  <b>Nome Comercial</b> ETILXANTOGENATO DE POTÁSSIO	Número de Risco: 40 Número da ONU: UN3342 Classe ou Subclasse de risco: 4.2 Descrição da classe ou subclasse de risco: <b>COMBUSTÃO ESPONTÂNEA</b> Grupo de Embalagem: II
<b>Aspecto:</b>	Estado Físico: Sólido; Incompatíveis para os produtos da classe 8; subclasse 2.3 que apresentam toxicidade por inalação LC50<1000ppm; 4.1 com os seguintes nº ONU: 3221, 3222, 3231, 3232; 5.2 com os seguintes nº ONU: 3101, 3102, 3111, 3112 e 6.1 do grupo de embalagem I.	
<b>EPI de uso exclusivo da equipe de atendimento à emergência:</b> Usar respiradores e componentes testados e aprovados de acordo com os padrões governamentais apropriados tais como NIOSH (USA) ou CEN (Europa). Usar luvas compatíveis resistentes a produtos químicos e óculos de segurança química. O EPI do motorista está especificado na ABNT NBR 9735.		
<b>RISCOS</b>		
<b>Fogo:</b>	Emite vapores tóxicos em situações de incêndio. Ponto de fulgor: 204.8 °F 96 °C. Limites de explosividade inferior, superior: N/D.	
<b>Saúde:</b>	Pode provocar irritação da pele. Pode ser nocivo se absorvido através da pele. Pode provocar irritação nos olhos. O material pode ser irritante para as membranas mucosas e para o trato respiratório superior. Pode ser nocivo se inalado. Pode ser nocivo se deglutido. Pode ser nocivo se deglutido. Dosagem letal: N/D ; Concentração letal N/D.	
<b>Meio Ambiente:</b>	Nocivo para organismos aquáticos. Pode provocar efeitos adversos ao meio ambiente aquático. Evite a contaminação com esse material dos esgotos e cursos de água. Não deixar que o material se incorpore à drenagem e correntes de água.	
<b>EM CASO DE ACIDENTE</b>		
<b>Vazamento:</b>	Evacuar a área. Usar respirador, óculos de segurança química, botas de borracha e luvas pesadas de borracha. Varrer, colocar em um saco e guardar até o seu descarte. Evitar o levantamento de pó. Ventilar a área e lavar o local derramado depois de terminar o recolhimento do material.	
<b>Fogo:</b>	Borrifo de água. Dióxido de carbono, pó químico seco ou espuma adequada. Utilizar aparelho de respiração autônomo e vestimenta de proteção para impedir o contato com a pele e com os olhos.	
<b>Poluição:</b>	Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material. Dissolver ou misturar o material com um solvente combustível e queimar em incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases. Observar todos os regulamentos ambientais federais, estaduais e locais.	
<b>Envolvimento de Pessoas:</b>	<b>Olhos:</b> Em caso de contato com os olhos, lavar com água em abundância por, no mínimo, 15 minutos. Separar as pálpebras com os dedos para garantir uma lavagem adequada. Chamar um médico. <b>Pele:</b> Em caso de contato com a pele, lavar com água em abundância por, no mínimo 15 minutos. Tirar as roupas e calçados contaminados. Chamar um médico. <b>Ingestão:</b> Em caso de ingestão, lavar a boca com água, desde que a pessoa esteja consciente. Chamar um médico imediatamente. <b>Inalação:</b> Em caso de inalação, levar o paciente para o ar fresco. Em caso de ausência de respiração, administrar respiração artificial. Se a respiração estiver difícil, administrar oxigênio.	
<b>Informações ao Médico:</b>	ORGÃOS OU SISTEMAS ALVO: Fígado, Nervos. Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas. Náusea, cefaléia e vômito.	
<b>Observações:</b>	As instruções ao motorista, em caso de emergência, encontram-se descritas exclusivamente no envelope para transporte.	

Figura A1: Ficha de Emergência do reagente etil xantato de potássio usado na experimentação do presente trabalho.

## Apêndice 2.

Cálculo para determinação da concentração inicial do Peróxido de hidrogênio. De acordo à equação química (21).



Se 121,2 g-mol  $\rightarrow$  14 x 34,015 g-mol

Logo depois 100 mg/L  $\rightarrow$   $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

Então  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \mathbf{392,9 \text{ mg/L}}$

## Apêndice 3.

Loops de programação e edição para obtenção dos resultados das constantes cinéticas de segundo ordem do plano fatorial (Tabela 17. Pág. 72) e curva de regressão da Figura 18 (pág. 73).

Loops da função de Regressão linear:

```
function [mod R]=Fit_Orden_F(x,y,n)
%clearAll;
%load Data;
c0=100;
%create the model to fit
f = fitype('(100^(-n+1)+k*x*(n-1))^(1/(-n+1))','problem','n');
[mod R]=fit(x,y,f,'problem',n);
```

## Loops de edição da Figura 18:

```

clearAll;
close all;
load Data;
f=figure;
set(f, 'units', 'normalized');
set(f, 'position', [0,0.1,1,0.8]);

n=2;
p_d=zeros(1);
p_f=zeros(1);

for i=1:8
%exp 1;
%order
subplot(2,4,i);

[mod{i} R{i}]=Fit_Orden_F(Data(:,1),Data(:,i+1),n);

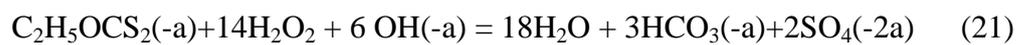
hold on;
p_d(i)=plot(Data(:,1),Data(:,i+1), 'o');
p_f(i)=plot(mod{i});
xlim([0 120]);
legend([p_d(i),p_f(i)], {'Dados', 'Regressão'});
xlabel('Tempo (min)');
ylabel('Concentração (mg/L)');
Title_p=strcat('Ex', num2str(i));
t=title(Title_p);
grid;
set(t, 'fontweight', 'bold');
%set the thick
set(gca, 'xtick', [0:20:120]);
set(gca, 'box', 'on');
end
%formatting
set(p_d, 'MarkerFaceColor', 'blue');
set(p_f, 'linewidth', 2);

diary Resumo.txt
for i=1:8
    disp(['Exp', num2str(i)]);
    mod{i}
    R{i}
end
diary off

```

#### Apêndice 4.

Cálculo para determinação do valor teórico do ânion sulfato, para um episódio de mineralização completa e para uma concentração inicial de ânion xantato de 100 mg/L. De acordo à equação (21):



121,2 g-mol

192,12 g-mol

100 mg/L

$\text{SO}_4^{2-}$  Teórico

Então tem-se:  $\text{SO}_4^{2-}$  Teórico = 158,5 mg/L