

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

AMANDA DE BARROS LIMA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTE XANTATO EM EFLUENTE
AQUOSO A PARTIR DE SISTEMA COBRE-FENTON HOMOGÊNEO

São Paulo

2024

AMANDA DE BARROS LIMA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTE XANTATO EM EFLUENTE
AQUOSO A PARTIR DE SISTEMAS COBRE-FENTON HOMOGÊNEO**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Politécnica da Universidade de São Paulo, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química
Orientadora: Dra. Marcela dos Passos Galluzzi
Baltazar

Co-orientador: Prof^o. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Lima, Amanda

Estudo da degradação de surfactante xantato em efluente aquoso a partir de sistema cobre-Fenton homogêneo / A. Lima -- versão corr. -- São Paulo, 2024.

108 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Mineração; Surfactante; Mineralização; Processos Oxidativos Avançados I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*À minha família que é minha maior
preciosidade, pelo amor e apoio incondicional de
sempre.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar direcionamento, forças, oportunidades e auxílio para seguir adiante nas diversas circunstâncias que aconteceram nesses últimos anos de pandemia.

Ao Prof^o. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela oportunidade, recursos, equipamentos disponibilizados, auxílios, e confiança na minha capacidade de desenvolver este projeto. Muito obrigado por abrir as portas do seu laboratório e pelo incentivo.

À minha orientadora Prof. Dra. Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar agradeço o incentivo na minha carreira de pesquisadora e no auxílio no desenvolvimento do projeto.

À Mestra Isabela Falconi Brandolis Alves por ter me sugerido o tema da minha pesquisa, me recebido no laboratório, acreditado no meu trabalho e me auxiliado no desenvolvimento do trabalho escrito e nas partes práticas do laboratório.

À todos os participantes, técnicos, mestrandos, doutorando, professores e PhDs do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) foi uma honra dividir o laboratório com vocês, obrigado por todo o apoio e constante disponibilidade de auxílio.

Aos amigos que fiz durante este período em São Paulo obrigado pela parceria nessa jornada. Espero ter somado na jornada de cada um de vocês. Gratidão pela parceria nos momentos simples e cotidianos vividos, pelas palavras que me tocaram e pelas lições aprendidas que vão muito além do aprendizado teórico do curso de mestrado.

Ao Prof. Dr. Maurício Guimarães Bergerman por fornecer o surfactante utilizado no projeto.

À minha família que sempre esteve presente nos momentos bons, ruins e sempre acreditou em mim mesmo quando eu mesma não acreditava.

*“Não há despertar de consciência sem dor.
As pessoas farão de tudo, chegando aos limites do
absurdo para evitar enfrentar a sua
própria alma.
Ninguém se torna iluminada por imaginar figuras de
luz, mas sim por tornar consciente a
escuridão.”*

Carl Jung

RESUMO

No processo de beneficiamento do minério de cobre, são gerados efluentes que podem estar contaminados com surfactantes. Dentre eles, destaca-se o surfactante do tipo xantato, amplamente utilizado na flotação de minérios sulfetados. Ao término deste processo, concentrações residuais de xantato podem ser encontradas nos efluentes, variando entre 10 e 200 mg/L. Essa substância, no entanto, apresenta toxicidade para a biota mesmo em concentração de 1 ppm, o que evidencia a necessidade de tratamento dos efluentes contaminados para mitigação desse contaminante. De acordo com a literatura, o Processo Oxidativo Avançado Fenton modificado com cobre é uma técnica que apresenta vantagens em relação ao método Fenton tradicional com ferro. Dentre essas vantagens, destacam-se: a possibilidade de realização em meios neutros e básicos e a possibilidade de utilização do cobre solúvel presente nos resíduos para catalisar a degradação do contaminante. Além disso, a técnica é reconhecida por sua celeridade, quando comparada a métodos biológicos convencionais, tornando-se uma alternativa atrativa para o tratamento de efluentes contaminados por surfactantes, como o xantato. Esse trabalho estuda o processo Cu-Fenton para a degradação do surfactante xantato (isobutil e amil xantato) em soluções aquosas com pH inicial neutro e básico. Esta pesquisa foi dividida em três partes: 1) caracterização das amostras de surfactantes por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; 2) estudos de degradação usando a reação de Cu-Fenton, em que foram estudados os parâmetros de concentração de catalisador e surfactante, e a concentração de peróxido de hidrogênio que foi otimizada para melhorar os valores de degradação de carbono orgânico total (COT); e por fim, 3) foi feita uma discussão sobre o ajuste matemático de modelos cinéticos de primeira e segunda ordem. Os resultados demonstram que a uma concentração inicial de 100 mg/L de isobutil xantato de sódio (SIBX), o processo pode atingir até 99% de degradação do SIBX após 120 minutos, com uma redução de carbono orgânico total (TOC) de 81%. A degradação do SIBX segue um modelo cinético de pseudo 1ª e 2ª ordem, consistente com estudos anteriores encontrados na literatura. Em uma concentração inicial de 10 mg/L de SIBX e amil xantato de potássio (PAX), a degradação próxima a 100% foi alcançada em 120 minutos. Os resultados sugeriram o potencial do processo Cu-Fenton para o tratamento de águas residuais contaminadas com xantato, fornecendo uma alternativa mais limpa e sustentável aos métodos convencionais.

Palavras-chave: Mineração; Surfactante; Mineralização; Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

In the copper ore processing process, effluents are generated that may be contaminated with surfactants. Among them, the xanthate-type surfactant stands out, widely used in the flotation of sulfide ores. At the end of this process, residual concentrations of xanthate can be found in the wastewaters, ranging between 10 and 200 mg/L. This substance, however, presents toxicity to biota even at a concentration of 1 ppm, which highlights the need to treat contaminated effluents to mitigate this contaminant. According to the literature, the Fenton Advanced Oxidative Process modified with copper is a technique that has advantages over the traditional Fenton method with iron. Among these advantages, the following stand out: the possibility of carrying out it in neutral and basic medium and the possibility of using soluble copper present in waste to catalyze the degradation of the contaminant. Furthermore, the technique is recognized to be faster compared to conventional biological methods, making it an attractive alternative for the treatment of effluents contaminated by surfactants, such as xanthate. This work studies the Cu-Fenton process for the degradation of xanthate surfactant (isobutyl and amyl xanthate) in aqueous solutions in neutral and basic initial pH. This research was divided into three parts: 1) characterization of surfactant samples by Fourier transform infrared spectroscopy; 2) degradation studies using the Cu-Fenton reaction, in which the catalyst and surfactant concentration parameters were studied, and the hydrogen peroxide concentration was optimized to improve total organic carbon (TOC) degradation values; and finally, 3) the proposition of a kinetic degradation model, based on tests of first and second order kinetic models. The results demonstrate that at an initial concentration of 100 mg/L of sodium isobutyl xanthate (SIBX), the process can achieve up to 99% SIBX degradation after 120 minutes, with a total organic carbon (TOC) reduction of 81%. SIBX degradation follows a 1st and 2nd order kinetic model, consistent with previous studies found in the literature. At an initial concentration of 10 mg/L of SIBX and potassium amyl xanthate (PAX), degradation close to 100% was achieved within 120 minutes. The results suggested the potential of the Cu-Fenton process for treating xanthate-contaminated wastewater, providing a cleaner and more sustainable alternative to conventional methods.

Keywords: Mining; Surfactant; Mineralization; Advanced Oxidative Processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Processo de beneficiamento do cobre.(Nankran et al., 2007; Bergerman, 2009)...	22
Figura 2. Célula de flotação. Os reagentes fazem o sulfeto de Cu-Fe e de Cu se juntarem com as bolhas de ar ascendentes, sendo coletadas rapidamente na espuma (Davenport et al., 2002)..	24
Figura 3. Estrutura do SIBX (1) e do PAX (2) e seus grupos característicos.	27
Figura 4. Distribuição dos componentes de decomposição do xantato em diferentes regiões do pH	31
Figura 5. Processo de mineração e geração de resíduos. (Adaptado: Yellishetty et al., 2008; Kuranchie et al. 2014).....	33
Figura 6. Barragem e disposição de rejeito do cobre (Referência:Nascimento, 2019)	34
Figura 7. Fluxograma geral das etapas realizadas no presente estudo.....	53
Figura 8. Curva de calibração (concentração de SIBX x Absorbância)	60
Figura 9. Curva de calibração (concentração de PAX x Absorbância).....	61
Figura 10. Curva de calibração para medição de ânions sulfato (SO_4^{2-}), curva média.....	63
Figura 11. Curva de calibração (concentração de Cobre x Absorbância) para medição da concentração de cobre, em concentrações entre 0,75 – 5 mg L ⁻¹	63
Figura 12. Espectro obtido através da Espectroscopia FT-IR na caracterização do surfactante isobutil xantato (SIBX).....	64
Figura 13. Espectro obtido através da Espectroscopia FT IR na caracterização do surfactante amil xantato de potássio (PAX).....	65
Figura 14. Comparação dos perfis de degradação SIBX	66
Figura 15. Comparação dos perfis de degradação PAX	67
Figura 16. Formação de precipitado amarelo da interação do xantato com o cobre.....	68
Figura 17. Espectro UV/Vis da degradação do SIBX por peróxido de hidrogênio	71
Figura 18. Estudo do pH na degradação do xantato SIBX por peróxido de hidrogênio.....	73
Figura 19. Degradação de SIBX nos tempos 5 e 120 min variando a concentração de cobre entre 0,5 – 3,7 mg L ⁻¹	74
Figura 20. Comportamento da degradação de SIBX utilizando concentrações de cobre abaixo de 1mg/L nos tempos 5, 10, 30, 60 e 120 minutos	75

Figura 21. Comportamento da degradação do surfactante SIBX variando entre 187 - 434 mgL ⁻¹ o peróxido de hidrogênio.....	78
Figura 22. Degradação de carbono total do surfactante SIBX variando entre 237 – 434 mg L ⁻¹ a concentração de peróxido de hidrogênio.....	80
Figura 23. Comportamento da degradação do surfactante PAX [10mg L ⁻¹] variando a concentração de peróxido de hidrogênio entre 32 – 47 mg L ⁻¹ , utilizando cobre (0,7mg L ⁻¹). 82	
Figura 24. Comportamento da degradação do surfactante PAX variando entre 10 – 200 mg L ⁻¹ , utilizando cobre (0,7mg L ⁻¹) e peróxido de hidrogênio (37mg L ⁻¹)......	83
Figura 25. Comportamento da degradação do surfactante PAX variando entre 20 – 200 mg L ⁻¹ do contaminante e variando cobre entre 0,7 – 1,8 mg L ⁻¹ e peróxido de hidrogênio constante a 37mg/L.....	84
Figura 26. Comportamento da degradação do surfactante PAX variando entre 50 – 400 mg L ⁻¹ de cobre, utilizando PAX (10 mg L ⁻¹) e peróxido de hidrogênio (37mg L ⁻¹).	85
Figura 27. Comportamento da degradação do surfactante SIBX variando pH, concentração do catalizador e quantidade de peróxido de hidrogênio.....	86
Figura 28. Estudo comparativo de curva cinética do experimento 1 a 9.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de concentração letal 50% (CL50) para as diferentes espécies utilizando isopropil xantato de sódio. (Alto et al. 1977; García-Leiva 2019)	28
Tabela 2. Classificação do Perigo da substância xantato em seres humanos.....	29
Tabela 3. Caracterização físico-química do rejeito de barragem oriundo do beneficiamento de minério de cobre. (Adaptado:Nascimento, 2019)	35
Tabela 4. Tecnologias disponíveis para o tratamento de águas residuais da mineração. (Adaptado: Rao e Finch, 1989).....	36
Tabela 5. Estudo de métodos físicos, químicos e biológicos empregados para degradação de surfactantes xantato e principais resultados.	39
Tabela 6. Estudos mais recentes de degradação de xantato por POA.....	44
Tabela 7. Potencial Padrão de Redução de alguns radicais e moléculas. (Teixeira, 2004).....	45
Tabela 8. Vantagens e desvantagens do processo Fenton. (Lucena; Rocha, 2015)	49
Tabela 9. Propriedades dos surfactantes selecionados.	54
Tabela 10. Parâmetros experimentais dos ensaios de degradação do SIBX (10mg L ⁻¹) no estudo de variação de cobre na reação Fenton-Cu.	56
Tabela 11. Parâmetros experimentais dos ensaios de degradação do SIBX (100 mg L ⁻¹) no estudo de variação de peróxido de hidrogênio entre 434 à 138 mg L ⁻¹	57
Tabela 12. Parâmetros experimentais dos ensaios de degradação do PAX (10mg L ⁻¹) no tempo de 120 minutos.....	57
Tabela 13. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX (10 a 200 mg L ⁻¹), utilizando [Cu ⁺²] de 0,7 mg L ⁻¹ , no tempo de 120 minutos	58
Tabela 14. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX (10 a 200 mg L ⁻¹), utilizando [Cu ²⁺] de 0,7 mg L ⁻¹ , no tempo de 120 minutos	58
Tabela 15. Condições aplicadas em cada experimento de degradação do surfactante SIBX [100mg L ⁻¹] por meio de reação Fenton-cobre	59
Tabela 16. IR bandas e picos de absorção para o PAX e o SIBX.....	65
Tabela 17. Valores do UV/Vis dos picos do xantato e os principais produtos gerados da degradação do xantato. Os ânions desta tabela são neutralizados pelo cátion Na ⁺ (Adaptado: Chen et al. 2015).....	71

Tabela 18. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do SIBX (10mg L ⁻¹) nos tempos de 5 e 120 minutos. [H ₂ O ₂ = 4,34 mg L ⁻¹ ; pH=8; T=25°C]	74
Tabela 19. Resultados da degradação de TOC do surfactante SIBX variando entre 187 – 434 mg L ⁻¹ a concentração de peróxido de hidrogênio no tempo final de 120 minutos	79
Tabela 20. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX (10mg L ⁻¹) no tempo de 120 minutos. [pH ₀ =8; rotação=180 rpm; Temperatura=21° C]	81
Tabela 21. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX (10 a 200 mg L ⁻¹), utilizando [Cu ⁺²] de 0,7 mg L ⁻¹ , no tempo de 120 minutos	83
Tabela 22. Constantes cinéticas de 1 ^a e 2 ^a ordem e seus respectivos coeficientes de determinação e resíduos da soma dos quadrados	88
Tabela 23. Acompanhamento do pH ao longo dos experimentos.....	90
Tabela 24. Resultado experimental da concentração de cobre no efluente ao final do tempo de 120 minutos	90

LISTA DE ABREVIACÕES

SIBX	Isobutil xantato de sódio
PAX	Amil xantato de potássio
CI	Carbono Inorgânico
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DRX	Difracção de Raios-X
Eh	Potencial redox Padrão
FT IR	Espectrofotometria no Infravermelho por Transformada de Fourier
LC50	Concentração Letal ou Dose Letal Mediana
POA	Processos Oxidativos Avançados
POR	Potencial de Oxidação-Redução
UV	Radiação Ultravioleta
EPX	Etil perxantato
SFT	Stopped Flow technique
DQO	Demanda química de oxigênio
PC	Ponto central
ERO	Espécies reativas de oxigênio

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

K_1	Constante de cinética de velocidade das reações (1ª ordem)	s^{-1}
K_2	Constante de cinética de velocidade das reações (2ª ordem)	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
E^0	Potencial padrão de oxidação/redução	V
E	Energia	J
A_b	Absorbância	-
I_0	Intensidade da Luz incidida	W
I	Intensidade transmitida	W
λ	Comprimento de onda	cm^{-1}
ϵ	Coefficiente de absorção molar	$L.mol^{-1}.cm^{-1}$
L	Caminho óptico da cubeta	m
c	Concentração da amostra	mg/L
A	Área encontrada no equipamento	mm^2
C_{CT}	Concentração de carbono total	mg/L
C_{CI}	Concentração de carbono inorgânico	mg/L
Q	Quantificação de SO_4^{2-}	mg/L
C_{Cu}	Concentração de cobre	mg/L

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS DE COBRE.....	21
2.2	PROCESSO DE FLOTAÇÃO E REAGENTES DE FLOTAÇÃO.....	22
2.2.1	Processo de Flotação.....	22
2.2.2	Reagentes de Flotação.....	25
2.3	COLETORES ANIÔNICOS: XANTATOS.....	26
2.3.1	Toxicidade do Xantato.....	27
2.3.2	Decomposição de Xantato: em solução aquosa.....	30
2.3.3	Decomposição de Xantato: em solução com presença de íons cobre.....	31
2.4	GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA MINERAÇÃO.....	33
2.4.1	Caracterização do rejeito de Cu.....	33
2.5	MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO.....	35
2.5.1	Métodos de tratamento de efluentes contaminados com xantato.....	38
2.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	44
2.6.1	Processo Fenton.....	47
2.6.2	Reação do tipo-Fenton envolvendo cobre.....	49
3.	OBJETIVOS.....	52
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	53
4.2	REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	53
4.3	PREPARO DE SOLUÇÕES.....	55
4.4	ENSAIOS DE CONTROLE.....	55
4.5	ENSAIOS DE FENTON.....	55
4.5.1	Reação Fenton: SIBX.....	55
4.5.2	Reação Fenton: PAX.....	57
4.5.3	Estudo cinético: SIBX.....	58

4.6 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO	59
4.6.1 Caracterização do surfactante	59
4.6.2 Quantificação da degradação de xantato por espectrofotometria	59
4.6.3 Quantificação do Carbono Orgânico Total (COT) e Carbono Total (CT)	61
4.6.4 Quantificação do Ânion Sulfato	62
4.6.5 Quantificação do Cobre dissolvido	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SURFACTANTE	64
5.1.1 Caracterização por FT IR	64
5.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO: SIBX	66
5.2.1 Experimentos de controle	66
5.2.3 Reação Fenton-cobre: variação das concentrações de cobre	73
5.2.4 Reação Fenton-cobre: Variação das concentrações de H ₂ O ₂	77
5.3 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO: PAX	81
5.3.1 Reação Fenton-cobre: Variações nas concentrações de H ₂ O ₂	81
5.3.2 Reação Fenton-cobre: Variações nas concentrações do contaminante	82
5.3.3 Reação Fenton-cobre: Influência das concentrações de cobre	84
5.4 ESTUDO PRELIMINAR DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO: SIBX	85
5.4.1 Degradação de SIBX	86
5.4.2 Monitoramento do pH	89
5.4.3 Concentração de cobre no efluente	90
5.5 RESULTADOS E CONTRIBUIÇÃO PARA O MEIO AMBIENTE	91
6 CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional, urbanização e desenvolvimento econômico é previsto aumento na demanda mundial de bens minerais. Em particular, espera-se que a demanda por minerais e metais usados em infraestrutura e construção, como aço e cobre, aumente (HK e Hossiney, 2022). A extração e processamento de minérios geram impacto ambiental, principalmente devido aos rejeitos produzidos diariamente durante o processo de beneficiamento. O consumo de água, nova e de reuso, varia entre 0,34 m³ a 2,07 m³ por tonelada de minério processado (Gunson et al., 2012). É crucial que qualquer aumento na demanda por bens minerais seja atendido de maneira sustentável e responsável, o que inclui reduzir a pegada de carbono da concentração de minérios no processamento mineral, visando a mitigação do impacto ambiental por meio do uso de melhores práticas e novas tecnologias (HK e Hossiney, 2022; Botelho Junior et al. 2021).

Uma das técnicas mais utilizadas no processo de concentração do minério é a flotação devido à sua capacidade de produção em larga escala e de separar minérios em diferentes graus de concentração (Feng et al. 2022; Baltar, 2010). No processo de concentração do minério de cobre há a separação do mineral de interesse e de suas impurezas. O grande volume de águas residuais de flotação gerado no processo é um desafio na gestão de águas residuais. Cerca de 1,2-1,5 bilhões de metros cúbicos de águas residuais de flotação são produzidos por ano na China (Qiao et al., 2023).

Nas unidades de processamento de minérios, há a possibilidade de reuso de água para reduzir a necessidade de nova captação. A utilização de água recuperada visa minimizar os custos operacionais, reduzir a quantidade de efluentes para o meio ambiente e, em alguns casos, recuperar os reagentes do processo (Luz et al. 2010; Alves, 2019). Para o reuso de água no processo de flotação há necessidade de análise prévia, pois os compostos orgânicos, inorgânicos e os resíduos sólidos contidos na água podem dificultar a recuperação de cobre nessa etapa. De acordo com os autores Lin (2020), Bulut (2016) e Dzingai (2021), existem alguns fatores que influenciam o desempenho da flotação quando se utiliza a água de reuso. Destes destacam-se: a composição inicial da água; os reagentes de flotação e a composição inicial do minério utilizado. Adicionalmente, Forbes et al. (2022) e E. Muzenda (2010) investigaram a influência do reuso de água na flotação de cobre e observou que a degradação parcial dos sais de xantatos

influenciou nas perdas de cobre na etapa de flotação. Dessa forma, recomenda-se o tratamento prévio dessa água para ser reutilizada.

O xantato é um tipo de surfactante amplamente utilizado na flotação mineral, principalmente para minerais sulfetados (Qiao et al., 2023; Shen et al., 2019). Eles são o principal componente utilizado na flotação de minérios de cobre devido a sua alta seletividade e baixo custo (Amrollahi et al., 2019). Este surfactante é encontrado em concentrações residuais, entre 10 - 200 ppm, em barragens de rejeitos (Garcia-Leiva et al., 2019; Chen et al., 2015). Ainda que diversas reações químicas possam acontecer entre o xantato e outros metais e íons presentes, ele é encontrado nessas concentrações, podendo persistir e/ou permanecer no efluente (Shen et al., 2019; Chen et al. 2015).

Devido à toxicidade do xantato e às substâncias nas quais o xantato se decompõe, os efluentes da flotação não podem ser devolvidos ao meio ambiente. Assim, esses efluentes precisam ser previamente tratados (Garcia-Leiva 2019; Fu et al, 2020). No processo de decomposição dos xantatos há geração de CS_2 que tem limite permissível de 1 ppm nos EUA e Canadá, também exigindo tratamento antes da descarga de águas residuais (Shen et al., 2019). A disposição inadequada desses efluentes pode gerar diversos danos. A disposição em solos gera uma grande fonte de contaminação para a região dificultando, assim, o desenvolvimento da fauna e flora local. Em ecossistema aquático, a contaminação prejudicaria a qualidade da água para consumo e toda a biossistema existente na região (Fu et al., 2020; HK e Hossiney, 2022; Shen et al., 2016). Com relação à poluição do ar, há liberação de gases tóxicos a partir do processo de decomposição das moléculas de xantato (Shen et al., 2016; Shen et al., 2019). Um fator de risco que deve ser considerado dessa molécula orgânica é que ela é bioacumulativa, e essa característica é potencializada quando o xantato é ligado a um metal (Shen et al., 2016; Xu et al, 1988).

A remoção de xantato de águas residuais é extensivamente investigada na literatura. A degradação de xantatos já foi explorada por biodegradação (Lin et al., 2022; Cheng et al., 2012; Dong et al., 2014), adsorção (Amrollahi et al., 2019; Bian et al., 2021; Rezaei et al., 2019), processos oxidativos avançados (POA) como ozonização (Fu et al., 2015), eletrólise e fotoeletrooxidação (Molina et al., 2013) e técnicas Fenton e Foto-Fenton (García-Leiva et al., 2019). Entre os estudos em torno da degradação de etil xantato de sódio, o grau de mineralização a partir de processos Fenton e foto-Fenton foram de 46,4% e 48% em 120 minutos no trabalho de García-Leiva et al., 2019. Nos processos biológicos anaeróbio- aeróbios utilizados na degradação de xantato leva-se cerca de 360 minutos para reduzir 88,7% da DQO (Cheng et al., 2012). Enquanto na adsorção leva-se 30 minutos para remover 94% de

xantato (Amrollahi et al., 2019) e na fotocatalise 300 minutos para degradar 96,5% (Bian et al., 2021) de xantato.

Então, em comparação com os métodos de degradação biológica, os POA foram mais rápidos para degradar e/ou mineralizar xantatos. A utilização de diferentes métodos de quantificação da degradação das amostras, por exemplo TOC e DQO, torna inviável a comparação da eficácia do processo. A DQO, medição comumente utilizada nos estudos com processos biológicos, é uma medida da carga orgânica total, que indica a quantidade de carga orgânica total que foi removida da solução, isso inclui o xantato e outros compostos orgânicos presentes na solução. A quantificação de xantato por UV-vis determina a concentração de xantato específica na solução. Por outro lado, a mineralização de xantato indica a proporção dessa substância que foi completamente convertida em dióxido de carbono, água e outros compostos inorgânicos. Embora ambas as medidas estejam relacionadas à eficácia do tratamento de águas residuais, elas são medidas complementares e não podem ser comparadas diretamente. Todas as medidas devem ser levadas em consideração na avaliação da eficácia do processo de tratamento de águas residuais contendo xantato, mas também deve-se considerar as concentrações iniciais de xantato das amostras.

Os POA são utilizados no tratamento de efluentes para degradar poluentes recalcitrantes, compostos orgânicos e no tratamento de lodo (Wang e Xu, 2012; Nogueira et al., 2007). Os POA geram espécies reativas de oxigênio (ERO) que realizam a oxidação parcial ou completa dos contaminantes, podendo, com isso, serem mineralizados, ou seja, a molécula pode ser reduzida a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos de heteroátomos (NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) (Nogueira et al., 2007). As ERO são geradas pela dissociação de reagentes oxidantes como peróxidos, permanganatos, persulfatos, percarbonatos e ozônio, em que o mais utilizado é o H_2O_2 (Wang et al., 2022, Wang, e Wang, 2018; Shi et al., 2022; Tian et al., 2022, Bavasso et al. 2022; Fu et al., 2021; Pignatello, et al. 2006).

A reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} é conhecida como Fenton clássico (Equação 1), e pode ser um método aplicado para degradar xantatos, considerando que o efluente da mineração possui ferro e outros metais já solúveis, o que pode reduzir custos com reagentes (Jiang e Xu, 2017; Kang et al., 2017). A reação na Equação 1 é responsável pela produção primária de radicais hidroxila para realizar o processo de oxidação. A reação da Equação 2 mostra a redução do Fe^{+3} em Fe^{+2} . A Equação 2 apresenta uma velocidade de conversão mil vezes menor do que a Equação 1. Isso resulta em uma perda de eficiência durante o processo, podendo ser devido a diminuição da concentração de íons ferrosos, o acúmulo de íons férricos, e a formação de subprodutos inibitórios.



Considerando as características do Fenton clássico que envolve o uso de ferro, entende-se que há uma limitação de aplicações no qual pode ser superada a partir de estudos que envolvam outros tipos de íons metálicos em substituição ao ferro, já que existe a limitação da faixa de pH que deve ser trabalhada. A reação Fenton tradicional deve ser executada em valores de pH abaixo de 3, devido a precipitação do ferro em valores mais altos de pH. (Garcia-Leiva et al., 2019; Barba et al., 1951).

As reações Fenton que utilizam catalisadores homogêneos ou heterogêneos baseados em diferentes elementos metálicos, outros tipos de íons de ferro (Wang e Tang, 2021) ou compostos metálicos são chamados de reações do tipo-Fenton. A busca por diferentes elementos metálicos e como eles podem superar algumas limitações do processo tradicional de Fenton é uma importante área de estudo neste campo (Nguyen et al., 2020; Bokare et al., 2014). Embora os catalisadores com componentes de Fe ainda ocupem a maior parte da pesquisa sobre o processo Fenton, alguns deles ainda enfrentam as limitações acima mencionadas ($\text{pH} < 3$).

Os catalisadores que utilizam componentes de Cu estão aumentando a atenção da comunidade científica, pois os estudos de catalisadores de cobre mostraram que as reações podem ser executadas de forma eficiente em pH 3 a 5 e algumas até mesmo em pH neutro. (Amedlous et al., 2021; Bhowmick et al., 2021; Martins et al., 2021). A técnica de Cu-Fenton pode ser usada sem necessidade de ajuste do pH o que poderia acarretar melhoria nos custos do processo de tratamento de efluentes, pois a maioria das águas residuais de efluentes oriundos do beneficiamento de minério possuem pH básico ou neutro (Garcia-Leiva et al., 2019).

No entanto, a aplicação do processo Fenton utilizando o cobre como catalizador nunca foi empregada na degradação de sais de xantatos sendo este um estudo inovador na literatura. Ainda, o Cu-Fenton aplicado no tratamento de efluentes da mineração de cobre poderia utilizar o cobre solúvel para realizar a degradação necessitando apenas do oxidante como reagente. A partir destas considerações, o presente trabalho investiga parâmetros e viabilidade do processo Fenton-Cu para degradação dos surfactantes SIBX e PAX que são utilizados nos processos de flotação de minério de cobre. No desenvolvimento do estudo foram avaliados os seguintes parâmetros: concentração de xantato, de peróxido de hidrogênio, concentração de Cu^{+2} e pH.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS DE COBRE

O cobre é um metal essencial em vários setores da sociedade, incluindo a indústria automotiva, da construção civil e de bens de consumo. Esse metal pode ser encontrado na crosta terrestre na forma de minérios sulfetados, que constituem aproximadamente 80% a 95% do cobre presente na Terra. Os minérios sulfetados, como pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2) e pentlandita ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$), contêm minerais que podem ser processados para extrair metais como ferro, cobre e níquel. Também são rochas de origem magmática que geralmente contêm sulfetos de cobre, cobalto, ferro, prata e ouro em sua composição (Luz et al., 2010; Davenport et al., 2002; Naldrett et al., 2004; Wills et al., 2015).

O beneficiamento de minérios é um processo que tem como objetivo separar fisicamente os minerais úteis contidos em uma rocha, dos não úteis (também chamados de ganga). Esse processo é importante na indústria mineral para a produção de concentrados de minério que podem ser utilizados como matéria-prima na produção de diversos materiais, como aço, alumínio, cobre. O beneficiamento desse material engloba um conjunto de operações realizadas para modificar a granulometria, a concentração de espécies e a forma do minério (Luz et al., 2010; Davenport, et al., 2002; Wills et al., 2015).

O processo de beneficiamento do minério de cobre requer uma série de processos físicos e químicos, que variam de acordo com o tipo e concentrações de fases minerais presentes no minério. Além disso, as regulamentações ambientais do país de extração desempenham um papel crucial na determinação dos métodos e tecnologias utilizados, garantindo práticas sustentáveis e minimizando impactos ambientais. A concentração de cobre nos minérios pode variar de 0,5% a 5%, dependendo de sua origem (Davenport et al., 2002; Wills et al., 2015). De acordo com Luz (2010), o processo de beneficiamento de minério sulfetado de cobre (Figura 2) começa com a etapa de cominuição, que envolve a britagem e a moagem. Na britagem, o minério é reduzido em tamanho através de equipamentos. Na moagem, o minério é moído em partículas menores para facilitar a separação dos minerais úteis. A próxima etapa é a de classificação, em que as partículas são separadas de acordo com seu tamanho e granulometria.

Na etapa de flotação, o minério é misturado com água e reagentes químicos, como coletor, espumante e regulador de pH. A mistura de minério, água e reagentes químicos é introduzida em uma célula de flotação, onde bolhas de ar são injetadas na parte inferior da célula. As bolhas de ar se prendem às partículas hidrofóbicas (repelentes à água) do minério de cobre e formam uma espuma na superfície da célula.

A espuma contendo as partículas hidrofóbicas de minério de cobre é retirada da parte superior da célula de flotação e transferida para um tanque de espessamento. Neste tanque, a água é drenada do concentrado de cobre, que é então secado e armazenado para transporte e posterior processamento. A Figura 1 mostra o processo de beneficiamento de cobre (Luz et al., 2010; Davenport et al., 2002; Seader et al. 2011).

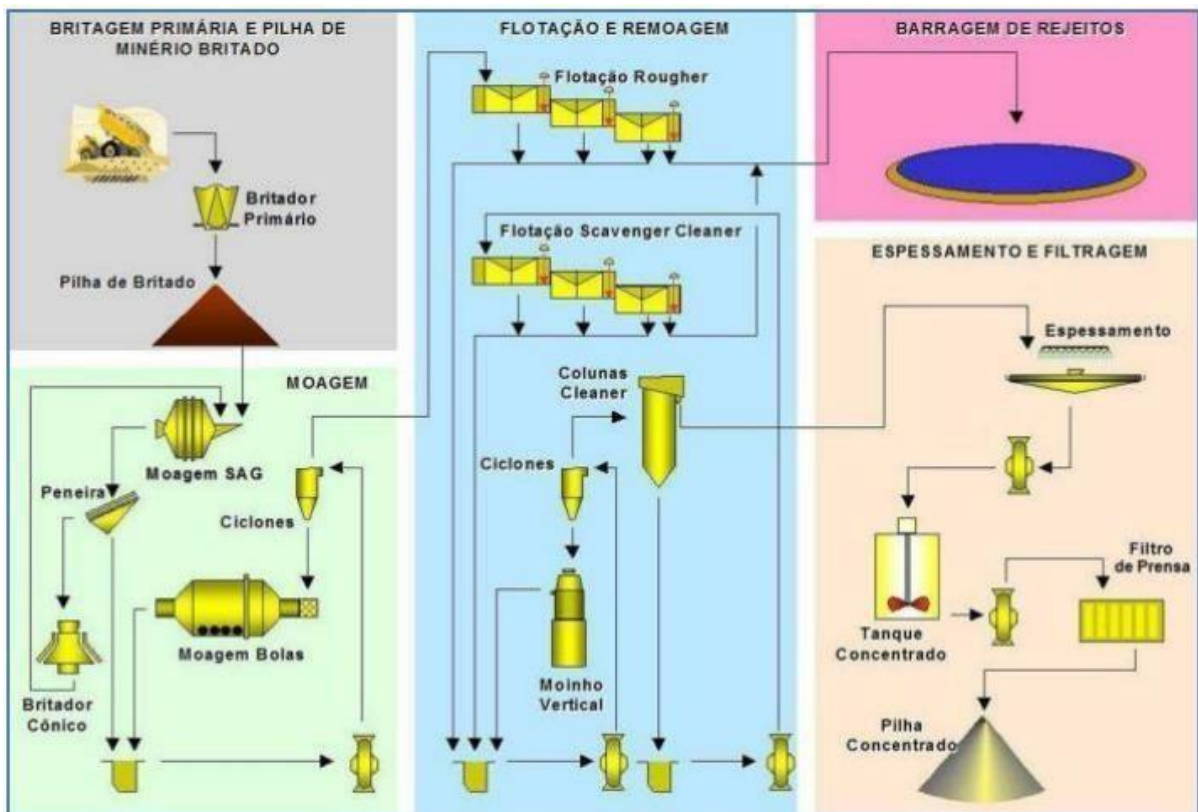


Figura 1. Processo de beneficiamento do cobre. (Nankran et al., 2007; Bergerman, 2009)

2.2 PROCESSO DE FLOTAÇÃO E REAGENTES DE FLOTAÇÃO

2.2.1 Processo de Flotação

Uma das técnicas mais utilizadas no processo de beneficiamento de minérios é a flotação devido a sua grande aplicabilidade, possibilidade de produção em larga escala e precisão na separação (Baltar, 2010). Esse método é utilizado para obtenção de bens minerais como minério de ferro, fosfato, carvão, grafita, fluorita, barita, magnesita, feldspato, ouro e nióbio. O processo de separação ocorre a partir do uso de tensoativos específicos para os minerais a serem tratados (Zhang et al. 2022). Esse método utiliza coletores para ajustar a hidrofobicidade das superfícies minerais (Chen et al. 2022; Zhang et al. 2022).

Cerca de 2 bilhões de toneladas de minérios sulfetados por ano são beneficiados com auxílio do agente coletor xantato na flotação por espuma. Os efluentes provenientes desse tipo de tratamento estão contaminados com diversos materiais orgânicos oriundos dos reagentes utilizados no processo. E são caracterizados por possuir, além dos reagentes orgânicos de flotação, alta salinidade, alta alcalinidade e turbidez (Fu et al., 2021; Zhang et al. 2022). Alguns reagentes da flotação, como, por exemplo o xantato, apresentaram toxicidade em humanos e animais (Bach et al., 2016). Essa composição do efluente oriundo do processo de flotação implica diversas complicações no tratamento e reuso desse efluente no processo de beneficiamento. Assim, é de grande importância remover os reagentes orgânicos dos efluentes da flotação (Fu et al., 2021; Zhang et al. 2022).

As águas industriais residuais resultantes do beneficiamento de minério contêm componentes orgânicos residuais que podem prejudicar as próximas etapas do processo. Esses componentes, como reagentes químicos utilizados no beneficiamento e resíduos de matéria orgânica, podem contaminar as operações subsequentes, interferir nas reações químicas planejadas e comprometer a qualidade do produto final. Além disso, o acúmulo de substâncias indesejadas pode levar à redução da eficácia operacional dos equipamentos e aumentar os riscos ambientais, caso não sejam devidamente tratadas antes do descarte. Portanto, é essencial implementar sistemas de tratamento de águas residuais eficazes para remover ou reduzir a concentração desses componentes, garantindo a eficiência do processo de beneficiamento e minimizando os impactos negativos ao meio ambiente. Os reagentes utilizados nas 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, as águas industriais residuais do processo não têm características constantes quanto ao material orgânico residual (Molina et al., 2013; Zhang et al., 2022).

No processo de flotação do minério de cobre, são adicionados um conjunto de reagentes, incluindo coletor, espumante e modificadores de pH, em condições físico-químicas específicas, tais como pH controlado, temperatura adequada e aeração adequada, que visam agir nas propriedades de interface de certas superfícies minerais. (Pattanaik e Venugopal, 2018). A adição do reagente coletor tem o objetivo de conferir propriedades hidrofóbicas às partículas dos minérios, viabilizando, dessa forma, o processo de separação (Huang et al., 2022). Essas superfícies passam a ser aptas para serem capturadas por bolhas que são introduzidas no tanque de flotação onde o processo ocorre. A transformação da superfície da partícula é obtida através da adição de reagentes que possuem caráter duplo (anfipático), ou seja, possuem uma parte da

molécula polar e outra parte apolar (Pattanaik e Venugopal, 2018). Ao recobrir uma partícula mineral, o coletor adsorvido é aderido às superfícies dos minerais flotados, atuando como uma ponte entre a superfície modificada e as bolhas, facilitando a formação de uma espuma com os minerais aderidos. Isso ocorre quando o minério se adere às bolhas e à espuma formada pela ação do ar injetado e dos surfactantes inseridos na célula de flotação. A espuma com os minérios é recolhida a partir do seu transbordamento. A Figura 2 ilustra uma célula de flotação para separação de cobre de minerais Cu-S. O minério não flotado passa através de várias células, que são unidades consecutivas do processo de flotação, antes de ser descartados como um resíduo final (Davenport et al., 2002).

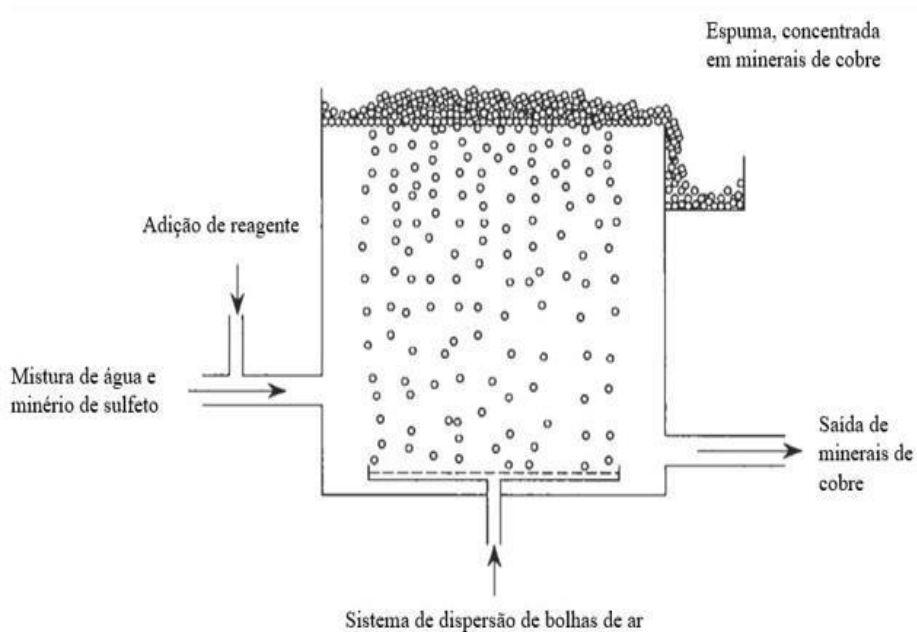


Figura 2. Célula de flotação. Os reagentes fazem o sulfeto de Cu-Fe e de Cu se juntarem com as bolhas de ar ascendentes, sendo coletadas rapidamente na espuma (Davenport et al., 2002)

2.2.2 Reagentes de Flotação

Os reagentes de flotação se dividem em coletores, espumantes e modificadores (depressores, ativadores e reguladores de pH). Estudos relacionados à flotação de minério visam principalmente melhorar a seletividade experimentando vários coletores e depressores, enquanto utilizam outros reagentes para criar as condições ideais da polpa. São utilizados reagentes orgânicos e inorgânicos no processo de flotação que agem através das interfaces (Pattanaik e Venugopal, 2018).

Os espumantes são compostos não iônicos cuja principal função é gerar a espuma necessária para o transporte do mineral para a superfície. Eles podem ser classificados como ácidos, neutros ou alcalinos. Os modificadores controlam o ambiente da flotação atuando no controle do pH, no potencial eletroquímico do sistema, no estado de agregação da polpa, na ativação e depressão na ação dos coletores. Os reagentes adicionados para controle de cada função são respectivamente ácidos e bases, redutores e oxidantes, dispersantes e agregantes (coagulantes e floculantes), reagentes capazes de tornar mais eficaz e seletiva a ação dos coletores (exemplo cátions metálicos). Os depressores são usados para evitar que determinados minerais flutuem, por meio da adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais (Pattanaik e Venugopal, 2018; Araújo e Peres, 1995).

Os coletores são compostos orgânicos usados para levar a partícula do mineral desejado para o leito da espuma. Eles agem de forma a alterar a superfície mineral na interface sólido-líquido, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico. Eles são constituídos de moléculas orgânicas ou íons que seletivamente adsorvem nas superfícies minerais. O coletor tem como função diminuir o tempo de indução (tempo necessário para ocorrer o afinamento da película de água e a ruptura da película de água ao atingir uma espessura crítica) e com isso garantir a ocorrência da adesão durante a colisão partícula-bolha. Os reagentes coletores podem ser classificados como surfactantes e são divididos em grupos de acordo com o caráter iônico dos seus grupos polares (catiônicos, aniônicos, não-iônicos e anfóteros) (Pattanaik e Venugopal, 2018; Davenport et al., 2002).

2.3 COLETORES ANIÔNICOS: XANTATOS

Os coletores aniônicos são compostos orgânicos que possuem uma estrutura molecular que inclui um grupo funcional polar e um grupo não polar. Eles auxiliam no processo de beneficiamento de metais por causa do seu caráter de adsorção seletiva. O componente polar é seletivo e se fixa na superfície dos minerais e o apolar é responsável por tornar a superfície apolar e dar o caráter hidrofóbico à superfície mineral, e isso promove sua adesão as bolhas de ar (Pattanaik e Venugopal, 2018; Davenport et al., 2002). Os coletores empregados na flotação de minérios sulfetados são conhecidos como tio- compostos. Os tio-compostos possuem pelo menos um átomo de enxofre. Eles constituem um dos principais tipos de surfactantes utilizados na flotação. E eles têm como principais propriedades baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar, caracterizando a ação coletora e a ausência de ação espumante, diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia carbônica, alta atividade química em relação a ácidos, agentes oxidantes e íons metálicos (García-Leiva et al., 2019; Davenport et al., 2002).

O xantato é um tio-composto, pois ele contém um grupo funcional tiocarbamato (-C(S)S-) em sua estrutura química. Esse grupo tiocarbamato é responsável pela afinidade do xantato pelas superfícies dos minerais sulfetados, sendo hidrofóbicos, formando uma camada hidrofóbica sobre as partículas dos minerais e permitindo sua seletiva coleta nas bolhas de ar durante o processo de flotação. O consumo de xantato varia em torno de 50 a 300g/tonelada de minério na etapa de flotação, dependendo do material final pretendido e do material inicial utilizado. É estimado que ao final do ano de 2025 cerca de 371.826 toneladas de xantato serão utilizadas no beneficiamento de minérios (Amrollahi et al., 2019; Harris, 2000). Contudo, é importante notar que somente metade do xantato utilizado no processo de flotação é consumida, enquanto a outra metade é liberada na lagoa de rejeitos. Esses resíduos de xantato podem vazar nas águas residuais, causando problemas de odor e toxicidade para a vida aquática, o que resulta na deterioração da qualidade da água circundante. Além disso, o agente residual afeta negativamente a eficiência da flotação e prejudica a seletividade dos minerais. Portanto, o tratamento eficaz dos resíduos de xantato nas águas residuais de flotação é crucial para o desenvolvimento sustentável da indústria mineral e a proteção ambiental (Yuan et al., 2023; Garcia-Leiva et al., 2019).

O xantato é um composto químico que pode ser obtido sinteticamente a partir da reação entre um álcool e o carbonato de sódio, seguida pela adição de um composto de enxofre, geralmente o dissulfeto de carbono (CS₂). Na literatura é encontrado que o ácido ditiocarbônico, conhecido como ácido xântico, é obtido a partir da reação de um álcool com o dissulfeto de carbono. A reação pode ser vista na equação 3.

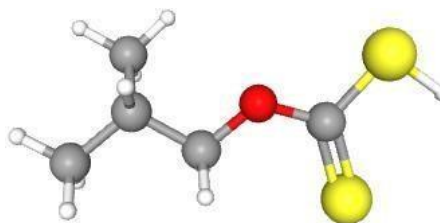


A partir da reação do ácido xântico com um hidróxido de sódio ou potássio são formados os sais, os xantatos, que é a forma como eles são normalmente encontrados. A reação pode ser vista na equação 4. O comprimento da cadeia orgânica de xantato varia de acordo com o álcool utilizado para a obtenção do ácido xântico.



O composto possui a estrutura com uma cadeia alquil conhecida: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NaOS}_2$ e $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{KOS}_2$. A figura 3 mostra as estruturas já conhecidas e seus grupos característicos.

(1)



(2)

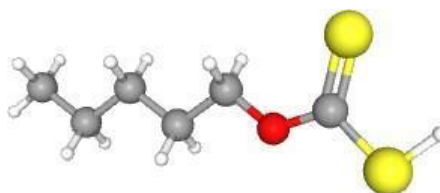


Figura 3. Estrutura do SIBX (1) e do PAX (2) e seus grupos característicos. (Branca=hidrogênio, vermelha=oxigênio, cinza=carbono, amarela=enxofre).

2.3.1 Toxicidade do Xantato

O xantato apresenta um grave risco para saúde, segurança e ao meio ambiente por ser uma substância tóxica e ter propensão a gerar compostos tóxicos na sua decomposição, por exemplo, o gás CS_2 . Logo, seu transporte, armazenamento, uso e descarte deve ser controlado para evitar danos aos seres humanos (Shen et. al., 2016). O limite de exposição segura do gás CS_2 , dissulfeto de carbono, é definido pela Administração de Saúde e Segurança Ocupacional

(OSHA). Para exposição de curto prazo, as pessoas não devem ficar expostas mais de 15 minutos a 20 ppm de dissulfeto de carbono. Já o limite de 8 horas de exposição definido pela OSHA é de 10 ppm de dissulfeto de carbono (OSHA, 2005).

O xantato apresenta toxicidade, mesmo em concentração residual, que pode causar danos à biota local. Estudos sobre a toxicidade do xantato foram conduzidos em diferentes espécies de animais, apresentando resultados de alto índice de letalidade para organismos aquáticos e moderado índice de letalidade para animais e humanos. Por isso é considerado um reagente extremamente nocivo em ambientes aquáticos, sendo de extrema importância evitar que o xantato se incorpore ao material de esgoto e cursos de água (Alto et al. 1977; García-Leiva et al., 2019). A Tabela 1 mostra algumas espécies de invertebrados e peixes o índice de toxicidade aguda CL₅₀ para um tempo de quadro dias de exposição. A concentração letal média refere-se à concentração de xantato na água ou ar que leva à morte de 50% dos indivíduos num tempo pré-estabelecido (Queiroz, 2015).

Tabela 1. Valores de concentração letal 50% (CL₅₀) para as diferentes espécies utilizando isopropil xantato de sódio. (Alto et al. 1977; García-Leiva et al., 2019)

Espécies de peixes e invertebrados	CL ₅₀ em 96 horas (mg/L)
<i>Daphnia magna</i>	0,1 – 1
<i>Notropis anterinoides</i>	0,01 – 0,1
<i>Pimephales promelas</i>	0,32 -5,6
Peixe-gato	>10
Caracol	10-100
Girinos	10-100
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Truta-arco-íris)	100-180

A decomposição do xantato deve ser vista com cautela, pois nesse processo há a produção de gás CS₂ que é um dos principais responsáveis pelo grau de toxicidade e letalidade da substância (Shen et al., 2019). Quando as águas residuais contendo xantato são introduzidas em corpos d'água, mesmo em quantidades mínimas, podem ocasionar problemas na qualidade da água, resultando em sua deterioração, mau odor e interferindo no crescimento e reprodução de algas, peixes e microorganismos aquáticos (Bararunyeretse et al., 2017; Li et al., 2015). Estudos relataram que concentrações de 30 g/L de xantato têm um efeito no desenvolvimento embrionário de salmonídeos (Mosevich et al, 1977), enquanto 19,25 mg/L de xantato apresentam um efeito inibitório dramático na *chlorella pyrenoidosa* (Li et al, 2021).

Além disso, o xantato pode afetar negativamente o sistema nervoso e o fígado de seres humanos e animais (Liu et al, 2015; Lou et al., 2022). Vale ressaltar que o xantato, ao interagir com metais pesados, forma facilmente complexos poluentes, acelerando a migração, transformação e tempo de permanência desses elementos metálicos no ambiente (Li et al, 2021; Xin et al, 2022). Essa atividade pode causar inibição de enzimas, mutações genéticas e mutações cromossômicas em organismos, aumentando ainda mais a gravidade da toxicidade das águas residuais contendo xantato (Yanev et al., 2000).

Há um estudo de metabolismo em que humanos receberam doses de vários xantatos e a quantidade de dissulfeto de carbono expirado é monitorada. Em seres humanos e em animais, os xantatos são metabolizados em dissulfeto de carbono. No fígado, o dissulfeto de carbono é metabolizado pelo sistema citocromo P-450 monooxigenase, os citocromos P-450 são enzimas responsáveis pela modificação química de várias moléculas exógenas. As moléculas resultantes são expelidas na urina e na respiração (Report, 2000; Report a, 2017). A Tabela 2 mostra alguns dos perigos do contato humano com essa substância.

Tabela 2. Classificação do Perigo da substância xantato em seres humanos.

Perigo	Classificação
Toxicidade Aguda	<ul style="list-style-type: none"> • Nocivo se ingerido • Tóxico em contato com a pele
Irritação / Corrosividade	<ul style="list-style-type: none"> • Causa lesões oculares graves • Provoca irritação na pele
Sensibilização	<ul style="list-style-type: none"> • Pode causar uma reação alérgica na pele
Toxicidade de Dose Repetida	<ul style="list-style-type: none"> • Pode causar danos aos órgãos através de prolongado ou repetida exposição por inalação
Toxicidade na reprodução e no desenvolvimento humano	<ul style="list-style-type: none"> • Suspeito de prejudicar a fertilidade • Suspeito de prejudicar o feto

2.3.2 Decomposição de Xantato: em solução aquosa

Estudos sobre decomposição do xantato foram feitos e várias variáveis, entre elas temperatura, pH, presença de íons metálicos e microrganismos, foram investigadas (Shen et. al. 2016; Shen et. Al., 2018; Chockalingam et al. 2003; Chen at al. 2011). A decomposição do xantato em solução aquosa é a condição mais utilizada nos estudos investigados e a técnica desenvolvida por Tornell em 1966 chamada de *Stopped flow technique* (“STF - técnica do fluxo interrompido”) (Tornell, 1966, 1967, 1968). Nessa técnica a medição do xantato é feita utilizando a espectroscopia UV-vis para detectar a diminuição do composto na solução aquosa. Em estudos de degradação do xantato, a técnica SFT é a mais utilizada para medição da degradação do xantato ao longo do tempo. (Garcia-leiva et al. 2019; Ai et al. 2011; Cheng et al., 2012)

A decomposição do xantato em solução aquosa é definida pela decomposição do ânion xantato em moléculas menores. Estudos indicam que a decomposição do xantato não é afetada pelo oxigênio. Logo, a decomposição do xantato em meio ácido ou básico podem ser estudadas em condições ambientais de normal exposição ao ar (Iwasaki e Cooke 1958, Finkelstein 1967, Tipman e Leja 1975). A decomposição do xantato em água varia de acordo com o pH, em soluções ácidas, há a dominação de apenas um caminho de decomposição do xantato (Shen et al., 2016). Para a decomposição do SIBX em pH neutro e em meio ácido têm-se as Equações 5 e 6, respectivamente.



Sob condições ácidas, é apresentada a equação (7), demonstrando a redução na produção de gás CS₂, devido à formação do ácido xantático protonado. Esse fenômeno estabiliza o ânion xantato, prevenindo assim sua decomposição em um gás tóxico.



Em soluções alcalinas, múltiplas reações são associadas a esse processo de decomposição. As reações podem ser sequenciais ou paralelas e pode haver formação de substâncias como o dixantogênio (Pomianowski e Leja, 1963), perxantato (Pomianowski e Leja, 1963; Sun e

Forsling, 1997), monotiocarbonatos e ditiocarbonatos (Philip e Fichte, 1960), e tritiocarbonatos (Report, 2000). A figura 4 mostra um resumo da decomposição do xantato em solução aquosa de acordo com o pH.

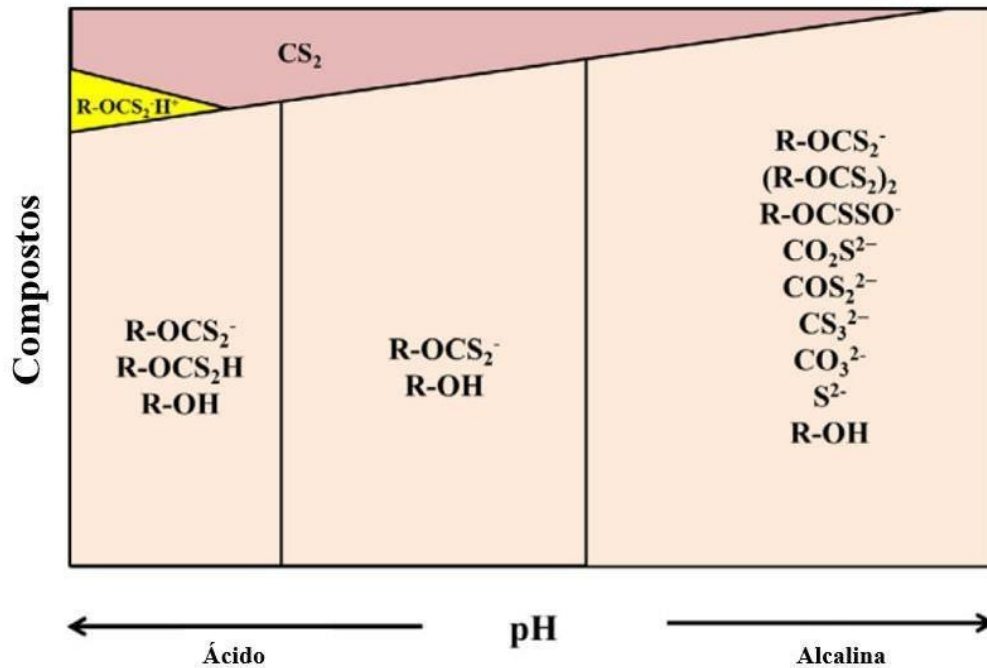


Figura 4. Distribuição dos componentes de decomposição do xantato em diferentes regiões do pH. CS₂: dissulfeto de carbono; R-OCS₂⁻: íon xantato; R-OCS₂H: ácido xântico; R-OCS₂H⁺: composto do tipo ácido xântico; R-OH: álcool; (R-OCS₂)₂: dixantogenio; R-OCS₂O⁻: perxantato; CO₂S²⁻: monotiocarbonato; COS₂²⁻: ditiocarbonato; CS₃²⁻: Tritiocarbonato; S²⁻: sulfeto. (Shen et al. 2016)

2.3.3 Decomposição de Xantato: em solução com presença de íons cobre

Estudos sobre a decomposição do xantato na presença de minerais ou íons metálicos presentes no processo de flotação são escassos (Shen et al., 2019). Para a mineração é extremamente importante entender como os fatores (interação do xantato com os reagentes da flotação) afeta a decomposição e a eficiência na separação dos diferentes minerais. Íons metálicos têm importante interação com xantato (Somasundaran e Wang, 2006). Em um complexo sistema de polpa de minério, a interação do xantato com o cobre contribui para sua degradação. E contribui para formação de xantato metálico, xantato cuproso, e dixantogênio. Essa interação pode ser vista na Equação 8 (Chang et al., 2003; Chang et al., 2007). (X=Ânion xantato; X₂=dixantogênio). O dixantogênio afeta a seletividade do coletor, pois afeta a hidrofobicidade do mineral.



2.3.3.1 Especiação de cobre em solução aquosa

A especiação do cobre em solução aquosa refere-se à distribuição dos diferentes estados químicos em que o cobre pode existir quando dissolvido em água. O cobre pode existir em várias formas, dependendo do pH, da presença de outros íons e de outros fatores ambientais. Em condições neutras ou ligeiramente alcalinas, o cobre tende a formar íons cuprosos (Cu^+), que possuem uma carga elétrica positiva. Por outro lado, em soluções mais ácidas, o cobre tende a formar íons cúpricos (Cu^{2+}), que possuem uma carga elétrica dupla. Além disso, o cobre também pode formar complexos com outros compostos presentes na solução, como ânions sulfato, cloreto ou hidróxido. Essas diferentes formas de especiação do cobre em solução aquosa têm implicações importantes em termos de reatividade química, solubilidade e toxicidade, influenciando seu comportamento e seus efeitos no meio ambiente (Wu et al., 2022; Cuppett et al., 2006).

A formação de complexos é um aspecto importante da especiação do cobre em solução aquosa. Um complexo é um composto formado quando um ou mais ligantes (moléculas ou íons) se ligam a um íon metálico central, como o cobre. No caso do cobre, sua capacidade de formar complexos está relacionada ao fato de possuir diferentes estados de oxidação (Wu et al., 2022).

Quando o cobre está na forma de Cu^{2+} (íon cúprico), ele pode formar complexos com uma variedade de ligantes. Os ligantes mais comuns incluem íons como o cloreto, sulfato, amônio, além de moléculas orgânicas, como a amônia e os compostos orgânicos contendo grupos funcionais do tipo amina. Esses ligantes se ligam ao cobre através de ligações covalentes coordenadas, formando um complexo estável. A formação de complexos afeta várias propriedades do cobre em solução. Por exemplo, a solubilidade do cobre pode aumentar quando ele forma complexos solúveis em água, permitindo sua dispersão na solução. Além disso, a formação de complexos pode influenciar a reatividade química do cobre, afetando sua capacidade de participar de reações de oxidação-redução, troca iônica e precipitação (Cuppett et al., 2006).

No contexto ambiental, a formação de complexos de cobre em solução aquosa pode ter implicações significativas. Por exemplo, a formação de complexos solúveis pode aumentar a biodisponibilidade do cobre para organismos vivos, tornando-o potencialmente mais tóxico. Além disso, a presença de complexos pode influenciar o transporte e a mobilidade do cobre no meio ambiente, afetando seu comportamento e distribuição em diferentes compartimentos, como solos, águas superficiais e organismos aquáticos. Em resumo, a formação de complexos

é um aspecto fundamental da especiação do cobre em solução aquosa, influenciando suas propriedades químicas, reatividade e impacto ambiental (Wu et al., 2022; Cuppett et al., 2006).

2.4 GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA MINERAÇÃO

Devido à grande diversidade de processos industriais no setor metalúrgico tem-se a geração e rejeitos com características distintas. Os resíduos gerados da extração, do processamento do minério e do refinamento do minério tem características e propriedades únicas. Eles variam de acordo com as propriedades da rocha, o tipo de minério a ser beneficiado e o método de tratamento a ser utilizado (Kuranchie et al., 2014; Nascimento, 2019; Bergerman, 2009). A figura 5 mostra os resíduos esperados ao longo do processo.



Figura 5. Processo de mineração e geração de resíduos. (Adaptado: Yellishetty et al., 2008; Kuranchie et al. 2014)

2.4.1 Caracterização do rejeito de Cu

A caracterização dos rejeitos oriundos do processo de beneficiamento do cobre abrange os seguintes parâmetros: temperatura, pH, alcalinidade, metais presentes, sólidos totais, granulometria dos sólidos, metais pesados, entre outros. A fim de compreender melhor a

complexidade do sistema de rejeitos de cobre e encontrar soluções para o seu retorno seguro ao meio ambiente, é imprescindível realizar uma caracterização minuciosa desse material. Ao conhecer as suas propriedades físicas, químicas e biológicas, é possível obter uma visão mais completa do problema e, conseqüentemente, desenvolver modelos mais precisos para a sua análise e tratamento. (Nascimento, 2019; Cavalcanti, 2012).

Durante o processo de beneficiamento do minério de cobre, na parte da flotação, uma grande parte do material que é extraído, que possui baixo teor de cobre e sem interesse comercial imediato, é considerado rejeito e é direcionado para a barragem do local. (Nascimento, 2019) A figura 6 abaixo mostra a disposição do rejeito em barragem utilizada para obtenção de cobre (Nascimento 2019; Bergerman 2009).



Figura 6. Barragem e disposição de rejeito do cobre (Referência:Nascimento, 2019)

Na Tabela 3 encontram-se alguns parâmetros analisados por Nascimento (2019) do rejeito do minério de cobre encontrado na barragem. Destes parâmetros destaca-se a basicidade do rejeito, com pH acima de 8.

Tabela 3. Caracterização físico-química do rejeito de barragem oriundo do beneficiamento do minério de cobre. (Adaptado:Nascimento, 2019)

Parâmetro	Valor
pH em água	8,35 ± 0,07
Material Orgânico %	2,6 ± 0,28
P (mg dm ⁻³)	187,4 ± 122
K (mg dm ⁻³)	593,7 ± 90,3
S (mg dm ⁻³)	105 ± 7,3
Zn (mg dm ⁻³)	0,8 ± 0,01
Fe (mg dm ⁻³)	564,8 ± 135
Mn (mg dm ⁻³)	59,9 ± 17,9
Cu (mg dm ⁻³)	36,35 ± 9,2
Silte (%)	13,15 ± 0,77
Argila (%)	3,85 ± 0,49
Areia (%)	83 ± 1,27

2.5 MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO

O entendimento dos riscos à saúde humana, e a contaminação da fauna e flora local causados pelo xantato vinculado a limitação de recursos de água disponível no local das plantas de processamento de minérios faz com que as indústrias de minérios estejam abertas para novas e mais econômicas formas de tratar e reutilizar os efluentes residuais do processo de beneficiamento (Rao e Finch, 1989). Devido ao custo associado a aquisição de água para o processo, que normalmente acontece em locais isolados, reutilizar os efluentes do próprio processo é uma prática comum. Embora esses efluentes possuam resíduos orgânicos, com a presença de impurezas catiônicas e aniônicas, que ao ser reutilizado no processo tem efeito significativo na eficiência da seletividade do processo de flotação. Isso gera interesse da indústria no desenvolvimento de métodos de tratamentos de águas residuais da mineração (Shen et al., 2016; Shen et al., 2019).

No tratamento de águas residuais do processo de mineração tem-se como principal objetivo a remoção ou redução dos contaminantes orgânicos e de espécies iônicas. A maioria das técnicas usadas no tratamento dessas águas residuais da mineração são técnicas modificadas

daquelas já utilizadas no tratamento de águas residuais de outras indústrias e de efluentes municipais. A tabela 4 abaixo resume a maioria das técnicas utilizadas para o tratamento das águas residuais da mineração. A tabela contém os métodos físicos (Adsorção), biológico (biodegradação), químicos (precipitação e oxidação) e técnicas modificadas dos tratamentos de efluentes industriais (Osmose reversa, congelamento atmosférico).

Tabela 4. Tecnologias disponíveis para o tratamento de águas residuais da mineração. (Adaptado: Rao e Finch, 1989)

Método	Técnica	Contaminante	Vantagens	Desvantagens
Físico: Adsorção	Interface gás-líquido	Orgânicos ativos de superfície (ex. sulfatos de alquila)	Operação simples; O concentrado pode ser reciclado	Precisa de grande volume de água;
Adsorção	Carvão ativo	Orgânicos	Etapa única de remoção dos orgânicos. Adsorventes podem ser reciclados	Precisa de equipamento especial para regenerar os adsorventes
Adsorção	“Lama” mineral (sedimento extremamente fino produzido no processamento do minério ou rocha que permanece suspensa na água indefinidamente.)	Íons metálicos e alguns orgânicos dependendo da composição da “lama”	Operação simples; Possibilidade de bom uso da “lama” gerada na operação	A extensão da remoção pode não ser satisfatória; apresenta resultados inconsistentes, porque depende da composição da “lama”.

Adsorção	Argila bentonita	Íons metálicos e aminas	Material barato	O material só pode ser utilizado uma vez; Problemas na disposição
Biológico: (Oxidação)	Biodegradação	Orgânicos biodegradáveis	Potencialmente barato usando “lodo de lagos” com vida microbiana	Processo lento
Químico	Precipitação	“Alcalinos terrosos” e íon metálicos pesados	Rápido	Precisa de controle cuidadoso do precipitante
	Oxidação, ex. por Ozônio	Moléculas orgânicas de alto peso molecular	A maioria dos orgânicos são oxidados. Sem problemas de manuseio.	Alto custo
	Resinas de troca iônica	Espécies iônicas	As resinas podem ser recuperadas	Altos custos de operação;
Tecnologia usada no Tratamento de efluentes:	Osmose reversa	Eletrólitos	Etapa única de remoção dos eletrólitos. Alta eficiência	Problemas de manutenção; Há necessidade de remoção

			prévia dos orgânicos.
Congelamento atmosférico	Eletrólitos e orgânicos	Não utiliza químicos; Remove todas as impurezas.	Depende de condições climáticas específicas.

2.5.1 Métodos de tratamento de efluentes contaminados com xantato

Uma revisão bibliográfica foi elaborada para identificar os métodos já utilizados para degradação de xantato. Na Tabela 5 estão listados os métodos químicos (Silvester et al., 2002; Cheng et al., 2012; Molina et al., 2013; Liu et al., 2015; Fu et al., 2015), biológicos (Deo e Natarajan, 1998; Chockalingam et al., 2003; Chen et al., 2011) e físicos (Dong et al. 2014; Rezaei et al. 2018; Amrollahi et al. 2019) utilizadas para mineralização do surfactante em estudo e seus principais resultados.

Entre os métodos, a degradação de xantatos já foi estudada utilizando o método de adsorção (Amrollahi et al., 2019; Bian et al., 2021; Rezaei et al., 2019), de processos oxidativos avançados (AOPs) como ozonização (Fu et al., 2015), eletrólise e fotoeletrooxidação (Molina et al., 2013) e técnicas Fenton e Foto-Fenton (García-Leiva et al., 2019). Nos estudos em torno da degradação de etil xantato, o grau de mineralização a partir de processos Fenton e foto-Fenton foi de 46,4% e 48% em 120 minutos no trabalho de García-Leiva et al., 2019. Enquanto na adsorção leva-se 30 minutos para remover 94% de xantato (Amrollahi et al., 2019) e na foto catálise 300 minutos para degradar 96,5% (Bian et al., 2021) de xantato. Nesses casos, os resultados de TOC ou mineralização da solução não são explorados, impossibilitando avaliar se os xantatos parcialmente degradados também foram removidos.

Em comparação com os métodos de degradação biológica, os AOPs foram mais rápidos para degradar e/ou mineralizar xantatos. A utilização de diferentes métodos de medição da degradação das amostras torna inviável a comparação da eficácia do processo. A DQO, medição comumente utilizada nos estudos com processos biológicos, é uma medida da carga orgânica total, ela indica a quantidade de carga orgânica total que foi removida da solução, isso inclui o xantato e outros compostos orgânicos presentes na solução. A medição de xantato por UV-vis mede a concentração de xantato específica na solução. Por outro lado, a mineralização de xantato indica a proporção de xantato que foi completamente convertida em dióxido de carbono,

água e outros compostos inorgânicos. Embora ambas as medidas estejam relacionadas à eficácia do tratamento de águas residuais, elas são medidas complementares e não podem ser comparadas diretamente. Todas as medidas devem ser levadas em consideração na avaliação da eficácia do processo de tratamento de águas residuais contendo xantato, mas também deve ser levado em consideração a concentração inicial de xantato das amostras.

Tabela 5. Estudo de métodos físicos, químicos e biológicos empregados para degradação de surfactantes xantato e principais resultados.

Surfactante e Concentração inicial	Método	Principais Resultados	Referência
Isobutil xantato de sódio (SIBX) e Amil xantato de potássio (PAX) C _{o xantato} = 10 e 100mg/L	POA reagente Fenton-cobre	Degradação de 99,9% de xantato; Redução de carbono orgânico de 80%.	Este trabalho (Lima et al. 2023)
Etil xantato (EX) C _{o xantato} = 100mg/L	POA reagente Fenton	Degradação de 98,6% de xantato Redução de COT=39,2% Produção de SO ₄ =43,1%	Garcia-Leiva et al. 2019
Etil xantato (EX)	Oxidação (H ₂ O ₂)	Degradação completa do xantato	Chen et al. 2015
Etil, isopropil, n-butil e n- amil xantato de sódio (SAX,SEX,SBX,SIPX) C _{o xantato} = 160mg/L	O ₃ e UV/O ₃	Redução de 66,2 – 81,2% da DQO no método UV/O ₃ Degradação completa dos xantatos em ambos os métodos.	Fu et al., 2015

Butil xantato de sódio (SBX) C _{o xantato} = 1000mg/L	Ozonizador combinado com flotador	Redução de 72,21% da demanda química de oxigênio	Liu et al., 2015
Isopropil xantato de sódio (SIPX) C _{o xantato} = 10mg/L	Eletrolise	Degradação xantato (%) Eletrolise: 76%	Molina et al., 2013
Isopropil xantato de sódio (SIPX) C _{o xantato} = 25mg/L	UV fotolise	Degradação xantato (%) UV fotolise: 95%	Molina et al., 2013
Isopropil xantato de sódio (SIPX) C _{o xantato} = 25 e 48mg/L	fotoeleto oxidação	Degradação xantato (%) Fotoeletooxidação:99%	Molina et al., 2013
Xantato C _{o xantato} = 100mg/L	POA reagente Fenton combinado com ultrassom	Degradação de 96,8% de xantato	Ai et al. 2011
Isopropil xantato de sódio (SIPX)	Biodegradação com <i>Bacillus polymyxa</i>	Degradação completa do xantato	Chockalingam et al. 2003
n-butil xantato (BX)	Biodegradação aeróbica	Degradação de 81,8% de xantato	Chen et al. 2011
Etil xantato de Potássio (PEX)	Filtro biológico (aeróbico-anaerobico)	Redução de 88,7% da demanda química de oxigênio	Cheng et al., 2012

Butil xantato de sódio (SBX)	Ozonizador combinado com flotador	Redução de 72,21% da demanda química de oxigênio	Liu et al., 2015
Etil, isopropil, n-butil e n-amil xantato de sódio (SAX,SEX,SBX,SIPX)	O ₃ e UV/O ₃	Redução de 66,2 – 81,2% da DQO no método UV/O ₃ Degradação completa dos xantatos em ambos os métodos	Fu et al., 2015
Etil xantato (EX)	Carvão biologicamente ativado	Redução de 82,5% da DQO	Dong et al. 2014
Amil xantato de potássio (PAX)	Adsorção Bentonita modificada (H-Be e Al-Be)	Degradação de 99% de xantato. Degradação de 90% de xantato em amostras reais.	Rezaei et al. 2018
Amil xantato de potássio (PAX) C _{o xantato} = 1000mg/L	Adsorção Bentonita modificada com nanopartículas de cobre e manganês férrico	Degradação de 94% de xantato.	Amrollahi et al. 2019

Este estudo visa analisar a contribuição do trabalho desenvolvido em relação à degradação de xantato pelo Processo Cu-Fenton, em comparação com estudos previamente mencionados, como os de Fu et al. (2015), Garcia-Leiva et al. (2019) e Chen et al. (2015). Os trabalhos serão detalhados, abordando os principais resultados e avanços obtidos em relação à eficiência de degradação, mineralização dos compostos e a formação de produtos intermediários.

No estudo realizado por Fu et al. 2015 há a comparação dos processos de O₃ (ozônio) e UV/O₃ (ozônio com radiação ultravioleta) para a remoção de xantatos alquil (SEX, SIPX, SBX e SAX) em um reator de coluna de bolhas. Ambos os processos apresentaram uma rápida decomposição dos xantatos, sendo que o processo UV/O₃ foi mais eficaz na remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e na utilização do ozônio. Isso ocorreu devido à fotólise do ozônio e à formação de radicais altamente reativos. A degradação dos xantatos e da DQO seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, alcançando mais de 97% de remoção dos xantatos em 5 minutos e quase 100% em 10 minutos. No entanto, foi observado que a taxa de degradação da DQO foi significativamente mais baixa do que a dos xantatos, indicando que a mineralização dos subprodutos foi mais desafiadora do que a simples decomposição dos xantatos. A adição de radiação UV aumentou a taxa de utilização do ozônio em até 30%, o que sugere que a radiação UV promoveu a formação de radicais reativos, melhorando a mineralização dos intermediários e a utilização eficiente do ozônio. Os subprodutos de enxofre, como CS₂, COS e H₂S, foram efetivamente mineralizados, resultando na redução de sua toxicidade.

O trabalho de Chen et al. 2015 investigou a degradação do sal de etil xantato (EX) por peróxido de hidrogênio em diferentes valores de pH. Os resultados mostraram que o principal subproduto da degradação foi o sal de tiosulfato em diferentes valores de pH. Posteriormente, o tiosulfato pode ser decomposto em enxofre elementar (pH < 7) ou em sais de sulfato e carbonato (pH > 7). A concentração de peróxido de hidrogênio teve um impacto significativo na degradação, enquanto o pH inicial teve efeito limitado. Esse estudo proporcionou uma nova compreensão do processo de oxidação para remoção de resíduos de flotação por peróxido de hidrogênio.

O trabalho de Garcia-Leiva et al. 2019 envolveu o estudo cinético da degradação do EX em soluções aquosas utilizando peróxido de hidrogênio, o processo Fenton e o processo foto-Fenton com radiação solar simulada. O processo ocorre em duas etapas: uma rápida etapa inicial de oxidação que decompõe o EX em espécies intermediárias, ainda contendo carbono e enxofre não oxidados, e etapas adicionais mais lentas em que o carbono orgânico e o enxofre reduzido dos intermediários são convertidos em bicarbonato e sulfato. A degradação do xantato foi altamente influenciada pelo pH inicial e pela presença de Fe²⁺, que atua como catalisador tanto no processo Fenton quanto no foto-Fenton. A fotólise da luz solar não teve efeito significativo na etapa inicial de reação. As melhores condições para a degradação do xantato foram obtidas nos processos Fenton e foto-Fenton, alcançando 99% de quebra do íon xantato em apenas 5 minutos. O estudo destacou a importância do pH inicial, da relação molar [Fe²⁺]:[H₂O₂] e da

irradiância na progressão geral da reação. O processo foto-Fenton demonstrou potencial como alternativa promissora para a degradação de xantatos, com possibilidade de aproveitar reatores em lagoas de rejeitos, potencializando a eficiência por meio da luz solar.

Por outro lado, o trabalho atual focou especificamente na degradação do xantato de isobutil sódico (SIBX) e do xantato de amila potássico (PAX) pelo processo Cu-Fenton em soluções neutras e básicas. Os resultados mostraram que o SIBX foi totalmente degradado em reações que obedeceram à cinética de primeira ou segunda ordem, obtendo 99% de degradação e 81% de mineralização (remoção de TOC) após 120 minutos, utilizando uma concentração de 237 mg/L de H_2O_2 e 400 mg/L de Cu^{2+} . O aumento da concentração de Cu^{2+} não afetou a degradação e mineralização do SIBX em solução com 100 mg/L de xantato, mas resultou em estabilização da degradação em solução com 10 mg/L de xantato. O PAX também foi efetivamente degradado pelo processo Cu-Fenton, com resultados próximos a 100% de degradação, variando as concentrações de Cu^{2+} e H_2O_2 . A mineralização de xantatos pelo processo Cu-Fenton foram superiores e mais rápidas em comparação a outras tecnologias investigadas na literatura, como os processos Fenton clássico e foto-Fenton, ou mesmo os processos de biodegradação. Este trabalho contribui significativamente ao fornecer novas informações e avançar o conhecimento na área de degradação de xantatos, propondo o uso do Processo Cu-Fenton como uma alternativa limpa e eficiente e com potencial de aplicação desses processos em escala industrial. A tabela 6 abaixo oferece uma análise detalhada dos principais estudos de degradação de xantatos (etil xantato e outros alquil xantatos) por diferentes processos oxidativos, incluindo o Processo Cu-Fenton. Cada estudo foi avaliado com base em variáveis importantes, como o agente oxidante utilizado, o pH do meio reacional, a concentração inicial de xantato, a eficiência de degradação do xantato, a mineralização dos compostos e os principais produtos intermediários formados durante a degradação.

Tabela 6. Estudos mais recentes de degradação de xantato por POA.

Agente Oxidante	pH do meio	Concentração inicial de xantato (mg/L)	Eficiência de degradação de xantato	Grau de mineralização dos compostos	Principais produtos formados	Estudo
Processo Cu-Fenton (com CuSO ₄)	Neutro , Básico	10 – 100	Até 99% após 120 minutos de reação	Alta mineralização do TOC, redução significativa do xantato	Produtos contendo grupos carbonil e sulfato	Este trabalho (Lima et al. 2023)
H ₂ O ₂ , Fenton, Foto-Fenton	Neutro , Básico	100	Até 98,6% após 2 horas de reação	Elevada formação de sulfato e carbonato	Produtos contendo grupos carbonil e sulfato	Garcia- Leiva et al. 2019
H ₂ O ₂	Ácido, Neutro , Básico	5 – 50	Variável com pH	Formação de tiosulfato em pH > 7 e enxofre elementar em pH < 7	-	Chen et al. 2015
O ₃ , UV/O ₃	Básico	10 - 20	Alta decomposição de xantatos	Mineralização parcial dos compostos	CS ₂ , COS, S ₂ ⁻	Fu et al. 2015

2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Uma alternativa para o tratamento de remoção compostos de matéria orgânica e inorgânica de compostos não biodegradáveis em efluentes são os processos oxidativos avançados. Os POA são técnicas fundamentadas na formação de espécies fortemente oxidantes, como os radicais hidroxila ($HO\cdot$), com alto potencial padrão de redução que pode ser visto na Tabela 7. Durante esse processo de oxidação, o radical hidroxila retira o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono do composto orgânico. Isso ocorre porque o hidrogênio tem uma eletronegatividade baixa, portanto, é um doador fraco de elétrons.

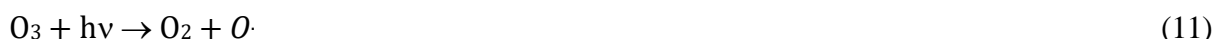
Com a remoção do hidrogênio, o carbono da molécula orgânica fica oxidado, o que pode levar a uma série de reações de degradação oxidativa e, eventualmente, à mineralização completa do contaminante (Nogueira et al., 2007; Falconi et al., 2020). Os POA vêm se consolidando como uma eficiente técnica de tratamento de efluentes contaminados que não conseguem ser completamente tratados através dos processos biológicos ou dos tratamentos convencionais da água. (Castanheira et al., 2023; Wang e Xu, 2012). Isso ocorre porque esses contaminantes possuem cinética de degradação lenta, tornando os processos de tratamento convencionais insuficientes ou incompletos. São exemplos os efluentes contaminados com pesticida, agrotóxicos, antibióticos (Castanheira et al., 2023), corantes, derivados do petróleo, surfactantes (Falconi, 2019) e substâncias oleosas.

Tabela 7. Potencial Padrão de Redução de alguns radicais e moléculas (Texeira e Jardim, 2004).

Espécie	Meia-reação	E° (V)
Flúor	$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF_{(aq)}$	3,06
Radical Hidroxila	$HO\cdot + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,80
Ozônio	$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_{2(g)} + H_2O$	2,07
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
Íon Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1,68
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Iodo	$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,54

O POA é uma técnica que pode ser utilizada no tratamento de águas residuais para remoção de compostos orgânicos, degradação de poluentes específicos, aumento da biodegradabilidade do efluente e para o tratamento de lodos. Para isso, utiliza-se como base a formação de espécies de oxigênio extremamente reativas, porém instáveis. Essas moléculas são as responsáveis pela colisão com os compostos recalcitrantes e sua transformação em moléculas menores. O uso do radical hidroxila é um diferencial desse tipo de tratamento, pois ele é capaz de oxidar uma ampla variedade de composto orgânicos devido ao seu elevado potencial de redução (Nogueira et al., 2007). Há alguns tipos de oxidantes mais usados, entre eles se destacam: os peróxidos, os permanganatos, os persulfatos, os percarbonatos, ozônio (Ferrarese et al., 2008; Li et al., 2010; Liang et al., 2004; Pignatello et al., 2006).

A formação dos radicais pode ser dada por uma variedade de metodologias. As equações abaixo tratam de diferentes tipos de POA a citar: ação UV/H₂O₂ (Equação 9), processo Fenton (Equação 10), ozonização (Equação 11), e fotocatalise com dióxido de titânio (TiO₂) (Equação 12).



O radical hidroxila pode ser formado por meio de processos oxidativos homogêneos, heterogêneos, e até pela incidência de radiação ultravioleta (Yap et al., 2011). Após a sua inserção, a completa mineralização do composto orgânico forma CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, conforme apresentado na Equação 13 (Nogueira et al., 2007).



Nos compostos orgânicos, que possuem uma estrutura mais complexa, podem ser formado radicais carbônicos que ainda não teriam sido completamente oxidados. Isso ocorre porque o mecanismo de reação do radical hidroxila varia de acordo com a estrutura do composto. O mecanismo de reação foi proposto e é apresentado na Equação 14 (Nogueira et al., 2007; Barba et al., 1951). As Equações 15 e 16 podem ocorrer de forma simultânea, mas são indesejáveis do ponto de vista de oxidação, pois diminuem a quantidade de hidroxila disponível para oxidação do composto e a eficiência do processo é prejudicada. O radical perhidroxila ($\text{HO}_2\cdot$) formado pela Equação 16 tem potencial de oxidativo menor que o radical hidroxila ($E_{\text{HO}\cdot/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 2.8\text{V}$; $E_{\text{HO}_2\cdot/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1.65\text{V}$).



Os fatores que influenciam na predominância de uma reação a outra são a concentração dos reagentes oxidantes, a concentração e presença de substrato orgânico (e sua recalcitrância) (Nogueira et al., 2007; Brillas e Garcia-Segura, 2020). Atualmente, há várias vertentes de pesquisa para aumentar a eficiência de degradação de poluentes orgânicos pelo uso de POA combinado com outras técnicas. (Marmitt et al., 2010). É possível associar os POA com os processos físicos, químicos e biológicos integrados para complementar o pré/pós-tratamento do efluente contaminados com compostos recalcitrantes. Isso promove maior eficácia na degradação dos compostos (Nogueira et al., 2007).

Ao optar pela utilização do POA, cada estudo deve considerar parâmetros como o custo-benefício; tipo de efluente a ser tratado; tipos de matérias no efluente; pH da reação; e eficácia na oxidação. As principais desvantagens em adicionar o processo oxidativo avançado são os custos elevados, uso de catalisadores, formação de lodo, formação de produtos intermediários em função do tipo de foto-catálise e dependência do controle do pH (Lucena e Rocha, 2015). Essas desvantagens dependem do processo e do contaminante utilizado.

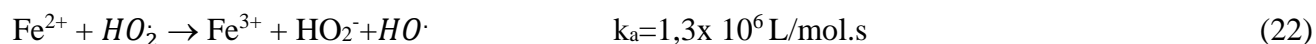
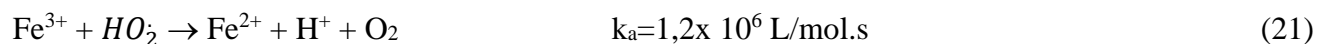
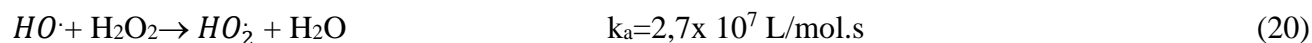
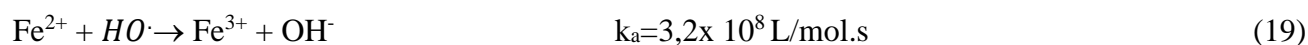
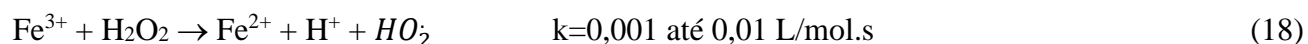
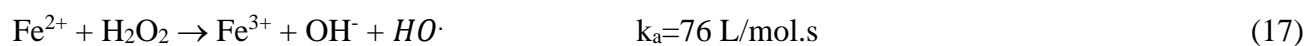
2.6.1 Processo Fenton

O processo Fenton é conhecido pela sua simplicidade e eficiência no tratamento de poluentes orgânicos nos efluentes. Suas vantagens em relação aos outros POA são inúmeras, por exemplo, o fato de não precisar equipamentos especiais como geradores de ozônio, ter reagentes prontamente disponíveis e baratos, simples e relativamente seguros de manusear, de fácil transporte e armazenagem. Isso acarreta operações mais simples, custos de capital e operacionais menores em relação a outros POA, e possibilidade de integrar a outros processos (Nogueira et al., 2007; Lucena e Rocha, 2015).

O processo Fenton, que tem como principal característica a eficiência e rapidez na geração do radical hidroxila, além de apresentar degradação completa de diversos compostos orgânicos. Esse processo é visto como uma tecnologia “mais limpa” devido ao uso de peróxido de hidrogênio que é um oxidante não bioacumulativo. O Fenton também é visto como um processo mais “simples” porque ferro é um elemento muito abundante na natureza (Nogueira et al., 2007; Leite et al. 2016).

O processo Fenton tem potencial de tratar efluentes com carga orgânica. Porém, esse tipo de processo necessita de íons ferrosos em solução e, para isso, precisa ter pH ácido ou quelantes adequados. O pH ácido é necessário porque a formação dos radicais hidroxila é fortemente favorecida em pH baixo, uma vez que a concentração de íons H^+ (que contribuem para a acidez) aumenta nesse tipo de meio, favorecendo a reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 . Por outro lado, a adição de quelantes adequados também pode auxiliar no processo, pois esses compostos são capazes de sequestrar os íons de ferro e mantê-los em solução, permitindo que o processo Fenton ocorra mesmo em pH neutro ou ligeiramente alcalino. Exemplos de quelantes usados em processos Fenton incluem ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e ácido cítrico (Nogueira et al., 2007).

As Equações 17 a 22 descrevem os principais mecanismos do processo (Barba et al., 1951). As espécies de ferro em solução aquosa (Fe(II) e Fe(III)) podem existir em aquo-complexos dependendo da composição do meio e pH. Com intuito de simplificar, essas espécies são omissas nas reações.



A reação dada pela Equação 18 possui a constante cinética mais baixa e, conseqüentemente, é mais lenta que a reação apresentada na Equação 17. A Equação 18 demonstra a reação de redução do Fe^{+3} em Fe^{+2} . A velocidade de conversão da Equação 18 é 10^3 vezes mais lenta que a Equação 17. Isso resulta em uma perda de eficiência durante o processo. Do ponto de vista técnico e econômico, é preciso verificar os fatores que mais influenciam na eficiência do processo. A eficiência da reação é definida pelos fatores: concentração de peróxido de hidrogênio, concentração do catalisador, pH e do tempo de reação. Além do grau de concentração inicial do poluente e da temperatura (Lucena e Rocha, 2015).

Os catalisadores (íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que conseqüentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos. Uma degradação efetiva dos compostos orgânicos é observada em diversos trabalhos em uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,5. Nessa faixa de pH, a concentração de íons de ferro é alta, o que favorece a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente reativos. Além disso, em pH ácido, a velocidade da reação entre o peróxido de hidrogênio e o íon de ferro é maior, o que aumenta a produção de radicais hidroxila. Porém, é importante lembrar que essa faixa de pH é estreita e que uma variação significativa no pH pode afetar a eficiência do processo. Em pH acima de 3,5, a formação de íons hidroxila pode competir com a formação de radicais hidroxila, o que reduz a eficiência do processo. Portanto, ajustar cuidadosamente o pH da solução é fundamental para garantir a máxima eficiência do processo Fenton na degradação de compostos orgânicos.

A eficiência do processo Fenton depende dos parâmetros pH, matéria orgânica presente, da quantidade de oxidante, quantidade de catalisador, temperatura e relação íons $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Em relação à concentração ideal de peróxido de hidrogênio, este é dependente da composição do contaminante alvo e da sua concentração (Lucena et al., 2015). A Tabela 8 apresenta as vantagens e desvantagens do processo Fenton.

Tabela 8. Vantagens e desvantagens do processo Fenton. (Lucena e Rocha, 2015)

Vantagens	Desvantagens
Grande potencial do tratamento de efluentes com elevada carga orgânica	Adição de íons Fe^{+2} ao efluente e sua posterior remoção
Uso de reagentes não tóxicos, cuja simplicidade está na segurança do manuseio e facilidade de transporte	Devido à sensibilidade do processo ao pH há a necessidade de ajuste do pH do efluente, gerando custos de operação e manutenção
Operação simples e possibilidade de integração com outros processos.	Aumento da geração de lodo, o que eleva a salinidade do efluente pelo hidróxido férrico formado. Necessidade de disposição do lodo gerado, acarreta aumento de custos a operação.

2.6.2 Reação do tipo-Fenton envolvendo cobre

A reação do tipo-Fenton envolvendo cobre é uma reação química que ocorre em solução aquosa e envolve a oxidação de compostos orgânicos por espécies oxidantes geradas pela redução do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons de cobre (Cu^{2+}). A reação do tipo-Fenton de cobre pode ocorrer em fase homogênea e heterogênea. O sistema homogêneo consiste na substituição do Fe^{2+} da reação 16 por íons cobre ou complexos íon cobre-ligante orgânico. Alguns estudos recentes pesquisados utilizam sais de cobre para obtenção de Cu^{2+} no processo homogêneo. O uso de nitrato de cobre ou dicloreto de cobre para obter Cu^{2+} não apresentou diferença significativa na atividade catalítica (Cheng et al., 2014).

A reação do tipo-Fenton de cobre pode ser utilizada em diversos processos de tratamento de águas residuais, especialmente na remoção de poluentes orgânicos (Liu et al., 2021). Essa reação tem sido utilizada com sucesso para tratar águas residuais contendo compostos orgânicos, tais como corantes (Ji et al., 2022), fenóis (Ren et al., 2023; Shen et al., 2023), pesticidas (Shen et al., 2023), inseticidas (De Souza et al., 2021) e antibióticos (Liu et al., 2021).

O processo é relativamente simples e pode ser facilmente integrado em sistemas de tratamento de águas residuais existentes (Lima et al., 2023).

A reação do tipo-Fenton de cobre é um processo catalítico que ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, íons de cobre (Cu^{2+}) são reduzidos pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para formar espécies oxidantes altamente reativas, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Na segunda etapa, as espécies oxidantes geradas na primeira etapa oxidam os compostos orgânicos presentes na solução. O mecanismo proposto é apresentado nas equações 23 a 26. A reação 24 é mais lenta que a reação 23. (Perez-Benito, 2004). As atividades catalíticas homogêneas do processo Cu-Fenton ocorrem na fase líquida.



A reação do tipo-Fenton envolvendo cobre representa uma abordagem promissora na degradação de compostos orgânicos em águas residuais. Esta reação oferece várias vantagens notáveis em comparação com métodos convencionais de tratamento de poluentes. Entre suas características mais notáveis, destacam-se:

1. **Eficiência na Degradação:** A presença de íons de cobre (Cu^{2+}) como catalisadores aumenta a eficiência do processo, permitindo a degradação de uma ampla gama de poluentes orgânicos, mesmo em concentrações relativamente baixas.
2. **Ampla Aplicabilidade:** Como mencionado anteriormente, a reação do tipo-Fenton de cobre tem sido aplicada com sucesso na remoção de diversos tipos de poluentes orgânicos, incluindo corantes, fenóis, pesticidas, inseticidas e antibióticos. Isso a torna uma escolha versátil para o tratamento de efluentes de diferentes origens.
3. **Sustentabilidade:** A simplicidade do processo, juntamente com a facilidade de integração em sistemas de tratamento de águas residuais existentes, contribui para sua atratividade em termos de sustentabilidade. Além disso, a reação não requer a adição de reagentes caros ou tóxicos, tornando-a uma opção economicamente viável.

4. Formação de Espécies Oxidantes Altamente Reativas: Na primeira etapa da reação, os íons de cobre (Cu^{2+}) são convertidos em espécies oxidantes altamente reativas, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Essas espécies desempenham um papel fundamental na oxidação dos poluentes orgânicos, promovendo a quebra das ligações químicas.
5. Mecanismo Controlável: O processo é facilmente controlável, permitindo ajustes nas condições reacionais para otimizar a degradação de compostos específicos. Isso proporciona uma flexibilidade valiosa para atender a diferentes requisitos de tratamento de águas residuais.

Embora tenham sido feitos avanços significativos no entendimento da reação do tipo-Fenton de cobre, ainda há espaço para pesquisa adicional. Investigar os mecanismos detalhados, explorar novos catalisadores de cobre e otimizar as condições reacionais são áreas em que a pesquisa atual está focada. Em resumo, a reação do tipo-Fenton envolvendo cobre é uma técnica promissora no tratamento de águas residuais contaminadas com poluentes orgânicos. Sua capacidade de degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos, juntamente com sua simplicidade e sustentabilidade, a tornam uma opção valiosa para abordar os desafios ambientais relacionados à poluição da água. O constante progresso na pesquisa nessa área continuará a aprimorar a eficácia e a aplicabilidade dessa abordagem inovadora no futuro.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo da aplicação de Fenton modificado com cobre para degradação de surfactantes SIBX e PAX, que são utilizados na flotação de minério de cobre e podem atrapalhar o processo e diminuir o reúso da água. De forma complementar, foi investigada a cinética de degradação das reações e a definição de melhores parâmetros do processo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para o estudo da degradação dos surfactantes de xantato, foi escolhida a técnica Cu-Fenton. Foi escolhido o cobre como catalisador, devido à presença de cobre e de xantato residual nos rejeitos do processo de beneficiamento de cobre. Este trabalho utilizou efluentes sintéticos utilizando as concentrações encontradas nos efluentes encontrados no processo de beneficiamento de minério de Cu. Um fluxograma geral do trabalho está apresentado na Figura 7.

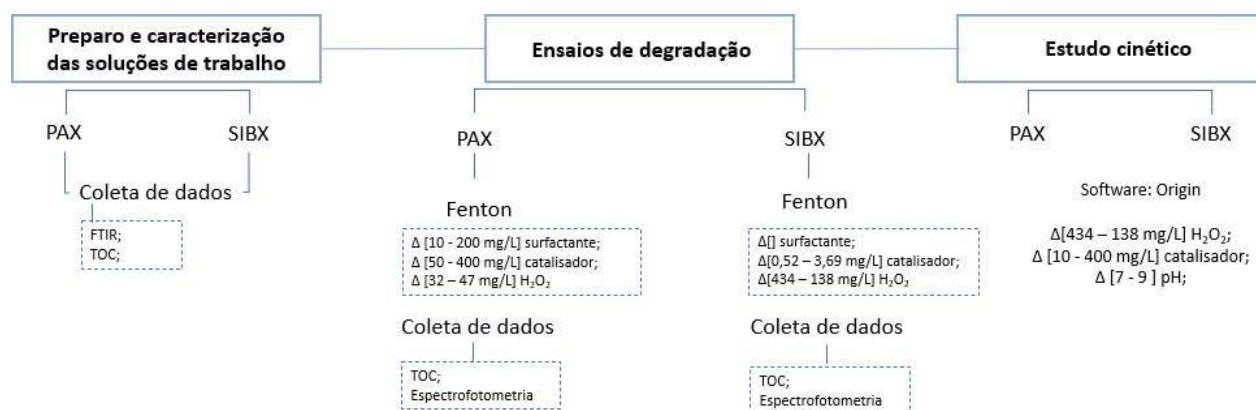


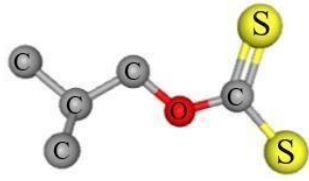
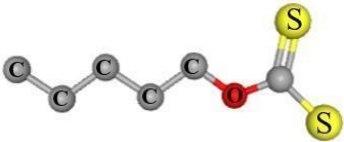
Figura 7. Fluxograma geral das etapas realizadas no presente estudo.

4.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

O surfactante utilizado foi o iso-butil xantato de sódio (SIBX, $C_5H_9OS_2Na$) e o amil xantato de potássio (PAX, $C_6H_{11}KOS_2$) com pureza $\geq 95\%$ e obtido da empresa Allure. As soluções de trabalho foram preparadas diariamente para garantir a confiabilidade. As soluções foram preparadas com água ultrapura ($EC = 1,5 \mu\Omega^{-1}$). As soluções de peróxido de hidrogênio utilizadas foram preparadas a partir do reagente peróxido de hidrogênio com pureza 50%. Quando necessário o pH foi acertado utilizando soluções de Ácido Clorídrico (HCl) $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e Hidróxido de Sódio (NaOH) $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, ambas da marca Sigma Aldrich. O Sulfato de Cobre (II) penta-hidratado foi cuidadosamente preparado em diferentes concentrações, conforme definido nos experimentos propostos.

Com os reagentes mencionados foram feitos testes Fenton. Para garantir a homogeneidade de todas as reações de degradação foi utilizado shaker do tipo orbital para cada experimento, com temperatura e rotação fixas em 21 °C e 180 rpm, respectivamente. Os testes realizados duraram 120 minutos. A Tabela 9 mostra a estrutura molecular do SIBX e do PAX, bem como algumas de suas propriedades.

Tabela 9. Propriedades dos surfactantes selecionados.

Substância	Abreviação	Estrutura molecular	M.M (g/mol)	Fórmula
Iso-butil xantato de sódio	SIBX		172,2	C ₅ H ₉ NaOS ₂
Amil xantato de potássio	PAX		202,4	C ₆ H ₁₁ KOS ₂

As amostras foram filtradas e o efluente foi coletado para análises de espectrofotometria, absorção atômica e de TOC. A concentração de xantato residual foi medida por espectrofotometria a 301 nm (Spectroquant Pharo 300). E foram analisadas na solução filtrada de cada teste. A concentração de Cu utilizando-se o equipamento de absorção atômica (AA-7000 Series Shimadzu). E a redução final do TOC foi determinada com o analisador TOC-L, marca Shimadzu. Para todas as análises quantitativas citadas foram preparadas curvas de calibração analítica, com os seguintes intervalos: 1) curvas por espectrofotometria foram realizadas em intervalos de concentração de 1 a 20 mg L⁻¹, utilizando 100 mg L⁻¹ como padrão analítico; 2) curvas por absorção atômica foram realizadas em intervalos de concentração de 0,75 a 5 mg L⁻¹, utilizando 1000 mg L⁻¹ como padrão analítico de cobre e 3) curvas de carbono total foram realizadas em intervalos de concentração de 0,5 a 100 mg/L, utilizando 1000 mg L⁻¹ como padrão analítico do hidrogenoftalato de potássio; 4) curvas de carbono inorgânico foram realizadas em intervalos de concentração de 0,5 a 10 mg L⁻¹, utilizando 100 mg L⁻¹ como padrão analítico de hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio.

4.3 PREPARO DE SOLUÇÕES

Foram fornecidas amostras sólidas de SIBX e PAX. As amostras de PAX foram moídas com almofariz e pistilo, para serem transformadas em pó. Para realizar os estudos propostos, as soluções de xantato foram preparadas imediatamente a 1 g L^{-1} em vidraria fosca, para evitar a fotodegradação do xantato pela luz. A concentração utilizada foi baseada nas encontradas nos efluentes da mineração (Garcia-leiva et al., 2019). E a partir desta solução inicial, foram feitas as diluições necessárias para cada ensaio proposto. O pH foi acertado para valores entre 7 e 9.

Todos os testes foram feitos em triplicata, em batelada em shaker do tipo orbital em Erlenmeyers de 250 mL, fixadas em temperatura de 21°C e agitação de 180 rpm. Durante os testes foram retiradas alíquotas de 0,4 mL foram retiradas amostras nos tempos 5, 10, 30, 60 e 120 min.

4.4 ENSAIOS DE CONTROLE

O objetivo dos ensaios de controle foi verificar a degradação do xantato utilizando-se peróxido de hidrogênio e de cobre de forma isolada. Ambos os testes realizados utilizaram concentrações de SIBX semelhante a encontradas em efluentes de Cu. Desta forma foram preparadas soluções de 100mL com 10 mg L^{-1} . A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada foi de $43,43\text{ mg.L}^{-1}$ e a de cobre foi de $0,73\text{ mg.L}^{-1}$.

4.5 ENSAIOS DE FENTON

Os experimentos Fenton-Cu foram feitos utilizando-se concentrações entre $0,52\text{ - }400\text{ mg L}^{-1}$ de cobre, entre $3,7\text{ - }434\text{ mg L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio e entre $10\text{ - }200\text{ mg L}^{-1}$ de xantato.

4.5.1 Reação Fenton: SIBX

4.5.1.1 Estudo variação concentração de cobre

Foi proposto um estudo exploratório verificando os efeitos da variação cobre na reação Fenton-cobre. Foram estudadas as variações estequiométricas de 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 da relação [SIBX:Cu²⁺]. Para isso variou-se a concentração de Cu²⁺ entre $0,52\text{ - }3,69\text{ mg L}^{-1}$, a concentração do H₂O₂ foi fixada em $43,43\text{ mg L}^{-1}$ e do contaminante SIBX também foi fixada em concentrações residuais de 10 mg L^{-1} . Conforme foi apresentado na Tabela 10, o pH inicial

foi 8. Nesse estudo, foram realizadas as análises da degradação do surfactante no tempo 5 e 120 minutos.

Tabela 10. Parâmetros experimentais dos ensaios de degradação do SIBX (10mg L^{-1}) no estudo de variação de cobre na reação Fenton-Cu.

[SIBX:Cu]	[Cu ⁺²] mg L^{-1}	[H ₂ O ₂] mg L^{-1}	[SIBX] mg L^{-1}
[7:1]	0,52	43,43	10
[6:1]	0,61	43,43	10
[5:1]	0,73	43,43	10
[4:1]	0,92	43,43	10
[3:1]	1,23	43,43	10
[2:1]	1,84	43,43	10
[1:1]	3,69	43,43	10

4.5.1.2 Estudo da variação concentração de peróxido de hidrogênio

Para realização de um estudo mais detalhado da degradação do surfactante SIBX foi escolhida uma nova concentração do surfactante. Levando em consideração os estudos de degradação do xantato em efluentes sintéticos, o valor de 100 mg L^{-1} de SIBX foi estabelecido (Chen et al., 2015, Garcia-Leiva et al., 2019). Esse valor leva em consideração os números encontrados em estudos sobre barragens de rejeito de plantas de mineração na China (Ai et al, 2011; Chen et al., 2015). A concentração de cobre utilizada foi de 400 mg L^{-1} , que foi o valor médio da concentração de cobre encontrado em lagoa de rejeito de uma mineradora de cobre (Jordanov et al., 2007). O pH foi ajustado em 8,8, bem próximo do encontrado na caracterização físico-química do rejeito de minério de cobre (Nascimento, 2019).

Foram feitos testes de variação da concentração de peróxido de hidrogênio. As relações [SIBX:H₂O₂] estudadas foram de [1:22], [1:17], [1:12], [1:7], que equivalem à variação de 434 – 138 mg L^{-1} da concentração de H₂O₂. A Tabela 11 mostra os parâmetros experimentais estudados pelo tempo de duração dos ensaios de 120 min.

Tabela 11. Parâmetros experimentais dos ensaios de degradação do SIBX (100 mg L^{-1}) no estudo de variação de peróxido de hidrogênio entre 434 à 138 mg L^{-1} .

[SIBX:H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]	[Cu ⁺²] mg L^{-1}	[SIBX] mg L^{-1}
[1:22]	434 mg/L	400	100
[1:17]	336 mg/L	400	100
[1:12]	237 mg/L	400	100
[1:7]	138 mg/L	400	100

4.5.2 Reação Fenton: PAX

4.5.2.1 Estudo variação concentração de peróxido de hidrogênio

Para a reação Cu-Fenton foi feito um estudo exploratório utilizando as seguintes variações estequiométricas de 1:19, 1:22, 1:25, 1:28 da relação [PAX:H₂O₂]. Com isso, foram variadas as concentrações de peróxido de hidrogênio entre $3,2 - 4,7 \text{ mg L}^{-1}$, com $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu²⁺ e 10 mg L^{-1} de PAX. Como apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros experimentais dos ensaios de degradação do PAX (10 mg L^{-1}) no tempo de 120 minutos.

[PAX:H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂] mg L^{-1}	[PAX] mg L^{-1}	[Cu ⁺²] mg L^{-1}
[1:19]	32	10	0,7
[1:22]	37	10	0,7
[1:25]	42	10	0,7
[1:28]	47	10	0,7

4.5.2.2 Estudo variação concentração de xantato

Nas reações de variação da concentração de xantato, foram estudadas as concentrações de 10, 20, 50, 100 e 200 mg L^{-1} de PAX, a concentração do Cu²⁺ foi fixada em $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ e do H₂O₂ também foi fixa em 37 mg L^{-1} . Conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX, utilizando $[\text{Cu}^{2+}]$ de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$, no tempo de 120 minutos.

$[\text{PAX}]\text{mg L}^{-1}$	$[\text{Cu}^{2+}]\text{mg L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]\text{mg L}^{-1}$
10	0,7	37
20	0,7	37
50	0,7	37
100	0,7	37
200	0,7	37

4.5.2.3 Estudo variação concentração da concentração de cobre

Nas reações de variação da concentração de cobre, foram estudadas as concentrações de 50, 100, 200 e 400 mg L^{-1} de Cu^{2+} , a concentração do surfactante foi fixada em 10 mg L^{-1} e do H_2O_2 também foi fixa em 37 mg L^{-1} . Conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX, utilizando $[\text{Cu}^{2+}]$ de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$, no tempo de 120 minutos.

$[\text{Cu}^{2+}]\text{mg L}^{-1}$	$[\text{PAX}]\text{mg/ L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]\text{mg L}^{-1}$
50	10	37
100	10	37
200	10	37
400	10	37

4.5.3 Estudo cinético: SIBX

Neste estudo, catalisador (Cu^{2+}), concentração de peróxido de hidrogênio e pH de degradação de SIBX foram estudados. As condições experimentais escolhidas utilizam condições semelhantes aos rejeitos de minério de cobre. A Tabela 15 abaixo mostra as condições estudadas.

Tabela 15. Condições aplicadas em cada experimento de degradação do surfactante SIBX [100mg L⁻¹] por meio de reação Fenton-cobre.

Condições experimentais	[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	[Cu ⁺²] mg L ⁻¹	pH
1	237	25	7
2	237	25	9
3	237	400	7
4	237	400	9
5	434	25	7
6	434	25	9
7	434	400	7
8	434	400	9
PC	336	212,5	8

4.6 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO

Neste tópico serão descritas as técnicas utilizadas para o monitoramento da degradação do contaminante nos testes descritos na Figura 7.

4.6.1 Caracterização do surfactante

A caracterização dos surfactantes SIBX e PAX foram feitas através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT IR). O método foi utilizado para verificação se as amostras recebidas continham possíveis impurezas. Os surfactantes foram analisados através do módulo de ATR em um espectrômetro Bruker FT IR Tensor 27, mas ambos os surfactantes não precisaram passar por tratamento prévio. A faixa de estudo utilizada foi entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e número de varreduras igual a 24.

4.6.2 Quantificação da degradação de xantato por espectrofotometria

A quantificação do xantato foi feita por método espectrofotométrico por absorvância. A curva de calibração foi ajustada utilizando-se padrões de 1 – 20 mg.L⁻¹ de xantato. O

espectrofotômetro utilizado nas leituras de absorvância das amostras e soluções de xantato puro foi o modelo Spectroquant Pharo 300, que possui leitura da faixa de comprimento de onda entre 190 e 900 nm.

Baseado na relação entre absorvância e concentração de solução do UV-VIS, tem-se a Lei de Beer-Lambert, apresentada na Equação 27. Essa lei afirma que quando a concentração é abaixo da concentração crítica há uma relação linear entre os valores de absorvância e concentração da amostra (Rubinson 2000). Na Figura 8 é possível observar a curva de calibração obtida.

$$Ab = -\lg(I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (27)$$

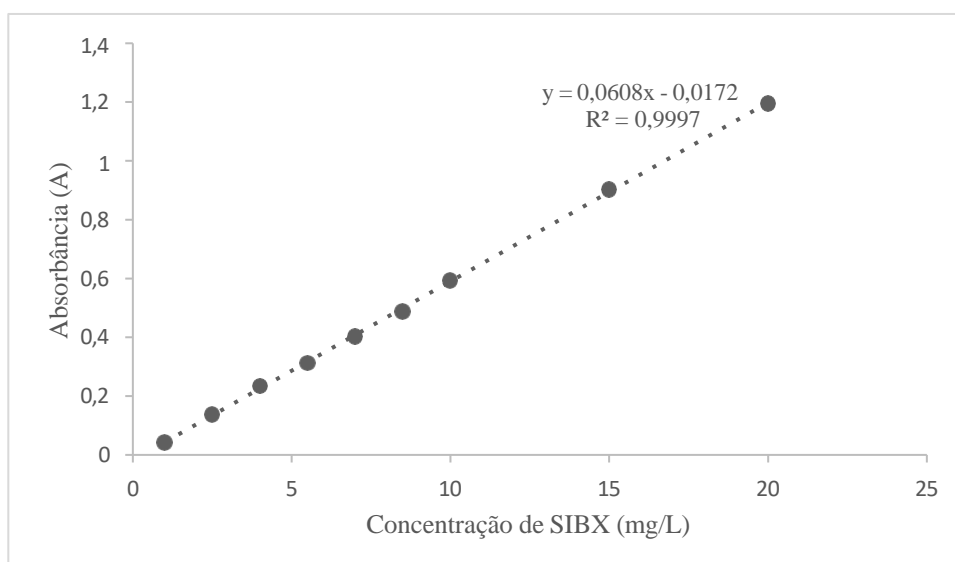


Figura 8. Curva de calibração (concentração de SIBX x Absorvância)

A equação 28 foi empregada para a determinação das concentrações do xantato SIBX neste estudo, mediante uma regressão linear com bom ajuste de $R^2=0,9997$. Os limites de detecção e de quantificação foram calculados utilizando o método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani et al., 2004). O limite de detecção da curva é de $0,083 \text{ mg L}^{-1}$, já o limite de quantificação da curva é de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$.

$$A = 0,0608 \cdot [\text{Concentração mg/L}] - 0,0172 \quad (28)$$

O mesmo procedimento foi realizado para determinação da curva de calibração do Amil xantato de Potássio (PAX). E neste caso, o pico máximo de absorvância foi encontrado no comprimento de onda de 299 nm, também muito próximo ao comprimento de onda dos xantatos

relatados na literatura que é de 301 nm. (Ai et al. 2011; Chen e Du 2014; Chen et al. 2015; Garcia et al. 2018). E esse comprimento de onda foi utilizado durante este estudo. Na Figura 9 tem-se a curva de calibração do PAX que será utilizada no presente estudo.

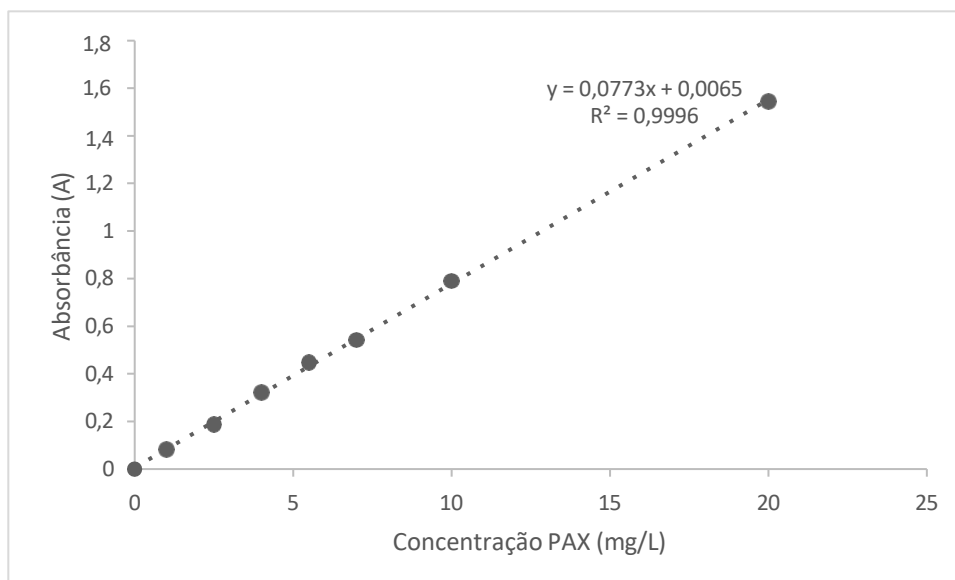


Figura 9. Curva de calibração (concentração de PAX x Absorbância)

Mediante uma regressão linear com bom ajuste de $R^2=0,9996$, tem-se na equação 29 a determinação da concentração de PAX. Os limites de detecção e de quantificação foram calculados utilizando o método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani et al., 2004). O limite de detecção da curva é de $0,065 \text{ mg L}^{-1}$, já o limite de quantificação da curva é de $0,20 \text{ mg/L}$.

$$A = 0,0773 \cdot [\text{Concentração mg/L}] + 0,0065 \quad (29)$$

4.6.3 Quantificação do Carbono Orgânico Total (COT) e Carbono Total (CT)

Para quantificação do Carbono orgânico total e do carbono total foram feitas análises em um Analisador de Carbono, do modelo TOC-L, marca Shimadzu segundo o método de oxidação catalítica a elevada temperatura, em que 4 curvas de calibração foram realizadas com intuito de fornecer ao equipamento dados para realização das quantificações de COT e CT utilizadas neste trabalho. Para análise de carbono total, foram realizadas 3 curvas de calibração de 20 - 100, 2 - 10, e 0,2 - 1 mg L^{-1} utilizando biftalato de potássio. Para análise de carbono inorgânico foi realizada uma curva com concentração entre 0,1 - 1 mg L^{-1} utilizando bicarbonato de potássio e carbonato de sódio. A curva para determinação de CT de 20 - 100 mg L^{-1} , 2 - 10 mg L^{-1} são

apresentadas as equações simplificadas para realização do cálculo de carbono total nas equações 30, 31 e 32. Para o tratamento das amostras, era retirado qualquer precipitado formado durante a reação de degradação antes de realizar as análises de carbono.

$$A = 3,961 * C_{CT} \quad (30)$$

$$A = 3,816 * C_{CT} \quad (31)$$

Os R^2 das curvas para determinação de CT 20-100 mg L⁻¹, 2-10 mg L⁻¹ e 0,2-1 mg L⁻¹ foram de 0,9996, 0,9999, respectivamente. O R^2 da curva para determinação de CI de 0,2-1 mg L⁻¹ foi de 0,9992. A equação simplificada para realização do cálculo de carbono inorgânico pode ser verificada na equação 32.

$$A = 25,49 * C_{CI} \quad (32)$$

Para o cálculo de TOC o equipamento utiliza a equação 33 abaixo. Apenas subtraindo os valores encontrados.

$$TOC = TC - CI \quad (33)$$

4.6.4 Quantificação do Ânion Sulfato

O ânion sulfato (SO₄²⁻) é um dos produtos no processo de mineralização de ambos os xantatos estudados. Para quantificação do ânion sulfato foi realizada análise do íon sulfato por cromatografia de íons. O cromatógrafo usado é da marca Thermo Scientific, modelo Ion Chromatography System (Dionex ICS-90), e cerca de 1 mL da alíquota era injetada no cromatógrafo para leitura. As leituras foram realizadas após o tempo final dos ensaios de degradação, que duravam 120 min. Para leitura das amostras, foi utilizada a curva de calibração apresentada na Figura 10. O R^2 da curva para determinação de ânion sulfato foi de 0,9994. O tempo de análise foi de 22 min por amostra, a temperatura de 30° C. O pico do ânion sulfato ficou em 15,1 minutos. Os dados foram coletados do detector de condutividade 1 (850 Professional IC 1). A coluna é do tipo Metrosep A Supp 5 – 150/4.0. A composição do eluente utilizado é de 3,2 mmol L⁻¹ de carbonato de sódio e 1,0mmol L⁻¹ de bicarbonato de sódio. O fluxo líquido no cromatógrafo foi de 0,600mL/min. A quantificação do ânion sulfato pode ser verificada pela equação 34.

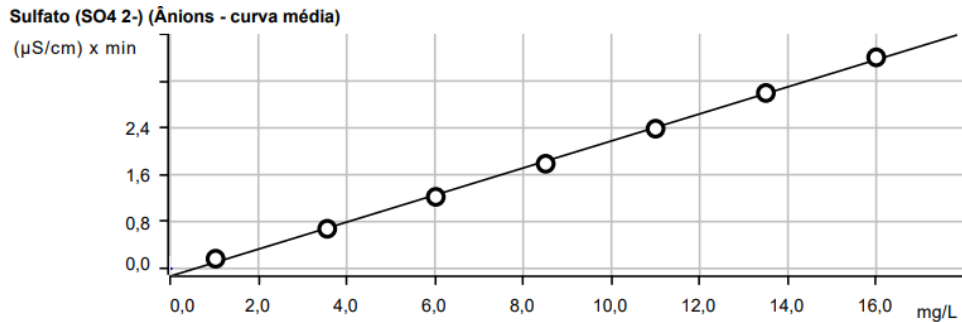


Figura 10. Curva de calibração para medição de ânions sulfato (SO_4^{2-}), curva média.

$$A = -0,133346 + 0,0115487 * Q \quad (34)$$

4.6.5 Quantificação do Cobre dissolvido

Para quantificação do cobre dissolvido na amostra no final dos testes, foi realizado a análise de Espectrometria de Absorção Atômica. O equipamento utilizado é da marca AA-7000 Series Shimadzu. A curva de calibração utilizada (Figura 11) e a Equação 35 de quantificação do cobre utilizada pelo equipamento encontra-se abaixo. O R^2 da curva para determinação de cobre dissolvido foi de 0,9993. Os limites de detecção e de quantificação foram calculados utilizando o método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani et al., 2004). O limite de detecção da curva é de $0,079 \text{ mg L}^{-1}$, já o limite de quantificação da curva é de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$.

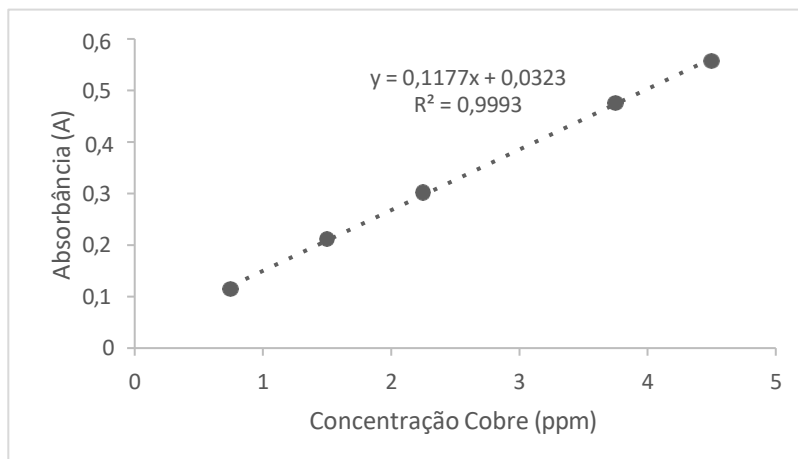


Figura 11. Curva de calibração (concentração de Cobre x Absorbância) para medição da concentração de cobre, em concentrações entre $0,75 - 5 \text{ mg L}^{-1}$.

$$C_{\text{Cu}} = (A_b - 0,0323) / 0,1177 \quad (35)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SURFACTANTE

As amostras de dos surfactantes iso-butil xantato de sódio (SIBX, $C_5H_9OS_2Na$) e o amil xantato de potássio (PAX, $C_6H_{11}KOS_2$) são sólidas e possuem uma coloração amarelada. Os surfactantes utilizados (SIBX e PAX) possuem pureza $\geq 95\%$ e são amostras de surfactantes comerciais cedidas pela empresa Allure.

5.1.1 Caracterização por FT IR

A partir do método FT IR, os surfactantes passam por identificação dos grupos funcionais. E, assim, puderam ser caracterizados de acordo com os grupos funcionais característicos das moléculas de xantato. Não foi necessário tratamento prévio do surfactante SIBX ou do PAX. Os resultados da espectroscopia FT IR encontram-se nas Figuras 12 e 13, podendo identificar-se as bandas de absorções compatíveis com estruturas do surfactante xantato.

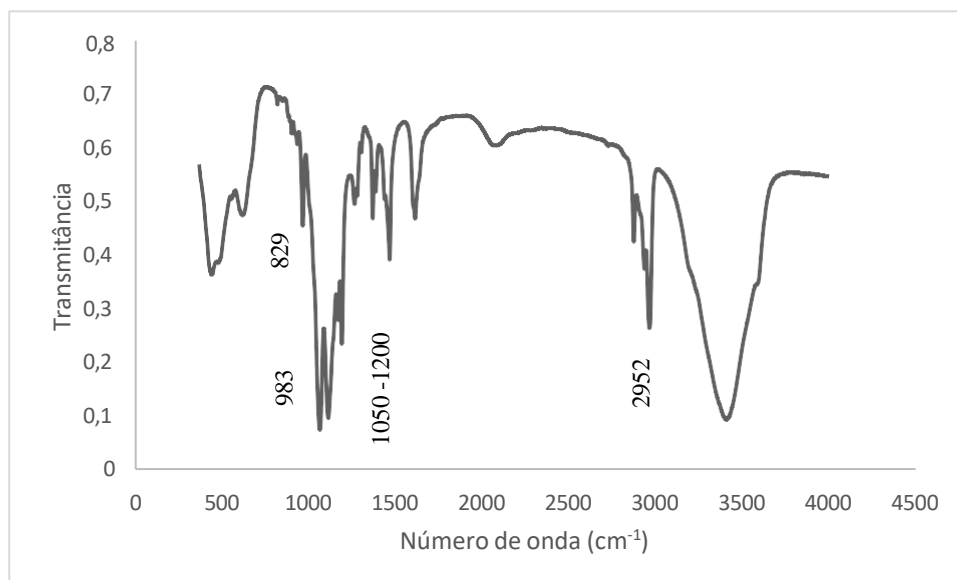


Figura 12. Espectro obtido através da Espectroscopia FT-IR na caracterização do surfactante isobutil xantato (SIBX)

No espectro do surfactante SIBX (Figura 12), as características das bandas (picos) de absorção entre: (1) 1050 e 1200 cm^{-1} indicam a existência da energia vibracional característica da ligação de (C-O-C); (2) em 2952 cm^{-1} o pico indica a presença de (C-H) do surfactante SIBX. (3) o pico em 983 cm^{-1} , próximo a 997 cm^{-1} indica a presença da ligação (C=S) (4) e pico 829 cm^{-1} , próximo a 827 cm^{-1} atribui-se à presença da ligação (C-S). (Ma et al. 2017, Ahmed 2021)

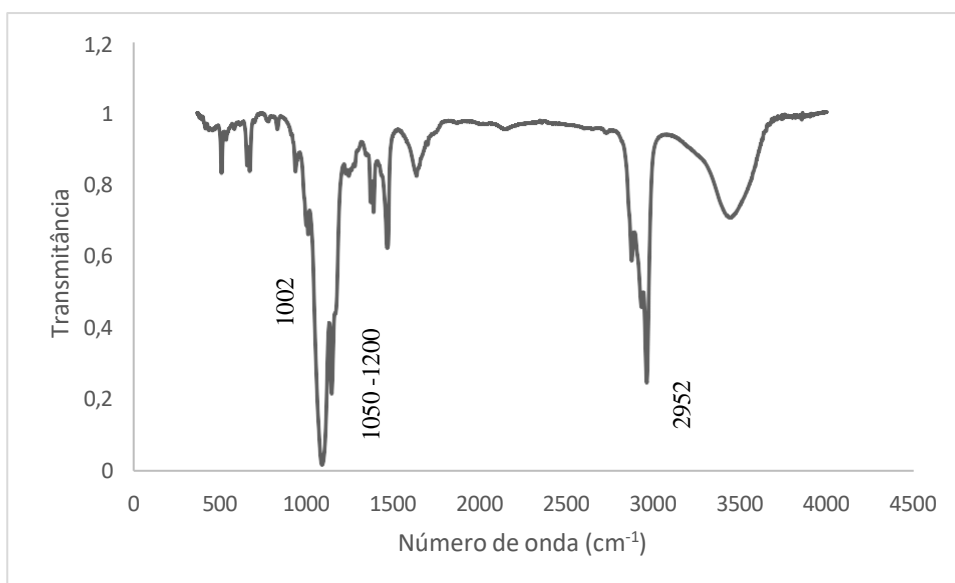


Figura 13. Espectro obtido através da Espectroscopia FT IR na caracterização do surfactante amil xantato de potássio (PAX).

No espectro do surfactante PAX (figura 13), as características das bandas de absorção entre: (1) 1050 e 1200 cm^{-1} indicam a existência da energia vibracional da ligação de (C-O-C); (2) em 2952 cm^{-1} o pico indica a presença de (C-H) do surfactante PAX. (3) o pico 1002 cm^{-1} , próximo a 997 cm^{-1} indica a presença da ligação (C=S) (Ma et al. 2017, Ahmed 2021). Assim os espectros obtidos através do FT IR foram compatíveis às análises de um surfactante xantato do tipo SIBX e PAX realizadas (Ma et al. 2017, Ahmed 2021). Segue a tabela 16 com uma comparação dos espectrogramas obtidos.

Tabela 16. IR bandas e picos de absorção para o PAX e o SIBX.

Bandas/Picos de absorção	(C-H), cm^{-1}	(O-C-O), cm^{-1}	(C=S), cm^{-1}	(C-S), cm^{-1}
SIBX	2952	1050-1200	983	829
PAX	2952	1050-1200	1002	-

Considerando que os surfactantes utilizados no beneficiamento de minérios raramente são encontrados em composição totalmente pura devido a possíveis falhas no processo de produção ou nas matérias-primas utilizadas (Neder e Filho, 2014), é comum a ocorrência de picos próximos, porém não idênticos, aos dos estudos mencionados na literatura. Esse cenário ressalta a importância de uma análise cuidadosa dos surfactantes comerciais e das variações em suas

composições ao investigar a caracterização das amostras. Além disso, esse contexto instiga a necessidade de aprofundar os estudos para compreender melhor os picos e bandas de absorção que ainda não foram completamente caracterizados, visando a obtenção de resultados mais abrangentes e precisos no tratamento desses compostos poluentes.

5.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO: SIBX

5.2.1 Experimentos de controle

Esses experimentos foram propostos com o intuito de verificar a real influência dos componentes reacionais isoladamente para evidenciar a efetiva participação de cada um no processo de degradação. No primeiro experimento, foi utilizado SIBX (10 mg L^{-1}), cobre ($0,73 \text{ mg L}^{-1}$), e peróxido de hidrogênio ($43,43 \text{ mg L}^{-1}$). No segundo experimento, apenas o SIBX (10 mg L^{-1}) e o cobre ($0,73 \text{ mg L}^{-1}$), já no terceiro experimento foi observada a reação do SIBX (10 mg L^{-1}) com apenas o peróxido de hidrogênio ($43,43 \text{ mg L}^{-1}$). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 14.

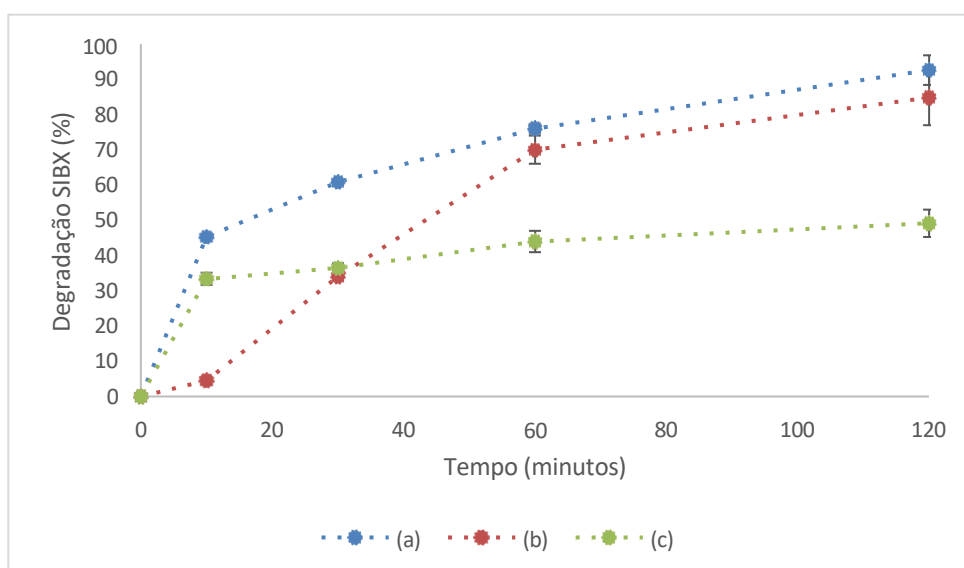


Figura 14. Comparação dos perfis de degradação em que nas condições: (a) $[\text{SIBX}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,73 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 43,43 \text{ mg L}^{-1}$. (b) $[\text{SIBX}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 43,43 \text{ mg L}^{-1}$. (c) $[\text{SIBX}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 0,73 \text{ mg L}^{-1}$.

As degradações de SIBX nos primeiros 10 minutos nos experimentos (a), (b) e (c) foram de 45,3%; 4,5%; e 33,3%, respectivamente. Ao fim dos experimentos (a) e (b) houve 92% e 85% de degradação de xantato. Ao final dos 120 minutos tem-se no experimento (c) a degradação

de SIBX de atingindo próximo de 50%. No ensaio em que há apenas a reação de xantato com peróxido de hidrogênio (b), é visto que nos primeiros 30 minutos a degradação demora mais tempo para atingir seu ponto máximo em comparação com a reação Fenton (a). A partir de 60 minutos a reação (b) tem comportamento e taxa de degradação parecido com a reação (a). O comportamento inicial da reação Fenton é esperado, pois, nesse tipo de processo boa parte do surfactante é degradado nos primeiros 10 minutos, e são nesses tempos iniciais que a cinética de reação pode ser definida.

O mesmo experimento foi feito para o PAX. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 14. No experimento (d), foi utilizado PAX (10 mg L^{-1}), cobre ($0,73 \text{ mg L}^{-1}$), e peróxido de hidrogênio (37 mg L^{-1}). No experimento (e), foi observada a reação do PAX (10 mg L^{-1}) com apenas o peróxido de hidrogênio (37 mg L^{-1}), e no experimento (f) apenas o PAX (10 mg L^{-1}) e o cobre ($0,73 \text{ mg L}^{-1}$).

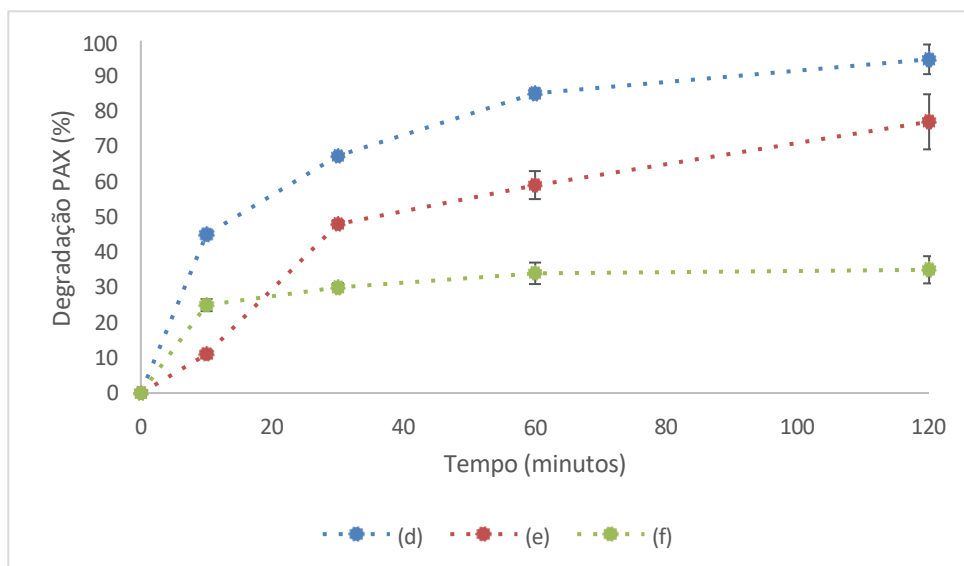


Figura 15. Comparação dos perfis de degradação em que nas condições: (d) $[\text{PAX}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,73 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 37 \text{ mg L}^{-1}$. (e) $[\text{SIBX}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 37 \text{ mg L}^{-1}$. (f) $[\text{SIBX}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 0,73 \text{ mg L}^{-1}$.

As degradações de PAX nos primeiros 10 minutos nos experimentos (d), (e) e (f) foram de 45%; 11,2%; e 25%, respectivamente. Ao fim dos experimentos (d) e (e) houve 94,7% e 77% de degradação de xantato. Ao final dos 120 minutos tem-se no experimento (f) a degradação de PAX de atingindo próximo de 50%. O perfil de degradação do PAX em todas as condições estudadas teve várias semelhanças com o perfil de degradação do SIBX. Ambos os experimentos (d) e (e) apresentaram bons resultados de degradação, o que também aconteceu

com os experimentos (a) e (b). No experimento em que há apenas a reação do xantato com o cobre (c) e (f) a degradação, nos primeiros 10 minutos tem a sua maior variação de concentração de xantato, mantendo-se, após isso, estável ao longo dos 120 minutos do ensaio. Isso ocorre devido à ocorrência da formação de um precipitado no estágio inicial da adição do cobre, resultando em uma degradação inicial de mais de 30%. O precipitado formado pode ser visto na Figura 16.

Como previsto no estudo de Sheng et al. (2016), houve a formação de um precipitado amarelo ao final do tempo de 120 min. A reação foi expressa pela equação 8. A interação do xantato com o cobre pode resultar na formação de compostos como o xantato metálico, xantato cuproso e dixantogênio (Chang et al., 2003; Chang et al., 2007). Um indício da formação desses compostos pode ser vista no estudo de Chang (2007), foram analisadas amostras do complexo formado pela interação do xantato com o cobre, verificando a presença de elementos como carbono, oxigênio, enxofre, cobre e sódio por meio de mapeamento utilizando o equipamento microscópio eletrônico de varredura (MEV). Além disso, o FT IR gerado por sua pesquisa identificou ligações C-O-C, C-H, C-S e metal-S no referido complexo. No entanto, para comprovar a existência desses elementos (carbono, oxigênio, enxofre, cobre e sódio) no presente estudo e confirmar a formação desses compostos, torna-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia de testagem e análise analítica adequada.

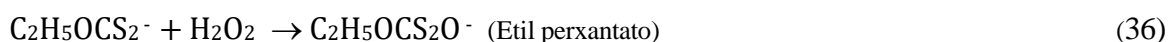


Figura 16. Formação de precipitado amarelo da interação do xantato com o cobre no ensaio (c).

Outro aspecto importante que deve ser mencionado é a possibilidade de disposição desse rejeito amarelo do processo em aterro sanitário. Chang (2007) realizou testes de procedimento de lixiviação de característica de toxicidade (PLCT) nas amostras formadas na interação do xantato com o cobre. O objetivo principal desse teste é simular as condições do ambiente em que a amostra pode estar exposta, como aterros sanitários ou solos contaminados. O procedimento de lixiviação avalia a solubilidade dos contaminantes inorgânicos na amostra em contato com água ou outros líquidos, simulando as condições de chuva ou infiltração de águas subterrâneas. O procedimento de lixiviação de característica de toxicidade é um ensaio laboratorial fundamental para a análise da mobilidade de contaminantes inorgânicos em amostras sólidas, bem como para a determinação da possível classificação desses materiais como "perigosos". Essa avaliação é essencial para compreender o potencial impacto ambiental de resíduos e solos contaminados, bem como para estabelecer diretrizes adequadas de manejo e descarte. A primeira etapa do teste consiste na preparação cuidadosa da amostra sólida, seguindo rigorosamente as especificações e normas pertinentes. Nesse processo, a amostra é coletada e, em seguida, submetida a procedimentos de trituração e peneiramento para se obter partículas de tamanho padronizado e representativo. Na sequência, a amostra preparada entra em contato com um líquido extrator, que geralmente é água destilada ou uma solução ácida, durante um período determinado. Esse líquido percola através da amostra, lixiviando os contaminantes inorgânicos presentes. Essa etapa simula as condições ambientais em que a amostra pode estar exposta, como chuvas ou infiltração de águas subterrâneas. Após a interação da amostra com o líquido extrator, o lixiviado resultante é cuidadosamente coletado e armazenado para análise posterior. Em seguida, o lixiviado é submetido a uma série de análises químicas rigorosas para determinar a concentração dos contaminantes inorgânicos presentes. Esses resultados são então comparados com os limites e critérios estabelecidos pelas regulamentações ambientais aplicáveis. Com base nas conclusões dessas análises, a amostra é classificada como "perigosa" ou "não perigosa", de acordo com os parâmetros estabelecidos pelas autoridades ambientais. A classificação como "perigosa" implica na necessidade de adotar medidas especiais de gerenciamento e descarte, garantindo a proteção do meio ambiente e da saúde pública. Por outro lado, a classificação como "não perigosa" permite a aplicação de procedimentos de manejo menos rigorosos, desde que estejam em conformidade com as regulamentações vigentes.

Os resultados obtidos pelo estudo do Chang (2007) mostraram que a concentração de íons cobre no lixiviado foi de 0,5-1,0 mg/L do complexo Cu-xantato formado. Obtendo uma concentração de cobre menor do que os limites regulatório PLCT da EPA de Taiwan (15 mg L^{-1}).

Portanto, é uma conclusão plausível afirmar que o complexo Cu-Xantato estudado por Chang (2007) não possui propriedades lixiviantes tóxicas e pode ser categorizado como um resíduo não perigoso em Taiwan, e conseqüentemente pode ser descartado em aterros sanitários sem a necessidade de tratamento adicional. Para verificar essa hipótese no possível complexo Cu-xantato formado neste trabalho, seria necessário fazer o teste de PLCT nas amostras e adaptar os parâmetros para a legislação brasileira. Caso o resultado da concentração de íons de cobre do lixiviado seja acima do permitido ainda seria possível a indicação de tratamento adicional no processo para recuperação do metal e subsequente disposição do rejeito em aterro sanitário. O ensaio controle (b) utilizando apenas o peróxido de hidrogênio em reação permitiu uma verificação do modelo proposto por Chen et al. 2015. Chen (2015) propõe que o etil xantato ao entrar em contato com o peróxido de hidrogênio é completamente degradado. A decomposição do etil xantato, em meio básico, segue o seguinte mecanismo de degradação encontrado na equação 36, 37, 38. O comportamento dos xantatos, incluindo o etil xantato e o SIBX pode ser semelhante em algumas reações químicas, especialmente quando se trata de sua afinidade por certos íons metálicos, como cobre, que é relevante na flotação de minérios.



Para comparar adequadamente a degradação do SIBX com a do etil xantato, é fundamental conduzir estudos em condições semelhantes, incluindo concentração inicial, pH e temperatura. Além disso, a análise dos produtos de degradação e a compreensão dos mecanismos envolvidos são cruciais para uma comparação significativa. Idealmente, a comparação deve ser realizada em um ambiente controlado de laboratório para garantir a consistência dos resultados. Um estudo da degradação do SIBX com peróxido de hidrogênio foi proposto e realizado para verificar se o mecanismo de Chen (2015) se comportaria da mesma forma com a degradação utilizando o iso-butil xantato. A Figura 17 apresenta o perfil de degradação nos primeiros 60 minutos de ensaio. E a tabela 17 mostra alguns dos principais compostos resultantes da degradação do xantato e seus comprimentos de onda.

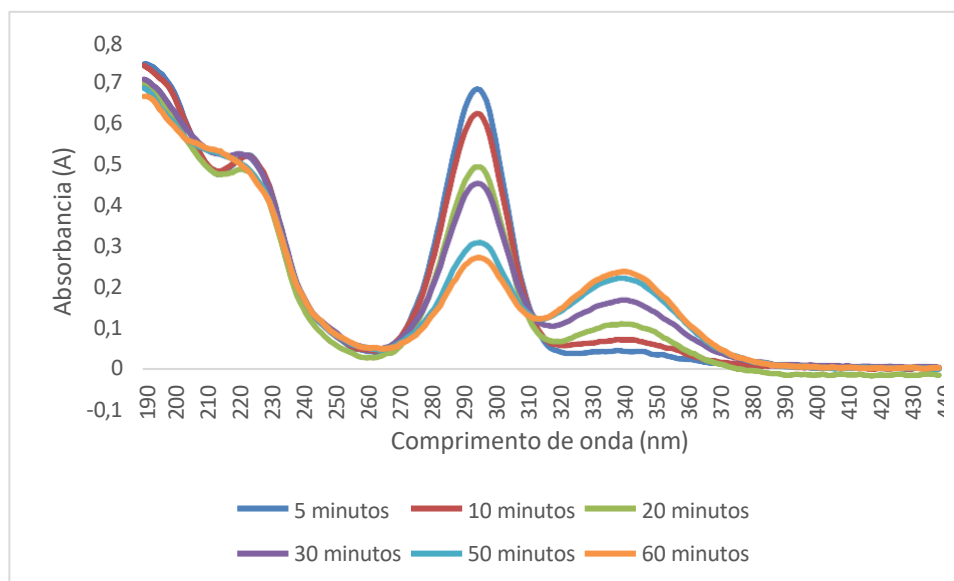


Figura 17. Espectro UV/Vis da degradação do SIBX por peróxido de hidrogênio utilizando as condições $[\text{SIBX}]_0=10\text{mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=43,43\text{mg L}^{-1}$, $\text{pH}=8$, $T=21^\circ\text{C}$. Na figura têm-se os tempos 5, 10, 20, 30, 50 e 60 minutos.

Tabela 17. Valores do UV/Vis dos picos do xantato e os principais produtos gerados da degradação do xantato. Os ânions desta tabela são neutralizados pelo cátion Na^+ (Adaptado: Chen et al. 2015)

Substância	Abreviação	Fórmula	Comprimento de onda (nm)
Xantato	X	OCS_2^-	226 / 301
Perxantato	PX	OCS_2O^-	347
Tiocarbonato	TC	OCSO^-	223,5
Dixantogênio	(EX) ₂	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$	238 / 283
Etanol	Et	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	192
Tiosulfato	TS	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	215
Sulfato de dicarbonato	CS_2	CS_2	206,5

Conforme delineado na Figura 17, verifica-se ao longo do período uma redução do pico no comprimento de onda de 301 nm, acompanhada pela atenuação do pico em 226 nm. Tais fenômenos são associados à presumível degradação do SIBX. Adicionalmente, observa-se a manifestação de um pico em 347 nm, o qual sugere a possível formação de iso-butil perxantato

(Chen et al., 2015). É provável que tenha se formado os mesmos produtos que foram sugeridos no processo de degradação do etil xantato, os quais estão descritos nas equações (37, 38 e 39). Caso haja o reúso de águas residuais, a presença de perxantato pode levar a uma melhoria na flotação, aumentando a seletividade e a recuperação dos minerais desejados. Isso pode ocorrer porque o perxantato pode ajudar a formar complexos de superfície que aderem mais fortemente aos minerais alvo, promovendo a sua flotação. Em outras circunstâncias, o perxantato pode competir com os reagentes de flotação primários, como os xantatos originais, pela adsorção na superfície dos minerais. Isso pode levar a uma menor eficiência de flotação ou à supressão da flotação, especialmente se as concentrações de perxantato forem altas (Baltar, 2010).

Não é perceptível pelo método UV/Vis a formação de outros intermediários (sulfato de dicarbonato, tiosulfato e dixantogênio). O método por UV/Vis é considerado um método qualitativo simples, portanto, em estudos voltados para a formação de intermediários recomenda-se o uso complementar de outras técnicas analíticas, uma vez que outros compostos podem absorver na mesma banda de análise.

Para entender melhor outro parâmetro que rege essa reação de degradação do SIBX com o peróxido de hidrogênio foi feito um monitoramento do pH ao longo dos 120 minutos, a figura 18 retrata os valores encontrados. O pH desempenha um papel crucial no processo de degradação do xantato. Um pH apropriado estabelece condições otimizadas para a geração de radicais hidroxila, como observado por Cheng et al. em 2015. No entanto, é importante ressaltar que o comportamento do xantato no processo Fenton modificado com cobre pode diferir em comparação com o processo de Fenton convencional devido à interação do xantato e seus subprodutos com o cobre. O cobre pode formar complexos com o xantato, o que pode influenciar tanto na degradação quanto na estabilidade do xantato em diferentes faixas de pH. Para a decomposição do SIBX em meio ácido tem-se a Equação 6 proposta por Shen et al. 2016. A degradação de xantato em meio ácido é justificada pela formação de substâncias intermediárias instáveis e formação de CS₂ que é um gás tóxico.

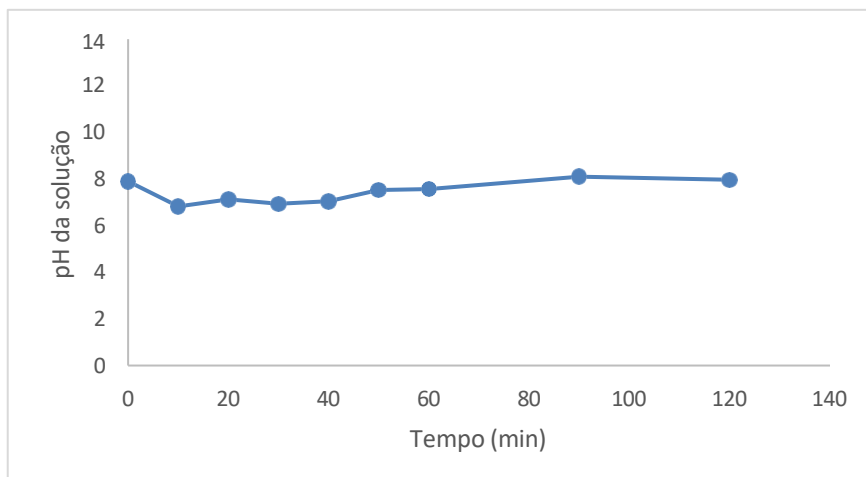


Figura 18. Estudo do pH na degradação do xantato SIBX por peróxido de hidrogênio ([SIBX]₀=10mg/L, [H₂O₂]= 43,43mg/L, pH=8, T=21°C)

O valor de pH inicial escolhido foi 8, próximo do encontrado na caracterização físico-química do rejeito da barragem de minério de cobre (Nascimento, 2019). A variação o pH desta reação foi entre 8 e 6. No estudo conduzido por Chen (2015), tem-se a concentração de xantato no valor de 400mg L⁻¹, concentração de peróxido de hidrogênio variando com base na relação molar de [xantato:H₂O₂] entre [1:1] a [1:8]. Nesse estudo conduzido por Chen (2015), experimentos de degradação de etil xantato com peróxido de hidrogênio conduzidos abaixo do pH=9 apresentaram uma diminuição do pH ao longo do tempo, apresentando ao final do ensaio o valor final de pH entre 5 e 2. À medida que se aumenta a relação molar de [xantato: H₂O₂] as variações de pH diminuem, e isso concorda com o estudo do SIBX proposto acima em condições semelhantes. O que pode ser concluído é que o aumento da relação molar [xantato: H₂O₂] diminui a variação do pH.

Para entender melhor a relação do pH na degradação de SIBX recomendam-se estudos voltados para o entendimento da formação de intermediários e complexos para complementar as discussões desse tópico. Verificando a presença e interferência de outros compostos formados durante a degradação no pH. Sendo, assim, necessário o desenvolvimento de metodologia para testagem e confirmação analítica.

5.2.3 Reação Fenton-cobre: variação das concentrações de cobre

Na reação Fenton-cobre foram estudadas as variações estequiométricas de 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 [SIBX:Cu²⁺], conforme as condições e resultados apresentados na Tabela 10. As equações 39 e 40 mostram a relação de degradação do SIBX com o peróxido de hidrogênio em meio básico e foram propostas a partir do modelo utilizado na degradação do etil xantato

(Garcia-Leiva, 2019). Foi definido a relação molar de [1:22] de [SIBX:H₂O₂] como a relação para mineralização total do composto (Equação 49). A Tabela 18 e a Figura 19 apresentam os resultados das degradações obtidas.

Tabela 18. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do SIBX (10mg L⁻¹) nos tempos de 5 e 120 minutos. [H₂O₂= 4,34 mg L⁻¹; pH=8; T=25°C]

[SIBX:Cu]	[Cu ²⁺]mg/L	Degradação (%) 5 min	Degradação (%) 120 min
[7:1]	0,52	19,62	79,49
[6:1]	0,61	29,57	90,72
[5:1]	0,73	39,93	92,59
[4:1]	0,92	56,05	78,64
[3:1]	1,23	66,63	85,54
[2:1]	1,84	68,63	89,93
[1:1]	3,69	67,81	89,19

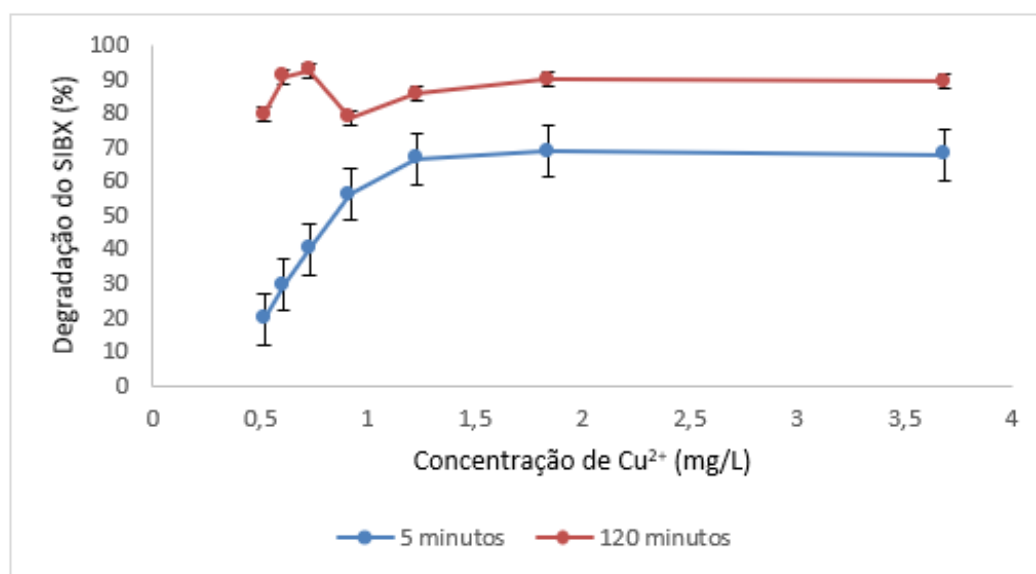
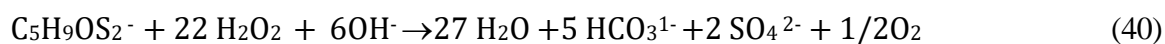


Figura 19. Degradação de SIBX nos tempos 5 e 120 min variando a concentração de cobre entre 0,5 – 3,7 mg L⁻¹. [H₂O₂= 4,34 mg L⁻¹; pH=8; T=25°C]



Na Figura 19 é perceptível dois pontos de degradação máxima, no tempo 120 minutos, utilizando as concentrações de cobre de 0,61 e 0,73 mg L⁻¹. A formação de um pico de degradação durante o processo Fenton com cobre como catalisador na degradação do surfac-

tante xantato é um fenômeno complexo que pode ser explicado por vários fatores. Primeiramente, a concentração otimizada de reagentes desempenha um papel crucial. Quando a proporção ideal entre íons de cobre e peróxido de hidrogênio é alcançada, ocorre uma maximização na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Esses radicais altamente reativos são os principais agentes responsáveis pela degradação do xantato, resultando em um aumento significativo na taxa de degradação e, conseqüentemente, na formação do pico de degradação. Além disso, deve-se notar que o acúmulo de peróxido de hidrogênio no sistema pode influenciar a dinâmica da reação. O excesso de peróxido de hidrogênio pode, de fato, sequestrar os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), reduzindo sua disponibilidade para a degradação do xantato. Isso pode explicar a limitação do aumento da concentração de H_2O_2 para aumentar ainda mais a degradação do xantato, conforme observado em estudos anteriores (Garcia-Leiva, 2019; Cheng et al., 2015; Nogueira et al., 2007).

É importante salientar que a concentração de cobre permitida para que o lançamento de efluente no corpo receptor seja possível é de 1mg/L (CONAMA, 2011), vinte vezes menor que a concentração de ferro permitida, o que torna o desenvolvimento e possibilidade de aplicação dessa técnica (Fenton-Cu) mais restrito. Por isso, apenas as quatro primeiras condições do estudo anterior foram selecionadas para o estudo do comportamento da degradação de SIBX pelo tempo. A figura 20 apresenta o perfil de degradação de SIBX obtidos para as concentrações de cobre escolhidas.

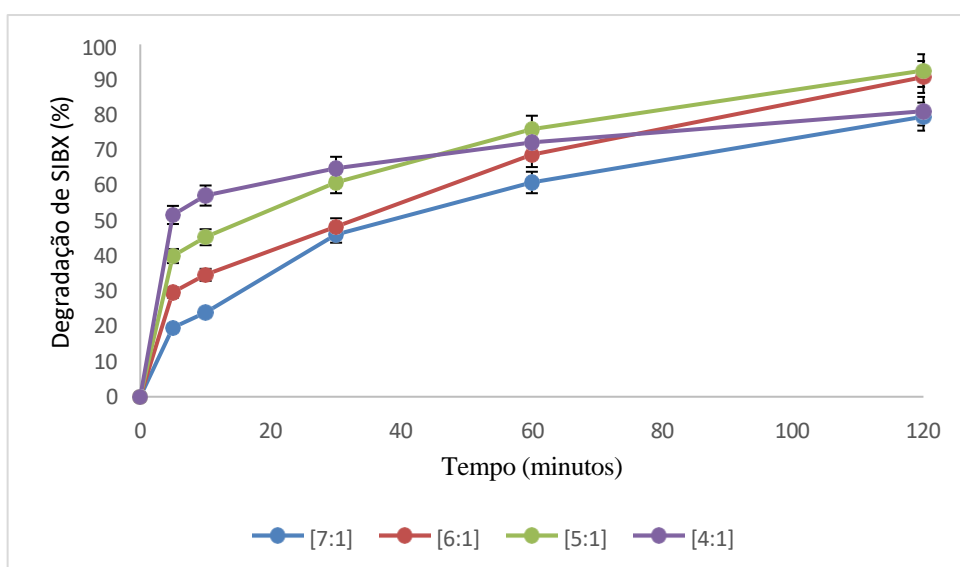
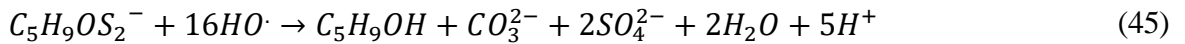
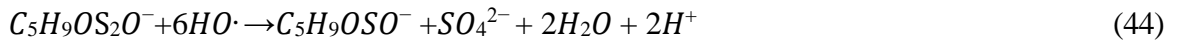
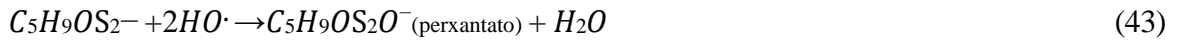
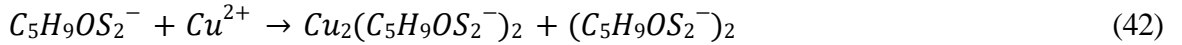
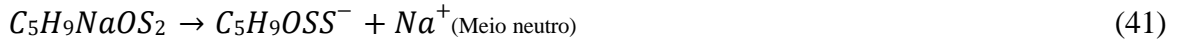


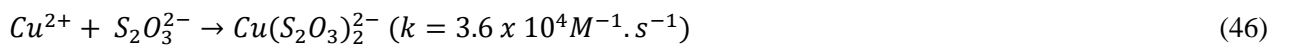
Figura 20. Comportamento da degradação de SIBX utilizando concentrações de cobre abaixo de 1mg/L nos tempos 5, 10, 30, 60 e 120 minutos. Relações estequiométrica estudadas $[\text{SIBX}:\text{Cu}^{2+}] = [7:1]; [6:1]; [5:1]; [4:1]$. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,34\text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 8$; $T = 25^\circ\text{C}$

Nesse estudo foi visto que em concentrações abaixo de 1ppm de cobre, nos 10 primeiros minutos, as amostras mostraram mesma tendência de degradação, à medida que aumenta a quantidade de cobre maior é a degradação inicial do SIBX. Esse comportamento não se mantém no resto do ensaio. Foi obtido a degradação máxima de SIBX em concentração residual de 92,6%, nos pontos [5:1] ($[Cu^{2+}] = 0,73m L^{-1}$) e [6:1] ($[Cu^{2+}] = 0,61 mg L^{-1}$).

Observando os modelos propostos por Chen (2015) e Shen (2019) foi proposto o seguinte mecanismo de degradação do SIBX pelo Fenton-Cu (Equações 41 - 48). Inicia-se com a dissociação do xantato no meio neutro (Equação 41) (Shen et al. 2019). O xantato então combina-se facilmente com o Cu^{2+} livre em solução, adquirindo maior estabilidade à degradação (Equações 42). Todas essas reações ocorrem em paralelo com a oxidação do xantato pelo $HO\cdot$. Nessa reação de degradação do SIBX, é esperado a formação do iso-butil perxantato. A reação Cu-Fenton (Equações 43-45) continua até a possível mineralização completa.



Além disso, deve-se levar em consideração que a oxidação do xantato pode formar tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) (Equação 46) que reage mais rapidamente com Cu^+ ($k = 4 \times 10^5 M^{-1}.s^{-1}$) do que a reação entre H_2O_2 e Cu^{2+} ($k < 1 M^{-1}.s^{-1}$) que prioriza a geração de $HO\cdot$ da reação Cu-Fenton. Na Equação 47, é formado o complexo $Cu(S_2O_3)_2^{2-}$ pela reação do cobre com o tiosulfato (Li et al., 2023; Garcia-leiva et al., 2019). O tiosulfato também reage em paralelo com o H_2O_2 disponível na solução formando sulfato (Equação 48) (Chen et al., 2015).



5.2.4 Reação Fenton-cobre: Variação das concentrações de H₂O₂

Para os estudos de degradação do xantato em efluentes sintéticos variando as concentrações de H₂O₂, o valor de 100mg L⁻¹ de SIBX foi estabelecido. Esse valor leva em consideração os valores encontrados em estudos sobre barragens de rejeito de plantas de mineração na China (Ai et al, 2011; Chen et al., 2015) A concentração de cobre utilizada foi de 400 mg L⁻¹, que é a concentração encontrada em média na lagoa de rejeito de minério de cobre (Jordanov, 2007). O pH utilizado foi de 8,8 bem próximo do encontrado na caracterização físico-química do rejeito da barragem (Nascimento, 2019).

Os experimentos de Garcia-Leiva (2019) mostraram que apenas 26 a 37% do peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo Fenton de degradação do xantato (Garcia-Leiva et al., 2019). Essa informação é importante, pois neste trabalho foi utilizado o mesmo modelo de degradação e com valores de concentração de xantato e pH próximos. Assim é esperado que a quantidade de peróxido de hidrogênio consumido seja abaixo dos 40%, diminuindo a eficiência do processo, pois o consumo de peróxido de hidrogênio está diretamente relacionado com o percentual de hidroxila disponível no processo (Equação 30 e 31). Com o intuito de maximizar o consumo de H₂O₂ para obter mais radical hidroxila (.OH) disponível no efluente para o processo de degradação, foi estudado a utilização de uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio. Como apresentado na equação, seriam necessários 22 mols de H₂O₂ para mineralizar 1 mol de SIBX (nesse estudo refere-se a concentração de 100 mg L⁻¹ de xantato e 434 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio).

A concentração de H₂O₂ estudada foi de 187, 236, 286, 335, 434 mg L⁻¹. A figura 21 ilustra esses resultados durante os primeiros 120 minutos de ensaio.

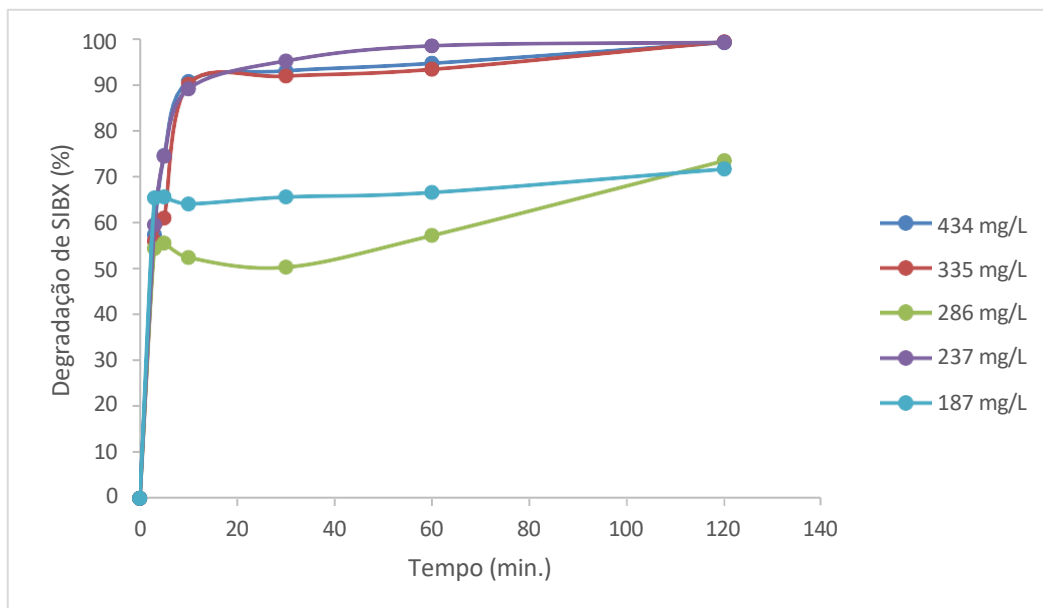


Figura 21. Comportamento da degradação do surfactante SIBX variando o peróxido de hidrogênio entre 187 – 434 mg L⁻¹.

O surfactante SIBX foi degradado, rápido, nas concentrações 434, 335 e 237 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio estudadas. Em apenas 5 minutos, utilizando nas condições 237 mg L⁻¹ o SIBX havia degradado 75%. Em 120 minutos o surfactante foi mineralizado em mais de 99% nos melhores pontos estudados. Esses valores concordam com trabalhos reportados na literatura sobre degradação de xantato em efluente sintético por meio do processo Fenton (Cheng et al. 2015, Garcia-Leiva et al., 2019; Ai G. et al. 2011).

Ao variar a concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo Fenton para a degradação do surfactante xantato, diversos efeitos podem ser normalmente observados. Primeiramente, o aumento na concentração de H₂O₂ pode resultar em uma maior geração de radicais hidroxila (•OH), impulsionando significativamente a taxa de degradação do xantato. Esse aumento na taxa de remoção do poluente pode levar à formação de um pico de degradação, onde a eficiência na eliminação do xantato é maximizada (Cheng et al. 2015, Garcia-Leiva et al., 2019; Ai G. et al. 2011) Em determinadas circunstâncias, um excesso de peróxido de hidrogênio pode levar à formação de intermediários de reação que competem com os radicais hidroxila na degradação do xantato. Esses intermediários podem ser menos reativos ou mais estáveis temporariamente, reduzindo a eficácia dos radicais •OH e contribuindo para a formação do pico de degradação (Garcia-Leiva et al., 2019; Ai G. et al. 2011).

Outro fator a ser considerado é a influência do cobre como catalisador no processo Fenton, que pode afetar a formação dos radicais hidroxila e, conseqüentemente, alterar o perfil de degradação do xantato (Martins et al., 2021). A complexa interação entre o cobre e os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pode contribuir para a ocorrência de picos, de degradação máxima, durante a degradação do surfactante. Algumas dessas interações podem resultar na formação de intermediários reativos que podem diminuir a velocidade da reação, levando a estados quase estacionários durante o processo. Além disso, é fundamental considerar outros fatores que podem surgir durante a degradação do xantato. Entre esses fatores estão a possível formação de compostos mais tóxicos do que os não degradados inicialmente. Isso ressalta a importância de não apenas avaliar a degradação do xantato em si, mas também de realizar uma análise abrangente dos produtos da reação e de seus efeitos ambientais. Em um contexto específico, em que o efluente resultante pode ser reutilizado em um processo de flotação de minérios de cobre, é crucial evitar a formação de intermediários que possam prejudicar a eficiência da flotação. O excesso de xantato ou dixantogênio, por exemplo, pode interferir no processo de flotação, destacando a importância de minimizar a formação desses intermediários durante o processo de degradação. Portanto, ao avaliar os resultados do processo Fenton para a degradação do surfactante xantato, é imperativo conduzir análises detalhadas das reações intermediárias e dos produtos, levando em consideração não apenas a eficiência da degradação, mas também o impacto desses produtos no contexto de aplicação do efluente (Baltar, 2010; Chen et al., 2015). A tabela 19 mostra os resultados obtidos das concentrações finais de redução de carbono orgânico total das amostras.

Tabela 19. Resultados da degradação de TOC do surfactante SIBX variando entre 187 – 434 mg L⁻¹ a concentração de peróxido de hidrogênio no tempo final de 120 minutos.

[H ₂ O ₂]mg/L	Redução de TOC (%)
434	58,21
335	68,35
286	22,21
237	81,21
187	26,46

Foi feito um acompanhamento do carbono total da amostra nos melhores pontos do estudo anterior (434, 335 e 237 mg L⁻¹) da concentração de H₂O₂. Os resultados podem ser vistos na figura 22. O melhor ponto ([H₂O₂] = 237 mg L⁻¹) foi o que utilizou menor concentração

de peróxido de hidrogênio, em que foi atingido acima de 80 % de degradação carbono total. Os resultados da degradação em 120 minutos foram de 58%, 68% e 81%, nas concentrações de 434, 336 e 237 mg L⁻¹, respectivamente.

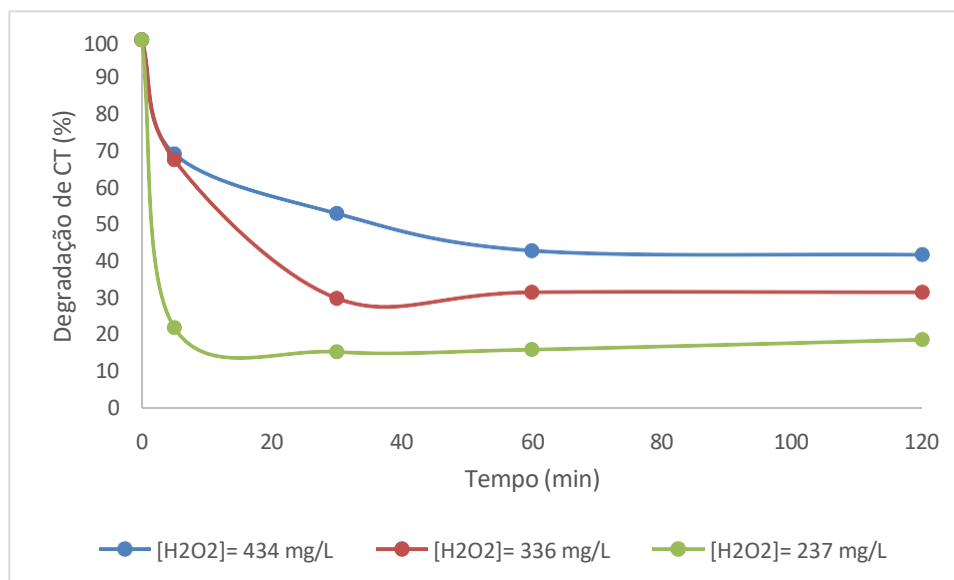
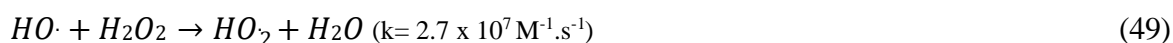


Figura 22. Degradação de carbono total do surfactante SIBX variando a concentração de peróxido de hidrogênio entre 237 – 434 mg L⁻¹.

A análise dos resultados indica que, sob uma concentração de peróxido de hidrogênio de 434 mg/L, a relação estequiométrica inicialmente proposta de [SIBX:H₂O₂] de [1:22] não resulta na mineralização completa do xantato. No entanto, ao adotar uma proporção estequiométrica alternativa de [1:12], com uma concentração correspondente de peróxido de hidrogênio de 237 mg/L, alcançou-se uma mineralização de 81%. Uma hipótese plausível é que uma parcela das moléculas de H₂O₂ não tenha passado pelo processo de decomposição em radicais hidroxila (•OH) na relação estequiométrica original de 1:22. Assim, nesse caso, pode ser observado que nem sempre o aumento do oxidante acarreta aumento de degradação do contaminante (Lima et al., 2023). Este efeito pode ocorrer quando o H₂O₂ está em excesso na solução (Equação 49) gerando HO₂• que é menos oxidativo (Gligorovski et al., 2015). A equação 49 é uma reação mais rápida que Cu-Fenton (que tem k= 1 M⁻¹.s⁻¹), então, a produção de HO₂• pode ser priorizado quando o H₂O₂ está em excesso, o que diminui a cinética de degradação (Gligorovski et al., 2015; Li et al., 2023).



É possível que o tempo de reação tenha sido insuficiente para mineralização total, mas como já mencionado, a reação de Fenton não consome todo o H_2O_2 disponível e, neste caso, outros métodos para melhorar a conversão de H_2O_2 poderiam melhorar os resultados. No entanto, o cobre utilizado neste estudo foi o Cu^{2+} que é reduzido pelo H_2O_2 primeiro formando HO_2 e O_2^- que são menos oxidativos (Equação 24, $k = <1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A partir daí, inicia-se a geração de HO^\cdot , mais oxidativo (Equação 25, $k = 4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Com isso, o aumento da concentração de H_2O_2 não reagido também irá priorizar a interação com o Cu^{2+} disponível (Lee et al., 2016).

5.3 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO: PAX

Os resultados dos estudos de degradação na rota homogênea do PAX englobam os experimentos:

- Reação Fenton-cobre variando as concentrações de peróxido de hidrogênio.
- Reação Fenton-cobre variando as concentrações de surfactantes.
- Reação Fenton-cobre variando as concentrações de cobre.

5.3.1 Reação Fenton-cobre: Variações nas concentrações de H_2O_2

As Equações 50 e 51 mostram a reação de degradação do PAX com o peróxido de hidrogênio em meio básico e foram propostas a partir do modelo utilizado na degradação do etil xantato (Garcia-Leiva, 2019). Inicialmente foi definido a relação molar de [1:25] de [PAX: H_2O_2] como a relação para mineralização total do composto.



Foi definido a relação molar de [1:25] de [PAX: H_2O_2] como a relação para mineralização total do composto conforme pode ser visto na equação 51. E os resultados podem ser vistos na figura 23 e na tabela 20.

Tabela 20. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX (10 mg L^{-1}) no tempo de 120 minutos. [$\text{pH}_0=8$; rotação=180 rpm; Temperatura= 21° C]

[PAX:H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]mg/L	Degradação PAX (%)
[1:19]	32	92,4
[1:22]	37	94,8
[1:25]	42	92,8
[1:28]	47	94,5

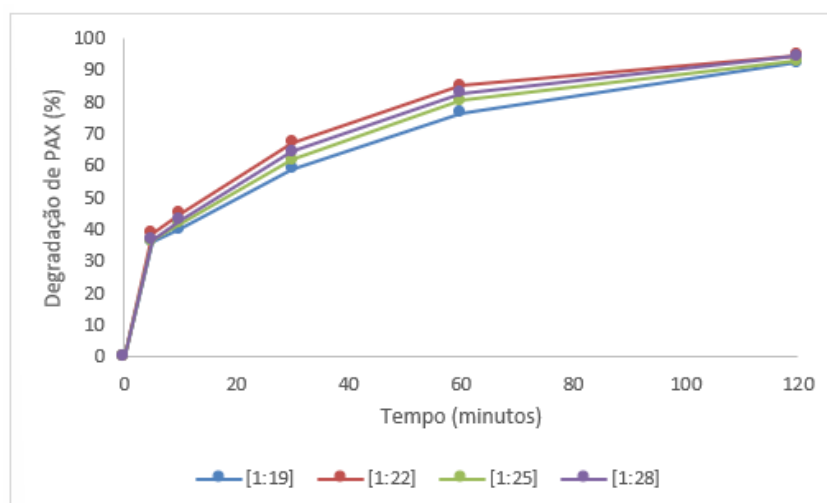


Figura 23. Comportamento da degradação do surfactante PAX [10mg L⁻¹] variando a concentração de peróxido de hidrogênio entre 32 – 47 mg L⁻¹, utilizando cobre (0,7mg L⁻¹).

As degradações de PAX nos primeiros 10 minutos em todos os experimentos foram de cerca de 45 – 49%. Ao fim dos experimentos houve a degradação completa de xantato atingindo próximo a 100%. É observado formação de precipitado amarelo no momento da adição do cobre até o final do experimento. Como previsto nos estudos de Sheng et al. (2016), houve a formação de um precipitado amarelo ao final do tempo de 120 min. A reação foi expressa pela equação 6.

5.3.2 Reação Fenton-cobre: Variações nas concentrações do contaminante

Nas reações de variação da concentração de PAX foram estudadas as concentrações de 10, 20, 50, 100 e 200 mgL⁻¹ de PAX, a concentração do [Cu⁺²] =0,7 mg L⁻¹, [H₂O₂] =37 mgL⁻¹, conforme apresentado na Tabela 12, pH inicial foi 8, a rotação utilizada foi de 180 rpm e a temperatura de 21°C. Nesse estudo foram realizadas as análises da degradação do surfactante no tempo 5, 10, 30, 60 e 120 minutos. E os resultados podem ser vistos na Figura 24 e na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados experimentais dos ensaios de degradação do PAX, utilizando $[\text{Cu}^{+2}]$ de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$, no tempo de 120 minutos.

[PAX] mg L^{-1}	Degradação PAX (%)
10	94,8
20	73,7
50	69
100	69,5
200	66,3

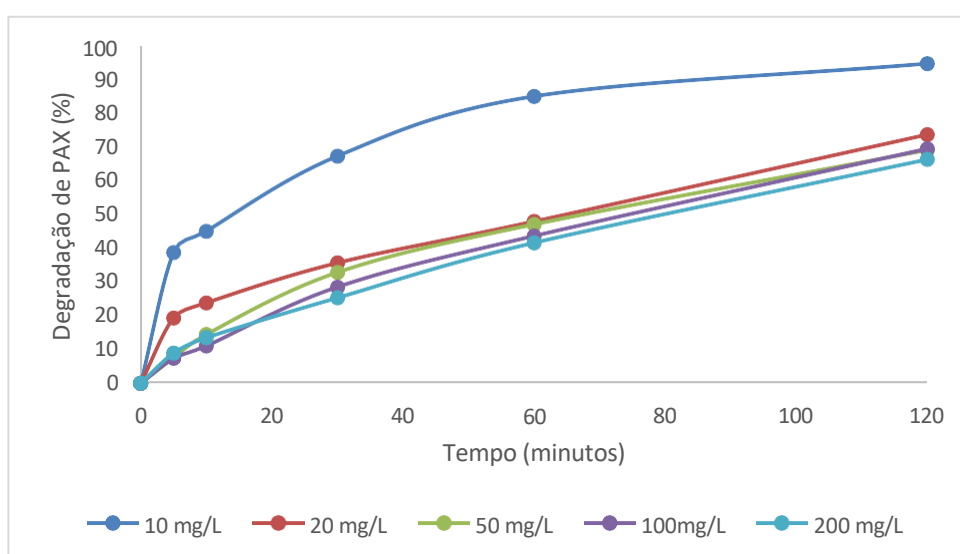


Figura 24. Comportamento da degradação do surfactante PAX ($10 - 200 \text{ mg L}^{-1}$), utilizando cobre ($0,7 \text{ mg L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (37 mg L^{-1}).

Neste caso, o comportamento do PAX variou de acordo com a formação ou não do precipitado. Apenas no experimento com condição inicial de 10 mg L^{-1} de PAX houve a formação de precipitado amarelo. As degradações de PAX nos primeiros 10 minutos nos experimentos, de 50 a 200 mg L^{-1} , foram de cerca de 15%. No experimento de 20 mg L^{-1} , cerca de 25% do xantato foi degradado e no experimento de 10 mg L^{-1} , cerca de 50% do xantato foi degradado apresentando assim o melhor resultado nesse tempo. Ao fim dos experimentos, houve a degradação completa de xantato apenas no experimento com 10 mg/L e foi observado a formação do precipitado. Nos experimentos de $20 - 200 \text{ mg L}^{-1}$ de concentração de xantato, não foi observado formação de precipitado amarelo. Apenas a solução ficou amarelada. Isso pode ocorrer devido a fatores como a formação de intermediários de reação, essas espécies

podem ser produtos de degradação do xantato ou derivados da reação entre o peróxido de hidrogênio e o íon de cobre.

A fim de entender melhor a relação da formação de precipitado com a relação a concentração de cobre. Foram escolhidas as condições de 20mg L⁻¹ e o de 200mg L⁻¹ de concentração de xantato, para que esses pontos sejam avaliados. Nesse experimento (Figura 25), foi proposto o aumento da concentração de cobre de 0,7 para 1,8 mg L⁻¹. O intuito seria não aumentar a concentração de cobre acima do limite permitido pelo Conama para descarte de efluentes em rios. Mas mesmo com esse aumento, não foi vista a formação de precipitado e a degradação total de xantato entre 75% e 60%. E em todas as soluções era presente a coloração amarelada ao final dos experimentos.

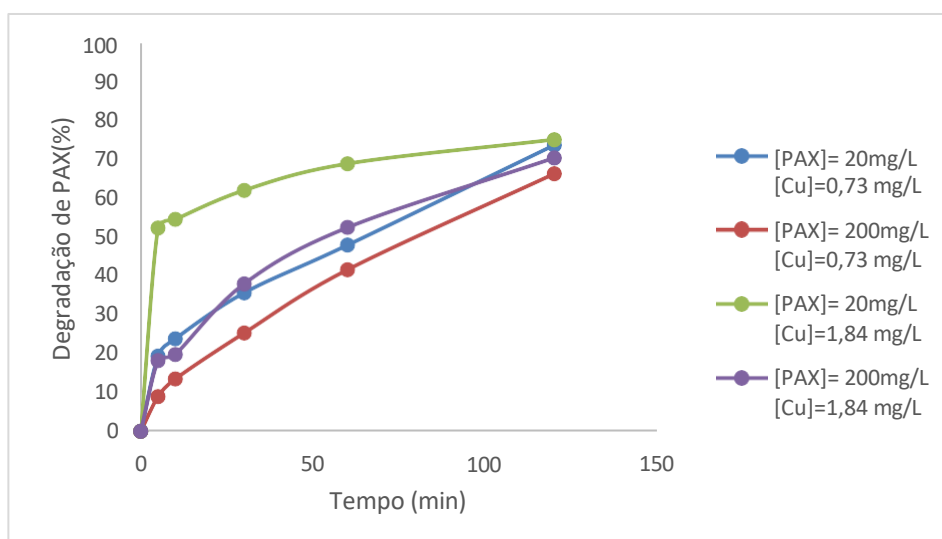


Figura 25. Comportamento da degradação do surfactante PAX (20 – 200 mg L⁻¹) do contaminante e variando cobre entre 0,7 – 1,8 mg L⁻¹ e peróxido de hidrogênio constante a 37mg/L.

5.3.3 Reação Fenton-cobre: Influência das concentrações de cobre

Nas reações de variação da concentração de cobre foram estudadas as concentrações de 50, 100, 200 e 400 mg L⁻¹ de Cu²⁺, a concentração do [PAX] = 10 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 37mg L⁻¹, conforme apresentado na Tabela 13, pH inicial foi 8, a rotação utilizada foi de 180 rpm e a temperatura de 21°C. Nesse estudo foram realizadas as análises da degradação do surfactante no tempo 5, 10, 30, 60 e 120 minutos. Os resultados de degradação do PAX variando-se a concentração de cobre na reação Fenton-cobre podem ser vistos na Figura 26.

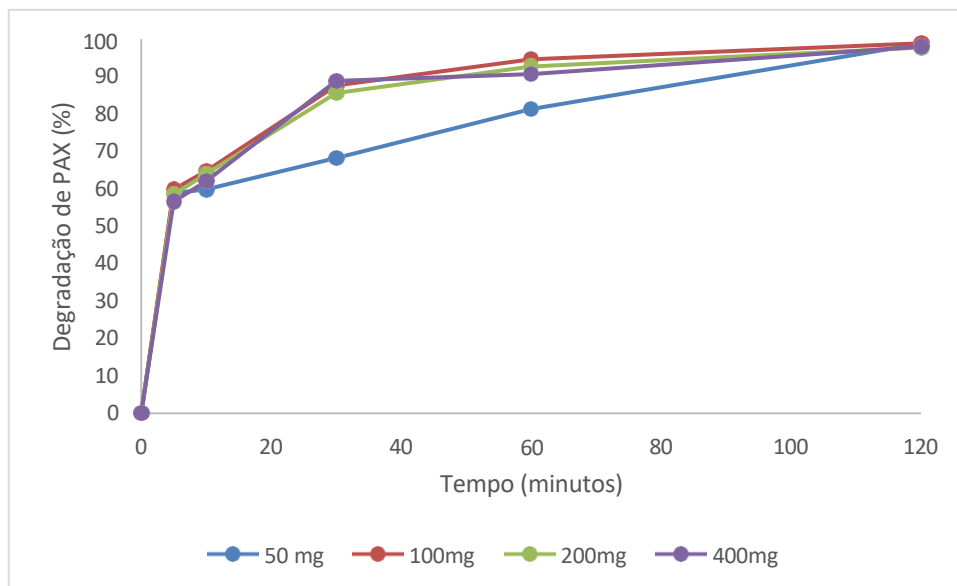


Figura 26. Comportamento da degradação do surfactante PAX variando entre 50 - 400 mg L⁻¹ de cobre, utilizando PAX (10 mg L⁻¹) e peróxido de hidrogênio (37mg L⁻¹).

As degradações de PAX nos primeiros 5 minutos em todos os experimentos foram de cerca de 60% de degradação de PAX. Entre os tempos 10 e 120 minutos, os experimentos com maior concentração de cobre apresentaram degradação acima de 90% a partir do tempo 30 minutos. Ao fim dos experimentos houve a degradação completa de xantato em todos os pontos atingindo próximo a 100%. E é observado formação de precipitado amarelo no momento da adição do cobre até o final do experimento.

5.4 ESTUDO PRELIMINAR DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO: SIBX

O objetivo de desenvolver modelos cinéticos de primeira e segunda ordem está relacionado à compreensão e descrição das taxas de reação em processos químicos e físicos. Esses modelos são ferramentas valiosas para analisar e prever o comportamento de reações ao longo do tempo, bem como para otimizar as condições de reação em diversos contextos, como reações químicas, processos industriais e ambientais. Neste estudo o efeito do catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio e pH de degradação de SIBX foram examinados. Segundo Garcia-Leiva et al. 2019, foi visto que apenas 26 a 37% do peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo Fenton de degradação do xantato. Nesse estudo proposto foi testado a hipótese de usar menos peróxido de hidrogênio para aumentar a quantidade de HO[•] disponíveis na solução e, assim, melhorar a eficácia da reação de Fenton. O método apresentou bons resultados de degradação ao ser usado em condições semelhantes aos rejeitos de minério

de cobre. As respostas estão sendo apresentadas com as variáveis consideradas: SIBX% degradação, redução de TOC%, variação pH e cobre final no efluente. Os resultados encontrados nesse tópico já foram publicados no artigo Lima et al., 2023.

5.4.1 Degradação de SIBX

A reação de mineralização do xantato em solução aquosa por H_2O_2 foi proposta seguindo o modelo da equação 54. Com o intuito de maximizar o consumo de H_2O_2 para obter mais radical hidroxila ($HO\cdot$) disponível no efluente para o processo de degradação, foi utilizada uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio. A vantagem de usar menos peróxido de hidrogênio para aumentar a quantidade de $HO\cdot$ disponíveis e assim melhorar a eficácia da reação de Fenton foi observada. A Tabela 14 mostra as condições aplicadas em cada experimento. E o resultado da degradação de SIBX em todos os pontos experimentais encontra-se na Figura 27.

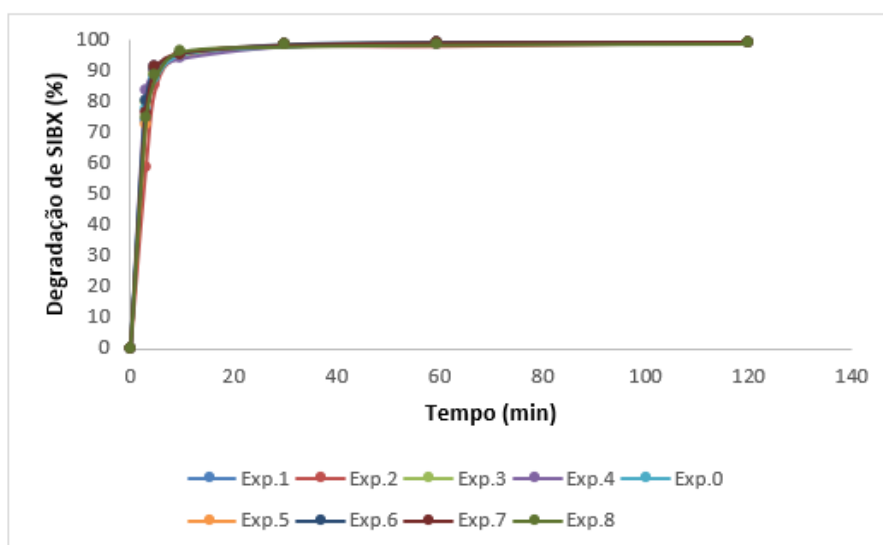


Figura 27. Comportamento da degradação do surfactante SIBX variando pH, concentração do catalizador e quantidade de peróxido de hidrogênio.

Os experimentos 1, 2, 3 e 4 referem-se ao menor uso da concentração de peróxido de hidrogênio e os experimentos 5,6, 7 e 8 referem-se ao alto uso da concentração de peróxido de hidrogênio. Em todos os pontos foram obtidos índices de degradação acima de 99%. Esses dados concordam com trabalhos da literatura anteriormente semelhantes sobre degradação de xantato usando peróxido de hidrogênio considerando o tempo de reação de 120 minutos (Cheng et al. 2014, Garcia-Leiva et al., 2019, Ai et al., 2011).

De acordo com os dados experimentais de degradação de xantato, o modelo cinético foi desenvolvido. Os intervalos de tempo considerados foram 3, 5, 10, 30, 60 e 120 minutos. A Tabela 22 mostra os resultados desse estudo. A Fig. 28 representa a curva cinética correspondente para cada experimento. O modelo cinético de pseudo 1ª e 2ª ordem (Levenspiel, 1968) foram testados em cada experimento. Os resultados vistos abaixo foram obtidos utilizando o software *Origin*.

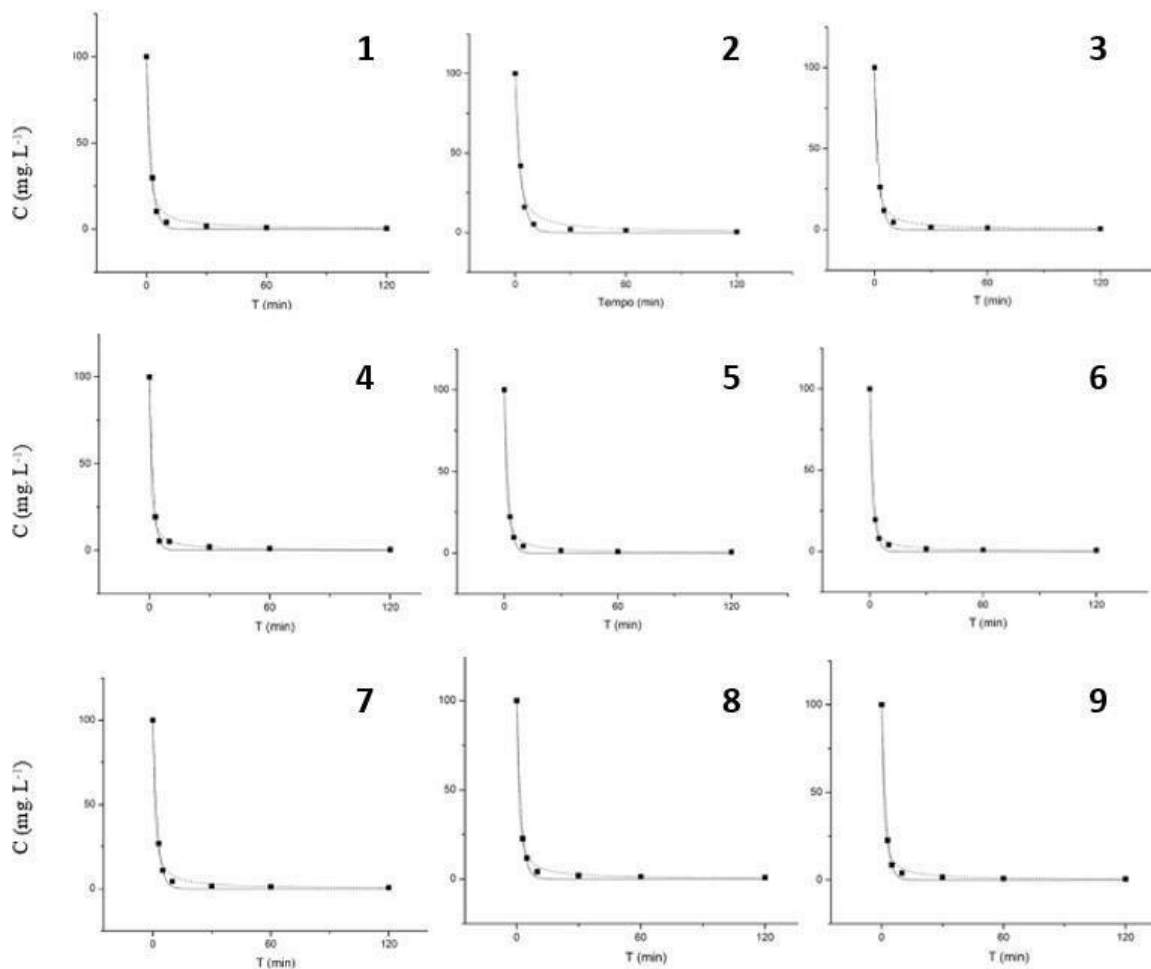


Figura 28. Estudo comparativo de curva cinética do experimento 1 a 9. Linha contínua = modelo pseudo 1ª ordem. Linha tracejada = modelo pseudo 2ª ordem. Condições iniciais:

1. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 237$, $[Cu^{+2}] = 25$, $pH = 7$;
2. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 237$, $[Cu^{+2}] = 25$, $pH = 9$;
3. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 237$, $[Cu^{+2}] = 400$, $pH = 7$;
4. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 237$, $[Cu^{+2}] = 400$, $pH = 9$;
5. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 434$, $[Cu^{+2}] = 25$, $pH = 7$;
6. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 434$, $[Cu^{+2}] = 25$, $pH = 9$;
7. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 434$, $[Cu^{+2}] = 400$, $pH = 7$;
8. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 434$, $[Cu^{+2}] = 400$, $pH = 9$;
9. $[SIBX]_0 = 100\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 237$, $[Cu^{+2}] = 25$, $pH = 8$

Tabela 22. Constantes cinéticas de pseudo 1ª e 2ª ordem e seus respectivos coeficientes de determinação e resíduos da soma dos quadrados.

Experimento	1ª Ordem			2ª Ordem		
	k (min ⁻¹)	R ²	Residual Sum of square	K (L/mg.min)	R ²	Residual Sum of square
1	0,41728	0,99754	16,2484	0,01079	0,98642	89,59799
2	0,31986	0,99446	37,29264	0,00694	0,97602	193,54
3	0,43491	0,99767	15,199	0,01154	0,99427	37,31833
4	0,55157	0,99566	28,52273	0,0176	0,99456	35,90611
5	0,48774	0,99733	17,46411	0,0141	0,99643	23,30894
6	0,52943	0,99712	18,90847	0,01637	0,99734	17,432
7	0,43689	0,99772	14,89568	0,1162	0,99257	48,47
8	0,46842	0,99631	23,88475	0,0131	0,99733	17,31412
PC	0,48988	0,99792	13,68385	0,01429	0,99463	35,28449

Segundo os resultados obtidos pela tabela 19, em todos os experimentos houve um bom ajuste ao modelo cinético de pseudo 1ª e 2ª ordem. Sendo ambos os modelos capazes de representar bem nas condições propostas. Abaixo segue a figura 29, com as curvas cinéticas dos experimentos descritos com o modelo de pseudo primeira ordem que teve o melhor ajuste matemático dos dados. Lin et al. 1999, relatou que a cinética de primeira ordem forneceu uma representação justa do tratamento de águas residuais com surfactante pelo processo Fenton. Estudos recentes mostram que a cinética de primeira ordem pode ajustar bem as variáveis de concentração versus tempo para processos do tipo Fenton (Hadi et al., 2021).

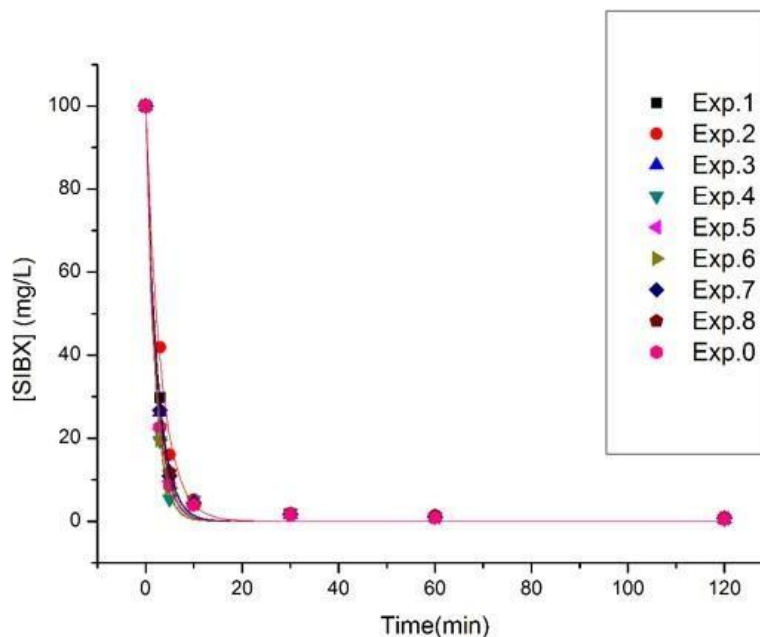


Figura 29. Curvas cinéticas de degradação descritas por modelo de pseudo primeira ordem. $[SIBX]_0=100\text{mg/L}$.

5.4.2 Monitoramento do pH

A diminuição do pH observada ao longo do tempo nesse estudo de degradação do xantato pelo método Fenton-Cu, com variação das concentrações de peróxido de hidrogênio e cobre, pode ser atribuída a diversas hipóteses. A presença de cobre como catalisador pode resultar na formação de complexos ácidos de cobre com produtos intermediários, e a adsorção de produtos em superfícies sólidas pode diminuir a concentração de H^+ na fase líquida. Além disso, a formação de ácidos orgânicos intermediários durante a degradação do xantato e o consumo de íons hidrogênio (H^+) na formação de $\bullet OH$ também podem contribuir para a acidificação do meio. Esses fatores interligados podem explicar a diminuição do pH ao longo do tempo e devem ser considerados na interpretação desses resultados (Tabela 23).

Tabela 23. Acompanhamento do pH ao longo dos experimentos.

Tempo (min)	pH				
	0	10	30	60	120
Exp 1	7	5,33	4,67	4,36	4,78
Exp 2	9	5,655	5,01	4,4	4,015
Exp 3	7	4,51	3,99	4,37	4,5
Exp 4	9	4,45	4	3,6	3,9
Exp 5	7	4,45	4	3,85	4,1
Exp 6	9	5,15	4,3	3,9	4,1
Exp 7	7	4,25	4,15	3,4	3,35
Exp 8	9	4,5	3,95	3,45	3,65
Exp PC	8	4,87	4,17	4	4,33

5.4.3 Concentração de cobre no efluente

A tabela 24 mostra a concentração resultante de cobre no efluente. A partir desta concentração de cobre pode-se ter uma ideia da concentração de cobre que fica no rejeito.

Tabela 24. Resultado experimental da concentração de cobre no efluente ao final do tempo de 120 minutos.

Tempo (min)	Cobre no efluente (%)	
	0	120
Exp 1	100	48,66
Exp 2	100	63,92
Exp 3	100	82,79
Exp 4	100	90,46
Exp 5	100	45,18
Exp 6	100	40,74
Exp 7	100	90,42
Exp 8	100	84,83
CP	100	86,53

Em todos os experimentos foram observados a formação de um precipitado amarelo. De acordo com a tabela 24, ao final de 120 minutos ainda havia cobre no efluente. A concentração de cobre na efluente varia de acordo com a concentração inicial de cobre na amostra. Quanto maior a concentração inicial de cobre, maior a porcentagem de cobre que permanece no efluente. Experimentos com 400 ppm iniciais de cobre (exp. 3, 4, 7 e 8) tiveram acima de 82% de cobre restante na água.

5.5 RESULTADOS E CONTRIBUIÇÃO PARA O MEIO AMBIENTE

O presente estudo demonstrou que o processo Cu-Fenton é eficaz na degradação dos surfactantes SIBX e PAX, amplamente utilizados no beneficiamento do minério de cobre. Através dessa técnica, foi possível atingir uma degradação de até 99% do SIBX e PAX em soluções aquosas, reduzindo o risco de contaminação ambiental e potenciais danos à vida aquática e ecossistemas associados. Além disso, a utilização do Cu-Fenton proporcionou uma significativa remoção de carbono orgânico total (TOC) das soluções contaminadas, com uma redução de mais de 80% após 120 minutos de reação. Isso sugere que o processo não apenas degrada os surfactantes, mas também é capaz de promover uma mineralização parcial desses contaminantes, reduzindo ainda mais o impacto ambiental.

5.5.1 Contribuições para o meio ambiente

O trabalho oferece diversas contribuições importantes para o meio ambiente, alinhando-se a diferentes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU:

ODS 6 - Água Limpa e Saneamento: O uso do processo Cu-Fenton para tratamento de efluentes contaminados com surfactantes é uma abordagem significativa para alcançar o ODS 6, que visa garantir a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos. Ao promover a degradação dos surfactantes, o estudo contribui para a redução da poluição da água, garantindo uma água mais limpa e segura para uso humano e a proteção dos ecossistemas aquáticos.

ODS 12 - Produção e Consumo Responsáveis: A pesquisa focada em desenvolver um método de tratamento de efluentes de mineração mais sustentável e também está alinhada com o ODS 12, que busca garantir padrões de produção e consumo responsáveis. Ao adotar o processo Cu-Fenton, que utiliza menos reagentes e produz resultados mais rápidos, o trabalho contribui para a dos recursos utilizados no tratamento de efluentes, tornando-o mais ambientalmente amigável.

ODS 15 - Vida Terrestre: Os resultados do estudo também podem beneficiar a vida terrestre ao prevenir a contaminação do solo e dos corpos d'água adjacentes à mineração de cobre. A redução da contaminação por surfactantes contribui para a preservação de habitats terrestres e para a proteção da fauna e flora locais.

Em resumo, o seu trabalho demonstrou que o processo Cu-Fenton é uma tecnologia viável e promissora para o tratamento de efluentes contaminados com surfactantes em mineração de cobre. As contribuições abrangem áreas-chave dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, contribuindo para a preservação do meio ambiente, a promoção de práticas sustentáveis e a proteção da vida aquática e terrestre. Essas descobertas podem ser um importante impulso para a indústria mineradora na busca por práticas mais responsáveis e sustentáveis.

6 CONCLUSÕES

Estudou-se o comportamento do sistema de degradação de surfactante xantato em efluente aquoso a partir de sistemas cobre-Fenton homogêneo. Os surfactantes utilizados foram o SIBX e o PAX, e estudos variaram as concentrações de cobre, de peróxido de hidrogênio e do próprio surfactante.

No caso do SIBX pelo Cu-Fenton, o xantato foi totalmente degradado e seus dados podem ser descritos segundo uma cinética de aparente primeira ou segunda ordem. Mediante as seguintes condições 237 mg. L⁻¹ de H₂O₂, 400 mg.L⁻¹ de Cu²⁺ e 100 mg. L⁻¹ de SIBX, foi obtido 99% de degradação e 81% de mineralização ou remoção de TOC após 120 minutos. Nesse caso, foi estudada a diminuição da concentração molar de H₂O₂ daquela prevista na equação 30. Que impactou positivamente a mineralização, concluindo que a conversão de H₂O₂ em HO. foi mais efetiva nessa concentração molar, ou seja, essas condições favoreceram o processo Fenton-cobre.

Para concentrações de surfactante (100 mg/L), que são encontradas em barragens de rejeito de minério de cobre, o aumento da concentração inicial de Cu²⁺ (entre 25-400 ppm) na solução não influenciou os resultados de degradação ou mineralização do surfactante. Por outro lado, em relação à solução de 10 mg. L⁻¹ de SIBX, houve estabilização da degradação em 66% em 5 minutos de reação e 91% em 120 minutos de reação nas concentrações acima de 1,23 mg. L⁻¹ de cobre.

O PAX foi efetivamente degradado pelo processo Cu-Fenton, obtendo resultados próximos a 100% utilizando 0,7 mg.L⁻¹ Cu²⁺, 10 mg. L⁻¹ PAX, e os mesmos resultados foram obtidos variando o H₂O₂ entre 32 – 47 mg/L. O aumento das concentrações de PAX impactou na degradação, sendo que nas mesmas condições, os resultados diminuiriam de 94,5% para 66% quando a concentração de xantato foi de 100 mg.L⁻¹. Conclui-se que para o estudo de variação de concentração de PAX (10-100 ppm) as condições de peróxido de hidrogênio e de cobre utilizadas já não eram adequadas para concentrações mais elevadas de surfactante

A degradação e mineralização de xantatos por meio do processo Cu-Fenton obteve resultados de degradação superiores em menor tempo do que outras tecnologias já investigadas na literatura, como o clássico Fenton, Foto-Fenton, ou mesmo processos de biodegradação que realizam a degradação de xantatos.

Com isso, é possível concluir que o processo Cu-Fenton é uma tecnologia viável para ser aplicada em efluentes reais de tratamentos de efluentes de mineração de cobre, onde mais

estudos são necessários para se chegar a resultados de 100% de mineralização. Essa tecnologia também pode contribuir para o desenvolvimento sustentável, maior reuso de água e tratamento adequado. Sugere-se como trabalhos futuros investigações para aumentar os resultados de mineralização usando técnicas fotoquímicas e aplicação em soluções reais.

REFERÊNCIAS

AI, G.; TU, Y. Degradation of Residual Xanthate of in Sulfide Mineral Processing Wastewater by Fenton Reagent. In IEEE, ed. Jiangxi, China, p. 3046–3049, 2011.

ALTO, K.; BRODERIUS, S.; SMITH, L. Toxicity of xanthates to freshwater fish and invertebrates. **Minnesota Environmental Quality Council**, 1978.

ALVES, I. **Estudo da degradação de surfactantes a partir de sistemas foto-Fenton homogêneos e heterogêneos utilizando hematita como catalisador**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. Froth flotation: relevant facts and Brazilian case. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1995.

AMROLLAHI, A.; MASSINAEI, M.; MOGHADDAM, A. Z. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nanoparticles. **Minerals Engineering**, v.134, p. 142–155, 2019.

BACH, L.; NORREGARD, R.D.; HANSEN, V.; GUSTAVSON, K. Review on Environmental Risk Assessment of Mining Chemicals Used for Mineral Separation in the Mineral Resources Industry and Recommendations for Greenland. Aarhus University, DCE-Danish Centre for Environmental and Energy, p. 34, 2016.

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

BARARUNYERETSE, P.; YAO, J.; DAI, Y.; BIGAWA, S.; GUO, Z.; ZHU, M. Toxic effect of two kinds of mineral collectors on soil microbial richness and activity: Analysis by microcalorimetry, microbial count, and enzyme activity assay. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p.1565–1577., 2017.

BAVASSO I.; MONTANARO D.; PETRUCCI E. Ozone-based electrochemical advanced oxidation processes. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 34, p.101017, 2022.

BERGERMAN, M. G. **Modelagem e simulação do circuito de moagem do Sossego**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BERGENDAHL, J.; O'SHAUGHNESSY, J. Applications of advanced oxidation for wastewater treatment. International Business and Education Conference “A Focus on Water Management”, Worcester Polytechnic Institute, 2004.

BHOWMICK, S.; MOI, C. T.; KALITA, N.; SAHU A.; SUMAN, S.; QURESHI M. Spontaneous Fenton-like dye degradation in clustered-petal di-manganese copper oxide by virtue of self-cyclic redox couple. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106094, 2021.

BIAN, Z.; FENG, Y.; LI, H.; YU, H.; WU, H. Adsorption-photocatalytic degradation and kinetic of sodium isobutyl xanthate using the nitrogen and cerium co-doping TiO₂-coated activated carbon. **Chemosphere**, v. 263, p.128254, 2021.

BOKARE, A.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BOTELHO JUNIOR, A.B.; ESPINOSA, D.C.R.; VAUGHAN, J.; TENÓRIO, J.A.S. Recovery of scandium from various sources: A critical review of the state of the art and future prospects, **Minerals Engineering**, v. 172, p. 107148, 2021.

BRILLAS, E.; GARCIA-SECURA, S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116337, 2020.

BULUT, G.; YENIAL, Ü. Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 33, p. 137–143, 2016.

CASTANHEIRA, B.; BROCHSZTAIN, S.; OTUBO, L.; TEXEIRA, A. Periodic mesoporous organosilicas containing naphthalenediimides as organic sensitizers for sulfadiazine photodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, Part B, p.130224, 2023.

CAVALCANTI, J. V. F. L. **Tratamento por oxidação avançada de solo argiloso contaminado por derivados do petróleo**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

CHANG, Y.K.; CHANG, J.E.; CHIANG, L.C. Leaching behavior and chemical stability of copper butyl xanthate complex under acidic conditions. **Chemosphere**, v. 52, n. 6, p. 1089–1094, 2003.

CHANG, Y.K.; LEU, M.H.; CHANG, J.E.; LIN, T.F.; CHIAN, L.C.; SHIH, P.H.; CHEN, T.C. Combined two-stage xanthate processes for the treatment of copper-containing wastewater. **Engineering in Life Science**, v.7, n. 1, p. 75–80, 2007.

CHENG, H.; LIN, H.; HUO, H.; DONG, Y.; XUE, Q.; CAO, L. Continuous removal of ore floatation reagents by an anaerobic-aerobic biological filter. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 255–261, 2012.

CHEN, S.; GONG, W.; MEI, G.; ZHOU, Q.; BAI, C.; XU, N. Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 953–955, 2011.

CHEN, L.; ZHOU, C.H.; FIORE, S.; TONG, D.S.; ZHANG, H.; LI, C.S.; JI, S.F.; YU, W.H. Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: preparation, magnetism and versatile applications. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 143–163, 2016.

CHEN, X.; HU, Y.; PENG, H.; CAO, X. Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide. **Journal of Central South University**, v. 22, p. 495 – 501, 2015.

CHOCKALINGAM, E.; SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, K.A. Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. **Hydrometallurgy**, v. 71, n. 1-2, p. 249–256, 2003.

DAVENPORT, W. G., KING, M., SCHLESINGER M. and BISWAS A. K. Extractive Metallurgy of Copper, Fourth Edition (Elsevier Science Limited: Kidlington, Oxford, England, 2002).

DE SOUZA, L.; GRAÇA, C.; TEIXEIRA, A.; CHIAVONE-FILHO, O. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous systems through the association of zero-valent-copper-mediated reduction and UVC/H₂O₂: effect of water matrix and toxicity assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 24057-24066, 2021.

DONG, Y. et al. Treatment of flotation wastewater using biological activated carbon. **Journal Central South University**, v. 21, p. 3580–3587, 2014.

DZINGAI, M.; MANONO, M. S.; CORIN, K. Probing the effect of water recycling on flotation through anion spiking using a low-grade Cu-Ni-PGM ore: The effect of NO₃⁻, SO₄²⁻ and S₂O₃²⁻. **Minerals**, v. 11, n. 4, p. 340, 2021.

FALCONI, I.; BALTAZAR, M.; ESPINOSA, D.; TENÓRIO, J. Degradation of surfactant used in iron mining by oxidation technique: fenton, photo-Fenton, and H₂O₂/UV—a comparative study. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 5, p. 1069- 1083, 2020.

FERRARESE, E.; ANDREOTOOLA, G.; OPREA, I. A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 128 – 139, 2008.

FENG, Q.; YANG, W.; WEN, S.; WANG, H.; ZHAO, W.; HAN, G. Flotation of copper oxide minerals: A review. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 1351-1364, 2022.

FINKELSTEIN, N.P. Kinetic and thermodynamic aspects of the interaction between potassium ethyl xanthate and oxygen in aqueous solution. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, v. 76, 1967.

FORBES, E.; ABREU, S.; TUNGPALAN, K.; SASHIGUNAN, R.; RUNGE, K.; O'DONNELL, R. Effect of residual reagents on chalcopyrite losses at Mount Isa Mines copper operation: Part I – evaluation of mineral recoveries. **Minerals Engineering**, v. 185, p.107687, 2022.

FU, P.; WANG, L.; LIN X.; MA, Y.; HOU, Z. Ozonation of recalcitrant O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate catalyzed by galena in flotation effluents and its dissolution behaviors. **Minerals Engineering**, v. 165, p. 106859, 2021.

FU, P.; FENG, J.; YANG, T.; YANG, H. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O₃ and UV/O₃ processes: efficiency, mineralization, and ozone utilization. **Minerals Engineering**, v. 81, p. 128–134, 2015.

FU, P.; WANG, L.; MA, Y.; HOU, Z. A comparative study on the degradation of ethyl xanthate collector by O₃, UV254nm, UV185+254nm, O₃/UV254nm and O₃/UV185+254nm processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103628, 2020.

GARCÍA-LEIVA, B.; TEXEIRA, L. A. C.; TOREM, M. L. Degradation of xanthate in waters by hydrogen peroxide, fenton and simulated solar photo-fenton processes. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5698-5706, 2019.

GUNSON, A.; KLEIN, B.; VEIGA, M.; DUNBAR, S. Reducing mine water requirements, **Journal of Cleaner Production**, v. 21, n. 1, p. 71-82, 2012.

HADI, S.; TAHERI, E.; AMIN, M.; FATEHIZADEH, A.; GARDAS, R. Empirical modeling and kinetic study of methylene blue removal from synthetic wastewater by activation of persulfate with heterogeneous Fenton-like process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 328, p. 115408, 2021.

HARRIS, G.H. Xanthates. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc, 2000.

HK, T.; HOSSINEY, N. A short review on environmental impacts and application of iron ore tailings in development of sustainable eco-friendly bricks. **Materials Today: Proceedings**, v. 61, Part 2, p. 327-331, 2022.

HUANG, Y.; LI, F.; HE, S.; WANG, C.; WANG, M.; CHEN, L.; ZHANG, Y. Probe into hydrophobic mechanism of solid-liquid interface during separation recovery of Zn from Fe and Cd by sulfide precipitation flotation with a novel “plane” collector. **Journal of Water Process Engineering**, v. 50, p. 103242, 2022.

IWASAKI, I.; COOKE, S.R.B. The decomposition of xanthate in acid solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 285–288, 1958.

JI, Y.; SONG, Z.; XU, Y.; ZHANG, Y. Cu-Fe LDHs/Bi₂WO₆ composite for superior photo-Fenton Rhodamine B removal through combination of photogenerated electrons and multivalent bimetal redox for accelerating Fe³⁺/Fe²⁺ cycles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 925, p. 166655, 2022.

JORDANOV, S. H.; MALETIC, M.; DIMITROV, A.; SLAVKOV D.; PAUNOVIC, P. Waste waters from copper ores mining/flotation in ‘Bučbim’ mine: characterization and remediation, **Desalination**, v. 213, n. 1–3, p. 65-71, 2007.

KURANCHIE, F.A.; SHUKLA, S. K.; HABIBI, D. Utilisation of iron ore mine tailings for the production of geopolymer bricks. **International Journal of Mining, Reclamation and Environment**, v. 30, n. 2, p. 92-114, 2014.

LEITE, M. A. L. **Tratamento de lixiviado de aterros urbanos utilizando o processo foto-Fenton combinado a coagulação/floculação**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

LIANG, C.; BRUELL, C. J.; MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. Persulfateoxidation for insitu remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiulfate redox couple. **Chemosphere**, v. 55, p. 1213 – 1223, 2004.

LI, H.; YAO, J.; DURAN, R.; LIU, J.; MIN, N.; CHEN, Z.; ZHU, X.; ZHAO, C.; MA, B.; PANG, W. Toxic response of the freshwater green algae *Chlorella pyrenoidosa* to combined effect of flotation reagent butyl xanthate and nickel. **Environmental Pollution**, v. 286, p. 117285, 2021.

LI, N.; CHEN, Y.; ZHANG, C.; ZHOU, W.; FU, M.; CHEN, W.; WANG, S. Highly Sensitive Determination of Butyl Xanthate in Surface and Drinking Water by Headspace Gas Chromatography with Electron Capture Detector. **Chromatographia**, v. 78, p. 1305–1310, 2015.

LIN, S.; LIN, C.; LEU, H. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

LIN, S.; LIU, R.; WU, M.; HU, Y.; SUN, W.; SHI, Z.; HAN, H.; LI, W. Minimizing beneficiation wastewater through internal reuse of process water in flotation circuit. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118898, 2020.

LINARES-HERNÁNDEZ, I.; CASTILLO-SUÁREZ, L. A.; IBANEZ, J. G.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; LÓPEZ-REBOLLAR, B. M.; SANTOYO-TEPOLE, F.; TEUTLI-SEQUEIRA, E. A.; MARTÍNEZ-CIENFUEGOS, I. G. Degradation of commercial paraquat in a solar-Fenton pilot lagoon using iron oxalate as a chelating agent: Hydro-thermal analysis with CFD. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113914, 2022.

LIU, R.; SUN, W.; OUYANG, K.; ZHANG, L.; HU, Y. Decomposition of sodium butyl xanthate (SBX) in aqueous solution by means of OCF: Ozonator combined with flotator. **Minerals Engineering**, v. 70, p. 222-227, 2015.

LIU, Y.; YANG, Z.; WANG, J. Fenton-like degradation of sulfamethoxazole in Cu₀/Zn₀-air system over a broad pH range: Performance, kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126320, 2021.

LIU, W.; MORAN, C.; VINK, S. Impact of chalcopyrite depression by water-borne bacteria in pure and combined mineral systems. **International journal of Mineral Processing**, v. 123, p.18-24, 2013.

LOU, J.; LU, G.; WEI, Y.; ZHANG, Y.; AN, J.; JIA, M.; LI, M. Enhanced degradation of residual potassium ethyl xanthate in mineral separation wastewater by dielectric barrier discharge plasma and peroxymonosulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 282, p. 119955, 2022.

LOUREIRO, M. A. **Estudo do tratamento por oxidação avançada de solos da refinaria Abreu e Lima/PE contaminados por hidrocarbonetos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

LUCENA, L. G; ROCHA, E, M, R. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados Revista DAE, p. 49-63, 2015.

LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. *Tratamento de Minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S.; Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384–388, 2010.

MARTINS, L. S.; GUIMARÃES, L. F.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Electric car battery: An overview on global demand, recycling and future approaches towards sustainability. **Journal of Environmental Management**, v. 295, p. 113091, 2021.

MARTINS, T. A. G.; FALCONI, I. B. A.; PAVOSKI, G.; MORAES, V.; BALTAZAR, M.; ESPINOSA, D. Green synthesis, characterization, and application of copper nanoparticles obtained from printed circuit boards to degrade mining surfactant by Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106576, 2021.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. *Água na indústria: uso racional e reuso*. São Paulo: Oficina de Textos. Acesso em: 10 fev. 2023. 2005.

MOLINA, G.C.; CAYO, C.H.; RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M. Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes. **Minerals Engineering**, v. 45, p. 88–93, 2013.

MOSEVICH, M.V.; ARSHANITSA, N.M.; GLUKHOVA, L.V. Substantiation of the maximum Permissible concentration of bytul sodium xanthate for fishery water bodies. **Chemical Abstracts**, v. 87, p. 266, 1977.

MUZENDA, E. An Investigation into the Effect of Water Quality on Flotation Performance. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 69, p. 237–241, 2010.

NALDRETT, A.J. Magmatic sulfide deposits. **Geology, geochemistry and exploration**, Heidelberg, Springer Verlag, 702 p. 2004.

NANKRAN, M. et al. Controle operacional da usina do sossego. Encontro nacional de tratamento de minérios, 21, Ouro Preto. Anais. Ouro Preto: v. 1, p. 502 – 512, 2007.

NASCIMENTO, J. C. **Caracterização do rejeito da mineração de cobre da mina do Sossego – PA para avaliação de possíveis impactos para a vegetação local**. 2019. Dissertação (Mestrado Profissional) – Instituto tecnológico da vale, Vale. 2019.

NOGUEIRA, R. F. B.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NGUYEN, T. B.; DONG C.; HUANG C.P.; CHEN, C.; HSIEH, S. Fe-Cu bimetallic catalyst for the degradation of hazardous organic chemicals exemplified by methylene blue in Fenton-like reaction. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104139, 2020.

OLIVEIRA J. G.G. **Desenvolvimento de uma rota de processo de dessulfurização de rejeitos de um minério aurífero sulfetado**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Minas) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

PEARSE, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 139–149, 2005.

PEREZ-BENITO, J. F. Reaction pathways in the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by copper(II). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, n. 3, p. 430-438, 2004.

PHILIP, B.; FICHTE, C. Kinetic studies on the decomposition of xanthate. **Faserforsch, Textiltech**, p. 11, 1960.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PATTANAİK, A.; VENUGOPAL, R. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 25, p. 41-65, 2018.

POMIANOWSKI, A.; LEJA, J. Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 41, p. 2219–2230, 1963.

QIAO, Y.; LU, Y.; YU, P.; FENG, N.; LI Y.; ZHAO H.; CAI, Q.; XIANG, L.; MO, C.; LI, Q. A novel method based on solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry warrants occurrence of trace xanthates in water. **Chemosphere**, v. 310, p. 136770, 2023.

QUEIROZ, S. Tratado de toxicologia ocupacional. 2. ed. Rio de Janeiro: Biblioteca 24 Horas, p. 554, 2015.

RAO, S.R.; FINCH, J.A. A review of water reuse in flotation. **Minerals Engineering**, v. 2, n. 1, p. 65–85, 1989.

RAO, S.R. Reagents and mechanisms. Surface chemistry of froth flotation. New York, p. 403–411, 2004.

REN, Y.; LIU, C.; LI, N.; LAI, B.; LI, J. A bimetallic co-doped iron and copper in polymeric graphitic carbon nitride to enhance catalytic activity and reusability of Fenton-like oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 316, p. 123782, 2023.

REPORT. Sodium Ehtyl Xanthate Priority Existing Chemical No. 5. NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme), Australia, 2000.

REPORTa. Human Health Tier II Assessment for carbon disulfide (CAS No. 75-15-0). NICNAS (National Industrial Chemical Notification and Assessment Scheme). Australian Government Department of Health, 2017.

REZAEI, R.; MASSINAEAI, M.; ZERAATKAR MOGHADDAM, A. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite. **Minerals Engineering**, v. 119, p. 1–10, 2018.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.; JARDIM, I.; MELO, L. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RUIZ-SÁNCHEZ, A.; TAPIA, J.; LAPIDUS, G. Evaluation of acid mine drainage (AMD) from tailings and their valorization by copper recovery. **Minerals Engineering**, v. 191, p. 107979, 2023.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. Separation process principles - chemical and biochemical operations. Ed. 3. John Wiley & Sons, Inc. 2011.

SHEN, T.; TIAN, K.; CAO, M.; LI, L.; SHI, F.; QU, J.; ZHENG, Q.; ZHANG, G. Application of nickel foam supported Cu–MnO₂ in microwave enhanced Fenton-like process for p-nitrophenol removal: Degradation, synergy and mechanism insight. **Journal of Cleaner Production**, v. 397, p. 136442, 2023.

SHEN, Y.; NAGARAJ, D.R.; FARINATO, R.; SOMASUNDARAN, P. Study of xanthate decomposition in aqueous solutions. **Minerals Engineering**. v. 93, p. 10–15, 2016.

SHEN, Y.; NAGARAJ, D.R.; FARINATO, R.; SOMASUNDARAN, P.; TONG, S. Xanthate decomposition in ore pulp under flotation conditions: Method development and effects of minerals on decomposition. **Minerals Engineering**, v. 131, p. 198-205, 2019.

SHI, Q.; DENG, S.; ZHENG, Y.; DU, Y.; LI, L.; YANG, S.; ZHANG, G.; DU, L.; WANG, G.; CHENG, M.; LIU, Y. The application of transition metal-modified biochar in sulfate radical based advanced oxidation processes. **Environmental Research**, v. 212, Part B, p. 113340, 2022.

SOMASUNDARAN, P.; WANG, D. *Solution Chemistry: Minerals and Reagents*. Elsevier, 2006.

SUN, Z.; FORSLING, W. The degradation kinetics of ethyl xanthate as a function of pH in aqueous solution. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 4, p. 389-400, 1997.

TEXEIRA, C.; JARDIM, W. *Processos Oxidativos Avancados Conceitos Teóricos, Caderno Temático*, Universidade Estadual de Campinas—UNICAMP, Campinas, 2004.

TIAN K.; HU L.; LI L.; ZHENG Q.; XIN Y.; ZHANG G. Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, n. 10, p. 4461-4477, 2022.

TIPMAN, R.N.; LEJA, J. Reactivity of xanthate and dixanthogen in aqueous solutions at different pH. **Colloid Polymer Science**, v. 253, n.1, p. 4-10, 1975.

TORNELL, B. Acid Decomposition of Highly Substituted Cellulose Xanthate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, n. 9, p. 2141-2152, 1968.

TORNELL, B. Xanthate decomposition in acid media. 1. Experimental technique and a study of decomposition of ethyl xanthate. **Sven Papperstidn**, v. 69, p. 658, 1966.

TORNELL, B. Xanthate decomposition in acid media. 3. Cellulose xanthate – experimental details and empirical results. **Sven Papperstidn**, v. 70, n. 8, p. 268, 1967.

WANG, J.; TANG, J. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation, characterization and modification. **Chemosphere**, v. 276, p. 130177, 2021.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1502-1517, 2018.

WANG, J. L.; XU, L. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251-325, 2012.

WANG Y.; ZHENG K.; GUO H.; TIAN L.; HE Y.; WANG X.; ZHU T.; SUN P.; LIU Y. Potassium permanganate-based advanced oxidation processes for wastewater decontamination and sludge treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, Part 3, p. 139529, 2023.

WILLS, B.A. (2015). Mineral Processing Technology. Elsevier Science & Technology Books.

WU, M.; ZHI, M.; LIU, Y.; HAN, J.; QIN, Y. In situ analysis of copper speciation during in vitro digestion: Differences between copper in drinking water and food. **Food Chemistry**, v. 371, p. 131388, 2022.

YANEY, S.; KENT, U.; ROBERTS, E.; BALLOU, D.; HOLLENBERG, P. Mechanistic studies of cytochrome P450 2B1 inactivation by xanthates. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 378, p. 157–166, 2000.

YAP, C. L.; GAN, S.; NG, H. K. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 83, p. 1414-1430, 2011.

YELLISHETTY, M.; KARPE, V.; REDDY, E.H.; SUBHASH, K.N.; RANJITH, P.G. Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 11, p. 1283-1289, 2008.

YUAN, J.; LI, S.; DING, Z.; LI, J.; YU, A.; WEN, S.; BAI, S. Treatment technology and research progress of residual xanthate in mineral processing wastewater. **Minerals**, v. 13, p. 435, 2023.

XIANG, L.; XIAO, T.; MO, C.; ZHAO, H.; LI, Y.; LI, H.; CAI, Q.; ZHOU, D.; WONG, M. Sorption kinetics, isotherms, and mechanism of aniline aerofloat to agricultural soils with various physicochemical properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 154, p. 84-91, 2018.

XIN, Z.; WANG, S.; HE, Q.; HAN, X.; FU, Z.; XU, X.; ZHAP, X. Preparation of a novel photocatalytic catalyst PW9@ZnO/Ag and the photocatalytic degradation of butyl xanthate under visible light. **Environmental Research**, v. 214, p. 113776, 2022.

XU, Y.; LAY, J. P.; KORTE, F. Fate and effects of xanthate in laboratory freshwater systems. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 41, p. 683-689, 1988.

ZHANG, Y. et al. FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces. **Journal of Molecular Structure**, v. 1048, p. 434-440, 2013.

ZHANG, W.; WU, Y.; FAN, R.; CAO, J.; POOLEY, S.; SUN, W.; GAO, Z. Improved flotation separation of sulfide minerals by synthesized surfactant based on para-position methyl effect, **Separation and Purification Technology**, v. 297, p. 121550, 2022.