

# 1.

## Introdução

Atualmente a proteção do meio ambiente é uma preocupação presente em todos os níveis da sociedade, gerando políticas cada vez mais restritivas para o controle de lançamento de efluentes líquidos industriais e urbanos que possam afetar o meio ambiente.

Os cianetos são potencialmente tóxicos a qualquer forma de vida e podem estar presentes no ambiente sob diferentes formas. Na água, o cianeto é encontrado na forma molecular, como ácido cianídrico (HCN), ou na forma ionizada, como íon cianeto (CN<sup>-</sup>), além de íons complexos. A toxicidade dos vários compostos de cianeto depende da espécie química e de sua respectiva constante de estabilidade (LINARDI, 1998).

As espécies de cianetos geradas nos efluentes dos processos industriais são: cianetos livres, e cianetos metálicos complexos fracos (WADs) e estáveis (que não se dissociam) como o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-2}$ . (SMITH E MUDDER, 1991)

Os cianetos podem ser produzidos naturalmente por certas bactérias, algas, fungos e algumas espécies de plantas. Além dos processos naturais, diversas atividades podem induzir a ocorrência de cianeto no ar, na água e no solo, tais como: combustão de biomassa, galvanoplastia, processos siderúrgicos, extração do petróleo, flotação diferencial de minerais de sulfetos de cobre e zinco, metalurgia extrativa de ouro e prata, limpeza química de metais, processos químicos (curtimento de couros e peles, produção de fibras sintéticas, borrachas, pesticidas, corantes e fármacos, fotografia, fotogravura), e obtenção de produtos intermediários nos processos industriais (ATSDR, 2006).

Alguns efluentes de indústrias de alimentos também podem apresentar quantidades substanciais de cianeto, originário de glicosídeos cianogênicos presentes em vários vegetais e frutos, como mandioca, sorgo, amêndoas, pêssegos, cerejas e bambu (LINARDI, 1998).

Uma vez liberado no meio ambiente, o cianeto sofre diferentes meios de degradação, através de processos como complexação, precipitação, adsorção, formação de cianato e de tiocianato, volatilização, biodegradação e hidrólise. Nas águas superficiais, a maior parte do cianeto presente tende a formar ácido cianídrico (HCN) - volátil, dissipando-se para a atmosfera. Outra parcela do cianeto pode transformar-se em espécies químicas menos prejudiciais aos seres vivos, mediante ação de micro-organismos (zooplâncton e fitoplâncton) ou formação de complexos metálicos, especialmente com o ferro. Devido à abundância do ferro em solos e sedimentos, esses complexos assumem grande importância no comportamento ambiental do cianeto. Por um lado, são altamente estáveis sob as condições ambientais típicas (ATSDR, 2006), mas sua exposição à luz solar pode induzir a liberação de cianeto livre no ambiente aquático (MORAN, 1998).

A maior atuação dos órgãos de controle ambiental, impulsionam as pesquisas por novas técnicas de tratamento de efluentes que possam garantir a qualidade ambiental aliando baixos custos e elevada eficiência. Embora se registrem progressos no setor, ainda não se chegou a métodos que consigam aliar alta eficiência, controle ambiental e economia. Alguns métodos de tratamento de efluentes cianetados já se encontram estabelecidos. No Brasil, destacam-se a degradação natural, oxidação com  $H_2O_2$ , oxidação com  $SO_2$ /ar, cloração alcalina, e oxidação com ácido de Caro ( $H_2SO_5$ ).

Essencialmente, o mecanismo no processo de degradação natural está relacionado com a remoção de até 90% dos íons de cianeto, por meio da volatilização do HCN, tanto contido originalmente na solução, como aquele formado ao longo do tempo pela decomposição dos ciano-complexos metálicos. Apesar das vantagens em relação aos custos operacionais, a degradação natural requer grandes espaços físicos, seu desempenho depende de condições climáticas, além do gerenciamento de barragens de efluentes, visando a evitar acidentes ambientais (GOODE, 2001).

SARLA et al. (2004), estudaram a degradação de cianeto por  $H_2O_2$ , para diferentes doses de  $H_2O_2$ , ou seja, 44,1; 88,2 e 132,3 mM, a pH=10, e

temperatura ambiente. Resultados mostraram, que a oxidação por  $\text{H}_2\text{O}_2$  era muito lenta, degradando 90% de  $\text{CN}^-$  em mais de 24 horas por 88,2 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Assim, neste contexto de investigação de procurar novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo cianeto, realizou-se o presente trabalho empregando os processos oxidativos avançados, os quais vêm sendo considerados tecnologias rápidas e eficientes.

Os Processos Oxidativos Avançados, geralmente, usam uma combinação de agentes oxidantes, com o objetivo de gerar radicais OH. Uma opção para a degradação do cianeto relativamente rápido e eficiente é relatada na pesquisa feita por SARLA et al. (2004), degradação de cianeto por UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Cu}^{+2}$ . Os resultados mostraram a degradação de 99,9% de cianeto, para uma concentração inicial do cianeto de 100 mg/L, a pH=10, em um tempo de 9 minutos, usando 19 mg/ $\text{Cu}^{+2}$ , juntamente com 35,3 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiação com lâmpada UV de 254 nm. Este processo tem grande interesse devido ao seu alto poder de oxidação, mas exige um capital significativo para aquisição de equipamentos.

O interesse no desenvolvimento de novos processos para a degradação do cianeto em água devem apresentar as seguintes características: baixo custo, rapidez e eficiência e capacidade de operar a pH básico. Assim, nos leva a desenvolver o presente trabalho de investigação da degradação do cianeto por oxigênio singlete.

O oxigênio singlete trata-se de uma molécula extremamente reativa que pode ser gerada quimicamente pela reação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) (SCHEWEITZER, 2003). O oxigênio singlete  $^1\text{O}_2$ , por apresentar alta reatividade é capaz de oxidar muitas substâncias orgânicas ricas em elétrons, como sulfetos, aminas e fenóis.

O presente trabalho se propõe a avaliar o Processo Oxidativo Avançado a partir do oxigênio singlete gerado quimicamente por  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NaClO}$ , na oxidação de soluções cianídricas sintéticas, com características semelhantes aos efluentes gerados em indústrias.