

3.

Revisão Bibliográfica

3.1.

Principais Fontes de efluentes cianídricos:

Os cianetos são gerados principalmente a partir de processos industriais. Nos processos industriais os cianetos são utilizados como insumos ou gerados como subprodutos na galvanoplastia, metalurgia, limpeza de metais, curtimento, produção de pesticidas, extração de metais, em indústrias de corantes e farmacêuticas. A maior parte de cianeto é gerada por aplicações na metalurgia extrativa de ouro e prata e na galvanoplastia.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais fontes de cianetos em efluentes industriais e as espécies de cianeto usualmente presentes.

Tabela 1 Processos industriais que geram efluentes contendo espécies cianídricas.

Processo Industrial	Principais Espécies presentes
Metalurgia Extrativa de metais preciosos (Ag, Au)	Cianeto livre, complexos ciano-metálicos de Fe (II), Cu, Zn, Cd, e Ni.
Industria de galvanoplastia	Cianeto livre, complexos ciano-metálicos de Fe(II), Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, Pb.
Indústria Siderúrgica	Cianeto Livre
Processos de produção de energia termoelétrica durante a pirólise de carvão	Cianeto livre
Produção de acrilonitrila	Cianeto livre
Indústria Fotoquímica	Cianeto livre, ferrocianetos
Indústria Farmacêutica	Cianeto livre, cianetos orgânicos
Indústria petroquímica	Cianeto livre

Fonte: TENDULKAR & AGNIHOTRI (2002), (Adaptado).

3.2.

Aspectos físico-químicos do cianeto

Os compostos de cianeto, em sua forma simples ou complexada com íons metálicos são altamente tóxicos tanto para o homem quanto para o meio ambiente. A toxicidade de soluções aquosas contendo cianeto está diretamente relacionada com a estabilidade dos compostos cianídricos e sua capacidade em gerar íons cianeto.

Na Tabela 2 é apresentada uma classificação relativa das espécies de cianeto usualmente encontradas em efluentes industriais segundo critérios de estabilidade química

Tabela 2 Estabilidade Relativa das Espécies de Cianeto.

Classificação	Espécies
Cianeto Livre	HCN, CN ⁻
Compostos simples	
a) Relativamente solúveis	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂ ,
b) Relativamente Insolúveis	Zn(CN) ₂ , Cd(CN) ₂ , CuCN, Ni(CN) ₂ ,
Complexos Fracos	$Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_4^{2-}$
Complexos Moderadamente Estáveis	$Cu(CN)_3^{2-}$, $Cu(CN)_4^{3-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$
Complexos estáveis	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(CN)_6^{4-}$, $Au(CN)_2^-$

Fonte: SMITH & MUDDER (1991).

3.2.1.

Cianeto Livre

O cianeto livre existe em duas formas como o íon cianeto (CN⁻) e ácido cianídrico (HCN). Estes são liberados em soluções aquosas por dissolução e dissociação de complexos e compostos deste (SMITH & MUDDER, 1991).

Na presença de um agente oxidante, o cianeto livre pode ser oxidado para cianato (CNO^-), em ampla faixa de pH.

A proporção relativa destas duas formas de cianeto depende do pH do sistema, como se mostra na Figura 1. Em meio aquoso, com um pH de 9,3 o cianeto se apresenta equitativamente distribuído, como HCN e CN^- (SMITH & MUDDER, 1991)

A volatilidade do HCN está relacionada com a lei de Henry a qual é afetada por vários fatores como, viscosidade, pH e temperatura (EISLER, 2000)

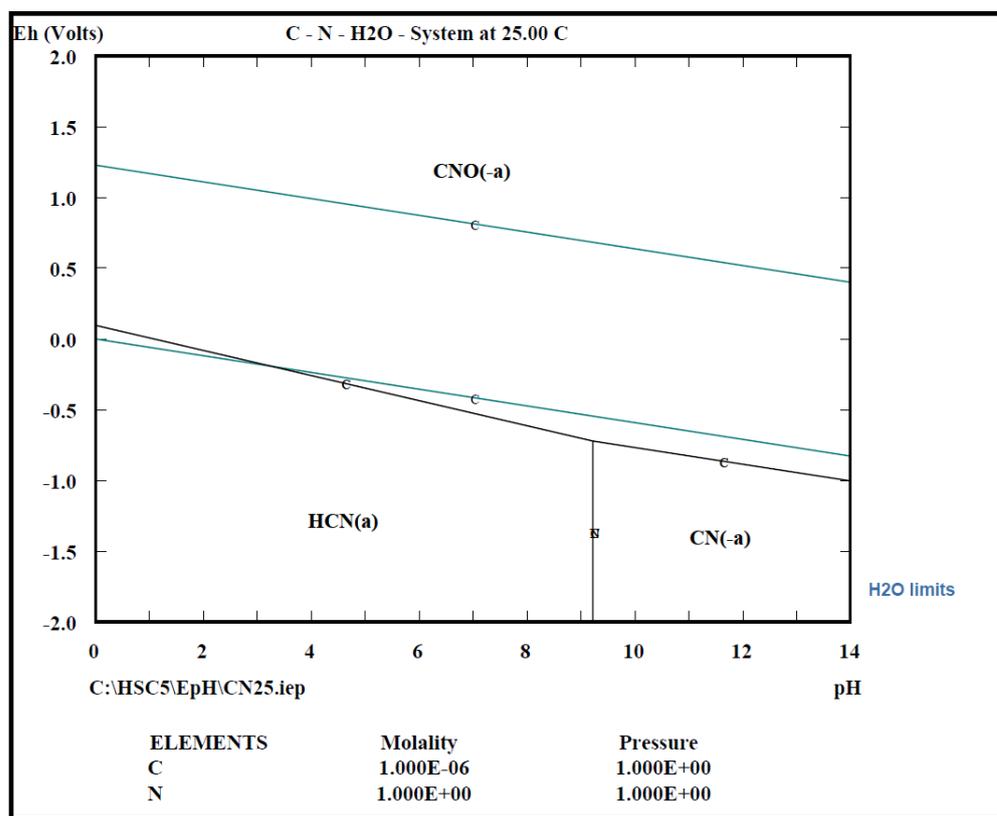


Figura 1 Diagrama de predominância para o cianeto (MONTALVO, 2004)

A reação de equilíbrio para HCN e CN^- é dada pela reação abaixo:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 2.03 \times 10^{-10} \quad (2)$$

$$pK_a = 9.31 \text{ a } (20^\circ\text{C}) \quad (3)$$

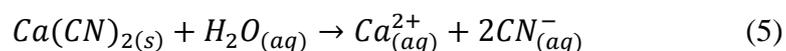
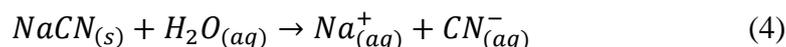
O pH e a temperatura afetam significativamente a toxicidade do cianeto livre, uma vez que em valores de pH mais baixos e de temperaturas mais altas favorecem a formação e evolução de HCN, que é aproximadamente 60% mais tóxico que o íon cianeto (MASDEN, 1993).

3.2.2.

Compostos Simples de Cianeto

Os cianetos simples podem ser definidos como sais alcalinos solúveis em água, como NaCN, KCN, incluindo também sais formados com metais pesados como $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ (SMITH & MUDDER, 1991).

Os cianetos simples se dissolvem completamente em meio aquoso, produzindo cátions alcalinos livres e ânions de cianeto, como se pode ver nas seguintes reações:



3.2.3.

Complexos Ciano-Metálicos

Os ciano-complexos são formados por complexação pelo íon cianeto de íons metálicos, tais como Cu, Zn, Fe, Au, Ag, Cd, Ni e Hg entre outros. Os complexos de Cu, Zn, Fe são mais frequentemente encontrados em efluentes industriais.

A estabilidade destes varia de acordo com o tipo de cátion e o complexo formado, sendo que alguns destes são dissociáveis como ácidos fracos, enquanto outros complexos requerem condições ácidas mais fortes para sua dissociação.

3.3.

Toxicidade do Cianeto

O cianeto é tóxico para a vida nos meios aquático, terrestre e aéreo pois bloqueia o transporte de oxigênio no metabolismo. Pode ser introduzido no corpo por ingestão, inalação ou absorção através da pele. Uma vez dentro do corpo, o cianeto é rapidamente distribuído, afetando processos vitais. Várias enzimas do corpo humano são fortemente inibidas pelo HCN, inclusive a enzima citocromooxidase, responsável pela respiração celular. O HCN molecular é mais tóxico que o íon CN^- (TUCKER, 1987; GRANATO, 1995).

Para uma pessoa adulta, a dose letal média para ingestão de cianeto presente como HCN ou sal de metal alcalino está na faixa de 1 a 4 mg/kg. Em exposições respiratórias ao HCN em concentrações de 100 a 300 mg/L, a morte ocorre entre 10 e 60 minutos. Para o HCN absorvido pela pele, a dose letal fica em torno de 100 mg/kg de peso do corpo humano (TUCKER, 1987).

Existem evidências dos efeitos adversos do cianeto, em longo prazo, no organismo do homem e de outros animais expostos à comida ou bebida cianogênica. Várias desordens neuromusculares, psicológicas e mentais são acentuadas por má-nutrição, pois o cianeto diminui o apetite.

A toxicidade é diretamente relacionada à habilidade das espécies cianídricas de dissociar em solução dando o cianeto livre e, então se hidrolisar para HCN, de acordo com as reações:



Onde:

M é um álcali (íon sódio, potássio ou amônio) ou um metal, X é a valência de A e representa o número de grupos ciano presentes na molécula.



A toxicidade das soluções de complexos depende da quantidade de íon cianeto livre presente. Complexos que prontamente se dissociam em solução aquosa são altamente tóxicos por causa da disponibilidade do cianeto livre. Assim, os cianetos mais tóxicos são geralmente os sais simples, os quais são facilmente solúveis em água (NaCN, KCN, Ca(CN)₂ e Hg(CN)). Alguns sais simples como CuCN, Zn(CN)₂, Ni(CN)₂ e AgCN são relativamente insolúveis liberando menos CN⁻ na água. Pequenas mudanças de pH modificam a toxicidade dos complexos cianometálicos. Mesmo aumentos de pequena ordem no pH reduzem a toxicidade destes complexos (TUCKER, 1987).

A toxicidade dos cianetos para peixes é afetada pela temperatura, oxigênio dissolvido e concentração de minerais em solução. Quanto menor o pH, maior a proporção de HCN não dissociado. A toxicidade dos cianetos também aumenta com o aumento da temperatura. Um aumento na temperatura de 10 °C duplica ou triplica a ação letal. A toxicidade para espécies aquáticas tem sido tomada como 0,025 mg/L CN⁻. Os microorganismos são os mais tolerantes (GUVEN, 2001). Já os peixes e demais organismos aquáticos são particularmente sensíveis a uma exposição a este contaminante ambiental.

Concentrações de cianeto livre no ambiente aquático variando num intervalo de 0,005 a 0,007 mg/L podem reduzir o desempenho no nado dos peixes e inibir a reprodução para muitas espécies, concentrações de 0,020 a 0,076 mg/L de cianeto livre podem causar a morte de várias espécies, e concentrações superiores a 0,200 mg/L exercem um rápido efeito tóxico para a maioria dos peixes (EISLER, 1991).

Como o cianeto não sofre acumulação ou biomagnificação, uma exposição crônica dos organismos a concentrações sub-letais não parece resultar em toxicidade aguda. Não existem evidências de que uma exposição crônica ao

cianeto possa causar efeitos teratogênicos, mutagênicos ou carcinogênicos (ATSDR, 2006).

O íon cianato é menos tóxico que o HCN. A toxicidade do cianato diminui com o aumento do pH e da temperatura. Alguns estudos afirmam que a toxicidade aumenta com a dureza da solução (SMITH & MUDDER, 1991).

3.4.

Limites de cianeto impostos pelos órgãos ambientais

A agência ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA), publicou o regulamento para cianeto, que entrou em vigor em 1974. Lei da Água Potável Segura (para saúde humana), que é revisado periodicamente (a cada 6 anos), determinou que nível máximo do contaminante é de 0,2 mg / L ou 200 ppb.

No Brasil, a resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre padrões de lançamento de efluentes para descarte em rios, estabelecem o limite máximo de 1,0 mg/L de cianeto total em efluentes e 0,2 mg/L de cianeto livre.

Tendo em vista a elevada toxicidade do cianeto e sua larga utilização na indústria gerando efluentes com uma concentração relativamente elevada de espécies cianídricas, coloca-se uma crescente necessidade de desenvolvimento de tecnologias de tratamento cada vez mais eficientes e de menor custo.

3.5.

Processos de Tratamento de Efluentes contendo cianeto

Existem vários processos atuais de tratamento para efluentes contendo cianeto, cada um com suas vantagens e limitações. A seguir são descritos os principais processos de tratamento em forma geral, como são:

- ✓ **Degradação natural**
- ✓ **Processo com H₂O₂**

- ✓ **Processo com SO₂/ar**
- ✓ **Cloração alcalina**
- ✓ **Processo com ácido de Caro (H₂SO₅)**

A Figura 2 mostra os processos de tratamento de efluentes cianídricos, mais empregados na mineração de ouro em nível mundial.

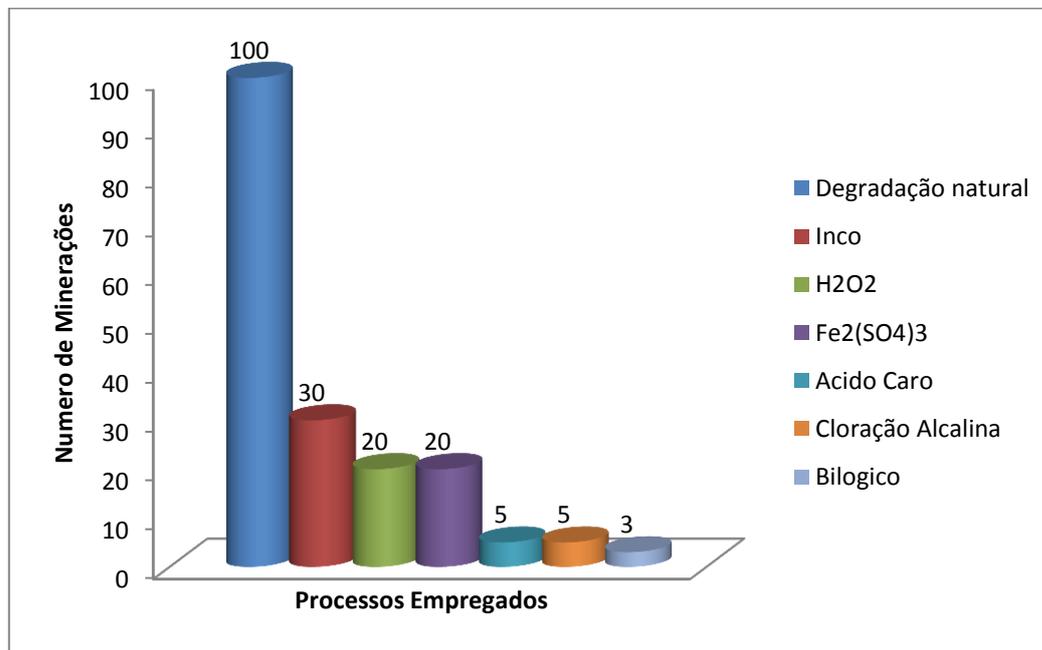


Figura 2 Principais processos de tratamento de efluente empregados na mineração de ouro. (GOODE et al. 2001) (Adaptado).

A escolha do processo mais adequado para o tratamento de um efluente contendo cianeto será em função de certos fatores. Entre eles destacam-se (SMITH & MUDDER, 1991).

- Concentração e composição do efluente a tratar,
- Qualidade final desejada de acordo com a legislação ambiental local,
- Localização da unidade de tratamento, disponibilidade e preços de reagentes e insumos, topografia, área disponível para implantação da unidade, etc.,
- Tipo de processo que gerou o efluente (galvanoplastia, eletrorrecuperação, etc.),

- Escala de operação da unidade geradora do efluente,
- Custos de capital e de operação da unidade tratamento,
- Consumo de cianeto.

3.5.1.

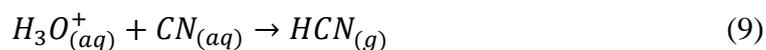
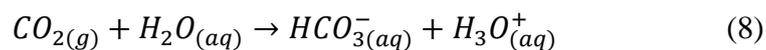
Degradação Natural

Os processos de degradação natural reduzem as concentrações totais de cianeto de um efluente, na ausência de alguma intervenção humana.

Este processo de degradação que acontece nas bacias de rejeitos ocorre com resultado de interação de vários processos como:

- ✓ Diluição
- ✓ Volatilização
- ✓ Biodegradação
- ✓ Hidrólise
- ✓ Fotodegradação
- ✓ Dissociação
- ✓ Oxidação química
- ✓ Precipitação com metais dissolvidos

Numa bacia de rejeitos na qual, os efluentes são descartados com valores de pH maior ou igual a 10, o pH decresce, como resultado da carbonatação natural devido ao contato com o CO₂ do ar. Como resultado o CN⁻ se converte a HCN que por ser volátil, é facilmente removido por volatilização, como se mostra na seguinte reação (EPA, 1994).



A ocorrência do processo de degradação natural em bacias de rejeitos reduz a toxicidade do cianeto como resultado de vários mecanismos naturais

envolvendo a volatilização do HCN promovida pela neutralização gradual da alcalinidade da água, através da adsorção do CO₂ atmosférico, da oxidação com oxigênio dissolvido que pode ser catalisada por bactérias ou íons metálicos dissolvidos, como o cobre ou ferro, e pela foto decomposição promovida pela radiação solar. Outros fenômenos que podem ocorrer são adsorção em minerais, hidrólise dos íons metálicos, biodegradação e precipitação. Condições climáticas (vento, radiação solar, temperatura e área superficial) são outras variáveis que afetam a taxa de degradação do cianeto (MARSDEN & HOUSE, 1993; GONÇALVES, 2004; CASTRO 1998)

Os efluentes que contenham ciano-complexos se dissociam produzindo cianeto e íons metálicos. A velocidade da dissociação é favorecida pelo aumento da intensidade de iluminação, assim como pela diminuição do pH. O tempo necessário para atingir o equilíbrio varia de um dia até duzentos dias para complexos mais estáveis.

Também sabemos que a temperatura exerce um grande efeito na constante de taxa de degradação como se mostra na Tabela 3 (SMITH & MUDDER, 1991).

Tabela 3 Efeito da temperatura nas constantes das taxas de degradação de complexos metálicos de cianeto

Complexos Ciano-Metálicos	K ₁ a 4°C (h ⁻¹)	K ₁ a 20°C (h ⁻¹)
Na ₂ Cu(CN) ₃	0.00183	0.00550
Na ₂ Zn(CN) ₄	0.023	0.049
Na ₂ Ni(CN) ₄	0.00042	0.00097
K ₃ Fe(CN) ₆	0.000031	0.000090

Fonte: SMITH & MUDDER (1991).

A degradação natural é relevante principalmente em regiões onde as condições climáticas favoreçam os processos e onde a utilização de grandes áreas

superficiais não seja problema. No caso do Brasil, suas condições favorecem bons resultados no processo de degradação, no entanto este processo apresenta limitações, sendo a principal limitação, a dependência de fatores climáticos e a baixa velocidade de degradação.

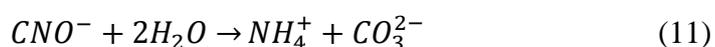
3.5.2.

Processo com H₂O₂

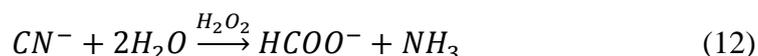
O peróxido de hidrogênio é muito utilizado na indústria para o tratamento de efluentes que contenham cianeto, por ser um oxidante forte. Em geral é considerado melhor por ser relativamente mais barato, solúvel em água e de fácil manuseio. Este composto oxida o cianeto livre a cianato segundo a reação (MARDEN E HOUSE, 1993)



SARLA (2004) considerou o cianato e amônia como produtos intermediários da oxidação de cianetos pelo processo de H₂O₂, o que sugere que o cianeto é primeiro oxidado para cianato, que em seguida é hidrolisado para amônia e carbonato como se segue:



De acordo com GOLDSTEIN (1976), o H₂O₂ reage com o cianeto para produzir cianato que ainda hidrolisa a amônio e íons carbonato. MARSDEN E HOUSE (1992), também relataram que o cianeto pode ser mineralizado para bicarbonato e amônio como segue.



A reação, é conduzida no pH natural do efluente (em torno a pH 10). Alguns complexos fracos, também são oxidados, liberando metais para precipitação como hidróxidos de acordo com a seguinte reação (CASTRO, 1998).



A reação de oxidação do íon cianeto pelo peróxido de hidrogênio é relativamente lenta, mas pode ser acelerada pela adição de catalisadores, como o cobre, formando o complexo $[Cu(CN)_4]^-$, facilmente oxidável, ou formaldeído, no chamado processo Kastone, ou ambos (TUCKER, 1987).

BONAN (1992), estudou a cinética de oxidação de cianeto total, pelo peróxido de hidrogênio, avaliando os efeitos da concentração inicial de CN^- , pH de operação, razão molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ e adição de Cu como catalisador. Os resultados mostram que foi possível oxidar o cianeto, utilizando-se um excesso estequiométrico molar de H_2O_2 de 200%, em tempo de 1 hora não foi alcançada a oxidação total do cianeto.

Na seguinte Figura 3, mostra-se o efeito do pH entre 10 e 11 sobre a cinética de oxidação de cianeto livre para soluções contendo 10 mg/L de cianeto. Observa-se que o pH ótimo para oxidação do cianeto é o pH 10.

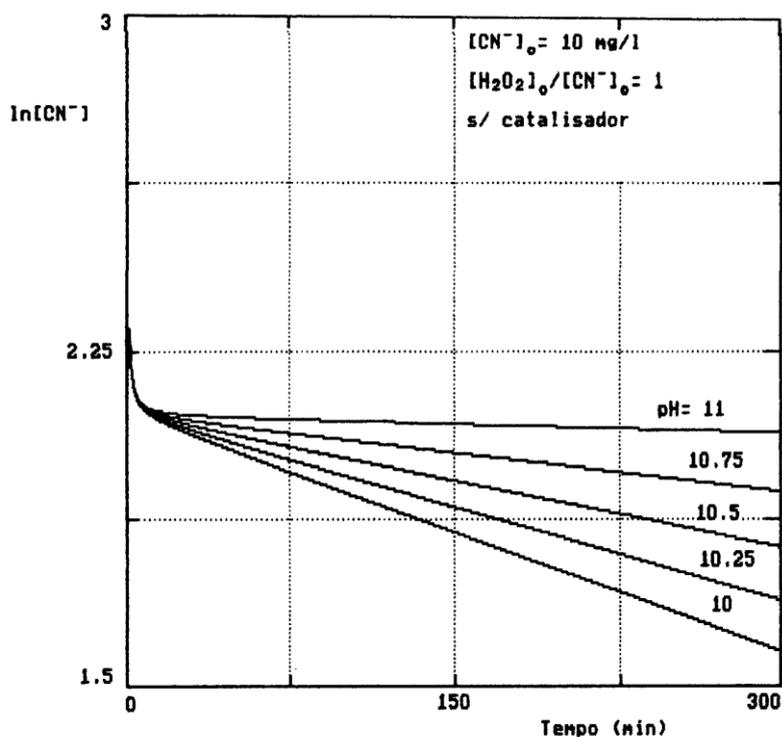


Figura 3 Efeito do pH sobre a cinética de oxidação de cianeto livre (BONAN, 1992)

TEIXEIRA E TAVARES (1990), compararam a adição de H₂O₂ em uma e duas etapas, visando obter uma utilização de oxidante mais eficiente em tempos inferiores à capacidade dos tanques de operação, como se mostra na seguinte Tabela 4.

Tabela 4 Resultados da oxidação do cianeto com peróxido de hidrogênio.

		Adição	H ₂ O ₂	Tempo para atingir [CN ⁻] < 1 ppm
Com 2 Etapas	Teste A	1ª adição t = 0	75% de excesso	180 minutos
		2ª adição t = 90 min.	75% de excesso	
	Teste B	1ª adição t = 0	Estequiométrico	240 minutos
		2ª adição t = 30 min.	300 % de excesso	
Com 1 Etapa	Teste A	t = 0	100 % de excesso	367 minutos
	Teste B	t = 0	400 % de excesso	210 minutos

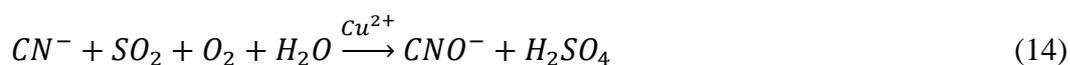
Fonte: TEIXEIRA E TAVARES (1990), (Adaptado por CINOPOLI, 2004).

Os resultados indicam que a oxidação de CN⁻ pode ser realizada de forma mais econômica, dentro das limitações de tempo existentes, em duas etapas de adição de H₂O₂, de acordo com o teste A.

3.5.3.

Processo com SO₂/ar

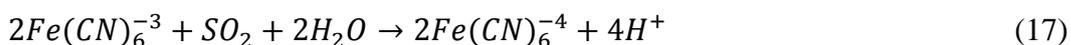
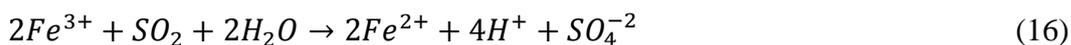
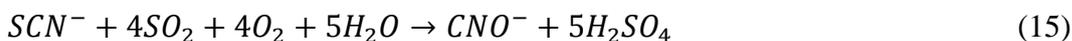
O processo INCO baseia-se na oxidação de cianeto livre e ciano-complexos de Cu, Zn e Ni com misturas de SO₂/Ar sob pH controlado, e Cu como catalisador (CASTRO, 1998) de acordo com a seguinte reação.



O Cu é utilizado em concentrações menores que 50 (mg/L), o tempo de reação varia entre 20 e 90 minutos, na faixa de pH de 8 a 10. Devido à geração de

ácido livre, o consumo de base para manutenção de o pH poder ser elevado (TENDULKAR, 1992).

Na prática o consumo de reagentes (SO_2/O_2 e cal) é geralmente maior que o teórico devido à ocorrência de reações paralelas, principalmente a oxidação de tiocianato (MUDDER, 2004).



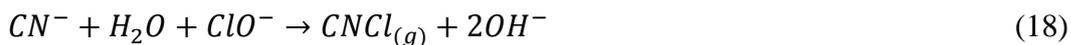
Os ferrocianetos não são oxidados, mas podem ser removidos por precipitação de compostos insolúveis.

3.5.4.

Cloração Alcalina

Este processo consiste na oxidação de compostos cianetados por ação do cloro gasoso ou de compostos de cloro ativo. A reação ocorre em dois estágios.

Primeiramente o cianeto livre reage rapidamente com o íon hipoclorito, ClO^- em solução aquosa formando como composto intermediário o cloreto de cianogênio ($CNCl$), segundo as reações.



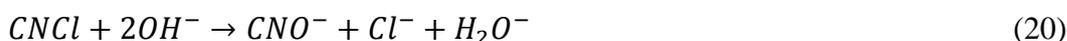
O mesmo ocorre empregando cloro livre:



Este estágio é independente do pH (DA COSTA, 1991).

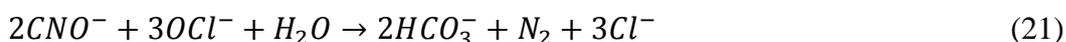
O CNCl é um composto instável, volátil e altamente tóxico (MARSDEN E HOUSE, 1993).

Em meio alcalino, ele hidrolisa-se de acordo com a reação:



Esta reação leva de 5 a 7 minutos em valores de pH maiores que 11, e de 10 a 30 minutos na faixa de pH de 8,5 a 9,0.

O segundo estágio do processo envolve a hidrólise do cianato e a decomposição em bicarbonato e nitrogênio:



Neste processo, os ferrocianetos também não são oxidados, mas podem ser precipitados na forma de compostos mistos insolúveis, $\text{MFe}(\text{CN})_6$, onde $\text{M} = \text{Cu}$, Zn , Fe . Cianetos de níquel podem ser oxidados, mas requerem grandes excessos de cloro ou longos tempos de reação (DA COSTA, 1992).

A cloração alcalina é efetiva para tratar cianeto, mas o processo apresenta um custo relativamente elevado devido ao grande consumo de reagente..

A oxidação do cianeto com hipoclorito de sódio vem sendo substituído por outros processos e segundo SCOTT (1981), a grande desvantagem deste processo é seu elevado custo pelo alto consumo de agente oxidante para oxidação completa dos compostos.

DA COSTA (1992), descreveu que este processo tem a necessidade de um rigoroso controle de pH, a fim de impedir a liberação de cloreto de cianogênio que é altamente tóxico.

Para SARLA et al. (2004), a oxidação do cianeto com hipoclorito de sódio gera intermediários tóxicos, e além disso o hipoclorito de sódio em excesso requer uma estocagem especial.

Durante a oxidação pode ocorrer a formação de cloraminas, produto extremamente tóxico e persistente em ambiente aquático e, além disso, a concentração residual do cloro pode aumentar a salinidade do efluente (DA COSTA, 1992).

Fatores que limitam o tratamento pelo processo de cloração alcalina:

- ✓ Alto gasto de oxidante para a remoção completa dos compostos,
- ✓ Necessidade de rigoroso controle de pH,
- ✓ Necessidade de monitorar a salinidade do efluente, após tratamento, quanto aos níveis de cloro residual,
- ✓ Impossibilidade de recuperar cianetos ou metais complexados,
- ✓ Formação de organoclorados durante o processo.

No entanto, uma série de fatores justifica o tratamento com cloração alcalina:

- ✓ Reações rápidas,
- ✓ Disponibilidade comercial de cloro sob formas diversas,
- ✓ Possibilidade de condução do processo em operação contínua ou em batelada, e simplicidade do processo.

DA COSTA (1992), estudou a degradação de cianetos por hipoclorito de sódio, para soluções de 100 mg/L e quando é adicionada uma quantidade estequiométrica de NaClO a reação não foi completa, não chegando à concentração de cianeto livre esperada, chegando à conclusão que provavelmente exista a formação de intermediários na reação ou consumo dos oxidantes por outros compostos. O estudo considera que não há perda de hipoclorito por volatilização, já que foi verificada a sua estabilidade. A mesma amostra tratada com excesso de hipoclorito de sódio, o cianeto atingiu uma concentração final muito baixa, indicando a necessidade de adição desse agente em excesso para a

completa reação em um tempo reacional muito curto (torno de 15 minutos), a pH 12 e temperatura ambiente.

MARQUES (2009), estudou a oxidação de cianetos, pela adição de hipoclorito de sódio em meio alcalino, com razão molar de $[\text{CN}^-]/[\text{NaClO}] = 2$, a pH maiores que 11, e $T = 18\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados mostraram que para os primeiros três minutos de reação a remoção de CN^- é mais acentuada, conferindo-lhe deste modo, uma maior velocidade de oxidação de CN^- , e para os 15 minutos de reação, apresentou uma eficiência de remoção de 96,2% .

3.5.5.

Com Ácido de Caro (H_2SO_5)

Forte agente oxidante é formado pela adição do peróxido de hidrogênio ao ácido sulfúrico, como se mostra na seguinte reação (LOVEIT, 1981)



Esta reação é essencialmente instantânea e fortemente exotérmica. Nas condições de mistura dos dois reagentes a temperatura ambiente, a mistura produzida contendo H_2SO_5 , alcança temperatura na faixa dos 110 a 120° C.

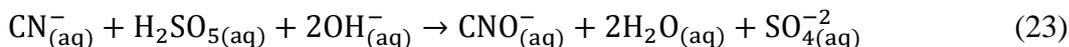
Uma característica da reação de geração do Ácido de Caro é que em condições estequiométricas ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) molar = 1:1 nem todo o H_2O_2 é convertido a H_2SO_5 . De modo que, para assegurar a conversão mais próxima de 100%, torna-se necessário operar a alimentação do gerador a valores de relação molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ maior que 2.

O Ácido de Caro dever ser utilizado imediatamente após sua geração por ser um composto altamente instável, não sendo indicado o seu armazenamento, tendo em vista que com o tempo ele se decompõe em $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.

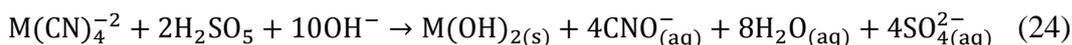
Como nos outros processos, o processo de degradação de cianetos com Ácido de Caro é realizado sob condições alcalinas, tipicamente numa faixa de pH

de 9 a 11, onde se deve manter o pH acima de 9, para evitar a formação de HCN. (CASTRO, 1998).

Na seguinte reação se ilustra o processo de oxidação do cianeto livre.



Na seguinte reação se mostra a oxidação de ciano-complexos metálicos fracos.



Os complexos ferricianídricos não são oxidados, mas precipitam quando combinados com zinco e ferro.



3.6.

Processos Oxidativos Avançados (POA)

Para diversos contaminantes em vários tipos de efluentes, os métodos convencionais de tratamento mostram-se pouco eficientes. O tratamento biológico, apesar de ser uma tecnologia testada e viável economicamente, apresenta algumas limitações, entre elas: baixa velocidade e suscetibilidade a substâncias tóxicas aos microrganismos que possa causar inibição na atividade dos mesmos responsáveis pela degradação dos contaminantes.

O uso de tratamentos físico-químicos, tais como floculação, filtração, adsorção e outros, apenas transfere os compostos orgânicos para outra fase, sem degradá-los, deixando-a altamente concentrada, não eliminando o problema da disposição final (HUHEY, 1978).

Alguns pesquisadores têm proposto a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais geralmente operam a temperaturas e pressões

próximas da ambiente, para tratamento de efluentes contendo cianetos (GLAZE, 1987)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) baseiam-se na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) fortemente oxidante, tornando a cinética de oxidação dos poluentes muito mais rápida..

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido, portanto, uma alternativa muito atraente frente aos tratamentos convencionais (SAWYER, 1978), já que geram radicais livres, como o radical hidroxila $\text{OH}\bullet$, espécies altamente reativas, capazes de degradar a maior parte dos compostos orgânicos altamente tóxicos e não biodegradáveis (NEYENS, 2002).

A degradação de poluentes orgânicos por processos oxidativos avançados tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase. Esses processos se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes como oxigênio singlete e radicais hidroxilas. Esses radicais têm potencial de oxidação variado como é apresentado na Tabela 5 (DOMÉNECH et al., 2001).

Tabela 5 Potencial de oxirredução de vários oxidantes em água em estado padrão.

Oxidante	Potencial de oxirredução e_{H}°
$\text{OH}\bullet$	+2,80
Oxigênio nascente, O	+2,42
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Íon Permanganato, MnO_4^-	+1,67
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Dióxido de Cloro	+1,50
Cloro, Cl_2	+1,36

Fonte: CRC HANDBOOK (1985), DEZOTTI (2008)

Tabela 6 Reações e os potenciais padrões para oxidantes comuns.

	Reacção	Condições	e_H^0 (V)
Oxidante			
O_3	$O_3 = [O] + O_2$	Ácido	2.07
		Básico	1.25
ClO_2	$2ClO_2 + H_2O = 5[O] + 2Cl^- + 2H^+$	Ácido	1.95
		Básico	1.16
H_2O_2	$H_2O_2 = [O] + H_2O$	Ácido	1.72
$KMnO_4$	$2MnO_4^- + H_2O = 3[O] + 2MnO_2 + 2OH^-$	Ácido	1.70
		Básico	0.59
$HOCl$	$HOCl = [O] + Cl^- + H^+$	Ácido	1.49
		Básico	0.89
Cl_2	$Cl_2 + H_2O = 2Cl^- + 2H^+ + [O]$	Ácido	1.36
K_2FeO_4	$2FeO_4^{2-} + 2H_2O = 3[O] + Fe_2O_3 + 4OH^-$	Ácido	0.74
		Básico	2.20
Redutores			
SO_3	$SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + 2OH^-$	Ácido	0.93
SO_2	$SO_4^{2-} + 4H^+ + (x - 2)H_2O + 2\bar{e} = SO_{2x}H_2O$	Básico	0.17

Fonte: PARGA & COCKE (2001)

Os POAs envolvem a geração de radical hidroxila ($\bullet OH$), um forte oxidante, que destrói as moléculas orgânicas presentes em diversas matrizes aquosas. O sucesso desses processos está baseado no fato de que as constantes de reação para as reações entre os radicais OH e muitos poluentes orgânicos são muito altas. Essas reações de oxidação são 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas como outros oxidantes químicos (DEZOTTI, 2008).

Esses processos podem ser divididos em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas usando H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta; e os que promovem reações heterogêneas usando óxidos ou metais fotoativos como o dióxido de titânio. Esses processos são apresentados na Tabela 7. Como esses processos estão baseados na oxidação de compostos por radicais $\bullet OH$ o passo fundamental para a eficiência desses processos é a geração desses radicais. Portanto quanto mais eficientemente esses radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo do sistema.

Tabela 7 Processos de Oxidação Avançada homogênea e heterogênea.

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Fotoquímico	Foto-Fenton	Fotocatálise heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /UV	
	O ₃ / H ₂ O ₂ /UV	
Não Fotoquímico	O ₃ /OH	O ₃ /catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	
	O ₃ /catalisador	

Fonte: DEZOTTI (2008).

Os Processos Oxidativos Avançados mais usados para tratamento de efluentes contendo espécies cianídricas são: (FONSECA, 2003).

- Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)
- Sistema (H₂O₂/UV)
- Sistema (O₃/UV)

3.6.1.

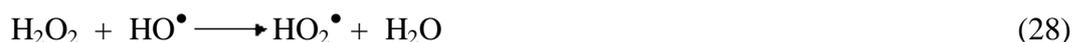
Fenton ((H₂O₂/Fe²⁺))

FENTON (1876), observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe²⁺. Utilizando este reagente muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexos.

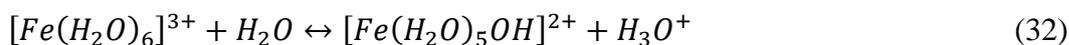
A Reação de Fenton, definida hoje como a geração catalítica de radical hidroxila a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso (Fe²⁺) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em meio ácido, tem demonstrado ser bastante eficiente na

oxidação de compostos orgânicos tóxicos e não biodegradáveis (FLAHERTY E HUANG, 1991).

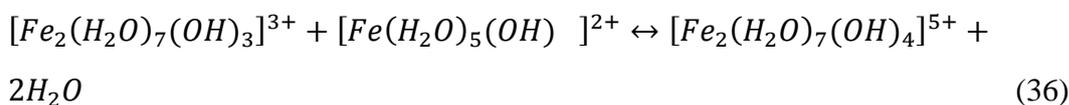
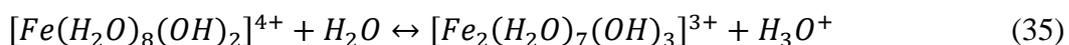
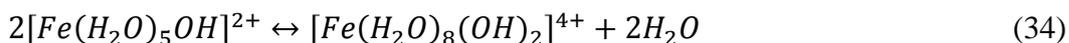
Os mecanismos de geração catalítica de radicais hidroxilas, provado e aceito desde 1971, está descrito em seguida (FLAHERTY E HUANG, 1991)



Os íons ferrosos podem ainda reagir com os íons hidróxidos formando complexo hidróxido-férrico segundo as seguintes reações (LIN E LO, 1997).



Em valores de pH entre 3 e 7, os complexos apresentados nas equações (32) e (33) se tornam (LIN E LO, 1997)



O Reagente de Fenton nem sempre leva à mineralização total dos poluentes. As substâncias orgânicas são transformadas em produtos intermediários que resistem a reações de oxidação, que podem estar associadas à complexação desses intermediários (ácidos carboxílicos) com os íons Fe^{3+} e às diversas combinações que podem ocorrer com radicais hidroxilas (DEZOTTI, 2008).

3.6.2.

Sistema ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Este processo que combina peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é um dos POA's que tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais.

O processo combinado entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido a maior produção de radical hidroxila (TAMBOSI, 2009). A absorção de fótons UV pelo peróxido de hidrogênio o faz dissociar-se em radicais hidroxila, os quais reagem rapidamente e não - seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos (LEGRINI, 1993).

O H_2O_2 em solução pode se decompor de acordo com o seu alto potencial de oxiredução ($e_{\text{H}}^{\circ} = +1,77 \text{ V}$). Também pode reagir diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as. Contudo, seu poder de oxidação pode ser potencializado por seu acoplamento com a radiação UV, levando à geração de radicais $\bullet\text{OH}$. Além disso, poder ocorrer também a fotólise dos compostos orgânicos, como em todos os processos com radiação UV (DEZOTTI, 2008).

As equações apresentadas na Tabela 8 representam as reações que acontecem nos processos envolvendo H_2O_2 e radiação UV.

Tabela 8 Mecanismos de reações do processo H_2O_2/UV .

Reação	Equação
Reações de Iniciação	
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\bullet OH$	(34)
$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^\bullet + H^+$	(35)
Reações de Propagação	
$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	(36)
$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + H_2O + O_2$	(37)
$HO_2^\bullet + HO_2^- \rightarrow \bullet OH + ^-O + O_2$	(38)
Reações de Terminação	
$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$	(39)
$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	(40)

Fonte: BELTRÁN (2004) e KURNIAWAN et. al. (2006)

Quando se utiliza lâmpada de vapor de mercúrio, são necessárias concentrações altas de peróxido de hidrogênio, no entanto concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio agem como um capturador de radicais de OH, tornando o processo menos eficiente, como mostra a equação (36). Assim, a concentração de H_2O_2 deve ser adequada (DEZOTTI, 2008).

A estabilidade do H_2O_2 varia em função do pH e da temperatura sendo que maiores temperaturas favorecem a sua decomposição.

Em pH básico também há decomposição do peróxido de hidrogênio, portanto deve-se ter atenção ao pH do meio reacional. Sua decomposição se dá da seguinte maneira:



3.6.3.

Sistema (O₃/UV)

A reação que ocorre no processo O₃/UV é iniciada pela fotólise da molécula do O₃ com a geração do H₂O₂.



A partir daí, esse sistema terá três componentes (H₂O₂, O₃, UV) que poderão produzir os radicais OH pelas diferentes reações de iniciação, ou ainda possibilitar três tipos de oxidação direta/fotólise dos poluentes presentes (oxidação direta como o O₃ ou H₂O₂ e fotólise direta) (DEZOTTI, 2008).

Nesse sistema, com a presença do H₂O₂ pode ocorrer também a sua fotólise direta.



A fotólise do O₃ e o do peróxido de hidrogênio iniciam o mecanismo de reações que conduzem à formação dos radicais OH. Em solução aquosa, o ozônio absorve na faixa de comprimento de onda da radiação UV em 254 nm. A lâmpada de UV utilizada nesse processo deve ter radiação máxima em 254 nm para que a foto decomposição do ozônio seja eficiente (DEZOTTI, 2008).

Como nesse sistema há a presença da radiação UV, deve ser investigada a fotólise das substâncias presentes no meio, pois algumas substâncias absorvem radiação e podem se decompor, a fotólise direta pode também ser um dos mecanismos de decomposição de determinadas substâncias (DEZOTTI, 2008).

Na Figura 4 é apresentada um esquema das possíveis reações que podem ocorrer nas POA que envolvem processos como o Ozônio.

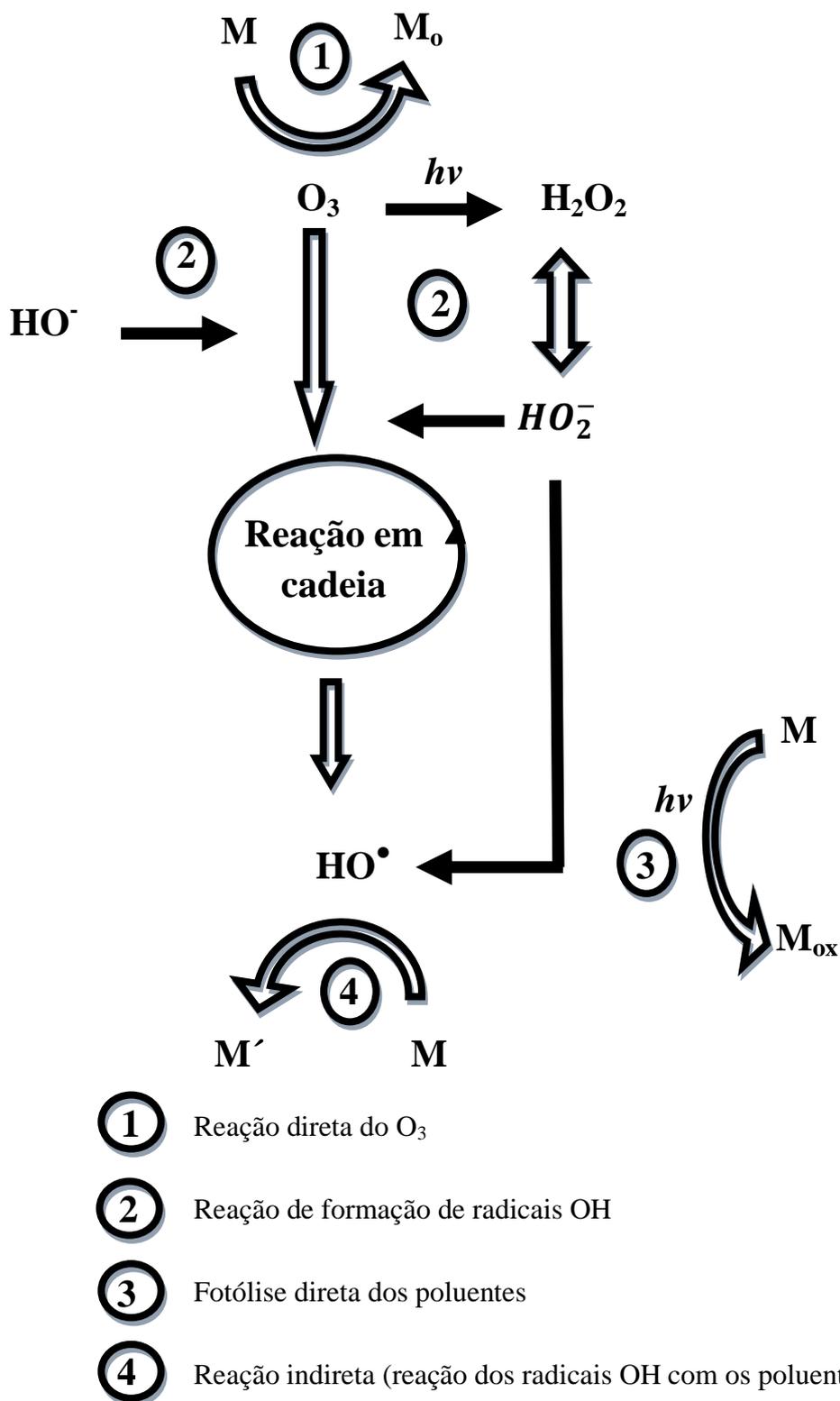


Figura 4 Resumo das possíveis reações que podem ocorrer nos POA em presença de O_3 , H_2O_2 e radiação UV. Reações: Adaptado de GOTTSCHALK (2000).

3.6.4.

Processo $O_3/H_2O_2/UV$

O processo O_3 e H_2O_2 em combinação com UV é mais eficiente que apenas a radiação UV ou apenas o oxidante. Este processo gera um ambiente altamente oxidante e o mecanismo deste processo é o mesmo apresentado anteriormente para o processo O_3/UV . Um exemplo de um sistema em escala comercial que utiliza este processo oxidativo para oxidação de compostos orgânicos em água é o sistema U.S. Filter $O_3/H_2O_2/UV$, também conhecido pelo sistema Ultrox (EPA, 1998).

O sistema Ultrox é apresentado na seguinte Figura 5, onde se misturam primeiramente o H_2O_2 ao efluente e, em seguida, injeta-se no reator por borbulhamento o ozônio e submete-se à irradiação UV. Com esse sistema, foram alcançados bons resultados para a destruição de orgânicos voláteis e muitas outras substâncias orgânicas (DEZOTTI, 2008).

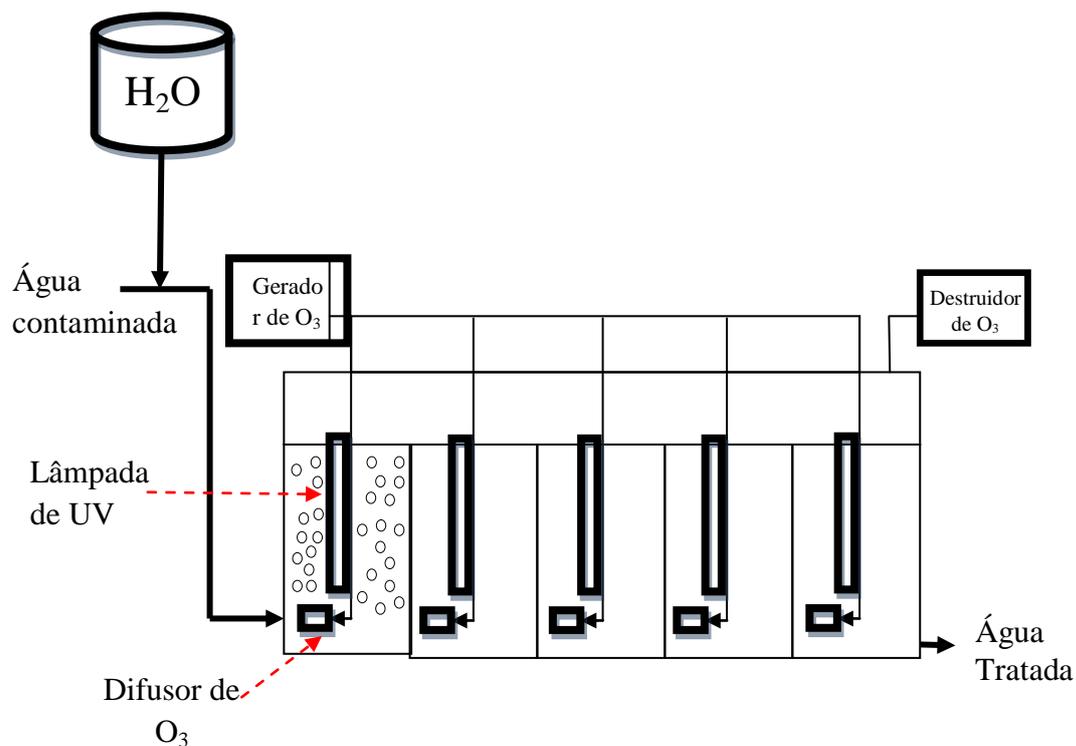


Figura 5 Esquema do sistema ULTROX – $O_3/H_2O_2/UV$ (EPA, 2008)

3.6.5.

Oxigênio Singlete

O oxigênio singlete é considerado uma das mais reativas espécies ativas de oxigênio. O oxigênio singlete mostra-se seletivo atuando em processos envolvendo transferência de elétrons (FOOTE, 1975), onde o substrato é uma espécie rica em elétrons ou possui sítios ricos em elétrons na sua estrutura.

O oxigênio molecular, no estado fundamental, possui dois elétrons com spins paralelos ocupando dois orbitais π de mesma energia, chamados de degenerados, caracterizando, portanto, um estado tripleto ($^3\Sigma_g^-$).

Consequentemente, a redução direta do oxigênio por dois elétrons é proibida pela regra de conservação do spin. Uma forma mais reativa do oxigênio, conhecido como oxigênio singlete, pode ser gerada por um acréscimo de energia. Nela, a restrição da regra de conservação do spin é removida. Sendo assim, o oxigênio singlete é muito mais potente como oxidante do que o oxigênio molecular no seu estado fundamental (KASHA, 1985).

Estudos espectroscópicos identificaram oxigênio singlete em seus dois estados excitados, que são simbolicamente descritos na Tabela 9.

Existem dois estados singlete de oxigênio: O primeiro estado excitado, $^1\Delta_g$, tem dois elétrons com spins opostos no mesmo orbital, possui uma energia de 22,5 kcal acima do estado fundamental e tempo de meia vida em solvente aquoso de aproximadamente 10^{-6} s; o segundo estado excitado, ($^1\Sigma_g^+$), tem um elétron em cada orbital π degenerado, com spins opostos, e possui uma energia de 37,5 kcal acima do estado fundamental. O estado ($^1\Sigma_g^+$) tem um tempo de vida muito curto de 10^{-11} s em meio aquoso, sendo rapidamente desativado para o estado $^1\Delta_g$. Portanto, apenas o primeiro estado apresenta interesse em sistema e será denotado por 1O_2 (KASHA, 1985).

Tabela 9 Os estados eletrônicos de oxigênio molecular e suas propriedades.

Molécula oxigênio	Orbitais	Energia relativa (Kcal/mol)	Tempos de vida	
			Fase gasosa	Fase líquida
Segundo estado excitado ($^1\Sigma_g^+$)	$\uparrow \quad \downarrow$	35,7	7^{-12} (a)	$10^{-11} - 10^{-9}$
Primeiro estado excitado $^1\Delta_g$	$\uparrow \downarrow \quad \text{—}$	22,5	2700 (a)	$2 \times 10^{-6} - 10^{-3}$
Estado fundamental ($^3\Sigma_g^-$).	$\uparrow \quad \uparrow$	0		

(a) Valores que dependem fortemente do solvente.

Fonte: BELLUS (1979), Adaptado.

Na seguinte Figura 6, podem-se observar as curvas de potencial de energia para os três estados eletrônicos de oxigênio molecular.

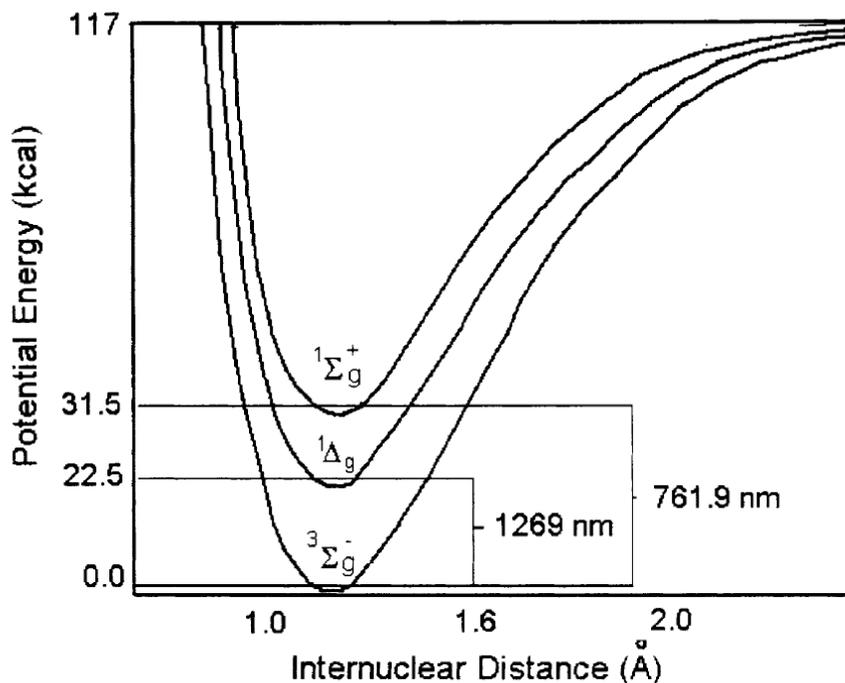


Figura 6 Curvas da energia potencial para os três estados excitados do oxigênio molecular (DE ROSA, ROBERT, CRUTCHLEY, 2002).

Em oxigênio líquido ou gasoso, bandas de absorção são observadas em 630 nm e 477 nm. Energeticamente, estas bandas correspondem a várias combinações de transições de pares de moléculas simples. Portanto, podem ser assinaladas como transições simultâneas, na qual um simples fóton é responsável pela excitação de duas moléculas (KEARNS, 1970).

Tabela 10 Transições de moléculas simples e simultâneas.

Transições de moléculas simples	Energia, cm ⁻¹ (nm)
${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Delta_g$	7,882 (1269)
${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$	13,120 (762)
Transições simultâneas	
$2({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2({}^1\Sigma_g^+)$	15,765 (634)
$2({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow {}^1\Delta_g + {}^1\Sigma_g^+$	21,003 (476)
$2({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2({}^1\Sigma_g^+)$	26,242 (381)

Fonte: KEARNS (1971)

Na fase gasosa, $O_2 \ ^1\Sigma_g^+$ é mais rapidamente desativado que $O_2 \ ^1\Delta_g$ por todos os gases. Em solução através da desativação colisional, os tempos de vida são grandemente reduzidos, mas muito mais para $O_2 \ ^1\Sigma_g^+$. Não existe evidência inequívoca para a formação fotossensibilizada de $O_2 \ ^1\Sigma_g^+$ em solução, embora um tratamento teórico sugira que pode ser o estado singlete primeiramente formado com alguns sensibilizadores.

ACKERMAN E COL (1985), consideram que a diferença fundamental entre a ineficiência relativa de desativação do estado ${}^1\Delta_g$ e a alta eficiência de desativação do estado ${}^1\Sigma_g^+$ pode ser atribuída ao fato de que $O_2 \ ^1\Sigma_g^+$ é transformado inicialmente para $O_2 \ ^1\Delta_g$ por um processo spin-permitido, enquanto que $O_2 \ ^1\Delta_g$ deve produzir uma transição spin-proibida para alcançar o estado fundamental. Assim, não é surpresa que para reações de oxigênio singlete em solução, o estado ${}^1\Delta_g$ é considerado uma espécie de oxigênio ativa.

Conseqüentemente, os métodos de detecção e as reações de inibição discutidas, referir-se-ão a oxigênio molecular singlete em seu estado $^1\Delta_g$, denotado como 1O_2 (BELLUS, 1979)

O oxigênio singlete possui um tempo de vida muito curto em água. O tempo de vida do oxigênio singlete em solução é fortemente influenciado pela natureza do solvente: por exemplo, se na água é de 4 μs , em água deuterada é de 70 μs (FOOTE, 1983). Sendo este, então, um fator limitante em reações envolvendo esta espécie ativa de oxigênio. No entanto, tem-se verificado que uma diminuição na polaridade do solvente favorece a oxidação do substrato estudado (MACHADO, 1993).

Na Tabela 11 mostra-se a absorvância de vários solventes no comprimento de onda de emissão monomolecular do oxigênio singlete (1270 nm) e compara-se com o tempo de meia-vida (τ) obtido experimentalmente para esta molécula em cada solvente.

Tabela 11 Correlação do τ do 1O_2 com a absorvância de cada solvente a 1270 nm

Solvente	τ (1O_2) μs	Abs ₁₂₇₀
Acetona-h ₆	46,5 \pm 2,0	7,3
CH ₃ CN	54,4 \pm 1,3	6,1
Benzeno-h ₆	26,7 \pm 1,3	3,9
Benzeno-d ₆	550 \pm 11	0,72
H ₂ O	4	166
D ₂ O	68,1 \pm 2,5	21

Fonte: RONSEIN (2006)

3.6.5.1.

Geração do Oxigênio Singlete

Há diversos métodos para gerar oxigênio singlete e que têm sido discutidos em revisões: por fotossensibilização; por fontes químicas e por fontes físicas (FOOTE, 1976) e enzimáticas (KRINSKY, 1977).

Frequentemente, o Oxigênio Singlete é gerado por métodos de foto sensibilização, fontes químicas e enzimáticas que servem como modelo para reações bioquímicas, e são ilustrados na seguinte Figura 7.

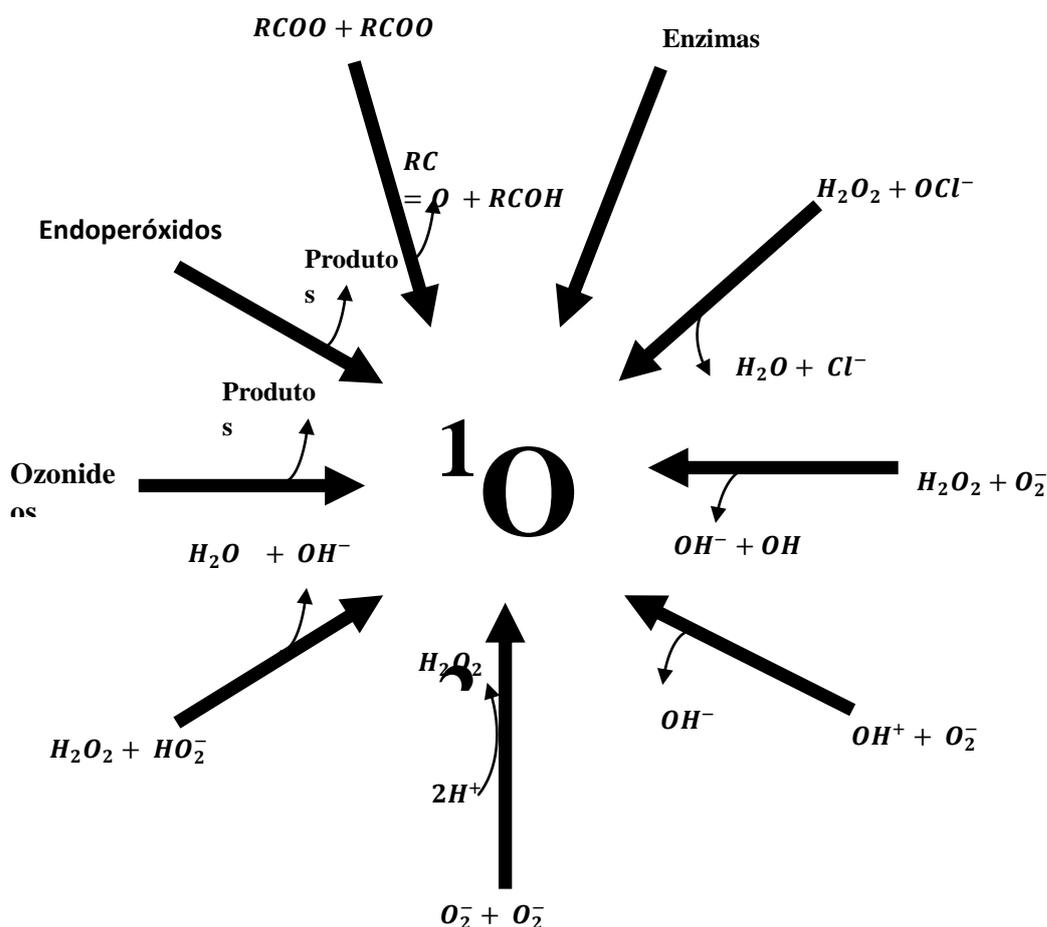


Figura 7 Métodos para a geração do Oxigênio Singlete (KRINSKY, 1977)

No presente trabalho o oxigênio singlete será gerado quimicamente pela reação de hipoclorito com peróxido de hidrogênio.

3.6.5.2.

Reação de H_2O_2 e ClO^-

Oxigênio singlete é gerado quimicamente pela reação do hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (DEBEY E DOUZOU, 1970), segundo a reação.



Com efeito, a reação entre H_2O_2 e OCl^- também foi analisado por várias décadas (CONNICK, 1947) e é demonstrado por KHAN E KASHA (1994) que esta reação produz oxigênio singlete molecular (1O_2).

Quando se colocam em contato o hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio, promove-se uma reação efervescente com grande liberação gasosa de oxigênio (formado a partir do intermediário oxigênio nascente). A temperatura acentua a decomposição do peróxido de hidrogênio, já que a instabilidade dessa substância aumenta com a elevação da temperatura, como, também, com o aumento da alcalinidade (MASCIO, 1994).

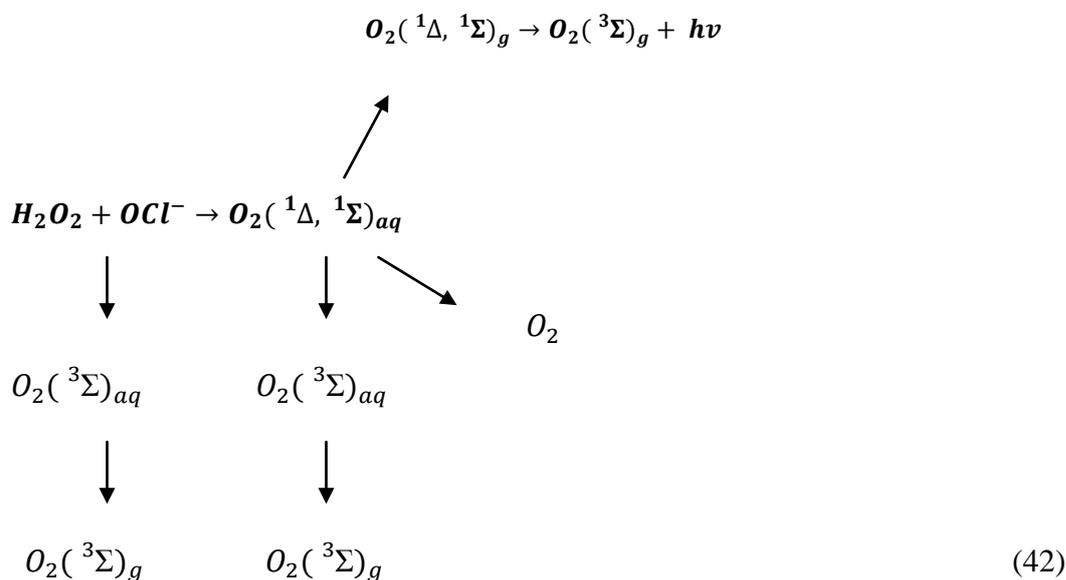
WANDERSON et al. (2008), estudaram a geração do oxigênio singlete, mediante a seguinte reação:



Do ponto de vista estequiométrico, o número de moles de H_2O_2 adicionado será igual ao de OCl^- , gerando volume equimolar de 1O_2 , ou seja a razão entre reagente e produto é 1:1:1.

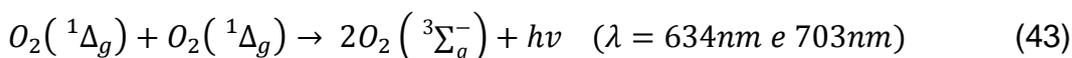
KAJIWARA E KEARNS (1973) relataram resultados de um estudo superficial da reação em solução alcalina, para os quais aparentemente fora observada em água uma cinética de segunda ordem, mas um bastante complexo comportamento cinético foi notado em D_2O . Medições de quimiluminescência permitiram a identificação da via H_2O_2 e OCl^- como a origem do oxigênio singlete, o rendimento do produto não pôde ser estabelecido.

HELD, HALKO, HURST (1977), estudaram para a via alcalina, o rendimento de oxigênio primário eletronicamente excitado, que foi medido por aprisionamento químico com 2,5 dimetilfurano (DMFu); resultados indicam essencialmente 100% formação inicial de ($^1\Delta$) O_2 . Assumindo o seguinte mecanismo da equação (42).



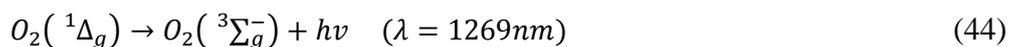
A investigação espectroscópica da luminescência vermelha que acompanha a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de hipoclorito revelou a existência de duas bandas de emissão centradas em 634 e 703 nm, atribuídas ao decaimento para o estado fundamental do 1O_2 gerado na reação 44.

Atualmente, está bem estabelecido que essas bandas correspondam à transição simultânea de duas moléculas de oxigênio singlete ao estado fundamental triplete, também conhecida como emissão bimolecular como se apresenta a seguinte equação.



Esta emissão pode ser monitorada por meio de uma fotomultiplicadora sensível à região do vermelho do espectro visível, termoeletricamente resfriada, conectada a um sistema discriminador e amplificador (BOBERLY, 1985).

Além do decaimento molecular do oxigênio singlete, também existe a emissão monomolecular do oxigênio singlete que ocorre na região do infravermelho próximo, seguem a reação.



A luminescência desta transição pode ser detectada por um espectrômetro acoplado a um fotodetector constituído de um fotodiodo de germânio resfriado com nitrogênio líquido (BROWN, 1996).

GARDINGO (2009), estudou a degradação de surfactantes SLS em água por oxigênio singlete gerado pela reação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Os resultados indicam que a combinação do peróxido de hidrogênio com hipoclorito para gerar oxigênio singlete, mostrou-se efetivo na degradação do SLS em água, permitindo que para uma razão molar igual a $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-] = 2,5:1$ e $[SLS]_0 = 10$ mg/L, atinja uma concentração menores a 0,5 mg/L, para uma faixa de pH de 6 a 8 e um tempo de 60 minutos.

3.7.

Comparação entre os métodos de tratamento de efluentes cianetados.

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os métodos mais utilizados para o tratamento de efluentes industriais contendo espécies cianídricas.

Tabela 12 Comparação entre os processos mais usados para tratamento de efluentes contendo espécies cianídricas (SARLA. M., et al., 2004). (Adaptado)

Método de Oxidação	Vantagens	Limitações
Cloração Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tecnologia bem estabelecida; ✓ Produz cianato que é menos tóxico que cianeto e pode ser oxidado a CO₂ e N₂ em baixos pH; ✓ Remove metais através da precipitação em pH elevado. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Adiciona cátions / ânions potencialmente censurável à água; ✓ Hipoclorito em excesso é toxicogera cloraminas; ✓ Hipoclorito em excesso é tóxico e requer estocagem especial; ✓ O cloro pode reagir com compostos orgânicos para formar compostos organoclorados.
Tratamento Biológico	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aproximação natural, bem recebido pelos reguladores; ✓ Baixo custo de implantação operacional e de manutenção; ✓ Relativamente barato. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Etapa de nitrificação não é completa, resultando em concentrações elevadas de amônia e nitrato; ✓ Sistemas de células viáveis podem exigir adaptação longa e não funcionam adequadamente em concentrações de cianeto superior a 200 mg /L;
Degradação Natural	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Simplicidade operação; ✓ Baixo custo operacional 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processo lento; ✓ Dependência de fatores climáticos
Oxidação com H₂O₂	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O reagente em excesso se descompõe em água e oxigênio; ✓ Operação simples; ✓ Permite a oxidação do cianeto e dos complexos metálicos de cu, Zn e Ni e a remoção dos ferrocianetos por precipitação; ✓ Não reage com tiocianato; 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ A reação de oxidação pode necessitar de um catalisador; ✓ Em pH 10 ou na presença de catalisadores a decomposição do H₂O₂ pode ser significativa.

	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alta solubilidade do H_2O_2; ✓ Pode ser operado em escala contínua ou batelada. 	
SO₂/Ar (INCO)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Baixo custo dos reativos; ✓ Para o tratamento de soluções aquosas e lamas residuais de ouro de minas; ✓ Usado em uma ampla faixa de pH; ✓ Pode ser operado em regime contínuo ou batelada. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processo acrescenta sulfatos à água tratada;
Ozonização	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Rápida e completa decomposição do cianeto. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alto investimento ✓ Alto custo de operação ✓ O ozônio deve ser gerado <i>in situ</i>; ✓ Alta reatividade e baixa seletividade.
Sistema H₂O₂/UV	<ul style="list-style-type: none"> ✓ A destruição do contaminante é realizada dentro do reator; ✓ O reagente se decompõe em água e oxigênio; ✓ Alta solubilidade do H_2O_2; ✓ Permite oxidação do cianeto e dos complexos metálicos de Cu, Zn e Ni, inclusive dos ferrocianetos. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alto investimento. ✓ Fatores como turbidez, presença de cor e presença de outras substâncias que absorvam a radiação podem interferir na eficiência do processo, exigindo um pré-tratamento; ✓ Tempo de vida das lâmpadas; ✓ Formação de precipitados que se depositem na fonte de radiação também diminuem a eficiência do processo.
Sistema O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alto potencial de redução; ✓ Baixas concentrações de ozônio são suficientes; ✓ Ampla faixa de pH de operação; ✓ Pode ser usado para efluentes coloridos contendo partículas em suspensão, pois o ozônio absorve radiação com facilidade. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alto investimento ✓ Alto custo operacional.
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sistemas homogêneos e integração a outros processos; ✓ Operação mais simples, custo de capital e operacional, menores em relação a outras POAs; ✓ Não precisa de radiação. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Faixa de pH de operação limitada, o que restringe as aplicações do método; ✓ Necessidade de acidificação do efluente antes do processo pH inicial menor a 4; ✓ Adição de íons Fe^{2+} ao efluente e sua posterior remoção. ✓ Processo interrompido após a total oxidação dos íons Fe^{2+} ✓ Forma ferrocianetos.

3.8.

Cinética de Oxidação

Através de várias pesquisas efetuadas (YNGARD et al. 2005), demonstraram que a destruição inicial de CN^- pela ação de diferentes agentes oxidantes, pode ser descrita por um modelo que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem aparente, onde a velocidade de oxidação de CN^- é proporcional à concentração de substrato dissolvido $[CN^-]$

$$\frac{d[CN^-]}{dt} = -k[CN^-] \quad (45)$$

Onde:

k (min^{-1}) é a constante da velocidade cinética de pseudo-primeira ordem.

Através da integração da equação (49) obtém-se:

$$[CN^-]_t = [CN^-]_0 \exp(-k \cdot t) \quad (46)$$

Onde

$[CN^-]_0$ é a concentração inicial de cianeto

$[CN^-]_t$ é a concentração do cianeto medida ao longo da reação

As constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem serão determinadas pela representação gráfica de $\ln \left(\frac{[CN^-]_0}{[CN^-]_t} \right)$ vs tempo.

LEAHY CHRISTOPHER (1990), estudou a cinética da reação entre concentrações equimolares de H_2O_2 e CN^- para pH menores a 10, sob condições de pseudo primeira ordem, a equação de velocidade para a reação pode ser escrita em termos simples, como segue:



$$\frac{d[CN^-]}{dt} = -k[CN^-][H_2O_2] \quad (48)$$

Usando o método de diluição Ostwald, se um grande excesso de H_2O_2 é utilizado, então a concentração do reagente não irá alterar significativamente durante o curso da reação e pode ser tomado como uma constante de modo simplificando a expressão da taxa (YEDDOU, et al., 2009)

$$\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = -k_{\text{obs}}[\text{CN}^-] \quad (49)$$

Onde, k_{obs} é a constante cinética aparente.

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (50)$$

a integração da expressão é:

$$\frac{\ln[\text{CN}^-]_t}{\ln[\text{CN}^-]_0} = \ln[\text{CN}^-]_t - \ln[\text{CN}^-]_0 = -k_{\text{obs}} \cdot t \quad (51)$$

Onde o gráfico 8, $\ln[\text{CN}^-]_t$ contra t deve ser uma linha reta de gradiente.

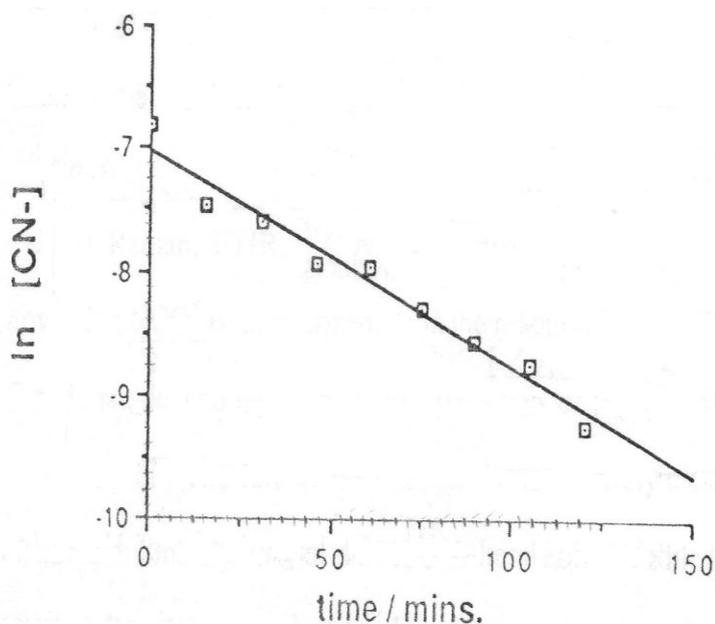


Figura 8 Gráfico da primeira ordem de oxidação do cianeto livre ($1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$) por ($0,16 \text{ M}$) com $k_{\text{obs}} = 2,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (LEAHY, 1990)

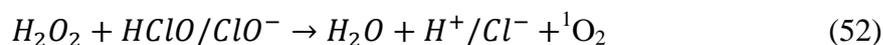
SARLA et al. (2004), estudaram a oxidação do cianeto em aquosa solução por processos químicos e fotoquímicos, demonstraram que a oxidação inicial de CN^- pela ação de peróxido de hidrogênio com catalisador Cu^{+2} ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, segue uma cinética de pseudo - primeira ordem, os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 Constante de velocidade da oxidação do cianeto por processos químicos e fotoquímicos.

Sistema	Oxidante/ catalisador	Constante de velocidade	R^2
H_2O_2	H_2O_2 (mg/L)	h^{-1} (pseudo-primeira ordem)	
	35.3	0.6137	0.96
	52.9	0.4209	0.88
	70.5	0.3401	0.92
	88.2	0.7277	0.98
	132.3	1.28	0.97
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{+2}$	Cu^{+2} (mM)	min^{-1} (pseudo-primeira ordem)	
	12.5	0.0706	0.97
	25	0.1385	0.87
	50	0.1799	0.99
	75	0.3160	0.99
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	H_2O_2 (mM)	min^{-1} (pseudo-primeira ordem)	
	8.8	0.086	0.92
	17.6	0.0766	0.96
	35.3	0.099	0.97
	52.9	0.074	0.97
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{+2}$ [H_2O_2]=35.3mM	Cu^{+2} (mg/L)	min^{-1} (pseudo-primeira ordem)	
	10	0.4654	0.97
	12.7	0.5497	0.95
	19	0.7035	0.98
	25	0.7690	0.97

Fonte: SARLA et al. (2004).

TEIXEIRA et al. (2012), estudaram a degradação de Surfactantes SLS em água por oxigênio singlete, gerado pela reação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Na pesquisa se assumiu simples considerações mecanísticas e que a reação de degradação oxidativa SLS, ocorreu segundo as seguintes reações principais (54) e (55).



Considerando-se que a reação de degradação SLS (53), provavelmente, segue um mecanismo de várias etapas.

Além das reações acima (52) e (53), as seguintes outras duas reações paralelas (54) e (55) foram consideradas, em menor grau, no decurso do processo:

Degradação direta do SLS com peróxido de hidrogênio e a degradação direta do SLS com hipoclorito:



Segundo os autores, todas essas reações combinadas resultaram um sistema complexo. No entanto, para fins práticos, derivaram uma equação de velocidade empírica para descrever o processo.

$$-\frac{d[SLS]}{dt} = k[SLS]^{0.8}[(H_2O_2 + NaClO)]^{0.3} \quad (56)$$

A constante de velocidade calculada como a média dos valores de k de cada corrida cinética é: $k = 4.8(\pm 1.0) \times 10^{-1} \text{ L/mol.s}$ a 25°C.

EL DIN SHAMS E MOHAMMED (1998), estudaram a cinética da reação entre o peróxido de hidrogênio e hipoclorito e sódio. No trabalho se estudou a decoloração de água de mar, descarregadas a partir de dessalinização, mediante o uso de peróxido de hidrogênio, baixo a seguinte reação estequiométrica:



A reação é completada dentro de 10 a 15 min. Na investigação, uma técnica simples gasométrica é usada para estudar a cinética da reação na gama de temperaturas 15-35 °C, tanto em potável e em água do mar. Em ambos os meios de reação é de segunda ordem. Na presença de um dos dois componentes em excesso, a reação é de primeira ordem em relação ao outro constituinte.

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{ClO}^-] \quad (58)$$

Os valores de k foram determinados no intervalo $k = 4,5-8,2$ L/mol.s 25 °C, mas nenhuma consideração foi feita sobre a formação do intermediário $^1\text{O}_2$.