

## 2

## GERAÇÃO DE EFLUENTES CONTENDO ESPÉCIES CIANÍDRICAS

## 2.1

### Principais fontes de efluentes cianídricos

O íon cianeto ( $CN^-$ ) é notável pela sua grande capacidade de formação de complexos. Esta característica implica na sua expressiva utilização na indústria (MARSDEN & HOUSE, 1993). A **Tabela 2.1** apresenta as principais indústrias geradoras de efluentes contendo cianeto livre, bem como suas espécies.

**Tabela 2.1** – Processos e indústrias que geram efluentes contendo espécies cianídricas (TENDULKAR & AGNIHOTRI.).

PROCESSO INDUSTRIAL	ESPÉCIES CIANÍDRICAS PRESENTES
Produção de acrilonitrila	Cianeto livre
Metalurgia extrativa de metais preciosos	Cianeto livre, Complexos cianometálicos
Indústria de galvanoplastia	Cianeto livre, Complexos cianometálicos de ferro, zinco, cobre, cádmio, prata, cromo e níquel.
Processos de produção de energia termoelétrica durante a pirólise do carvão	Cianeto livre
Indústria farmacêutica	Cianeto livre e cianetos orgânicos
Indústria fotoquímica	Ferrocianetos e ferricianetos
Indústria siderúrgica	Cianeto livre e ferrocianetos
Indústria petroquímica	Cianeto livre

Outras fontes importantes de espécies cianídricas são as indústrias agroquímica e têxtil.

## 2.2

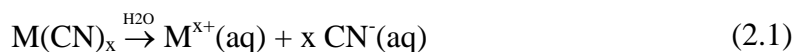
### Toxicidade do cianeto

O cianeto, em várias formas, é tóxico para a vida aquática, terrestre e aérea, 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  $\text{CN}^-$  (TUCKER, 1987; GRANATO, 1995).

A quantidade máxima para ingestão de  $\text{CN}^-$  pelo homem tem sido estimada em, aproximadamente, 18 mg/dia, parte da qual é consequência da ingestão de certos alimentos e parte pela produção industrial. O organismo humano normalmente aceita pequenas quantidades de substâncias que contêm cianeto (palmito, alface, repolho, mandioca, etc) (BRAILE e CAVALCANTE, 1993). 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 100mg/kg de peso do corpo humano (TUCKER, 1987).

Devido à alta atividade biológica e mecanismo de detoxificação, o cianeto não se acumula nas espécies. Entretanto, existem evidências dos efeitos adversos a longo prazo do cianeto no homem e 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 a 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)<sub>2</sub> e Hg(CN)). Alguns sais simples como CuCN, Zn(CN)<sub>2</sub>, Ni(CN)<sub>2</sub> e AgCN são relativamente insolúveis liberando menos CN<sup>-</sup> 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<sup>-</sup>. Os microorganismos são os mais tolerantes.

Certos metais como níquel podem complexar-se com o cianeto reduzindo a letalidade, especialmente em pH alcalino. Já os complexos de zinco e cádmio são excessivamente tóxicos (BRAILE e CAVALCANTE, 1993).

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 e MUDDER, 1991).

### 2.3

#### Limites de cianeto impostos pelos órgãos ambientais

No Brasil, a resolução CONAMA nº 20, de 18 de julho de 1986, artigo 21º, que dispõe sobre lançamento de efluentes em corpos d'água e o Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976, lei nº 997, que dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente do Estado de São Paulo, estabelecem o limite de 0,2 mg/L de cianeto total em efluentes.

Nos Estados Unidos, o padrão de emissão de cianeto varia de 0,2 a 2 ppm, conforme a localidade (WATSON, 1973).

A **Tabela 2.2** lista os limites de concentração de cianeto total para descarte de efluentes em diferentes localidades.

**Tabela 2.2** – Limites de concentração de cianeto total para descarte de efluentes (KOREN, 2002; CARRILLO-PEDROZA *et al* 2000).

LOCALIDADE	[CN <sup>-</sup> ] <sub>total</sub> (ppm)
Ontário, Canadá	1
Quebec, Canadá	1,5
British Columbia, Canadá	0,1 – 0,5
Chile	1
África do Sul	0,5
Banco Mundial (projetos financiados)	1
México	2

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 seguras, eficientes e de baixo custo. Este

trabalho visa a estudar a viabilidade de emprego da técnica de processos oxidativos avançados para efluentes contendo espécies cianídricas. Para isto, o conhecimento dos aspectos fundamentais da química do cianeto é essencial, o que será exposto a seguir.