

4

TRATAMENTO DE EFLUENTES CIANETADOS

4.1

Tratamento de efluentes contendo cianeto

Devido à elevada toxicidade do cianeto, o descarte, no meio ambiente, de efluentes contendo esta substância pode gerar impactos que são caracterizados pela alteração ou deterioração da qualidade da água dos corpos receptores desses efluentes, principalmente no que se refere à vida aquática e ao uso desta água pelo homem (GRANATO, 1995). Por esta razão, o tratamento de efluentes cianetados é importante.

Várias rotas já se encontram estabelecidas e a escolha de uma delas depende de uma série de parâmetros que envolvem:

- Volume e variação do fluxo;
- Características físicas e químicas do efluente;
- Características da planta geradora de efluente;
- Aspectos operacionais do processo de tratamento - consumo de reagente, cinética, custos, qualidade final do efluente;
- Limites impostos pela legislação.

Por razões econômicas, muitas vezes estes efluentes são inicialmente submetidos a processos de recuperação. Entretanto, a solução resultante ainda

deve ser tratada por métodos de detoxificação para, finalmente, ser descartada de acordo com os limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental.

Dentre as técnicas de tratamento de efluentes cianídricos disponíveis atualmente, as mais empregadas são: degradação natural, oxidação química (H_2O_2 , SO_2 e $NaOCl$ ou Cl_2), oxidação biológica e as técnicas de recuperação de cianeto (KOREN, 2002).

4.1.1

Métodos de recuperação

4.1.1.1

AVR – Acidificação, Volatilização e Reneutralização

O processo AVR foi desenvolvido no início do século passado e foi usado com sucesso em Flin-Flon (Canadá), de 1930-1945. Inicialmente, este processo foi utilizado como um método para reduzir o consumo de cianeto, mas o desenvolvimento do processo tornou-o um método de detoxificação (MARSDEN e HOUSE, 1993).

No primeiro estágio do processo, o pH da solução contendo cianeto é reduzido para um valor abaixo de 2,0. Neste ponto, quase 100% do cianeto existe como HCN como pode ser visualizado na **Figura 3.1**, página 10. Nestas condições, os complexos ciano-metálicos se dissociam liberando cianeto livre e íons metálicos respectivos. A solução resultante passa através de um sistema de aeração fornecendo uma área superficial grande para promover a volatilização. Em seguida, o pH da solução com cianeto é ajustado para 9,0-10,5. As espécies metálicas precipitam como hidróxidos, ou sais duplos, os quais podem ser

removidos por filtração, se necessário. A fase gasosa é arrastada por um fluxo de ar e passa por colunas onde o HCN é absorvido por uma solução cáustica (pH 10,5 – 11,0) gerando íons cianeto, que são reciclados no processo (MARSDEN e HOUSE, 1993).

A eficiência de recuperação de cianeto depende muito do tipo de equipamento usado para a regeneração e varia entre 50 e 85% (BONAN, 1992). Este processo pode ser aplicado economicamente para efluentes contendo concentrações menores que 150 mg/L do cianeto total e é possível conseguir soluções com uma média de 1,7 mg/L de cianeto. Este processo, entretanto, não se encaixa na produção de uma solução final para descarte por causa dos altos custos para reduzir a concentração de cianetos para abaixo dos níveis exigidos.

4.1.1.2

Troca iônica

As chamadas resinas trocadoras são contas poliméricas contendo uma variedade de grupos funcionais na superfície com capacidade de quelação ou troca iônica. Por volta de 1955, um processo foi desenvolvido para recuperação de cianeto de soluções da indústria galvânica. Este sistema incorporava o uso de uma solução impregnada de CuCN para adsorção de cianeto livre. Uma melhor solução seria usar uma resina de troca iônica com uma base forte para remover complexos de cianetos metálicos solúveis, seguida da adição de um excesso de íon metálico para deixar todo o cianeto livre em solução como complexo. Complexos de ferro, zinco, cobre, níquel, cobalto, ouro e prata podem ser efetivamente removidos desta maneira, mas o Fé (II) é removido preferencialmente por causa da alta estabilidade do complexo formado e afinidade das resinas de bases fracas por estes complexos. A eluição da resina é feita com ácido diluído e produz HCN, que é posto em contato com uma solução cáustica (pH 10 – 11) para reabsorção do cianeto (MARSDEN e HOUSE, 1993).

4.1.1.3

Carvão ativado

O carvão ativado age de duas formas nas soluções cianídricas: fornece um sítio ativo para adsorção e age como catalisador da oxidação.

O carvão ativado é capaz de adsorver até 5 mg de CN^- /g de carvão em soluções alcalinas, aeradas, contendo cianeto. Na presença de um catalisador, como o cromo, esta quantidade pode aumentar para 25 mg de CN^- /g de carvão. O cianeto pode ser recuperado em soluções com força iônica baixa e elevada temperatura. Apesar da habilidade do carvão ativado para adsorver cianeto livre, uma remoção eficiente só pode ser conseguida se o cianeto estiver presente como complexos metálicos que são facilmente adsorvidos, tais como os de zinco, cobre e níquel.

O uso de carvão ativado para oxidação do cianeto a cianato foi investigado nas décadas de 60 e 70. Foi estabelecido que o cianeto livre é adsorvido e oxidado cataliticamente na superfície do carvão para cianato, na presença de oxigênio. A presença de cobre nesta reação e a adição contínua de cobre resultam na hidrólise do cianato para carbonato e amônia (MARSDEN e HOUSE, 1993).

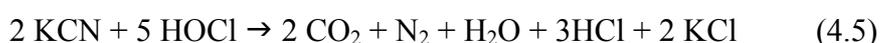
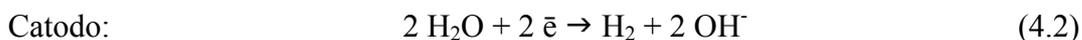
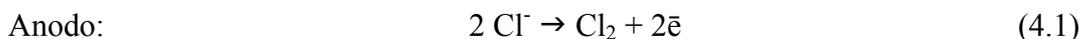
4.1.1.4

Tratamento eletrolítico

O método eletrolítico pode ser utilizado para detoxificação de efluentes ou para recuperação de cianeto de soluções.

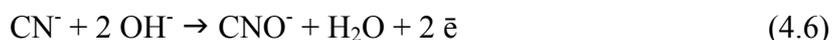
Quando empregado para detoxificação de efluentes, existem dois métodos. O primeiro é um processo de eletrocloração no qual o NaCl é adicionado. O

cloreto é oxidado no anodo, produzindo íons hipoclorito, ClO^- , em solução, que oxidam o cianeto, de acordo com as reações a seguir.



A concentração de Cl^- deve ser elevada. O sistema é operado a 40-50°C minimizando a formação de íons clorato, OCl^- . Neste sistema, não há evidências da formação de CNCl , espécie extremamente tóxica formada durante a cloração do cianeto (MARSDEN e HOUSE, 1993; ÖGÜTVEREN, 1999).

O segundo processo é um método de oxidação direta do cianeto a cianato no anodo em meio fortemente básico (pH 12). As reações são:



O cianeto livre pode ser regenerado eletroliticamente de soluções contendo complexos de cobre, ouro, prata e zinco. Os metais depositam em um catodo e o cianeto é liberado simultaneamente na solução (MARSDEN e HOUSE, 1993).

As reações no catodo são de redução do metal e desprendimento do hidrogênio:



A reação no anodo é:



Este processo se encaixa melhor em soluções com concentrações relativamente altas de cobre e há um benefício econômico a ser alcançado reciclando uma larga quantidade de cianeto. Entretanto, não é apropriado para redução para níveis de concentração de cianeto complexado e livre muito baixos. Assim, uma maior detoxificação seria necessária para obedecer aos limites impostos para descarte de efluente (MARSDEN e HOUSE, 1993).

4.1.1.5

Flotação iônica

Na flotação iônica, um surfactante heteropolar, geralmente uma amina catiônica, reage com um complexo aniônico forte para precipitar como um sal orgânico duplo. O sal precipitado vai nuclear formando colóides ou partículas de tamanho maior. A flotação iônica funciona bem com SAD's (Strong acid Dissociable), mas parcialmente para WAD's (Weak Acid Dissociable).

É possível recuperar ânions complexos como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, de soluções por flotação iônica. Similarmente, precipitados coloidais, tais como CuCN (formado pela acidificação da solução contendo Cu e CN) e sais duplos de cianeto de Fe(II), podem ser recuperados por flotação (MARSDEN e HOUSE, 1993).

4.1.2

Detoxificação

Processos de detoxificação são usados para reduzir as concentrações de constituintes tóxicos através de :

- Remoção: que pode ser dividida em:
 - volatilização natural;
 - adsorção em minerais;
- Complexação para cianeto de Fe (II) que é menos tóxico, com potencial para remoção como um sal duplo insolúvel;
- Oxidação do cianeto para cianato, forma química menos tóxica:
 - Oxidação natural;
 - Processo com H_2O_2 ;
 - Processo com SO_2 /ar;
 - Cloração alcalina;
 - Oxidação biológica;
 - Com ácido de caro;
 - Ozonização;
 - Processos oxidativos avançados;

4.1.2.1

Degradação natural

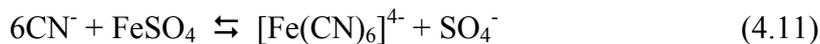
O processo de degradação natural em bacias de rejeitos reduz a toxicidade das espécies de cianeto espontaneamente como resultado de vários mecanismos naturais envolvendo a volatilização do HCN promovida pela neutralização gradual da alcalinidade da água, através de absorção de CO₂ atmosférico, oxidação com oxigênio dissolvido que pode ser catalisada por bactérias ou íons metálicos dissolvidos, como o cobre ou ferro, fotodecomposição promovida por 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 e HOUSE, 1993; CASTRO, 1998).

Estes mecanismos nem sempre têm uma cinética rápida para propósitos industriais e outros métodos de detoxificação têm que ser aplicados. Em geral, as taxas de degradação variam e é difícil prever a capacidade de degradação natural (MARSDEN e HOUSE, 1993). Os custos de operação são praticamente nulos, tornando o método uma opção muito atrativa em regiões de clima favorável (CASTRO, 1998).

4.1.2.2

Complexação com ferro

O cianeto pode ser convertido às formas menos tóxicas de complexos cianídricos de Fe(II) pela adição de um excesso de um sal solúvel de Fe (II) adequado, como o sulfato de Fe (II) (FeSO₄.7H₂O), formando complexos hexacianoferrato (II) na faixa de pH entre 7,5 e 10,5, segundo a reação abaixo:



Os complexos fracos (cobre, zinco, níquel) são parcialmente decompostos na presença de um excesso de ferro através da formação de compostos mistos insolúveis na faixa de pH entre 2 e 11 como na reação:



Este processo não é muito eficiente comparado com outros processos de detoxificação, pois a reação é lenta e nem sempre consegue assegurar níveis finais de concentração total abaixo dos limites para descarte (MARSDEN e HOUSE, 1993).

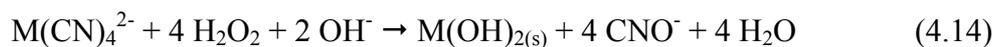
4.1.2.3

Oxidação com Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio tem sido muito utilizado na indústria para detoxificação de efluentes contendo cianeto (MARSDEN e HOUSE, 1993). Ele é um oxidante mais forte que o oxigênio, porém mais fraco que o ozônio. 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 (MARSDEN e HOUSE, 1993):



A reação, geralmente, é conduzida no pH natural do efluente (em torno de 10) e não requer um controle rigoroso deste. Os complexos fracos e moderados, como cobre e zinco, também são oxidados, liberando metais para precipitação como hidróxidos em pH na faixa de 9-9,5 de acordo com a seguinte reação (CASTRO, 1998):



Os complexos de Fe (II) não são oxidados, mas podem ser removidos como sais duplos insolúveis de cobre e zinco pela adição de sulfato destes metais (MARSDEN e HOUSE, 1993).

A reação de oxidação do íon cianeto pelo peróxido é um pouco lenta, mas pode ser acelerada pela adição de catalisadores, como cobre – formando o complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$, facilmente oxidável – ou formaldeído – chamado processo Kastone – ou ambos (TUCKER, 1987).

BONAN (1992) investigou a cinética de oxidação de cianetos pelo peróxido de hidrogênio avaliando os efeitos da concentração inicial de CN^- , pH de operação, razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-]$ e adição de Cu^{2+} como catalisador.

A **Figura 4.1** ilustra 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 é o pH 10.

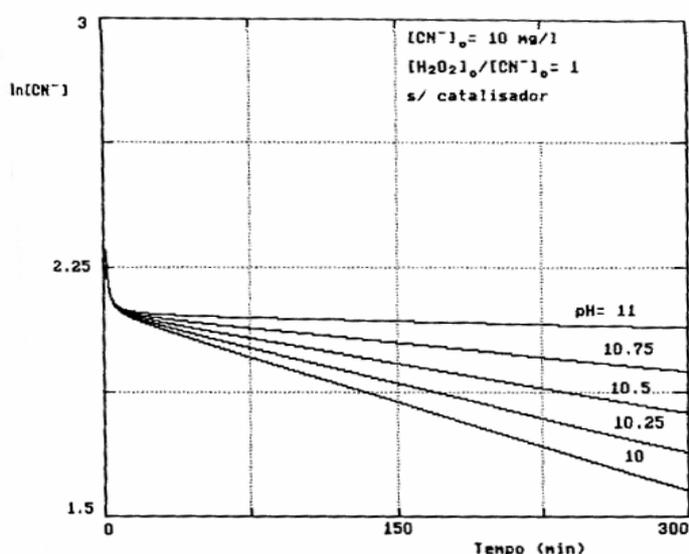


Figura 4.1 - Efeito do pH sobre a cinética de oxidação de cianeto livre (BONAN, 1992)

A **Figura 4.2** ilustra o efeito da relação molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ para soluções contendo 100 mg/L de CN^- em pH 10. De acordo com estes resultados, é necessário um aumento significativo da relação molar para aumentar a taxa de oxidação. Na presença de catalisador, o efeito da relação molar e do pH se intensificam mesmo para as relações molares mais baixas, o que pode ser visualizado na **Figura 4.3**. Quanto maior for a concentração de cobre maior será a taxa de oxidação. Entretanto, a utilização de elevadas concentrações de Cu^{2+} implica em maiores cuidados na sua remoção concomitante da solução.

Os resultados obtidos mostraram ser possível oxidar soluções com $[CN^-]_{total} = 100 - 500$ ppm e relações molares $[Cu]/[CN^-] = 1:4$ em menos de 1 hora, utilizando um excesso de H_2O_2 de 200% em pH 10. Entretanto, aplicando as mesmas condições em soluções contendo concentrações menores, não foi possível oxidar totalmente o cianeto. Isto indica que a quantidade absoluta de cianetos de cobre é o fator mais significativo na reação de oxidação com H_2O_2 e não a relação molar $[Cu]/[CN^-]$.

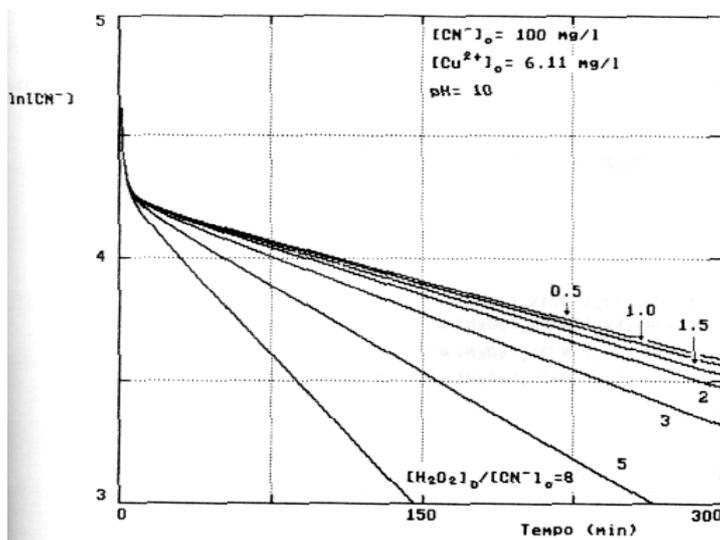


Figura 4.2 - Efeito da relação molar $[H_2O_2]/[CN^-]$ sobre a cinética de oxidação do cianeto (BONAN, 1992)

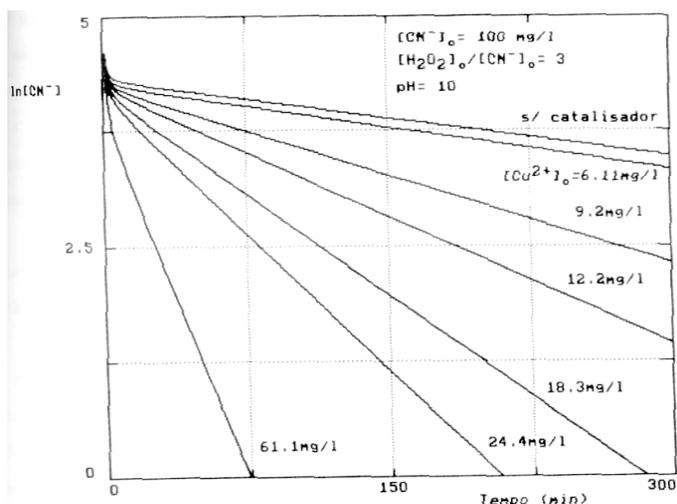


Figura 4.3 – Efeito da adição de catalisador de Cu^{2+} sobre a cinética de oxidação do cianeto (BONAN, 1992).

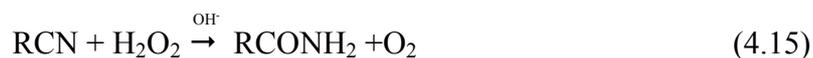
TEIXEIRA e TAVARES (1990) compararam a adição de peróxido de hidrogênio em uma e duas etapas visando obter uma utilização de oxidante mais eficiente em tempos inferiores à capacidade dos tanques de operação, ou seja, 4 horas a temperatura ambiente. As condições experimentais estão esquematizadas abaixo:

		Adição	H_2O_2	Tempo para atingir $[\text{CN}^-] < 1 \text{ ppm}$
Com 2 etapas	Teste A	1ª adição $\Rightarrow t = 0$	75% de excesso	180 minutos
		2ª adição $\Rightarrow t = 90 \text{ minutos}$	75% de excesso	
	Teste B	1ª adição $\Rightarrow t = 0$	Estequiométrico	240 minutos
		2ª adição $\Rightarrow t = 30 \text{ minutos}$	300% excesso	
Com 1 etapa	Teste A	$t = 0$	100% excesso	367 minutos
	Teste B	$t = 0$	400% excesso	210 minutos

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 H_2O_2 , de acordo com o teste A.

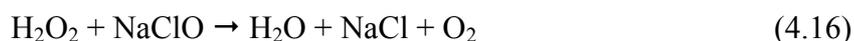
Segundo TENDULKAR E AGNIHOTRI, a temperatura também influencia a oxidação do CN^- , sendo a temperatura ótima para oxidação 50°C .

O peróxido de hidrogênio oxida compostos orgânicos cianetados, como as nitrilas, à aminas em meio alcalino e aquecimento até 60°C (TUCKER, 1987):



SCHILLER (1983) desenvolveu um processo empregando H_2O_2 para remover todas as formas de cianeto e metais pesados. O método é dividido em 3 etapas. Na primeira etapa, o peróxido de hidrogênio e o tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, são adicionados ao efluente em pH na faixa de 7,0 a 9,0 a temperatura ambiente, convertendo o cianeto livre e os complexos fracos a tiocianato, espécie menos tóxica. Após esta etapa, a única espécie cianídrica que permanece presente é o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Assim, para precipitar este complexo adiciona-se octil-dimetil-benzil amônio. Em seguida, sulfato férrico é adicionado para precipitar os outros metais pesados, que são removidos por filtração. O efluente inicialmente continha 1 a 5 mg/L de Fe, 1 a 5 mg/L Cu, 10 a 30 mg/L CN^- . A concentração destes constituintes foi reduzida para menos que 0,02 mg/L.

BAKER E DAUDE - LAGRAVE (1976) sugeriram um método utilizando peróxido e hipoclorito de sódio, gerando oxigênio molecular através da reação:



Este oxigênio, que possui um alto poder oxidante, converte o cianeto a cianato:



4.1.2.4

Oxidação com SO₂/ar

O cianeto livre e os complexos fracos presentes em solução podem ser oxidados a cianato usando SO₂ ou sulfato ferroso em combinação com ar, na presença de cobre, se necessário, como catalisador, de acordo com a reação (CASTRO, 1998):



A *INCO* limited desenvolveu seu processo em 1982 e, desde então, este vem sendo o processo mais aplicado para destruição de cianetos no Canadá. Neste processo, o cianeto livre e os complexos são oxidados a cianato por uma mistura de SO₂ ou bissulfito de sódio e ar, na presença de catalisador de cobre e pH entre 8 e 10. O tempo de reação varia entre 20 e 90 minutos. Os complexos cianídricos de ferro são removidos pela formação de sais duplos insolúveis de cobre, zinco ou níquel. A oxidação com SO₂ e ar consegue reduzir a concentração de cianeto total para menos de 1 ppm (KOREN, 2002).

4.1.2.5

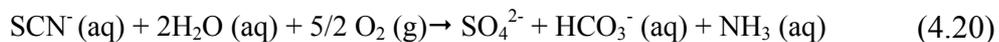
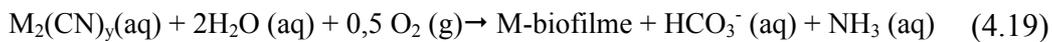
Tratamento Biológico

Este processo de tratamento consiste na degradação de efluentes contendo cianeto, com microorganismos, tais como bactérias, fungos, algas ou macrofitas, com capacidade de metabolizar ou transformar estes íons tóxicos em compostos menos agressivos ao meio ambiente.

Os processos de tratamento biológico podem ser divididos em processos anaeróbios e aeróbios, sendo mais investigados até o momento os processos aeróbios.

Tais processos envolvem duas etapas. A primeira, envolve a degradação por oxidação de cianeto e tiocianato com uma subsequente adsorção/precipitação de metais livres no biofilme.

Esta etapa pode ser representada pelas seguintes reações:



Um segundo estágio do tratamento biológico é usado para remover a amônia produzida por nitrificação utilizando bactérias aeróbicas, autotróficas e nutrientes inorgânicos adequados. As reações de decomposição são:

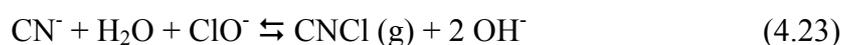


Este tratamento consegue remover 92% da concentração de cianeto total (MARSDEN e HOUSE, 1993).

PATIL E PAKNIKAR (2002) aproveitaram a habilidade das bactérias de consumir cianetos metálicos como fonte de nitrogênio para desenvolver um processo de detoxificação de efluentes contendo cianetos de cobre e zinco. Diferentes espécies de bactérias foram analisadas (citrobacter, pseudomonas B - 182, B - 183, B - 184), no entanto, uma mistura de bactérias apresentou melhores resultados com uma degradação acima de 99,9% em 120 horas. As condições ótimas encontradas para o processo foram pH 7,5, temperatura 35°C, densidade igual a 10^9 células por mL e concentração de glucose = 5mM. Nestas condições, uma degradação completa dos cianetos metálicos com concentração inicial de cianeto igual a 50 mg/L foi obtida em 15 horas. O precipitado formado durante o processo foi identificado como hidróxidos de metais.

3.1.2.6 – Cloração alcalina

O processo de cloração alcalina consiste na oxidação de compostos cianetados por ação do cloro gasoso ou de compostos de cloro. Basicamente, a reação se processa em dois estágios. Inicialmente, 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:

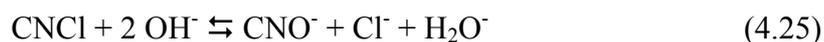


O mesmo ocorre empregando cloro livre:



Este estágio é independente do pH (COSTA, 1991)

O CNCl é um composto instável, volátil e altamente tóxico (MARSDEN e HOUSE, 1993; BONAN, 1992). Em meio alcalino, ele hidrolisa-se de acordo com a reação:



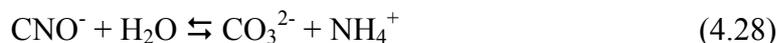
Esta reação leva 5 a 7 minutos em $\text{pH} > 11$ e 10 a 30 minutos em $\text{pH} 8,5 - 9,0$.

Alguns complexos cianometálicos também podem ser oxidados através do processo, como, por exemplo:



O cloreto e o hipoclorito também reagem com outras espécies que freqüentemente estão presentes em efluentes, tais como, compostos orgânicos, sulfetos, e tiocianato. Isto pode resultar em um consumo elevado de reagente (MARSDEN e HOUSE, 1993)

O segundo estágio do processo envolve a hidrólise do cianato e a decomposição em íons carbonato e amônio:



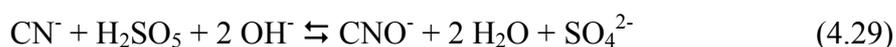
Neste processo, os ferrocianetos também não são oxidados, mas podem ser precipitados na forma de compostos mistos insolúveis, $\text{MFe}(\text{CN})_6$, onde $\text{M} = \text{Cu}$, Zn , Fe . Cianetos de níquel podem ser oxidados, mas requerem grandes excessos de cloro ou longos tempos de reação (BONAN,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

Durante a oxidação pode ocorrer a formação de cloroaminas, produto extremamente tóxico e persistente em ambiente aquático. Além disso, a concentração residual do cloro pode aumentar a salinidade do efluente (BONAN, 1992; COSTA, 1991). Em decorrência disto, este método vem caindo em desuso.

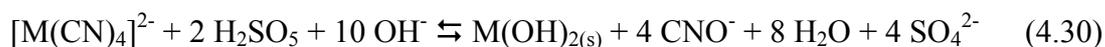
4.1.2.7 – Ácido de Caro

Produzido pela mistura de H_2SO_4 concentrado com H_2O_2 (50 –70%), o Ácido de Caro (H_2SO_5) oxida tanto o cianeto livre quanto os complexos fracos e moderados. A vantagem do emprego deste ácido é que ele não necessita de catalisador. Para manter o pH entre 9,0 e 9,5, adiciona-se uma base junto com o ácido.

A reação de oxidação do cianeto livre, neste caso, é:



E para os complexos:



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



Empregando este processo é possível degradar totalmente o cianeto em menos de 30 minutos (CASTRO, 1998).

4.1.2.8 – Ozonização

O ozônio é um reagente promissor pois tem um alto poder oxidante. Ele pode oxidar até mesmo complexos de Fe (II) e Fe (III). A reação de destruição do cianeto pelo ozônio é:



A chave do sistema é a geração *in situ* do ozônio. O ozônio tem uma baixa absorvibilidade em água, é sensível a temperatura e pH, sendo mais bem absorvido em pH acima de 7,0 (GROSHART, 1998).

4.1.2.9 - Outros métodos

GRANATO (1995) pesquisou a utilização de aguapé, planta encontrada na América do Sul, no tratamento de efluentes contendo cianeto em meio alcalino.

Foi constatado que o aguapé possui um efeito degradador do cianeto livre, mas não apresenta eficiência para remover os complexos ciano-metálicos. Em soluções com baixa concentração de cianeto ($[CN^-] = 3 \text{ ppm}$) foi possível uma degradação de 73% do cianeto em 48 horas. Entretanto, o limite de concentração exigido pela legislação não foi alcançado.

A patente de BELL *et al* (1992) descreve um método para hidrólise de cianeto em efluentes através da injeção de líquido quente e alta pressão. O líquido deve ser injetado a 150 –200 psig e, no interior do reator, a solução deve ficar entre 150 - 200°C por 30 a 90 minutos. O pH deve ser ajustado para 12 ou mais. Assim, o íon cianeto forma amônia e ácido fórmico, de acordo com a reação:



Os complexos ferricianídricos também podem ser hidrolisados em uma base forte, de acordo com a reação:



Segundo o autor, este processo atinge uma eficiência de até 99,9%.

Muitos dos métodos expostos neste capítulo resultam em implicações ambientais ainda mais severas que a própria presença do cianeto em si. Outros demandam elevadas quantidades de oxidante para que o resultado seja satisfatório, elevando o custo do processo ou apresentam uma cinética de oxidação lenta requerendo um longo tempo de residência. A partir destas dificuldades, surgiu a necessidade de novas pesquisas para o tratamento de efluentes cianetados com tecnologias que fossem limpas, rápidas e eficientes. Tais características, por serem encontradas nos processos oxidativos avançados, motivaram este trabalho, como será visto no capítulo a seguir.