

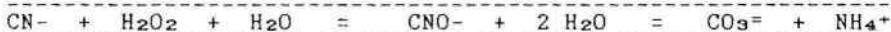
**DETOXIFICAÇÃO DE EFLUENTES CONTENDO CIANETO
COM PEROXIDO DE HIDROGENIO**

Luiz A. Teixeira ¹

Lídia Y. Tavares ²

RESUMO

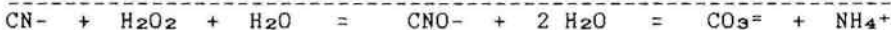
Efluentes contendo cianeto, gerados por processos metalúrgicos, principalmente plantas de extração de ouro, podem ser detoxificados por oxidação química dos íons cianeto com peróxido de hidrogênio produzindo íons cianato. Estes, com grau de toxicidade muito menor que o cianeto, por sua vez se hidrolisam espontaneamente a íons carbonato e amônio.



O presente trabalho apresenta uma análise crítica deste processo sob um enfoque ambiental, técnico e econômico, acompanhado de exemplos de detoxificação de efluentes reais e sintéticos.

ABSTRACT

Effluents containing cyanide generated by metallurgical processes, mainly gold extraction plants, can be detoxified by chemical oxidation of cyanide ions with hydrogen peroxide producing cyanate ions (CNO⁻). These species are much less toxic than cyanide, and on standing, hydrolyse spontaneously to carbonate and ammonium ions.



This work presents a critical analysis of this process focusing on environmental, technical and economical aspects, and also presents some cases of effluent detoxification using both synthetic and natural solutions.

(1) Eng^o Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Assistente do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC/RJ.
(2) Eng^a Química, M.Sc. em Metalurgia, Pesquisadora do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC/RJ

1 - INTRODUÇÃO

O ácido cianídrico (HCN) e seus sais são substâncias tóxicas podendo ser letais para a maioria das espécies da fauna aquática, em concentrações superiores a 0.1 mg/l [1].

A toxicidade das espécies hidrossolúveis de cianeto é em grande parte devida à ação do íon cianeto livre CN^- . Desse modo, o grau de toxicidade de um efluente é função da forma em que se encontra o CN^- na solução. A toxicidade de soluções contendo um mesmo nível de CN total distribuído em diferentes espécies decresce na ordem da predominância das espécies: CN^- livre, HCN, complexos fracamente ligados (weak acidic dissociable complexes - WAD) como o $Cu(CN)_n$, $Zn(CN)_m$ e $Ni(CN)_p$, até à forma de complexos muito estáveis, com muito menor toxicidade, como os $Co(CN)_q$ e $Fe(CN)_r$.

Na indústria metalúrgica, efluentes contendo cianeto são gerados principalmente em processos de extração de metais preciosos por cianetação, na coqueificação de carvão mineral, e nos processos de eletrodeposição de metais como zinco, cádmio, cobre e prata.

O reagente cianeto de sódio é largamente empregado na lixiviação de minérios de ouro e prata. Após a recuperação do metal dissolvido por adsorção em carvão ativado ou cementação com zinco, é gerado um efluente altamente tóxico contendo ainda cianeto livre e ciano-complexos de metais originalmente contidos na ganga mineral também susceptíveis à cianetação.

Em decorrência do elevado custo do reagente NaCN, especialmente no cômputo dos custos da extração de metais preciosos, a atual tendência de desenvolvimento para o tratamento de efluentes indica, para plantas com adequado porte tecnológico, a instalação de operações de recuperação do cianeto.

A recuperação do cianeto pode ser realizada por processos em adiantado estágio de desenvolvimento tais como: i) AVR - Recuperação por vaporização e adsorção, e ii) Recuperação por troca iônica com resina [3]. Desse modo, fica circunscrita

apenas ao efluente residual, a destruição do cianeto não recuperado.

Para esses casos, e para a situação de plantas onde não haja interesse ou possibilidade de investimento e operação (inclusive no que toca a segurança industrial) de uma unidade de recuperação de HCN, recomenda-se para a destruição a conjugação otimizada de degradação natural (baixa eficiência, cinética muito lenta e custo operacional zero) - com oxidação química (alta eficiência, rapidez e respectivo custo) [2].

Evidentemente, a utilização de recursos de degradação natural estará sempre condicionada a fatores climáticos e à disponibilidade de extensão superficial suficiente para a localização de bacias eficientes.

Entre os processos de oxidação de cianeto em efluentes, até anos recentes, a oxidação com hipoclorito era o de maior utilização. Entretanto, o aumento dos padrões de qualidade ambiental exigidos por órgãos de controle levou, nos últimos 5 anos, mais de 15 plantas de extração de ouro no Canadá e Estados Unidos que utilizavam o processo com hipoclorito, a substituí-lo pelo peróxido de hidrogênio.

A toxicidade dos efluentes tratados com cloro está associada ao cloro residual e cloraminas formadas pela reação do cloro ativo com a amônia em solução [3]. Esses compostos são extremamente tóxicos para a vida aquática devendo ser removidos antes da descarga do efluente. Na prática, essa remoção deve ser alcançada com a dosagem em uma etapa adicional de SO₂ ou sulfitos até níveis inferiores a 0.02 mg/l.

2 - OXIDAÇÃO COM PEROXIDO DE HIDROGENIO

A reação de oxidação do CN⁻ com H₂O₂ gera inicialmente o CNO⁻ que por sua vez, por ser um composto instável se hidrolisa e decompõe com o transcorrer de poucas horas a ions carbonato e amônio, conforme a equação:



A razão da crescente utilização do peróxido de hidrogênio na detoxificação de cianeto em efluentes, em substituição ao processo com hipoclorito decorre das seguintes características [4]:

i) O peróxido de hidrogênio é um reagente fortemente oxidante, capaz de oxidar além de cianetos, uma ampla gama de espécies aquosas como arsênio, sulfeto, SO_2 e diversos compostos orgânicos que possam estar dissolvidos nos efluentes, abatendo também DQO. Os complexos de ferrocianeto não são oxidados, mas podem ser removidos (precipitados) como compostos insolúveis mistos, especialmente com cobre e zinco - $(\text{Cu,Zn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

ii) Os produtos de decomposição do peróxido de hidrogênio são somente água e oxigênio. Por isso, é considerado um reagente limpo, ambientalmente compatível, que não introduz substâncias que possam depreciar a qualidade do efluente. Já o hipoclorito, na reação de oxidação do CN^- , gera íons Cl^- o que aumenta a salinidade do efluente, e cloroaminas tóxicas, contribuindo assim para um impacto adicional particularmente nocivo sobre sistemas de água doce.

iii) A reação de oxidação do CN^- com peróxido de hidrogênio gera diretamente o cianato (CNO^-), ao passo que, com o hipoclorito a reação de oxidação procede através da formação de um produto intermediário volátil, o cloreto de cianogênio, tão tóxico quanto o próprio HCN gás. A necessidade de minimizar esse risco obriga a que a oxidação com hipoclorito seja feita com muito elevado excesso estequiométrico (6 vezes), e a pH controlado acima de 11. Esses condicionantes, em particular tornam a oxidação de cianetos com hipoclorito geralmente mais cara do que com peróxido de hidrogênio.

iv) Cabe assinalar também que em comparação com o hipoclorito, o peróxido de hidrogênio apresenta algumas limitações.

A reação de oxidação com peróxido de hidrogênio é mais lenta, podendo requerer em condições já otimizadas, tempos de 1-2 horas (para 100 a 200 ppm CN), enquanto que com hipoclorito, a mesma solução pode ser tratada em 15-30 minutos.

ser acelerada pela adição de um catalisador. Um dos catalisadores mais usuais é o Cu^{2+} , normalmente adicionado na forma de sulfato. Nos tratamentos em que haja essa necessidade, os íons Cu residuais acabam precipitando como compostos insolúveis $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

3 - EXEMPLOS

Estão reportados a seguir exemplos práticos de oxidação de cianetos em efluentes. No primeiro caso, foi feito um estudo de oxidação utilizando soluções sintéticas de ciano-complexos de cobre e zinco. No segundo exemplo, foi utilizado um efluente de uma planta de ouro brasileira.

3.1 - EXEMPLO 1: OXIDAÇÃO DE CIANO-COMPLEXOS DE Cu E Zn [5]

A concentração inicial dos complexos de cianeto em solução alcalina para todos os ensaios foi 100 mg/l (como CN^-). As soluções preparadas continham separadamente os seguintes complexos: $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ e $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$.

Os testes de oxidação foram realizados nas seguintes relações molares: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CN} = 1:1$, $2:1$ e $3:1$ e foram acompanhados até a destruição do cianeto a níveis de $[\text{CN}] < 1 \text{ mg/l}$. O H_2O_2 era adicionado de uma vez nas quantidades acima relacionadas, apenas no início da reação. Todas as experiências foram realizadas a 25°C .

Os resultados são apresentados nos gráficos das figuras 1 a 3.

Os gráficos mostram que os ciano-complexos de cobre e zinco com $[\text{CN}]_{\text{total}} = 100 \text{ mg/l}$, podem ser oxidados com peróxido de hidrogênio, em relações estequiométricas (1:1), em tempos da ordem de 4 horas. Entretanto, os tempos necessários para a oxidação desses complexos a níveis inferiores a 1 mg/l podem ser reduzidos significativamente (30 - 40 minutos) usando uma relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{complexo}$ maior (3:1), em presença de íons cobre como catalisador.

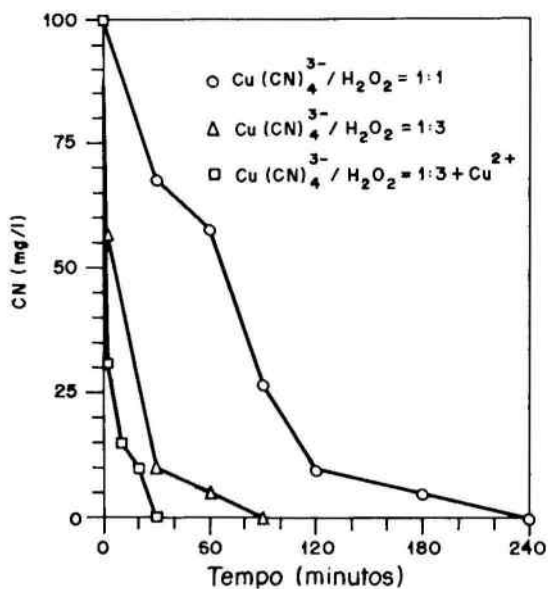


Figura 1: Oxidação de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ com peróxido de hidrogênio.

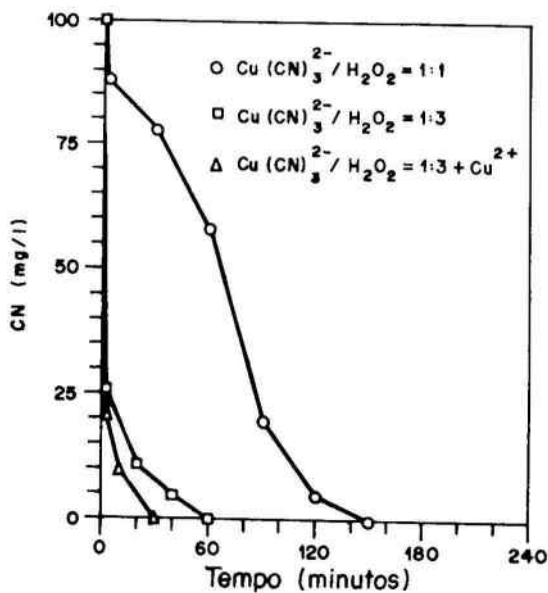


Figura 2: Oxidação de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ com peróxido de hidrogênio.

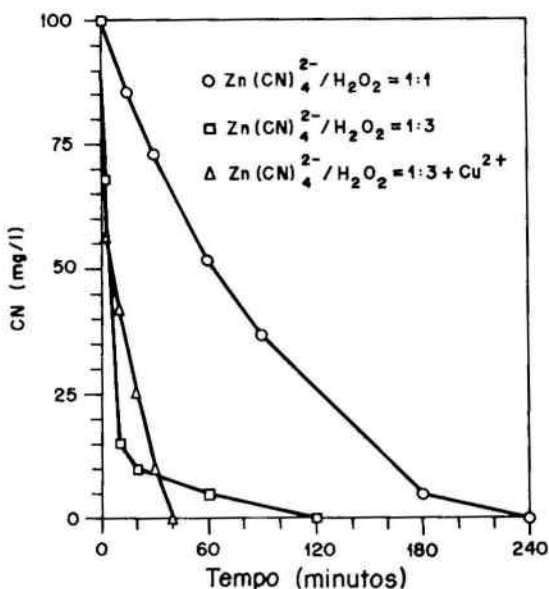


Figura 3: Oxidação de $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ com peróxido de hidrogênio.

Os resultados ilustram, sob o enfoque de processo, que a reação de oxidação de cianetos com peróxido admite uma ampla flexibilidade de tempos de residência conseguida por ajuste de condições de excesso de H_2O_2 e de adição de catalisador.

O formato das curvas indica que os últimos 10-20 % de conversão requerem aproximadamente metade do tempo necessário para a oxidação total. Esse fato, levando em consideração reações paralelas que consumam o H_2O_2 durante o processo, indica que em princípio, o modo de utilização mais eficaz do peróxido no processo pode ser o de adição em dois estágios.

3.2 - EXEMPLO 2: OXIDAÇÃO DE CN- EM AFLUENTE DE PLANTA DE OURO

Os testes de oxidação foram conduzidos em laboratório, com o objetivo de parametrizar o processo, para uma eventual execução posterior de um teste em escala industrial.

A rotina experimental consistia de adição de H₂O₂ na quantidade pré-calculada dando início à reação. Foram realizadas adições de H₂O₂ em duas etapas visando a tentar obter uma mais eficiente utilização do oxidante. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos eram retiradas alíquotas, as quais eram analisadas para [CN⁻] livre por titulometria com AgNO₃ (0.0002N), utilizando paradimetilaminobenzalrodanina como indicador. Nas experiências E1 e E2, as segundas adições de H₂O₂ foram realizadas aos 90 min de reação e aos 30 min respectivamente. Nas demais, a adição de oxidante deu-se somente no início.

A composição da amostra utilizada foi:

- CN⁻ livre: 143.7 mg/l
- CN⁻ (WAD): 20.3 mg/l
- Cu²⁺ : 10 mg/l
- pH : 9.5

O objetivo a ser alcançado no processo era de produzir uma solução com [CN⁻] < 1 mg/l. Haja visto que antes do descarte para a bacia de rejeitos, esta sofreria ainda uma diluição de 1 para 6, e seria submetida a condições bem favoráveis para degradação natural adicional. No que toca ao cobre, o objetivo era atingir [Cu] < 3 mg/l.

A seguir estão sumarizados os resultados dos ensaios desse exemplo em forma de tabela e gráfica:

Tabela 1: Condições e resultados - Exemplo 2

EXP.	T (C)	Volume amostr. (ml)	Tempo/Adição de H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (%)	Tempo (min)	[CN ⁻] livre (ppm)	[Cu ²⁺] final (ppm)	Observações
E1	25	300	0.0 /75% de excesso 90min/75% de excesso	3	90 180	84.1 <1	<3	pH final ≈ 6
E2	25	300	0.0 /estequiometr. 30min/300% excesso	3	30 240	106.0 <1	<3	Contrl. pH=10 NaOH(5%)=1.2ml
E3	25	300	0.0 /100% excesso	3	367	<1	<3	pH final ≈ 6
E4	25	200	0.0 /400% excesso	10	210	<1	-	pH final ≈ 6

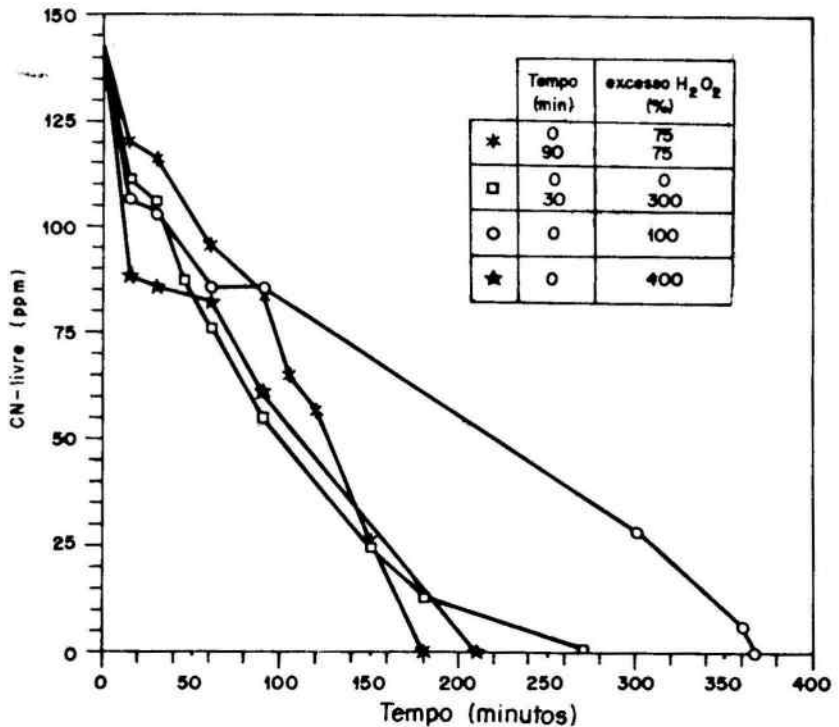


Figura 3: Oxidação de CN com peróxido de hidrogênio em efluente de planta de ouro

Os experimentos foram conduzidos com o intuito de alcançar o objetivo de $[CN^-] < 1 \text{ mg/l}$ em tempos inferiores à capacidade disponível de tanques para a operação, no caso 4 horas, com o menor consumo possível de oxidante. Cabe ressaltar que nesse estágio do trabalho não houve preocupação de se tentar fazer uma otimização fina do processo.

Na experiência E1, o objetivo foi alcançado dentro dos 240 minutos limitantes. A carga de oxidante necessária foi distribuída com excesso de 75% em duas adições. Na experiência E2, optou-se por reduzir para a quantidade estequiométrica a adição inicial de H_2O_2 . Entretanto o que a princípio se imaginava ser possível, uma acentuada e relativamente fácil redução do nível inicial de CN^- nessas condições, não se verificou totalmente eficaz. Daí a decisão de após 30 minutos

reaplicar o oxidante, dessa vez com um excesso bem maior. Como pode ser visto pelos gráficos, E1 deu melhor resultado.

Em E3 e E4 verificou-se o efeito de promover a adição do oxidante em um único estágio inicial. Em E3, a oxidação requereu 6 horas, em condições que se houvesse disponibilidade de tempo para reação a operação seria razoavelmente econômica. Em E4, pode-se verificar que o acentuado excesso de oxidante não resultou em um aumento proporcionalmente significativo de velocidade de reação.

Os resultados então, 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 . Os excessos a serem utilizados nas duas etapas podem ser tais que possam conciliar tempo e custo do oxidante.

AGRADECIMENTOS

A Peróxidos do Brasil Ltda. pelo apoio concedido às atividades de pesquisa do Grupo de Hidrometalurgia da PUC-RJ.

Ao químico Marcos Bella Cruz Silva pela eficiente condução do trabalho experimental.

REFERENCIAS

[1] TUCKER, S.J.; "Insight on INTEROX"; Effluent + Water Treatment Journal - pag 42-48, October 1987.

[2] TEIXEIRA, L.A. e TAVARES, L.Y.; "Detoxificação de Efluentes contendo cianeto - Estado da arte e tendências futuras"; V Simpósio Internacional do Ouro, Rio de Janeiro, 18 e 17 de agosto de 1989.

[3] MUDDER, T.I. (ed), SCOTT, J.; "Treatment of Cyanidation Wastewaters", 1989 Annual Meeting of TMS, Las Vegas, Mar. 1989.

[4] TEIXEIRA, L.A. E TAVARES, L.Y.; "Detoxification of Effluents Containing Cyanide With Hydrogen Peroxide"; Relatório de Informações Técnicas da Peróxidos do Brasil Ltda, 1989.

[5] WILTON, E. N.; "Detoxification of Cyanide Effluents Using Peroxygens", Relatório interno da Interlox Chemicals Ltd.