

## **ESTUDO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO DE CIANETO LIVRE EM EFLUENTES COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

A. Bonan(1); L. A. Teixeira(2); H. M. Kohler(2)

Foi realizada uma pesquisa experimental da cinética de oxidação de efluentes contendo cianeto livre com peróxido de hidrogênio. As seguintes variáveis foram estudadas: concentração CN- inicial (10 -100- 500 mg/l), pH (10 - 11), razão estequiométrica molar de  $H_2O_2/CN$  (1 - 3 vezes) e concentração de catalisador (0 - 6.11 - 61.1 mg/l  $Cu^{2+}$ ).

### **STUDY ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF FREE CYANIDE IN EFFLUENTS WITH HYDROGEN PEROXIDE**

An experimental investigation on the kinetics of oxidation of free cyanide with hydrogen peroxide in effluents was carried out. The following variables were studied: inicial Cn-concentration (10 - 100 - 500 mg/l), pH (10 - 11), stoichiometric molar ratio  $H_2O_2/CN$  (1 - 3 times) and catalyst concentration (0 - 6.11 - 61.1 mg/l  $Cu^{2+}$ ).

---

(1) Eng. Metalúrgico, aluno do Programa de Mestrado da PUC-RJ

Rua Marquês de São Vicente, 225 / 538 L - Gávea - CEP 22453

(2) Eng. Metalúrgico, MSc., PhD., Prof. Associado do Depto. de Ciência dos

Materiais e Metalurgia da PUC-RJ, consultor da Peróxidos do Brasil Ltda.

---

Trabalho realizado em colaboração com a Peróxidos do Brasil Ltda.

(associada à Solvay - Interox)

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho relata uma investigação acerca da cinética de oxidação de cianeto livre com peróxido de hidrogênio em soluções aquosas. A pesquisa objetivou a obtenção de dados cinéticos que permitissem a parametrização do processo de tratamento de efluentes contendo cianeto.

As principais fontes de cianeto são (1,2): soluções de processos extrativos de metais preciosos (Ag,Au); operações de galvanoplastia (Cu,Zn); e águas de resfriamento e de coletores de pós de gases de alto-forno e coqueificação em indústrias siderúrgicas.

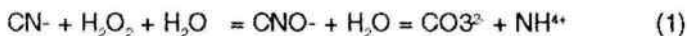
Os compostos de cianeto são substâncias extremamente tóxicas tanto para o homem como para a fauna aquática (em níveis superiores à 0.1 mg/l). Para o homem concentrações superiores a 100 mg/l de HCN no ambiente são letais (2).

A toxicidade de compostos cianídricos está diretamente relacionada com o seu grau de dissociação e ionização em meio aquoso e hidrólise a HCN. Os compostos mais facilmente solúveis em água (NaCN, KCN,  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ) e os complexos ciano-metálicos capazes de liberar cianeto livre ( $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ) por variação de pH são os de maior toxicidade. Os compostos ferrocianídricos, apesar de mais estáveis podem gerar  $\text{CN}^-$  por decomposição fotolítica, sendo também considerados tóxicos.

Portanto, os efluentes contendo cianeto devem ser devidamente tratados de modo a minimizar o impacto ambiental. A concentração de cianeto permitida para o descarte varia de acordo com a legislação de cada país, na faixa de 0.1-1 mg/l. O limite no Brasil é de 0.2 mg/l (1).

## 2. DETOXIFICAÇÃO DE EFLUENTES CONTENDO CIANETO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

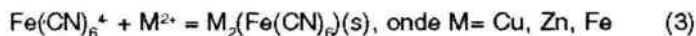
A reação de oxidação de  $\text{CN}^-$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  se dá em uma única etapa, sem formação de compostos intermediários. O produto gerado inicialmente, o íon cianato ( $\text{CNO}^-$ ) é cerca de 1000 vezes menos tóxico que o  $\text{CN}^-$ . O cianato por ser um composto instável se hidrolisa e decompõe em carbonato e amônio (1).



O peróxido de hidrogênio pode ainda oxidar complexos cianometálicos de Cu, Zn e Cd (2), além de arsênio e alguns compostos orgânicos que possam estar dissolvidos nos efluentes.



Os complexos ferrocianídricos não são oxidados mais podem ser removidos por co-precipitação (3), formando compostos insolúveis.



A reação de oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode necessitar de um catalisador, sendo o mais usual o  $\text{Cu}^{2+}$ . Para os casos onde se faça necessária a adição de Cu, geralmente na forma de  $\text{CuSO}_4$ , este pode ser precipitado como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{Cu}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ .

O peróxido de hidrogênio é um reagente estável de fácil estocagem, manuseio e dosagem, e o processo pode ser conduzido tanto em operação por batelada como contínua.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo cinético de oxidação de CN<sup>-</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito das seguintes variáveis, em seus respectivos níveis:

pH: 10 - 11

Razão molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CN<sup>-</sup> inicial: 1 - 3

[CN<sup>-</sup>]<sub>0</sub>: 10 - 100 - 500 mg/l

[Cu<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> (catalisador): 0 - 6.11 - 61.1 mg/l

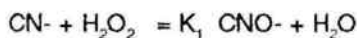
As condições experimentais investigadas foram escolhidas de modo a abranger os níveis compatíveis com situações industriais.

As experiências foram conduzidas em um reator de vidro de 5 litros, ao qual foram acoplados um agitador mecânico, e eletrodos de pH e eH. Foram retiradas 10 amostras por experiência para análise de CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Cu. O cobre foi utilizado como catalisador e adicionado na forma de CuSO<sub>4</sub>.

### 4. RESULTADOS

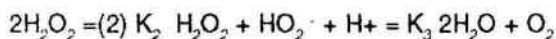
Os resultados experimentais foram examinados à luz de um mecanismo proposto envolvendo as reações paralelas de oxidação de CN<sup>-</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e decomposição catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

Oxidação de CN<sup>-</sup>:



$$-r = K_1 [\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



$$-r = K_2 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + (K_3 - K_2') \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{HO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]$$

A reação (2) diz respeito a ionização do  $H_2O_2$  em meio alcalino produzindo o íon peroxidrila ( $HO_2^-$ ), tal como normalmente é reportado na literatura (3,4). Admitiu-se que a decomposição é dependente da concentração de  $HO_2^-$ , que por sua vez é função do pH.

As curvas cinéticas obtidas são apresentadas nas Figuras 1 a 6. Observa-se nos instantes iniciais de reação altas taxas de oxidação de  $CN^-$  ao que se segue uma significativa redução das mesmas. Este fato se deve ao alto consumo de  $H_2O_2$  nos instantes iniciais por oxidação de cianeto e decomposição catalítica por bases e íons metálicos.

Nas Figuras 1 e 2 podemos observar o efeito da adição de  $Cu^{2+}$  como catalisador em vários níveis. Verificou-se que para relações molares cianeto/catalisador maiores (4:1) podemos oxidar cianeto livre em tempos da ordem de 3h; enquanto que para níveis mais baixos após 4h de reação apenas de 60-70% do cianeto foi oxidado. Este fato sugere que efluentes com baixa concentração de cobre possam necessitar  $Cu^{2+}$  para acelerar a reação. É importante lembrar que altas concentrações de cobre podem ocasionar maiores taxas de decomposição de  $H_2O_2$  e um problema ambiental adicional, visto que sua concentração final deve ser controlada.

Está ilustrado nas Figuras de 3 a 6 os efeitos do pH e do excesso estequiométrico de  $H_2O_2$  sobre a cinética de oxidação de  $CN^-$ . Para todas as condições ensaiadas obteve-se maiores conversões de cianeto a pH=10. Este fato é devido, principalmente, a um menor consumo de  $H_2O_2$  por decomposição, que a pH=11.

O Gráfico 3 mostra que para soluções de  $[CN^-]_0 = 100$  mg/l podemos oxidar  $CN^-$  após 3h de reação, em relações estequiométricas 1:1, em presença de catalisador. Entretanto, com um excesso estequiométrico 3:1 pode-se reduzir significativamente o tempo de oxidação para  $\pm 60$  minutos. É importante observar que as experiências com relações molares catalisador/cianeto 1:4 (Figuras 3 e 4)

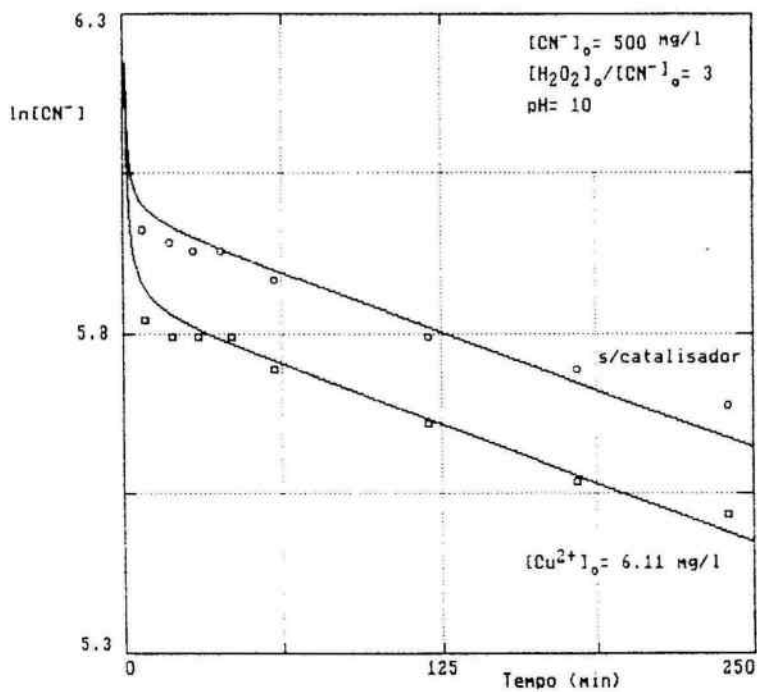


Figura 1 - Curva  $\ln [CN^-]$  versus tempo para  $[CN^-]_0 = 500 \text{ mg/l}$   
 $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0 = 3$  e  $pH = 10$ .

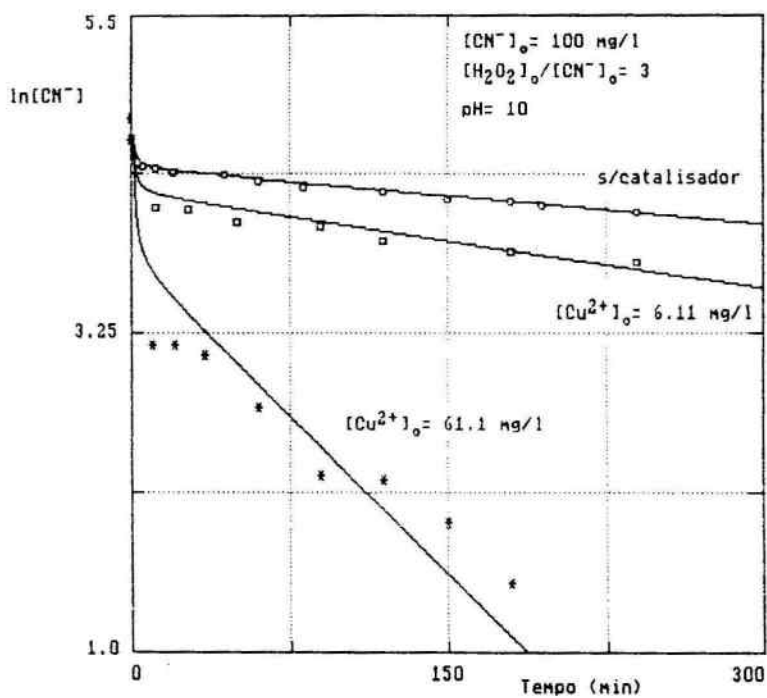


Figura 2 - Curva  $\ln[\text{CN}^-]$  versus tempo para  $[\text{CN}^-]_0 = 100 \text{ mg/l}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{CN}^-]_0 = 3$  e  $\text{pH} = 10$

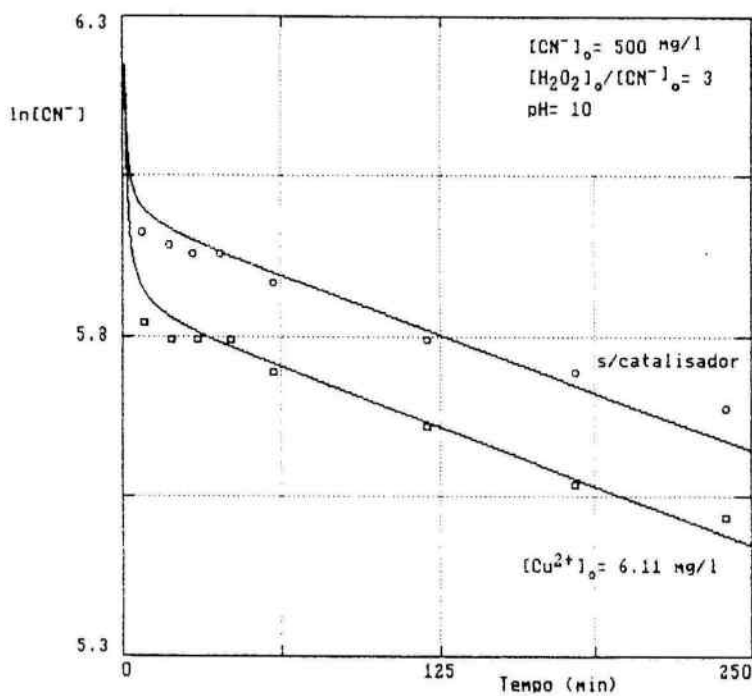


Figura 1 - Curva  $\ln [CN^-]$  versus tempo para  $[CN^-]_0 = 500 \text{ mg/l}$   
 $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0 = 3$  e  $pH = 10$ .



A reação (2) diz respeito a ionização do  $H_2O_2$  em meio alcalino produzindo o íon peroxidrila ( $HO_2^-$ ), tal como normalmente é reportado na literatura (3,4). Admitiu-se que a decomposição é dependente da concentração de  $HO_2^-$ , que por sua vez é função do pH.

As curvas cinéticas obtidas são apresentadas nas Figuras 1 a 6. Observa-se nos instantes iniciais de reação altas taxas de oxidação de  $CN^-$  ao que se segue uma significativa redução das mesmas. Este fato se deve ao alto consumo de  $H_2O_2$  nos instantes iniciais por oxidação de cianeto e decomposição catalítica por bases e íons metálicos.

Nas Figuras 1 e 2 podemos observar o efeito da adição de  $Cu^{2+}$  como catalisador em vários níveis. Verificou-se que para relações molares cianeto/catalisador maiores (4:1) podemos oxidar cianeto livre em tempos da ordem de 3h; enquanto que para níveis mais baixos após 4h de reação apenas de 60-70% do cianeto foi oxidado. Este fato sugere que efluentes com baixa concentração de cobre possam necessitar  $Cu^{2+}$  para acelerar a reação. É importante lembrar que altas concentrações de cobre podem ocasionar maiores taxas de decomposição de  $H_2O_2$  e um problema ambiental adicional, visto que sua concentração final deve ser controlada.

Está ilustrado nas Figuras de 3 a 6 os efeitos do pH e do excesso estequiométrico de  $H_2O_2$  sobre a cinética de oxidação de  $CN^-$ . Para todas as condições ensaiadas obteve-se maiores conversões de cianeto a pH=10. Este fato é devido, principalmente, a um menor consumo de  $H_2O_2$  por decomposição, que a pH=11.

O Gráfico 3 mostra que para soluções de  $[CN^-]_0 = 100$  mg/l podemos oxidar  $CN^-$  após 3h de reação, em relações estequiométricas 1:1, em presença de catalisador. Entretanto, com um excesso estequiométrico 3:1 pode-se reduzir significativamente o tempo de oxidação para  $\pm 60$  minutos. É importante observar que as experiências com relações molares catalisador/cianeto 1:4 (Figuras 3 e 4)

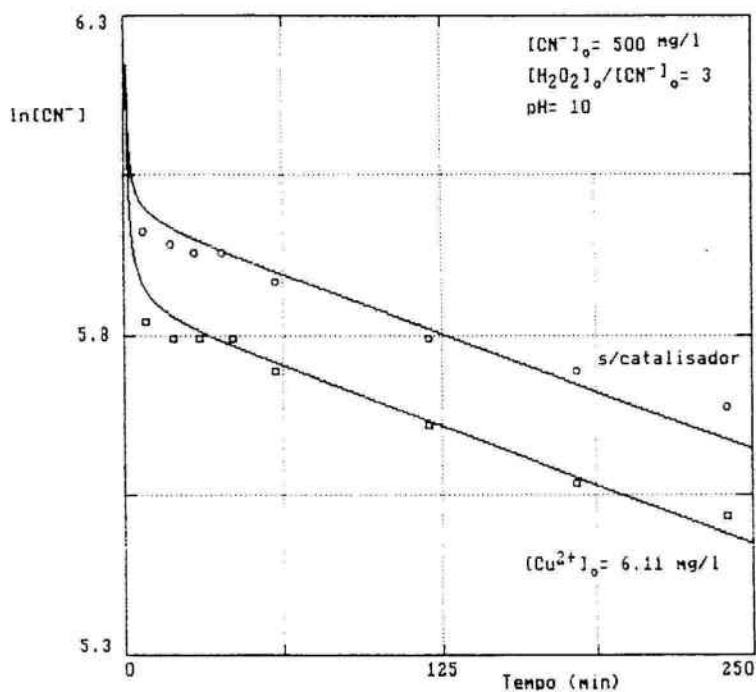


Figura 1 - Curva  $\ln [CN^-]$  versus tempo para  $[CN^-]_0 = 500 \text{ mg/l}$   
 $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0 = 3$  e  $pH = 10$ .

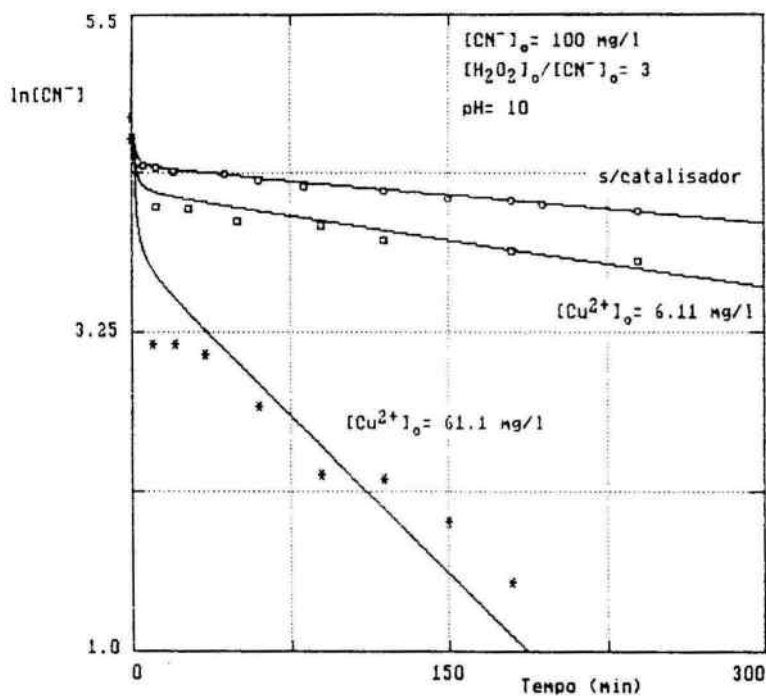


Figura 2 - Curva  $\ln[\text{CN}^-]$  versus tempo para  $[\text{CN}^-]_0 = 100 \text{ mg/l}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{CN}^-]_0 = 3$  e  $\text{pH} = 10$

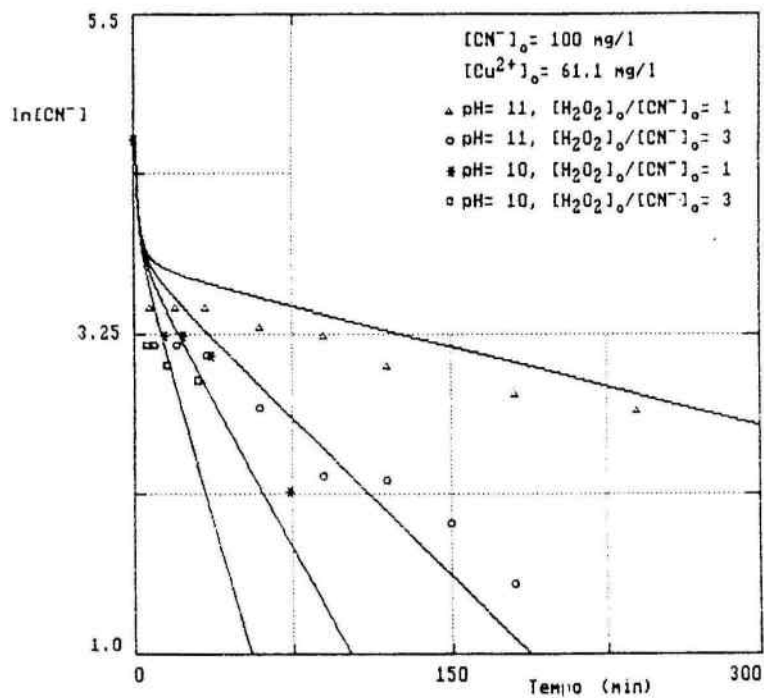


Figura 3 - Curva  $\ln [CN^-]$  versus tempo para  $[CN^-]_0 = 100 \text{ mg/l}$  e  $[Cu^{2+}]_0 = 61.1 \text{ mg/l}$ .

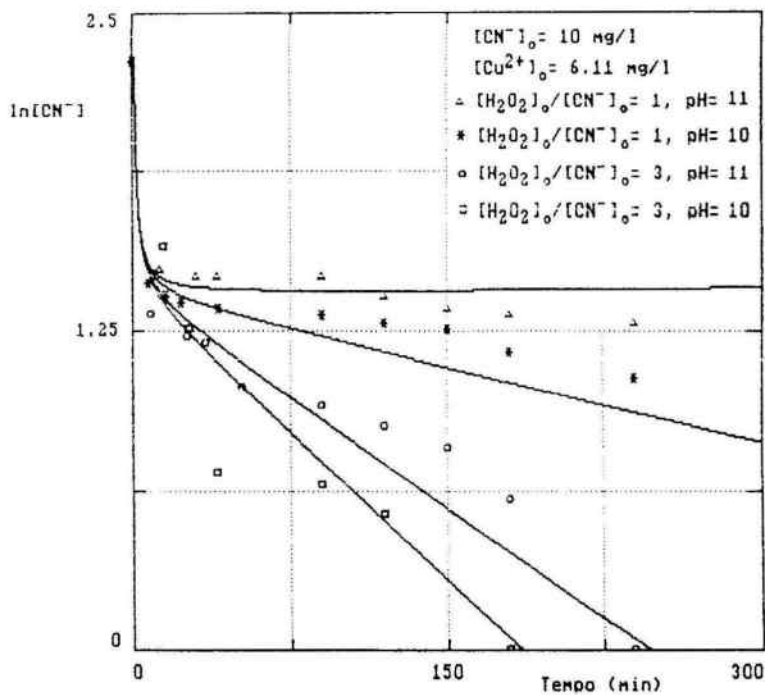


Figura 4 - Curva  $\ln [CN^-]$  versus tempo para  $[CN^-]_0 = 10 \text{ mg/l}$   
 $[Cu^{2+}]_0 = 6.11 \text{ mg/l}$ .

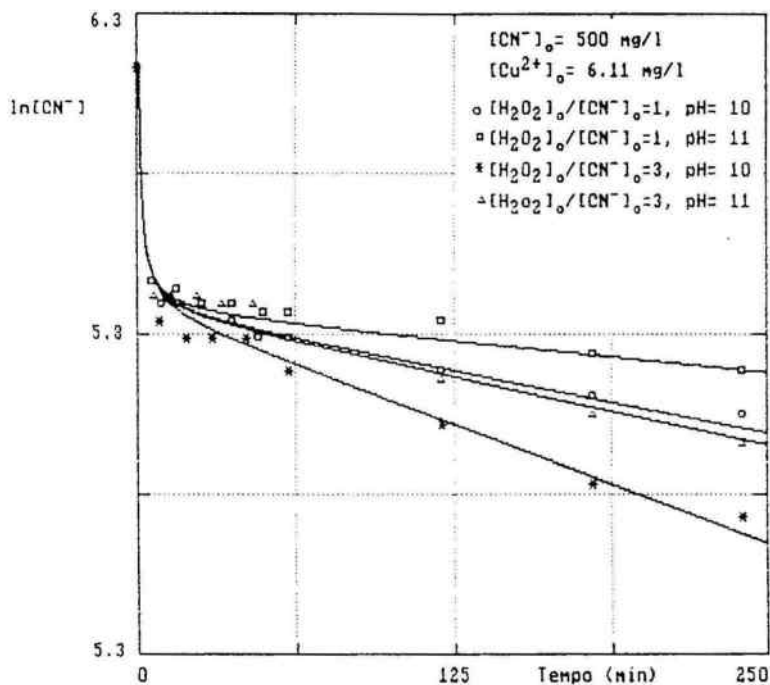


Figura 5 - Curva  $\ln [CN^-]$  versus tempo para  $[CN^-]_0 = 500 \text{ mg/l}$   
 $[Cu^{2+}]_0 = 6.11 \text{ mg/l}$

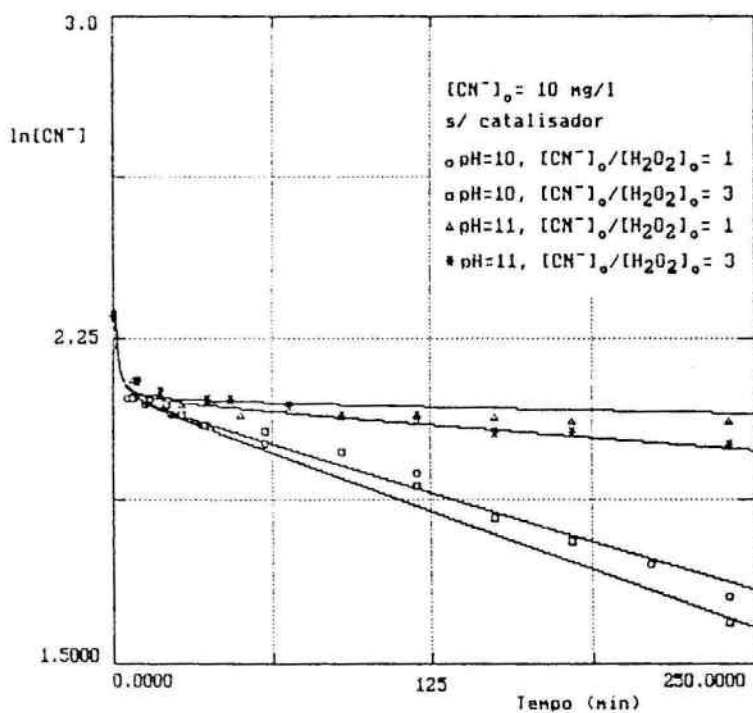


Figura 6 - Curva  $\ln[CN^-]$  versus tempo para  $[CN^-]_0 = 10 \text{ mg/l}$  ; sem catalisador.

apresentam um efeito para o excesso estequiométrico de  $H_2O_2$  mais intenso, comparativamente, a relações da ordem de 0-200:1 (Figuras 5 e 6).

Os resultados ilustram que a partir da conjugação de condições de excesso estequiométrico de  $H_2O_2$  e adição de catalisador obtém-se uma ampla faixa de possibilidades de tempos de reação. De modo a minimizar o consumo de reagentes ou ajustar o tratamento a limitações de tempo existentes, o processo pode ser realizado em 2 ou mais estágios ou como pré-tratamento a uma etapa de degradação natural.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados indicam ser possível oxidar efluentes contendo 10 - 500 mg/l em cianeto livre nas condições ensaiadas, e que as condições ótimas serão das limitações de tempos de residência e custos de reagentes. Constatou-se que a oxidação em duas etapas de adição de  $H_2O_2$  pode ser uma alternativa atraente. Do ponto de vista de influências das variáveis podemos verificar que foram obtidas maiores taxas de oxidação para experiências realizadas a  $pH = 10$ , excesso estequiométrico (molar) igual a 3 e com adição de catalisadores.

## 6. REFERÊNCIAS

- (1) TEIXEIRA, L.A.; TAVARES, L.Y; "Detoxificação de Efluentes contendo cianeto Estado da Arte e Tendências Futuras", V Simpósio Internacional do Ouro, Rio de Janeiro, 16-17 de agosto de 1989.
- (2) TENDULKAR,S.R.;AGNIHOTRI,V.G.; "Use of Hydrogen Peroxide in Treatment of Cyanide", Special Article - National Peroxide Ltda.
- (3) SPALEK, O.; BAJEJ,J.; BASEKA,I.; "Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alcaline Solutions"; Journal of Chemical Society - Faraday Transactions,1982, pp2349-2359.



- (4) POURBAIX, M.: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions";  
Editado por NACE - National Association of Corrosion Engineers, 1974.