

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ISMAEL LUÍS SCHNEIDER

MODO ALTERNATIVO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES COM PRESENÇA DE CIANETO

Porto Alegre, novembro de 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ISMAEL LUÍS SCHNEIDER

MODO ALTERNATIVO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES COM PRESENÇA DE CIANETO

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de ensino
“Projeto Tecnológico” do Curso de Química
Industrial, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial**

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Orientadora

Porto Alegre, novembro de 2009.

Sumário

1. Aspectos gerais do cianeto.....	5
2. Métodos de tratamento de resíduos com cianeto.....	7
2.1. Alternativas químicas para o tratamento de efluentes com cianeto.....	8
2.1.1. Oxidação com dióxido de enxofre/ar.....	8
2.1.2. Oxidação com peróxido de hidrogênio.....	8
2.1.3. Cloração alcalina.....	9
2.1.4. Oxidação com dióxido de cloro.....	10
2.1.5. Ozonização.....	12
2.2. Tratamento com carvão ativado.....	12
2.3. Tratamento de efluentes com o emprego de bagaço de cana-de-açúcar.....	12
2.4. Processos naturais de degradação do cianeto.....	13
2.5. Processo AVR – Acidificação, Volatilização e Reneutralização.....	14
2.6. Processo de troca iônica.....	15
2.7. Processo de tratamento eletrolítico.....	15
2.8. Alternativas biológicas para tratamento de efluentes.....	17
2.9. Comparação de alguns métodos de tratamento de efluentes com cianeto.....	20
3. Métodos analíticos para determinação de cianeto.....	21
4. Motivação e Objetivo.....	23
5. Proposta Tecnológica.....	24
5.1. Etapa A – Tratamento dos resíduos usando sulfato ferroso.....	24
5.1.1. Efeito da velocidade de mistura.....	25
5.1.2. Efeito da razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{CN}^-$	25
5.1.3. Efeito da concentração de Fe^{2+}	25
5.1.4. Efeito do pH.....	26
5.1.5. Efeito do tempo de agitação.....	26

5.1.6. Efeito da temperatura.....	26
5.1.7. Efeito da concentração inicial de cianeto.....	26
5.1.8. Estabilidade química do complexo insolúvel formado.....	27
5.1.9. Condições ótimas para o tratamento da Etapa A.....	27
5.2. Etapa B – Tratamento dos resíduos usando aldose.....	28
5.2.1. Escolha do açúcar a ser adicionado.....	28
5.2.2. Procedimento de tratamento do resíduo com cianeto.....	29
5.2.3. Mecanismo da reação.....	29
5.3. Considerações gerais a respeito do processo de tratamento alternativo proposto.....	30
5.4. Comparação de custos operacionais de alguns processos.....	31
5.4.1. Gastos do processo com peróxido de hidrogênio.....	32
5.4.2. Gastos do processo cloração alcalina.....	32
5.4.3. Gastos com as etapas do processo proposto.....	33
5.4.3.1. Etapa A – adição de sulfato ferroso (FeSO ₄).....	33
5.4.3.2. Etapa B – adição de aldose.....	34
5.4.3.3. Custo total do processo de tratamento proposto.....	35
6. Conclusão crítica.....	37
7. Referências bibliográficas.....	39
ANEXO A - Patente: Method of detoxifying cyanide waste.....	42

1. Aspectos gerais do cianeto

Os cianetos são substâncias que podem ocorrer naturalmente em um grande número de alimentos e plantas, sendo produzidos por certos fungos, bactérias e algas. Além dos processos naturais, o cianeto pode ser introduzido no ar, água e solo através de atividades antrópicas, que incluem galvanoplastia, metalurgia, limpeza de metais, curtimento de couros e peles, produção de pesticidas, fotografia, fotogravura, mineração de metais, combate a incêndios, operações em postos de gasolina, além de indústrias de corantes e farmacêuticas. A maior parte do cianeto presente nas águas superficiais forma cianeto de hidrogênio (HCN) e evapora. Uma parte do cianeto pode transformar-se em espécies químicas menos prejudiciais mediante a ação de microorganismos (zooplâncton e fitoplâncton) ou ainda formar complexos metálicos, como por exemplo, com o ferro. Esses complexos assumem particular importância, devido à abundância do ferro em solos e sedimentos e também devido à sua elevada estabilidade sob condições ambientais típicas (ATSDR, 2006).

O cianeto, em várias formas, é tóxico para a vida aquática, terrestre e aérea, pois bloqueia o transporte de oxigênio no metabolismo. Pode ser incorporado por ingestão, inalação ou absorção dermal. Uma vez dentro do organismo, o cianeto é rapidamente distribuído, afetando processos vitais. O HCN molecular é mais tóxico que o íon CN^- . Devido a mecanismos de detoxificação, o cianeto não se acumula em organismos expostos a pequenas concentrações. A toxicidade dos cianetos aos peixes, por exemplo, é afetada pela temperatura, teor de oxigênio dissolvido e concentração de minerais na solução. Quanto menor o pH, maior é a proporção de HCN não dissociado. Um aumento de 10 °C na temperatura da água duplica ou triplica a sua ação letal. A toxicidade para espécies aquáticas é considerada como 0,025 mg/L CN^- . Os microorganismos apresentam maior tolerância ao cianeto (Güven *et al.*, 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. Outros efeitos adversos incluem mortalidade, patologias, suscetibilidade à predação, perturbação na respiração e na osmo-regulação, além de alteração no padrão de crescimento. 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. Em

invertebrados, podem ocorrer efeitos não letais em concentrações de 0,018 a 0,043 mg/L de cianeto livre e efeitos letais em concentrações de 0,030 a 0,100 mg/L. Algas e macrófitas podem tolerar teores ambientais muito mais elevados de cianeto livre do que peixes e invertebrados, não apresentando efeitos adversos em concentrações superiores de 0,160 mg/L ou superiores. Desta forma, quando expostas a concentrações que são letais para a maioria das espécies de peixes e invertebrados de água doce e marinhos, as plantas aquáticas não são afetadas pelo cianeto. No entanto, diferentes graus de sensibilidade ao cianeto podem causar alterações na estrutura das comunidades vegetais, o que pode resultar na dominância de espécies menos sensíveis (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).

Após a liberação no meio ambiente, a reatividade do cianeto fornece vários mecanismos para sua degradação e atenuação, como complexação, precipitação, adsorção, oxidação a cianato e formação de tiocianato (menos tóxicos), volatilização sob a forma de cianeto de hidrogênio, biodegradação, hidrólise a ácido fórmico ou formato de amônio. A sensibilidade dos organismos aquáticos ao cianeto é altamente dependente da espécie e também é afetada pelo pH, temperatura, teor de oxigênio, fase do desenvolvimento e condições do organismo (International Cyanide Management Code For The Gold Mining Industry, 2007).

A liberação acidental de soluções de cianeto nas águas naturais tem causado enormes problemas relacionados com a mortandade de peixes, anfíbios e insetos aquáticos e também com efeitos prejudiciais à vegetação aquática (Eisler, 1991). Em fevereiro de 2000, registrou-se um grande desastre ambiental nas minas de ouro de Baia, na Romênia, quando aproximadamente 22.000 galões de uma solução de cianeto foram despejados no rio Tisza e atingiram o rio Danúbio. A enorme quantidade de peixes mortos observadas no rio Tisza causou grande preocupação nos países banhados pelo Mar Negro (Güven *et al.*, 2001). A concentração de cianeto encontrada nas águas desse rio excedeu em mais de 200 vezes o limite recomendado, verificando-se uma completa destruição da vida aquática, incluindo mais de 2.000 kg de peixes (BBC News, 2000).

2. Métodos de tratamento de resíduos com cianeto

A literatura apresenta muitos processos para o tratamento de efluentes que contêm cianeto. Esses processos podem ser categorizados como biodegradação; adsorção em carvão ativado; processos de oxidação química, eletroquímica ou fotoquímica; precipitação química; ondas ultra-sônicas; resinas de troca iônica; extração; fotocatalise usando catalisador de Ti; volatilização e absorção por NaOH. A adequação de qualquer um dos processos acima mencionados para um determinado efluente contendo cianeto depende da vazão de efluentes, da concentração de cianeto, das espécies químicas associadas, do nível de cianeto permitido no efluente após o tratamento, do nível técnico dos empregados da empresa e da economia e finanças do processo (Ismail *et al.*, 2009). Outro processo que tem sido freqüentemente adotado, mostrando-se bastante eficaz, são os processos de tratamento biológicos, relativamente novos no setor industrial (Akcil, 2003).

Embora a seleção de um processo adequado de tratamento de cianeto envolva a consideração de muitos fatores, as possibilidades de processos para uma determinada aplicação podem geralmente ser reduzidas após a caracterização das propriedades do resíduo a ser tratado. Desta forma, a escolha do processo mais adequado será função de certos fatores, tais como (Dutra *et al.*, 2002):

- Concentração e composição do efluente a ser tratado;
- Qualidade final desejada no despejo e 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 de tratamento;
- Consumo de cianeto.

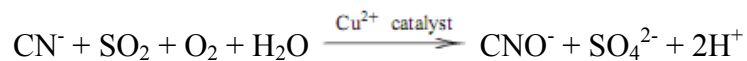
De posse desses critérios, também mostra-se necessário o conhecimento de quais os principais métodos de tratamento existentes e quais os que mais se adéqüem a cada caso. A seguir, serão apresentados alguns dos procedimentos de tratamento mais empregados e algumas de suas características e áreas típicas de aplicação.

2.1. Alternativas químicas para o tratamento de efluentes com cianeto

A maioria dos processos de degradação de cianeto opera no princípio da conversão do cianeto em um ou mais compostos menos tóxicos através de uma reação de oxidação. A literatura apresenta vários processos de destruição que comprovam a produção de efluentes tratados com baixos níveis de cianeto e metais (Akcil, 2003; Gonçalves, 2004). Alguns dos processos químicos mais importantes são:

2.1.1. Oxidação com dióxido de enxofre/ar

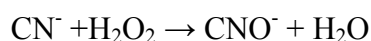
O processo de oxidação com dióxido de enxofre e ar foi desenvolvido pela empresa INCO na década de 1980. O processo utiliza SO₂ ou um derivado e ar para na presença de um catalisador de cobre solúvel em água de modo a oxidar o cianeto à forma menos tóxica cianato (CNO⁻) (Akcil, 2003).



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 pode variar entre 20 e 90 minutos. Os complexos cianídricos são removidos pela formação de sais duplos insolúveis de cobre, zinco ou níquel. A oxidação com SO₂ e ar permite reduzir a concentração de cianeto total para menos de 1 mg/L (Koren, 2002, *apud* Gonçalves, 2004, p. 67).

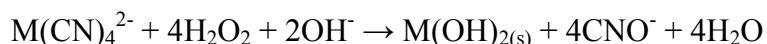
2.1.2. Oxidação com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é muito utilizado na indústria para o tratamento de resíduos que contenham cianeto pois trata-se de um reagente solúvel em água e de fácil manuseio. Este composto oxida o cianeto livre a cianato segundo a reação (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 62; Kepa *et al.*, 2008):

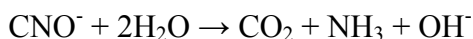


Esta reação normalmente é conduzida no pH natural do efluente (em torno de 10) e não requer um controle rigoroso deste parâmetro. Os complexos de cobre e zinco também são oxidados e liberam os metais correspondentes para precipitação como

hidróxidos numa faixa de pH entre 9-9,5 de acordo com a seguinte reação (Castro, 1998, *apud* Gonçalves, 2004, p. 62):



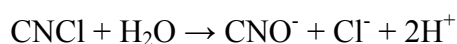
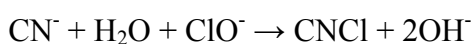
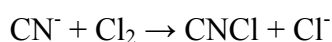
O CNO^- gerado é 1000 vezes menos tóxico que o cianeto, e geralmente é aceito para descarte. Entretanto, também pode ser eliminado através de uma hidrólise ácida (Mattos *et al.*, 2003):



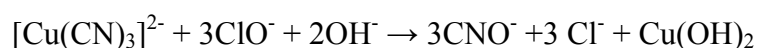
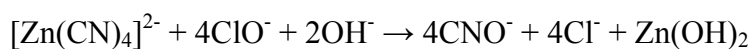
A reação de oxidação do íon cianeto pelo peróxido é um pouco lenta, no entanto, pode ser acelerada pela adição de catalisadores, tais como cobre, formando o complexo $[Cu(CN)_4]^-$, facilmente oxidável; formaldeído, conhecido como processo Kastone; ou utilizando ambos (Tucker, 1987, *apud* Gonçalves, 2004, p. 63).

2.1.3. Cloração alcalina

A cloração alcalina já foi o processo mais utilizado no tratamento de cianeto, mas foi gradualmente substituída por outros processos químicos e é agora usada apenas ocasionalmente. A reação de degradação do cianeto é um processo de duas etapas, onde a primeira etapa envolve a conversão ao cloreto de cianogênio ($CNCl$), independente do pH da solução, e numa segunda etapa, por hidrólise, o cloreto de cianogênio é convertido em cianato (Akcil, 2003; Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 69):



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



A grande desvantagem deste processo é que durante a oxidação pode ocorrer a formação de cloroaminas, produto extremamente tóxico e persistente no ambiente aquático. Além disso, a concentração residual do cloro pode aumentar a salinidade do

efluente (Gonçalves, 2004). Em decorrência de tal fato, este método vem caindo em desuso.

2.1.4. Oxidação com dióxido de cloro

No estudo desenvolvido por Parga & Cocke (2001) foi avaliado o uso do gás dióxido de cloro na oxidação de cianeto, usando um hidrociclone com gás injetado (HGI) como reator. Esta tecnologia foi desenvolvida na Universidade de Utah para a flotação rápida e eficiente de partículas finas em suspensão.

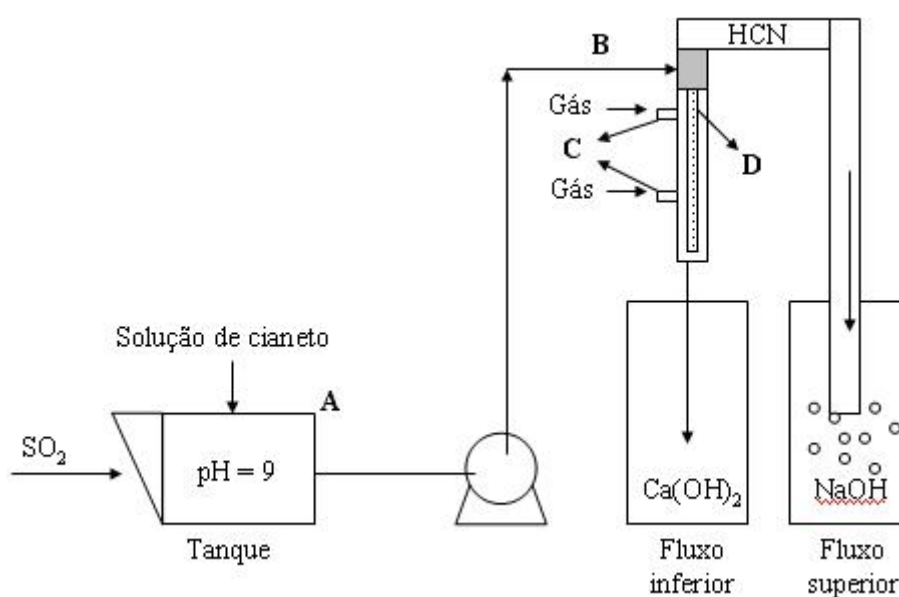
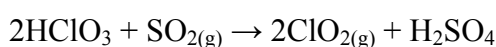
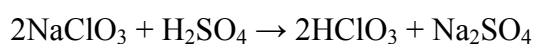


Fig. 1. Desenho esquemático do reator hidrociclone com gás injetado (HGI). Imagem adaptada de Parga & Cocke (2001).

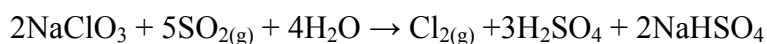
O HGI, esquematicamente representado na Fig. 1, consiste em dois tubos verticais concêntricos e um ciclone com tubo de conexão no topo. O tubo à esquerda possui um preenchimento poroso (D), plástico ou cerâmica, cuja finalidade é permitir a aeração do gás injetado, ao passo que o tubo à direita, não poroso, tem por finalidade estabilizar o sistema e permitir a distribuição do ClO_2 pelo tubo poroso. A solução de cianeto é alimentada tangencialmente na parte superior do hidrociclone (B) de modo a desenvolver um fluxo de turbulência junto à superfície interna do tubo poroso. A alta velocidade do fluxo de turbulência corta o ar pulverizado (C) produzindo uma alta concentração de pequenas bolhas e uma forte interação entre essas numerosas bolhas e a solução de cianeto. Os produtos gasosos são transportados radialmente para o centro do

ciclone, sendo encaminhadas para a solução de hidróxido de cálcio ou para a solução de hidróxido de sódio, dependendo do tipo de gás..

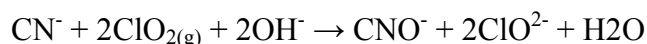
Para produzir o gás ClO_2 que será injetado no hidrociclone no próprio local em que o tratamento será realizado, utiliza-se um processo chamado Mathieson que consiste em misturar uma solução de clorato de sódio 45% com ácido sulfúrico 66 °Be (graus Baumé), no topo do reator. Ar contendo 10% de SO_2 é introduzido na parte inferior deste reator (C), sendo extraídos dióxido de cloro e ar no topo deste (teor de dióxido de cloro entre 6-10%). As reações básicas que ocorrem são:



Uma reação concorrente que ocorre durante este processo é:

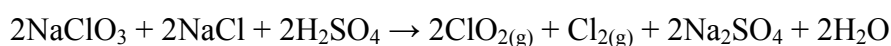


Os gases de saída formados reagem com a solução de cianeto no HGI onde ocorre a oxidação ou destruição do cianeto de acordo com a seguinte reação:



A estequiometria da reação mostra que são necessários 5,2 kg de dióxido de cloro para neutralizar 1 kg CN^- .

Uma outra alternativa de geração do dióxido de cloro é através do uso de NaCl (agente redutor). A reação básica para este esquema de tratamento é:

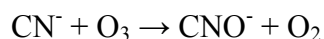


Neste caso, o ar é soprado para o fundo do reator que expelle o gás formado, que é diluído com o ar de entrada. Em seguida, a mistura de ClO_2/Cl_2 é distribuída através do HGI.

Este estudo realizado por Parga & Cocke (2001) demonstrou que a remoção de cianeto ocorre em todos os pHs das soluções, mas que ocorre um aumento na eficiência de remoção através de um aumento do pH. Também ficou demonstrado que este é um processo bastante econômico e eficiente, apresentando resultados finais ambientalmente aceitáveis.

2.1.5. Ozonização

O ozônio é um reagente promissor pois apresenta um alto poder oxidante. A reação de destruição do cianeto pelo ozônio é dada por:



A chave para este sistema de tratamento de efluentes é a geração do ozônio *in situ*. O ozônio tem uma baixa absorvibilidade em água, apresentando sensibilidade a temperatura e pH, sendo mais bem absorvido em soluções com pH superior a 7,0 (Gonçalves, 2004; Kepa *et al.*, 2008).

2.2. Tratamento com carvão ativado

O carvão ativado pode agir de duas formas nas soluções cianídricas: fornecendo um sítio ativo para adsorção ou agindo como catalisador da oxidação.

O carvão ativado possui a propriedade de adsorver até 5 mg de CN^-/g de carvão em soluções alcalinas, aeradas e que contenham cianeto. Na presença de um catalisador, como, por exemplo, o cromo, esta quantidade pode aumentar para até 25 mg de CN^-/g de carvão. Apesar da habilidade do carvão ativado em adsorver cianeto livre, uma remoção eficiente só pode ser conseguida no caso de o cianeto estar presente na forma de complexos metálicos que são facilmente adsorvidos, tais como os de zinco, cobre e níquel (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 57).

O uso de carvão ativado na oxidação do cianeto a cianato foi muito investigado nas décadas de 60 e 70. Naqueles estudos estabeleceu-se que o cianeto livre é adsorvido e oxidado cataliticamente na superfície do carvão até a forma de cianato, sob presença de oxigênio. Observou-se que com a presença de cobre nesta reação, e a adição contínua deste metal, ocorre a hidrólise do cianato até as formas carbonato e amônia (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 57; Monser & Adhoum, 2002; Dash *et al.*, 2009).

2.3. Tratamento de efluentes com o emprego de bagaço de cana-de-açúcar

Este método foi proposto por Sousa *et al.* (2009) que buscava propor um tratamento de efluentes para, inicialmente, resolver o problema da cidade de Juazeiro do

Norte, localizada no Ceará, Brasil, onde a maior parte das empresas de galvanoplastia não possuía um sistema de tratamento de efluentes eficiente. Desta forma, o estudo propôs uma alternativa que consistia na adsorção dos contaminantes em bagaço de cana-de-açúcar, matéria-prima muito disponível na região.

Os experimentos foram realizados em uma coluna de adsorção de polietileno recheada com o bagaço de cana-de-açúcar, que previamente sofreu um tratamento ácido. O tratamento consiste em inicialmente remover o cianeto através do uso de uma solução de NaOCl, durante um período de *overnight*, de modo a oxidar o cianeto a carbono inorgânico. O precipitado é dissolvido em uma solução de H₂SO₄, de modo a restar uma solução contendo apenas metais, a qual é então tratada pelo processo de adsorção no bagaço de cana-de-açúcar.

As porcentagens de remoção encontradas para íons metálicos em resíduos, após eliminação do cianeto, foram 95,5% para Cu²⁺, 97,3% para Zn²⁺, e 96,3% para Ni²⁺, após uso de bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido. O adsorvente pode ser reciclado, em condições ácidas, apresentando uma viabilidade de reutilização de até 4 ciclos. Portanto, o estudo concluiu que o bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido efetivamente pode ser considerado uma alternativa eficaz e de baixo custo para a remoção de íons metálicos tóxicos em efluentes aquosos industriais (Sousa *et al.*, 2009).

2.4. Processos naturais de degradação do cianeto

O emprego de um processo de degradação natural em bacias com resíduos 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 da absorção 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 fotodecomposição 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, *apud* Gonçalves, 2004, p. 61; Castro, 1998, *apud* Gonçalves, 2004, p. 61).

Estes mecanismos nem sempre têm uma cinética rápida para propósitos industriais e outros métodos de tratamento têm que ser aplicados. Em geral, as taxas de degradação variam e é difícil prever a capacidade de degradação natural. No entanto, a grande vantagem destes processos é o fato de os custos operacionais serem praticamente nulos, tornando o método uma opção muito atrativa em regiões de clima favorável (Castro, 1998, *apud* Gonçalves, 2004, p. 61).

2.5. Processo 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, entretanto, o desenvolvimento do processo tornou-o um método de tratamento (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 55).

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 existente estará na forma de HCN. Nestas condições, os complexos ciano-metálicos se dissociam liberando cianeto livre e os respectivos íons metálicos. 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 & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 55).

A eficiência de recuperação de cianeto depende muito do tipo de equipamento usado para a regeneração e varia entre 50 e 85%. Este processo pode ser aplicado economicamente para efluentes contendo concentrações menores que 150 mg/L de cianeto total e é possível conseguir soluções com teores médios de cianeto de 1,7 mg/L. No entanto, este processo não é adequado na produção de uma solução final para descarte devido aos altos custos envolvidos na redução da concentração de cianetos para abaixo dos níveis exigidos pela legislação (o CONAMA estabelece como limite

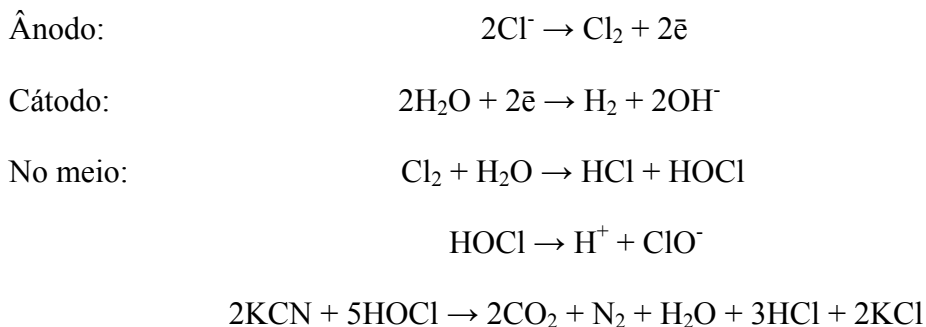
máximo para os efluentes a concentração de 0,200 mg/L de cianeto) (Bonan, 1992, *apud* Gonçalves, 2004, p. 55).

2.6. Processo de troca iônica

As chamadas resinas trocadoras iônicas são polímeros contendo uma variedade de grupos funcionais na superfície com capacidade de quelação ou de troca iônica. Por volta de 1955, um processo foi desenvolvido para a recuperação de cianeto de soluções da indústria galvânica. Este sistema incorporava o uso de uma solução impregnada de CuCN para adsorção de cianeto livre. Atualmente são utilizadas resinas de troca iônica com uma base forte para remover complexos de cianetos metálicos solúveis, seguida da adição de um excesso de íon metálico de modo a deixar todo o cianeto livre, em solução, na forma de complexo. Os complexos de ferro, zinco, cobre, níquel, cobalto, ouro e prata podem efetivamente ser removidos desta maneira, no entanto, os complexos de Fe(II) são preferencialmente removidos devido a alta estabilidade do complexo formado e afinidade das resinas de bases fracas por estes complexos. Após a saturação da resina, a eluição é realizada através do uso de um ácido diluído, produzindo HCN, o qual é posto em contato com uma solução cáustica (pH 10–11) para que ocorra a reabsorção do cianeto (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 56).

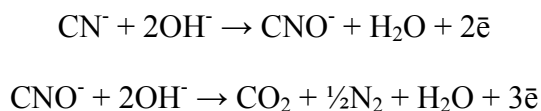
2.7. Processo de tratamento eletrolítico

O método eletrolítico pode ser utilizado na 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 ocorre a adição de NaCl. O cloreto é oxidado no ânodo, produzindo íons hipoclorito em solução, ClO⁻, que oxidam o cianeto, de acordo com as reações a seguir (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 58).



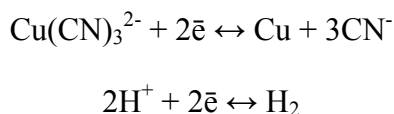
Para minimizar a formação de íons hipoclorito, ClO^- , a concentração de Cl^- deve ser elevada e o sistema é operado a 40-50 °C. Neste sistema, não há evidências da formação de CNCl , espécie extremamente tóxica formada durante a cloração do cianeto (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 58; Ögütveren, 1999, *apud* Gonçalves, 2004, p. 58).

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

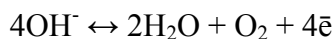


Em processos de recuperação de cianeto, o cianeto livre pode ser regenerado eletroliticamente de soluções contendo complexos de cobre, ouro, prata e zinco. Os metais depositam em um cátodo e o cianeto é liberado simultaneamente na solução (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 58).

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



A reação que ocorre no ânodo é:



Este processo é indicado principalmente para soluções com concentrações relativamente altas de cobre, de modo que há um benefício econômico a ser alcançado reciclando uma larga quantidade de cianeto. Entretanto, não é apropriado para redução da concentração de cianeto complexado e livre para níveis muito baixos. Assim, uma maior detoxificação seria necessária para obedecer aos limites impostos para descarte de efluente (Marsden & House, 1993, *apud* Gonçalves, 2004, p. 58).

2.8. Alternativas biológicas para tratamento de efluentes

No tratamento biológico de cianeto, bactérias convertem cianetos livre e complexados com metais a bicarbonato e amônia, enquanto os metais são liberados, quer dentro de um biofilme adsorvido ou na forma de precipitado em uma solução. A facilidade com que os complexos de cianeto com metal são degradados geralmente segue a ordem de estabilidade química, tendo o cianeto livre como mais facilmente degradável e o cianeto de ferro o menos degradável. A degradação dos complexos de outros metais de cianeto de Zn, Ni e Cu estão entre estes extremos. Foi demonstrado que os cianetos de ferro degradam mais dificilmente pois podem estar adsorvidos na biomassa (Akcil, 2003; Ezzi & Lynch, 2005; Gurbuz, 2009).

O primeiro passo no processo de tratamento biológico Homestake é a decomposição oxidativa de cianetos e tiocianato, e posterior adsorção e precipitação dos metais livres em um biofilme. Cianeto e tiocianato são degradados a uma combinação de amônia, carbonato e sulfato. Na segunda etapa ocorre a conversão da amônia em nitrato através dos dois passos convencionais do processo de nitrificação tendo nitrito como intermediário. Várias espécies *Pseudomonas* são responsáveis pela oxidação completa de cianeto, tiocianato e amônia. Um esquema do processo de tratamento biológico de base aeróbica é mostrado na Fig. 2 retirada do trabalho de Akcil (2003).

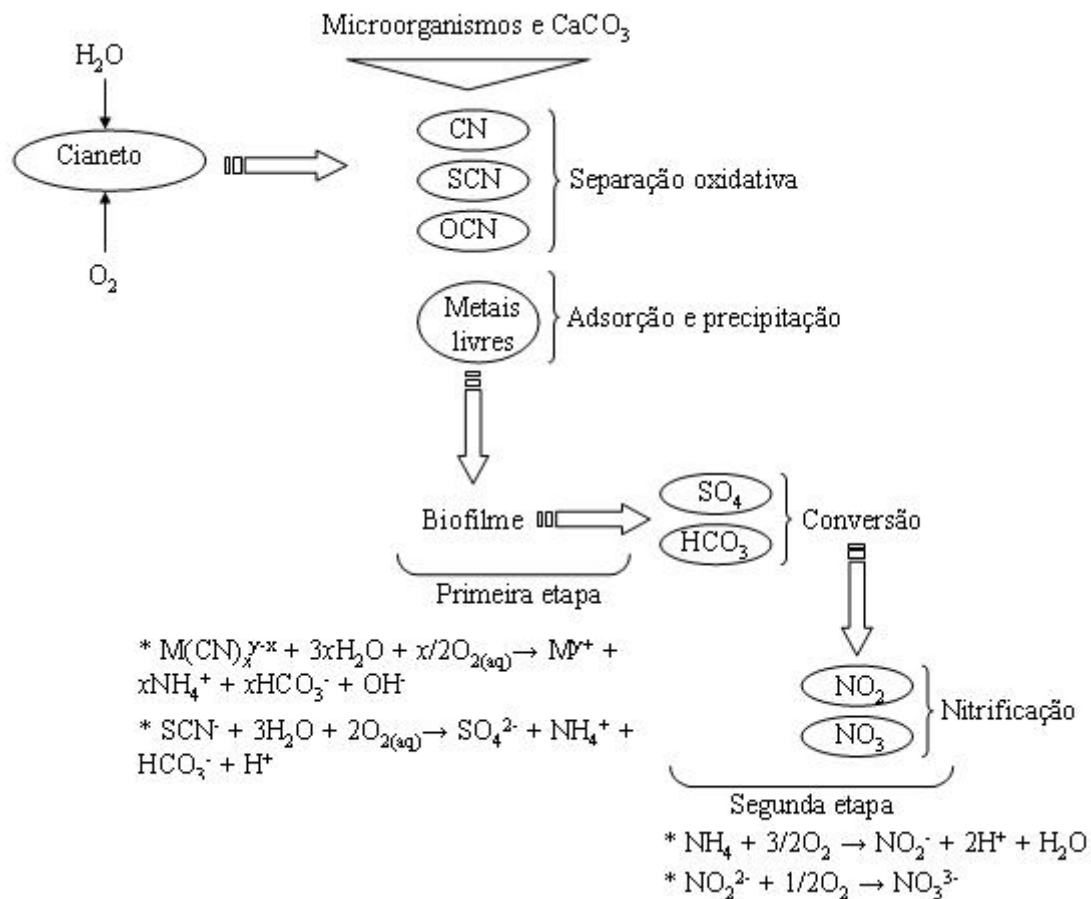


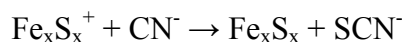
Fig. 2. Mecanismo esquemático de um processo de tratamento biológico aeróbico.

Imagem adaptada de Akcil (2003).

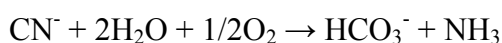
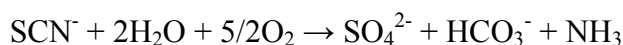
Normalmente, uma população mista de bactérias é alternadamente exposta a condições aeróbicas para a nitrificação e condições anóxicas para a desnitrificação. Durante a nitrificação, a amônia é lentamente oxidada ao intermediário nitrito e depois rapidamente para nitrato. Na desnitrificação, o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso, resultando na remoção completa do nitrogênio da solução a ser tratada. As várias populações microbianas envolvidas na degradação de cianeto e etapas de nitrificação de amônia são normalmente não-competitivas. Cianeto e tiocianato, quando presentes, servem como fontes de energia e alimento para as bactérias da fase de destruição e podem ser tóxicos para as bactérias nitrificantes. Amônia e bicarbonato servem de alimento e fontes de energia para as bactérias nitrificantes (Akcil, 2003).

Nos efluentes que serão tratados podem existir vários componentes que são provenientes de diferentes fontes. Tiocianato (SCN^-), encontrado principalmente na água de decantação, é a forma resultante da interação de cianeto livre com várias

espécies reduzidas de enxofre presentes no minério de ferro (pirita e pirrotita), de acordo com a seguinte reação:



A formação de tiocianato durante o processo de cianetação constitui a maior demanda de cianeto. O tiocianato produzido, junto com cianeto, representa a principal fonte de alimento para as bactérias do processo de tratamento. Os metais encontrados nos efluentes (ferro, cobre, níquel e zinco, entre outros), após serem dissolvidos pelo cianeto durante o processo de cianetação, formam complexos metálicos de cianeto. Estes complexos metálicos são divididos em duas categorias. A primeira categoria contém os complexos de cianeto de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), que são extremamente estáveis e apresentam maior resistência ao tratamento. A segunda categoria contém as formas de complexos metálicos de cianeto (cobre, níquel e zinco) dissociáveis por ácido fraco, ou as formas de cianeto “toxicologicamente significativas”. O cianeto livre é incluído nesta categoria, mas é praticamente inexistente no efluente bruto. Estes efluentes também podem apresentar amônia, resultante da degradação natural do tiocianato e dos complexos metálicos de cianeto (Akcil, 2003).



Os metais liberados durante a oxidação dos complexos metálicos de cianeto são removidos da solução através de precipitação química e/ou adsorção em um biofilme bacteriano. A alcalinidade do efluente bruto é importante pois valores insuficientes de alcalinidade acarretam na nitrificação incompleta dentro do processo de tratamento. Como a alcalinidade do efluente bruto é insuficiente para atender às demandas da nitrificação, a alcalinidade no processo de tratamento é fornecida por meio da adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Akcil, 2003).

Gonçalves (2004) cita o aproveitamento da 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 os melhores resultados com uma degradação superior a 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 uma 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.

2.9. Comparação de alguns métodos de tratamento de efluentes com cianeto

Os principais métodos utilizados no tratamento de efluentes com cianeto são apresentados na Tabela 1, a partir do qual é possível fazer uma comparação entre as vantagens e desvantagens de cada processo:

Tabela 1: Comparação dos processos de destruição de cianeto. Adaptado de Parga & Cocke (2001).

Agente Oxidante	Vantagens	Desvantagens
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 valores de pH. 	<ul style="list-style-type: none"> - A reação de cloro com compostos orgânicos pode gerar organoclorados. - Geração de intermediários tóxicos. - Reage preferencialmente com tiocianato. - Hipoclorito em excesso é tóxico e requer estocagem especial.
Peróxido de hidrogênio	<ul style="list-style-type: none"> - Operação simples. - Decomposição do excesso de reagente em H₂O e O₂. - Não reage com tiocianato. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo do reagente. - A precipitação de ferrocianetos com cobre deve ser feita separadamente.
SO ₂ /Ar (INCO)	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo dos reagentes - Tratamento de soluções aquosas e polpas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pagamento de <i>royalty</i>. - Adição de sulfatos na água tratada. - Se realizar precipitação de ferrocianetos com cobre, este deve ser separado dos demais precipitados.
Ozônio	<ul style="list-style-type: none"> - Possível regenerar parte do cianeto. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo do reagente. - Custo dos equipamentos.
Oxidação eletroquímica	<ul style="list-style-type: none"> - Equipamentos simples. - Pode tratar soluções diluídas e concentradas. - Controle do processo. - Recuperação do metal. - Não gerar intermediários tóxicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pode requerer tratamentos adicionais.

Dos métodos de tratamento de efluentes com cianeto apresentados, os mais utilizados são os que empregam cloração alcalina ou peróxido de hidrogênio. Empregando operações simples e tecnologias bem estabelecidas, são facilmente adaptados nas empresas e apresentam os resultados necessários, após o devido tratamento, para que os efluentes atinjam os valores máximos estabelecidos para o seu lançamento em cursos d'água.

3. Métodos analíticos para determinação de cianeto

A literatura cita inúmeros métodos analíticos que podem ser empregados na determinação do teor de cianeto em uma solução aquosa. Na Tabela 2, estão apontados os métodos mais utilizados e as suas principais características.

Tabela 2: Principais métodos analíticos utilizados na determinação de cianeto, onde LD = Limite de Detecção.

Técnica	Aplicação	LD	Faixa de aplicação		
1. Titulação ou espectrofotometria (colorimétrico)	USEPA Método 9014 (equivalente aos métodos USEPA 335.1 e 335.2)	cianeto livre (não complexado) e ácido cianídrico em água potável, águas superficiais naturais, águas residuais domésticas e industriais, e em extratos de solo	Quantificação de cianeto total e lábil nos destilados alcalinos do Método 9010	titulação: 0,100 mg/L ----- colorimétrico: 0,020mg/L	titulação com nitrato de prata, após destilação, para concentrações de cianeto superiores a 0,100 mg/L ----- procedimento colorimétrico (após destilação, adição de piridina e ácido barbitúrico para formar complexo com cor) para concentrações inferiores a 1 mg/L de cianeto e sensível até 0,020 mg/L
2. Injeção em fluxo, troca de ligantes e amperometria	USEPA OIA-1677	água e águas residuais	Íon CN ⁻ , HCN _{aq} , ciano-complexos de zinco, cobre, cádmio, mercúrio, níquel, e prata	0,0005 mg/L	0,002 a 5,0 mg/L
3. Colorimetria semi-automática	USEPA Método 335.4 (equivalente ao Métodos USEPA 335.3)	águas de consumo, subterrâneas, superficiais, além de resíduos domésticos e industriais	Cianeto total	Deve ser determinado em cada laboratório	0,005 a 0,500 mg/L
4. Potenciometria em amostras aquosas e destilados com eletrodo íon-seletivo	USEPA Método 9213 (equivalente aos métodos ASTM D4646-87, D5233-92, ou D3987-85)	cianeto livre (não complexado) e ácido cianídrico em água potável, águas superficiais naturais, águas residuais domésticas e industriais, e em extratos de solo	Cianeto total nos destilados do Método 9010	0,050 mg/L	0,010 a 10,000 mg/L

Entre os métodos apresentados na Tabela 2, o único que atende a determinação de cianeto tanto na solução antes das etapas de tratamento como após a realização da degradação do cianeto é o da titulação com nitrato de prata e destilação prévia. Este método apresenta um limite de detecção correspondente a 0,100 mg/L, ou seja, inferior ao valor de 0,200 mg/L estabelecido como máximo para o lançamento de efluentes em cursos d'água pelo CONAMA (2005).

4. Motivação e Objetivo

Durante episódios de mortandade de peixes de grandes proporções ocorridos no trecho inferior da bacia hidrográfica do rio dos Sinos, no ano de 2006, verificou-se a contaminação por cianeto de algumas amostras de água. Apesar de o cianeto não ter sido apontado diretamente como o agente causador de tais eventos, as concentrações encontradas, superiores aos padrões estabelecidos pela legislação vigente (CONAMA, 2005), mostraram que este parâmetro merecia uma atenção especial (Lemos *et al.*, 2007). Neste sentido, teve início um rastreamento do teor de cianeto em vários locais do trecho inferior da bacia, englobando tanto amostras do rio dos Sinos como de seus principais afluentes. Entre estas análises, destacaram-se principalmente os resultados encontrados no arroio Luiz Rau, da cidade de Novo Hamburgo, que continuamente apresentou resultados positivos, inclusive atingindo teores de até 0,750 mg/L (Schneider *et al.*, 2009).

Para evitar a continuação deste problema e tentando, conseqüentemente, minimizar a geração de impactos ambientais negativos, o presente estudo visa propor uma maneira rápida e prática de tratamento de efluentes que contenham cianeto, de modo que qualquer empresa possa realizar esta operação. A preocupação deve-se principalmente ao fato de que essa seja uma alternativa de tratamento que atenda as empresas com menores aportes financeiros, principalmente pequenas metalúrgicas e galvânicas que se concentram na região do rio dos Sinos. Deste modo estas empresas poderão tratar seus efluentes com menores custos e, assim, evitar o lançamento dos efluentes nos cursos d'água sem que sejam obedecidas as condições exigidas pela legislação (CONAMA, 2005). Desta maneira, tanto a população, como biota e fauna local não serão afetados por tal contaminante.

5. Proposta Tecnológica

O presente trabalho propõe uma maneira alternativa de tratamento de efluentes que contenham cianeto, em etapas, de modo a reduzir, numa primeira instância, drasticamente a concentração de cianeto e assim tornar o efluente menos perigoso. Numa segunda instância, o efluente será tratado até que atinja os valores estabelecidos pela legislação para o lançamento de efluentes em cursos d'água (CONAMA, 2005).

São propostas as seguintes etapas:

A) a adição de sulfato ferroso (FeSO_4).

Esta etapa consiste na adição do FeSO_4 ao efluente, de modo a converter o cianeto em complexos insolúveis de ferrocianeto de ferro e hexacianoferrato do metal presente na solução, os quais são ambientalmente seguros e estáveis.

B) a adição de uma aldose

Esta etapa consiste na adição de uma aldose, sob agitação, de modo a converter integralmente o cianeto residual em aminas não tóxicas.

É importante ressaltar que ambas as etapas propostas demandam pouco tempo de reação e envolvem reagentes relativamente baratos. Essa peculiaridade facilita o tratamento dos efluentes com cianeto, dentro da empresa, e principalmente, evita que sejam necessários grandes reservatórios para o armazenamento de tais resíduos na planta industrial.

5.1. Etapa A – Tratamento dos resíduos usando sulfato ferroso

Esta fase do tratamento de resíduos que contenham cianeto baseia-se no estudo de Ismail *et al.* (2009), os quais procuravam um novo tratamento para os efluentes de pequenas indústrias de galvanoplastia, muito presentes no Egito, e que lançavam seus efluentes no sistema de esgotos municipal sem nenhum tratamento. Tal trabalho propôs a utilização de sulfato ferroso, adequado para todas as concentrações de cianeto, pois trata-se de um reagente que apresenta as vantagens de baixo custo e grande disponibilidade, já que é gerado a partir da decapagem do aço nas indústrias de acabamento de superfícies metálicas. Este estudo avaliou a influência de parâmetros como a velocidade de mistura, o tempo de agitação, o pH da solução, a concentração de íons ferrosos e a sua relação molar com íons cianeto, além da temperatura da reação

durante o processo de remoção dos contaminantes. Também foi realizada uma análise elementar dos complexos precipitados e estudada a sua estabilidade em soluções com diferentes valores de pH. As observações e resultados encontrados para cada um dos itens avaliados neste trabalho encontram-se a seguir.

5.1.1. Efeito da velocidade de mistura

Foi observado um aumento na remoção de cianeto a medida que a velocidade de agitação da mistura aumenta, fato este devido ao aumento da taxa de colisões entre as espécies reagentes, o que acarreta num aumento da taxa de reação. A maior eficiência no processo de remoção do cianeto ocorreu numa velocidade de 1.600 rpm e após um período de agitação de 30 minutos.

5.1.2. Efeito da razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{CN}^-$

O estudo de Ismail *et al.* (2009) demonstrou que em razões molares de $\text{Fe}^{2+}/\text{CN}^-$ de 0,32, 0,5 e 0,64 a quantidade de Fe^{2+} é insuficiente para complexar todos os íons CN^- . Com razões molares de $\text{Fe}^{2+}/\text{CN}^-$ de 1 e superiores, observa-se, após 30 minutos de agitação, um nível de cianeto remanescente na solução muito baixo, admissível pelos valores estabelecidos pela legislação.

5.1.3. Efeito da concentração de Fe^{2+}

O estudo acima citado apontou que o aumento da concentração de Fe^{2+} aumentou gradualmente a eficiência do processo de remoção de cianeto até alcançar o valor de 0,193 mg/L em uma concentração de 60 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Importante lembrar que o CONAMA (2005) estabelece a concentração máxima de 0,200 mg/L para lançamento de efluentes. É conhecido que o aumento na concentração de íons Fe^{2+} tem o efeito de aumentar a taxa de reação, já que este incremento na concentração acarreta num aumento proporcional da frequência de colisões entre os reagentes (Ismail *et al.* 2009).

5.1.4. Efeito do pH

O estudo de Ismail *et al.* (2009) apontou que a concentração de cianeto na solução diminuiu com o aumento do pH até 8 e a partir deste ponto começa a aumentar ligeiramente com a ascensão do pH para valores acima deste. Dessa forma, em pH superior a 8, a remoção do cianeto é incompleta devido à concorrência dos íons cianeto e complexos de cianeto com os íons hidroxila presentes para reagirem com os íons de ferro. Assim, ocorre a precipitação do íon ferroso na forma de hidróxido de ferro e conseqüentemente diminui consideravelmente a taxa de formação de complexos com o cianeto.

5.1.5. Efeito do tempo de agitação

O aumento do tempo de agitação aumenta o tempo de contato entre as espécies reagentes e a taxa de colisões. Desta forma, o estudo apontou como valor ideal para o tratamento, no caso de uma solução com concentração inicial de 105 mg/L CN^- , o período de 30 minutos de agitação. Para soluções contendo concentrações iniciais de CN^- maiores serão necessários tempos de agitação maiores (Ismail *et al.* 2009).

5.1.6. Efeito da temperatura

O aumento da temperatura do processo de tratamento aumenta a eficiência da remoção de cianeto, já que a temperatura tem um efeito pronunciado sobre o aumento da fração de colisões, as quais são capazes de gerar energia superior à necessária para produzir o estado ativado. Assim, a taxa de reação aumenta com a temperatura (Ismail *et al.* 2009).

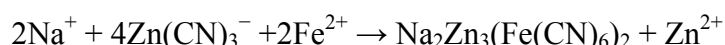
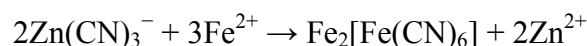
5.1.7. Efeito da concentração inicial de cianeto

O trabalho de Ismail *et al.* (2009) aplicou as condições ótimas, determinadas anteriormente, para duas faixas de concentração inicial de cianeto: (1) uma escala baixa com concentração inicial de CN^- entre 10 e 50 mg/L e (2) uma escala alta com concentração inicial de CN^- entre 200 e 500 mg/L. Observou-se que 30 minutos de agitação foram suficientes para atingir um nível admissível de baixa concentração de cianeto para a faixa de baixa concentração inicial, enquanto são necessários 120

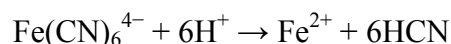
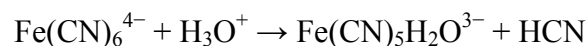
minutos de agitação para atingir o nível admissível de baixa concentração de cianeto para as soluções pertencentes à faixa de alta concentração inicial.

5.1.8. Estabilidade química do complexo insolúvel formado

Embora não seja fácil determinar a estrutura do precipitado formado com base em uma única análise elementar, o estudo de Ismail *et al.* (2009) sugeriu que o precipitado formado na reação entre Fe^{2+} e CN^- na presença de íons metálicos é principalmente um composto insolúvel na forma de ferrocianeto de ferro ($\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e hexacianoferrato de sódio-metal presente na solução. As reações abaixo apresentam estes produtos no caso de tratamento de uma solução com íons zinco:



O trabalho sugere que ocorre a decomposição dos complexos formados quando estes entram em contato com uma solução ácida de baixo pH. O íon ferrocianeto é termodinamicamente instável em soluções ácidas, como ilustrado nas seguintes reações por ataque ácido:



O artigo também relata que essas reações, bem como a oxidação de ferrocianeto a ferricianeto, ocorrem de forma relativamente rápida em soluções ácidas, especialmente após a exposição à luz ou ao calor. Portanto, para estabelecer as melhores condições afim de evitar a decomposição de tais compostos precipitados, o estudo avaliou a influência do pH sob tal fenômeno. Apontou-se que o montante de cianeto liberado foi mínimo em soluções com pH 8, o que pode ser atribuído à mesma explicação durante o estudo do efeito do pH na remoção de cianeto.

5.1.9. Condições ótimas para o tratamento da Etapa A

As condições ótimas para a remoção de cianeto pela adição de FeSO_4 foram encontradas para um pH de 8, uma razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{CN}^-$ de 1, e uma velocidade de agitação de 1600 rpm. O tempo ideal de agitação está diretamente relacionado com a

concentração inicial de cianeto presente na solução a ser tratada. Com uma alta concentração inicial de cianeto, o tempo de agitação necessário para reduzir a concentração até os limites admissíveis para a descarga aumenta. A temperatura em que os resíduos são tratados aponta um aumento na eficiência de conversão do cianeto em soluções com maiores valores de temperatura. Enfim, após determinar a concentração inicial da solução de resíduos que deverá ser tratada, e atendendo às condições estabelecidas pelo estudo de Ismail *et al.* (2009), o efluente pode facilmente ser tratado e encaminhado para a segunda etapa.

5.2. Etapa B – Tratamento dos resíduos usando aldose

A realização desta etapa irá ocorrer apenas no caso de o efluente, após passar pelo tratamento proposto na etapa A, não atender aos valores de cianeto estabelecidos como necessários pelo CONAMA (2005), ou seja, de 0,200 mg/L, para lançamento de efluentes em cursos d'água. Esta fase do tratamento baseia-se na patente de Northwestern Flavors (1993) e consiste basicamente na adição de um açúcar reativo que possua uma função aldose na sua estrutura, sob agitação, o qual irá converter o cianeto em um material não tóxico para os humanos, biodegradável e ambientalmente seguro. São características deste processo de tratamento a sua praticidade, o baixo custo e, principalmente, o fato de envolver um procedimento não perigoso para efetuar o tratamento dos efluentes com cianeto.

5.2.1. Escolha do açúcar a ser adicionado

O açúcar reativo adicionado ao resíduo que contém cianeto é preferencialmente um açúcar com 3, 4, 5 ou 6 carbonos, quer na configuração D- ou L-, e que possua uma funcionalidade aldose. São exemplos desses açúcares glicose, xilose, ribose, gliceraldeído, lactose, arabinose, frutose ou uma combinação de alguns desses açúcares. Normalmente o açúcar mais utilizado é a glicose, entretanto, a partir de testes realizados em laboratório (Northwestern Flavors, 1993), as aldoses que demandam um menor período para que seja atingido o valor de meia-vida do cianeto, a 25 °C, segue a seguinte ordem: xilose < ribose < arabinose < glicose-D < frutose.

5.2.2. Procedimento de tratamento do resíduo com cianeto

Após a definição de qual açúcar reativo será adicionado aos resíduos e qual a concentração de cianeto presente na solução a ser tratada, deve-se adicionar o açúcar numa base equimolar. Entretanto, é preferível usar um excesso de pelo menos 10% do açúcar reativo para fornecer um tratamento mais rápido e completo do cianeto presente nos resíduos (Northwestern Flavors, 1993). O açúcar pode ser adicionado na solução que será tratada diretamente, na forma de solução ou impregnado em algum suporte. Este processo de tratamento deve ocorrer preferencialmente em um reator não reativo, como por exemplo, de vidro ou aço inoxidável.

Os resíduos de cianeto e açúcar reativo são misturados e agitados por um período suficiente que garanta a reação completa do açúcar com o cianeto. De preferência, a mistura é agitada continuamente por cerca de 24 horas a uma temperatura preferencialmente superior a 20 °C.

5.2.3. Mecanismo da reação

O mecanismo exato da reação entre o açúcar reativo e o cianeto presente na solução a ser tratada não é totalmente conhecido. Entretanto, alguns autores descreveram reações propondo a formação de aldonitrilas a partir da condensação do cianeto com aldoses ou a síntese de cianoidrinas pela reação dos sais de cianeto com arabinose (Northwestern Flavors, 1993).

Acredita-se que um possível mecanismo de descontaminação do cianeto em resíduos que possuam cianeto possa envolver a conversão do cianeto em amidas não-tóxicas e ácidos através de um intermediário aldonitrila. Uma ilustração da reação envolvendo o açúcar reativo ribose é mostrada abaixo na Fig. 3:

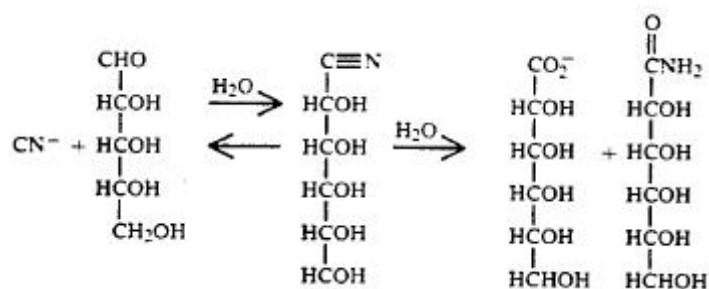


Fig. 3: Mecanismo da reação entre o açúcar reativo ribose e cianeto.

5.3. Considerações gerais a respeito do processo de tratamento alternativo proposto

Para realizar o tratamento de qualquer resíduo que possua cianeto em sua composição, é imprescindível realizar a caracterização do mesmo a fim de estabelecer o teor deste contaminante e então permitir a definição de qual será a maneira adotada para realizar o seu tratamento. Ao atender as condições ótimas acima estabelecidas, obter-se-á uma redução drástica do teor de cianeto na primeira etapa e poderá ser realizado um refinamento para o ajuste do teor dos contaminantes presentes no efluente na segunda etapa.

Como a etapa B refere-se apenas ao tratamento do contaminante cianeto, é necessário que os metais que existiam na solução já tenham alcançado as concentrações estabelecidas pelo CONAMA (2005). Na eventualidade de os metais presentes no efluente não atingirem estes teores, é sugerido um procedimento intermediário que consiste na precipitação dos metais através de um ajuste do pH da solução (ajuste do pH para valores entre 9-9,5 utilizando hidróxidos) (Gonçalves, 2004). Em caso de presença de outros contaminantes, é necessário recorrer à literatura a fim de estabelecer qual o melhor método para a sua eliminação.

A realização da segunda etapa consiste basicamente na adição da aldose selecionada e agitação da solução tratada na primeira etapa até que ocorra a degradação do cianeto. Após este procedimento ter finalizado, obter-se-á uma solução que atende as condições necessárias para descarte na rede de esgotos municipal ou cursos d'água, de modo que este procedimento poderá então ser efetuado. Para efetuar este descarte da solução aquosa, deverá ocorrer a separação dos precipitados, formados basicamente por ferrocianeto de ferro, hexacianoferratos e hidróxidos dos metais presentes na solução inicial, os quais deverão ser encaminhados para um aterro de resíduos perigosos.

É importante ressaltar que a concentração final de cianeto que se deseja obter na etapa A ficará a critério do responsável pela realização do tratamento dos resíduos. No entanto, é de extrema importância reforçar que o tratamento proposto para a etapa B irá tratar apenas do contaminante cianeto, e não de outras substâncias, como por exemplo, metais pesados que podem estar presentes na solução. Assim, o responsável deverá usar critérios como custo de reagentes, tempo em que o tratamento poderá ser realizado (etapa A é um procedimento mais rápido de remoção de cianeto), infra-estrutura da área

de tratamento ou outros critérios pertinentes que existam dentro da empresa que produz tal tipo de resíduos.

5.4. Comparação de custos operacionais de alguns processos

Em consulta realizada, via telefone, a algumas empresas do setor de galvanoplastia situadas na bacia do rio dos Sinos, obteve-se a informação de que os métodos mais utilizados para o tratamento de resíduos com cianeto são aqueles que usam peróxido de hidrogênio e cloração alcalina, nessa ordem de preferência. A seguir, na Tabela 3, é apresentada uma comparação de custos de reagentes e são descritas algumas características dos métodos citados e do processo proposto neste trabalho.

Para efeito de comparação, adotou-se uma situação hipotética que envolve o tratamento de um efluente com uma concentração inicial de cianeto equivalente a 100,00 mg/L, condição possível em galvanoplastias, e um volume a ser tratado correspondente a 1.000 L. Importante ressaltar que estes valores podem ser considerados praticamente como os extremos para empresas de pequeno porte, no entanto, servirão para efeito de comparação entre os diferentes processos citados.

Tabela 3: Orçamento de reagentes químicos realizado junto à empresa Pro-Análise e de energia elétrica junto à CEEE:

Reagente	Quantidade	Preço (R\$)
Frutose PA Synth	500 g	12,33
(D)-Glicose monohidratada Vetec*	500 g	13,90
Hidróxido de sódio Synth (lentilhas)	1 kg	33,60
Hipoclorito de sódio 10% solução Guaíba Química*	5 L	13,30
Peróxido de hidrogênio 30% Merck	1 L	252,00
Sulfato ferroso heptahidratado PA Synth	1 kg	20,09
Energia elétrica **	1 kWh	0,37

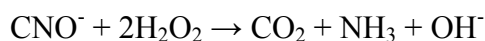
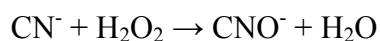
* O orçamento deste reagente foi conseguido junto à Empresa Farmacéutica SA Produtos Químicos

** Valor da tarifa de energia elétrica da CEEE no dia 26 de novembro de 2009

Obs.: Optou-se pela utilização de um peróxido de hidrogênio de melhor qualidade, Merck, pois assim tem-se a garantia de melhor precipitação dos metais presentes na solução a ser tratada.

5.4.1. Gastos do processo com peróxido de hidrogênio

O cálculo correspondente aos gastos envolvidos com reagentes no processo de peróxido de hidrogênio baseou-se nas reações apresentadas na literatura (Gonçalves, 2004; Kepa *et al.*, 2008):

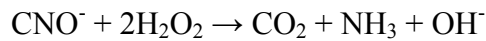
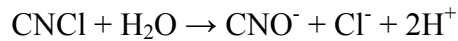
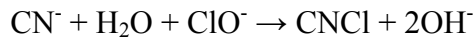


Assim, para cada mol de cianeto presente na solução a ser tratada, tem-se o correspondente de três mols de peróxido de hidrogênio para realizar o tratamento (sendo necessário um mol para a formação do cianato, e dois mols para a degradação do cianato). Desta forma, adotando como densidade do peróxido de hidrogênio o valor de 1,1 g/cm³ para uma solução de 30%, obtém-se que são necessários 1,19 L para tratar a solução mencionada. De posse da informação do valor do reagente peróxido de hidrogênio 30%, tem-se como custo de reagentes para este processo o valor de R\$299,50.

Em contato com uma empresa que utiliza este processo de tratamento, obteve-se a informação de que o tempo de reação corresponde ao período de duas horas, sendo a agitação realizada por injeção de ar comprimido. Portanto, utilizando um compressor com potência de 1 CV para fornecer o ar comprimido necessário, tem-se um consumo de 1,47 kWh durante o período de reação determinado. Para estabelecer a quantidade de energia elétrica consumida por um compressor com estas características, foi considerada a potência correspondente em watts, ou seja, 1 CV = 735,5 W, sendo este valor multiplicado pelo tempo em que o equipamento será utilizado. Desta forma, o consumo de 1,47 kW, segundo simulação realizada no site da Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE, 2009), representa um gasto de R\$ 0,54. Conseqüentemente, o custo total para o processo de tratamento com peróxido de hidrogênio é de R\$ 300,04.

5.4.2. Gastos do processo cloração alcalina

A determinação dos gastos envolvidos com reagentes no processo cloração alcalina baseou-se nas reações apresentadas na literatura (Akcil, 2003; Gonçalves, 2004):



Como é possível observar nas reações apresentadas, este tratamento também envolve a adição de peróxido de hidrogênio para que ocorra a degradação do cianato formado. Deste modo, para cada mol de cianeto presente na solução a ser tratada é necessário o consumo de um mol de hipoclorito e dois mols de peróxido de hidrogênio.

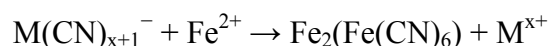
Ao usar uma solução de hipoclorito de sódio 10%, cuja densidade é de 1,23 g/cm³, tem-se a necessidade de utilizar 1,11 L deste reagente, o que corresponde a um gasto de R\$ 4,28. Para degradar o cianato formado é necessário o emprego de 0,40 L de peróxido de hidrogênio 30%, o que representa um gasto de R\$ 99,83. Portanto, o gasto envolvido com reagentes neste processo, para tratar uma solução de 100,00 mg/L de cianeto, equivale a R\$ 104,11.

Observa-se que este processo de cloração alcalina envolve duas etapas, apesar de as mesmas poderem ser realizadas no mesmo reator. Em contato com uma empresa que utiliza este tratamento, obteve-se a informação de que o tempo de reação para cada etapa corresponde ao período de uma hora, sendo a agitação realizada por injeção de ar comprimido. Utilizando um compressor com potência de 1 CV, tem-se um consumo de 1,47 kWh durante este período de reação, o que representa um gasto de R\$ 0,54 (conforme simulação realizada no site da empresa CEEE). Conseqüentemente, o custo total para o processo de tratamento de cloração alcalina corresponde a R\$ 104,65.

5.4.3. Gastos com as etapas do processo proposto

5.4.3.1. Etapa A – adição de sulfato ferroso (FeSO₄)

A avaliação dos gastos desta etapa baseou-se na reação apresentada no trabalho de Ismail *et al.* (2009):



Assim, para cada mol de cianeto presente na solução a ser tratada tem-se a necessidade de emprego de um mol de ferro(II) para a formação do complexo insolúvel ferrocianeto de ferro. Portanto, para um efluente com uma concentração de 100,00 mg/L

de cianeto tem-se a necessidade do uso de 1,07 kg de sulfato ferroso hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). De posse do valor de tal reagente, Tabela 3, tem-se como gasto para esta etapa, em reagentes, o valor de R\$ 21,47.

Para efetuar o tratamento desta etapa é importante lembrar que a solução deverá estar num pH correspondente a 8 e sob uma agitação de 1600 rpm. Como os banhos de cianeto utilizados em empresas de galvanoplastia geralmente encontram-se em um pH alcalino, o custo referente a reagentes necessários para fazer o ajuste do pH da solução que será tratada foi desprezado. No caso de estes parâmetros não serem atendidos, a degradação do cianeto poderá não ocorrer ou o tempo de reação ser maior do que aquele recomendado para essa reação, que é de trinta minutos. Observa-se também que o reagente poderá ser adicionado diretamente na solução que será tratada, sendo dispensado o uso de soluções aquosas, o que acarretaria num aumento do volume do efluente.

No caso de esta etapa não atingir a concentração de cianeto máxima permitida pelo CONAMA (2005) para lançamento de efluentes em cursos d'água (0,200 mg/L), será necessária a realização da etapa B ou a adição de mais sulfato ferroso e conseqüente repetição da etapa A. A definição do procedimento que será adotado ficará a critério de cada empresa.

5.4.3.2. Etapa B – adição de aldose

Em casos onde a concentração final de cianeto de 0,200 mg/L não ser atingida após a realização da primeira etapa, faz-se necessária a execução do processo de adição da aldose. Para fins de cálculo, adotou-se a hipótese de que após o procedimento de adição de sulfato ferroso o efluente continue com uma concentração de 5,00 mg/L de cianeto. Desta forma, para estabelecer os gastos envolvidos nesta etapa, considerou-se a recomendação de Northwestern Flavors (1993), onde a degradação do cianeto se dá pelo uso equimolar de cianeto e aldose, com um excesso de 10% de aldose.

No caso de utilizar frutose, tem-se o uso de 38,08 g para tratar 1.000 L de efluentes com tal contaminação de cianeto, o que corresponderia a um gasto com reagentes de R\$ 0,94. Quando for empregada a D-glicose, utiliza-se a mesma massa de reagente, já que as duas aldoses possuem a mesma massa molecular, mas, no entanto, o custo correspondente a reagentes seria de R\$ 1,06. Apesar dos custos dos dois reagentes

serem equivalentes, o processo de tratamento que utiliza D-glicose é vantajoso pois a D-glicose apresenta uma meia vida para o cianeto de 19,3 minutos, enquanto que para a frutose este tempo corresponde a 63,9 minutos (Northwestern Flavors, 1993).

Para a realização dessa etapa é necessária a adição do açúcar sob agitação e um acompanhamento da concentração de cianeto ao longo do tempo de reação até que ocorra a total degradação do cianeto ou até que o seu teor tenha atingido o valor limite máximo estabelecido pelo CONAMA (2005).

5.4.3.3. Custo total do processo de tratamento proposto

Após estabelecer os custos com reagentes para cada etapa do procedimento de tratamento sugerido neste trabalho, tem-se a informação de que ao utilizar frutose no procedimento tem-se um gasto total de R\$ 22,41, enquanto que ao utilizar D-glicose este gasto é de R\$ 22,53.

Para realizar a mistura e agitação durante as duas etapas do tratamento proposto, é necessária a utilização de um tanque que possua uma agitação de 1.600 rpm. Em contato com a empresa Conserli Indústria e Comércio de Máquinas Ltda obteve-se a informação de um tanque em aço inoxidável com tais propriedades custa R\$ 16.630,00. Este tanque orçado possui uma capacidade de 1.000 L e uma potência de 5 CV. Deste modo, para determinar os gastos correspondentes ao consumo de energia elétrica deste equipamento durante um período de aproximadamente quatro horas (este período pode ser maior ou menor, dependerá da concentração inicial de cianeto na etapa B e da concentração final desejada ou total degradação), tem-se um consumo de 14,71 kWh, o que representa um gasto de R\$ 5,43 (conforme simulação realizada no site da empresa CEEE). Assim, o custo total para o processo de tratamento proposto neste trabalho seria de R\$ 27,84 para o uso de frutose e R\$ 27,96 para o uso de D-glicose.

Na Tabela 4 é possível visualizar a comparação entre os custos totais determinados para cada processo. Importante ressaltar que os gastos envolvidos com o descarte do material sólido precipitado durante os processos de tratamento dos efluentes com cianeto não foi contabilizado. Isto se deve ao fato de este custo ser equivalente nos quatro processos avaliados, não influenciando nos valores da comparação.

Tabela 4: Comparação dos custos totais para cada processo de tratamento de 1.000 L de um efluente com concentração inicial de cianeto de 100,00 mg/L.

Processo	Custo total (R\$)
Peróxido de hidrogênio	300,04
Cloração alcalina	104,65
Método proposto com emprego de D-glicose	27,96
Método proposto com emprego de frutose	27,84

Portanto, fica evidenciado que o procedimento de tratamento de efluentes que possuam cianeto apresenta uma economia de até 11 vezes em relação ao processo que utiliza peróxido de hidrogênio e de até 4 vezes em relação ao processo de cloração alcalina.

6. Conclusão crítica

A proposta tecnológica, modo alternativo de tratamento de efluentes com cianeto, busca resolver um importante problema ambiental, principalmente para pequenas empresas que geram resíduos com tal contaminante. A fim de oferecer uma alternativa prática e econômica, pode-se propor o método em etapas, que utilizará sulfato ferroso (etapa A) e uma aldose (etapa B), o qual apresentará custos de até 11 vezes menor do que o de tratamento com peróxido de hidrogênio. Qualquer tipo de empreendimento, de posse deste processo, poderá tratar seus efluentes até que estes atinjam os valores limites máximos estabelecidos pelo CONAMA (2005) ou, inclusive, eliminar completamente o cianeto existente na solução.

Como foi possível observar durante a comparação entre os gastos requeridos para o tratamento de 1.000 L de uma solução com concentração inicial de cianeto de 100,00 mg/L, o processo de tratamento com sulfato ferroso e aldose mostra-se economicamente atrativo. Destaca-se também o fato de os reagentes utilizados neste processo, além de serem mais baratos do que aqueles utilizados em outros métodos de tratamento, não são perigosos durante seu manuseio pelo operador, o que possibilita que qualquer funcionário da empresa possa fazer a operação de tratamento do efluente. Entretanto, como é necessária uma agitação de 1.600 rpm, principalmente para a execução da etapa A do processo proposto, é necessário que se tenha um tanque que consiga atingir essa agitação, equipamento normalmente não presente em empresas de galvanoplastia. Dessa forma, isso demandaria um investimento na aquisição de tal tanque, ou apenas de agitadores que seriam acoplados nos tanques existentes, e uma adaptação do processo de tratamento de efluentes da empresa. Enfim, tal tomada de decisão estará diretamente associada ao volume de efluentes com cianeto gerado dentro de cada empresa, bem como quanto tempo este investimento, em equipamento, será recompensado frente a economia em reagentes.

Contudo, é importante lembrar que os valores apresentados neste trabalho, na seção onde ocorre a comparação entre os custos dos diferentes processos apresentados, baseiam-se em cálculos teóricos. Para efetivar estes resultados e comprovar a sua veracidade e dos resultados oferecidos pelo método proposto, é necessário que sejam

realizados testes em laboratório ou na própria empresa que se deseja implementar este processo alternativo de tratamento de efluentes com cianeto.

Desta forma, considerando o exposto acima, pode-se inferir que o método alternativo proposto neste trabalho, “**uso de sulfato ferroso acrescido de uma aldose**”, é um processo com alta potencialidade de aplicação e absorção em empresas que possuem tratamento de efluentes com presença de cianeto.

7. Referências bibliográficas

- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for cyanide*, 2006. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp8.html>>. Acesso: mar 2009.
- AKCIL, A. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances*, v.21, p.501–511, 2003.
- BBC News. Media concern at cyanide spill. 14 fev 2000. Disponível: <http://news.bbc.co.uk/1/hi/world/monitoring/media_reports/643050.stm> Acesso: mar 2009.
- BONAN, A. *Estudo cinético da oxidação de cianetos em efluentes com peróxido de hidrogênio*. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1992.
- CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SANCHÉZ, M.A. *Effluent Treatment in the Mining Industry*, University of Concepcion, Capítulo 5, 1998.
- CEEE - Companhia Estadual de Energia Elétrica. *Valor Simplificado da Conta*. Disponível: <<http://www.cee.com.br/pportal/cee/Component/Controller.aspx?CC=1248>> Acesso: nov 2009.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, Brasília, 18 de março de 2005, p.59-60.
- DASH, R.R.; BALOMAJUMDER, C.; KUMAR, A. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v.146, p.408–413, 2009.
- DUTRA, A.J.B.; SOBRAL, L.G.S.; LEMOS, F.A.; SANTOS, F.H.S. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. *Revista da Escola de Minas de Ouro Preto*, v.55, nº4, p.267-272, 2002.
- EISLER, R. Cyanide hazards to fish and other wildlife from gold mining operations. *Biological report*, 85(1.23). US Fish and Wildlife Service. 1991. Disponível: <<http://www.pwrc.usgs.gov>>. Acesso: mar 2009.

- EZZI, M.I.; LYNCH, J.M. Plant microcosm studies demonstrating bioremediation of cyanide toxicity by *Trichoderma* and *Fusarium spp.* *Biol Fertil Soils*, v.42, p.40–44, 2005.
- GONÇALVES, A.C. *Tratamento de efluentes contendo cianeto livre através do sistema H₂O₂/UV*. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia), Departamento de Ciência Dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004. 206p.
- GURBUZ, F.; CIFTCI, H.; AKCIL, A. Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmus obliquus*. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, p.74–79, 2009.
- GÜVEN, K.C.; GEZGIN, T.; ÜNLÜ, S. Cyanide determination in the Black Sea and the Stanbul Strait seawater, fish, and mussel. *Turkish Journal of Marine Sciences*. v.7, p.19-30, 2001.
- International Cyanide Management Code for the Gold Mining Industry. *Environmental and health effects of cyanide*. Disponível: http://www.cyanidecode.org/cyanide_environmental.php. Acesso: mar 2009.
- ISMAIL, I.; MONEM, N.A.; FATEEN, S.E.; ABDELAZEEM, W. Treatment of a synthetic solution of galvanization effluent via the conversion of sodium cyanide into an insoluble safe complex. *Journal of Hazardous Materials*, v.166, p.978–983, 2009.
- KEPA, U.; MAZANEK, E. S.; STEPNIAK, L. The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*, v.223, p.187–193, 2008.
- KOREN, D. Cyanide use and management in the gold industry, *VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, Rio de Janeiro, 2002.
- LEMOS, C.T.; RODRIGUES, M.L.K.; MACHADO, A.M.; BAVARESCO, J. *Apresentação das ações desenvolvidas durante os episódios de mortandade de peixes no rio dos Sinos – Diagnóstico físico, químico e biológico*. In: FRANCO, C.M.M.; RODRIGUES, M.L.K.; MACHADO, A.C.M.; LEMOS, C.T. Eventos de mortandade de peixes - rio dos Sinos. Porto Alegre: FEPAM, 2007. p.53-104. cap.2.
- MARSDEN, J.; HOUSE, I. *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood Limited, p.478-505, 1993.

- MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v.26, nº3, p.373-380, 2003.
- MONSER, L.; ADHOUM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*, v.26, p.137–146, 2002.
- NORTHWESTERN FLAVORS, Inc., West Chicago, Michael J. Greenberg. *Method of detoxifying cyanide waste*. US005217623A. 8 jun 1993.
- ÖGÜTVEREN, Ü.; TÖRÜ, E.; KOPARAL, S. Removal of cyanide by anodic oxidation for waste water treatment. *Water Research*, nº8, p.1851– 1856, 1999.
- PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Oxidation of cyanide in a hydrocyclone reactor by chlorine dioxide. *Desalination*, v.140, p.289-296, 2001.
- SCHNEIDER, I. L.; BAVARESCO, J.; RODRIGUES, M. L. K. *Contaminação por cianeto nas águas do trecho inferior da bacia hidrográfica do rio dos Sinos, RS*. In: V Salão de Iniciação Científica FEPAM/FZB, Porto Alegre, 2009. Anais do V Salão de Iniciação Científica FEPAM/FZB, 2009.
- SOUSA, F. W.; SOUSA, M. J.; OLIVEIRA, I. R. N.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; FECHINE, P. B. A.; NETO, V. O. S.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. *Journal of Environmental Management*, v.90, p.3340–3344, 2009.
- TUCKER, S.J. Cyanide waste detoxification. *Effluent and Water Treatment Journal*, 1987, p.42-48.

ANEXO A

Patente: Method of detoxifying cyanide waste

US005217623A de 8 de junho de 1993