Unisanta Science and Technology, **2014, 6, July**
Published Online 2014 Vol.3 N°1 http://periodicos.unisanta.br/index.php/sat)

UNISANTA
Science and Technology
ISSN 2317-1316

Um estudo para Avaliação comparativa da remoção de cianeto nas águas residuais de planta de Coqueria por métodos químicos

J.L.S. Alves, J.M. Mendes & A. Santoro

Unisanta *– Universidade Santa Cecília – Departamento de Pós-Graduação*
Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica,
Rua Oswaldo Cruz- Santos-SP, Brasil
E-mail: *santoro@unisanta.br*
Received january, 2014, *revised may,214*

Resumo

O cianeto é um componente bastante tóxico para todo tipo de vida animal. O efluente proveniente de plantas de coqueria contém quantidades significativas deste contaminante, obtido nas reações de pirólise do carvão mineral com vistas à produção do coque metalúrgico. Existem vários processos desenvolvidos e em pesquisa para remoção desta substância em efluentes líquidos, porém a sua aplicação decorre da realização de realização de testes confirmatórios, muitas vezes sem sucesso. No presente trabalho, foram testados 4 processos distintos de remoção em escala de laboratório, desde o tradicional processo com uso de sulfato ferroso até os processos de oxidação química com uso de hipoclorito e peróxido de hidrogênio. Os testes foram desenvolvidos, variando-se condições de dosagem, pH e de homogeneização do sistema, verificando-se ao final do trabalho que a maior eficiência do processo é obtida pelo uso de sais de ferro e cobre, sob determinadas condições de processo.

Palavras chave: Efluentes Industriais, Cianetos, Coquerias.

A study for comparative Evaluation of Cyanide Removal in Coke Plant Wastewater by Chemical Methods

Abstract

Cyanide is a very toxic component for all types of animal life . The effluent from coke oven plants contain significant amounts of this contaminant , which it is obtained in the reactions of pyrolysis of coal in the production of metallurgical coke . There are several processes to cyanide removal in wastewater , but its application depends on trial tests. In the present study, it was tested four different removal processes at laboratory scale, from the traditional process using ferrous sulfate to the chemical oxidation using hypochlorite and hydrogen peroxide . The tests were realized , varying pH, homogenization and dosing conditions and the best results, at the end of the study, ocurred by use of copper and iron salts under certain process conditions.

Keywords: Wastewater , cyanides , Coke plants.

Copyright © 2014 ISESC.

1. Introdução

Algumas águas residuárias industriais possuem concentrações elevadas de cianetos na sua constituição, em suas diversas formas, a exemplo do despejo gerado nas unidades de pirólise do carvão das indústrias siderúrgicas integradas. Os compostos de cianeto são tóxicos para todo tipo de vida animal, visto que bloqueiam o transporte de oxigênio no metabolismo e, portanto, é imprescindível a sua remoção parcial ou total para que sejam atingidas as concentrações aceitáveis de lançamento, conforme prescrito na Resolução CONAMA nº 430/11 e nas legislações estaduais vigentes.

Dentre as formas de cianeto encontradas nos processos industriais, destaca-se:

a) Cianetos livres: são muito tóxicos pela maior capacidade de hidrólise e liberação de cianeto de hidrogênio para a atmosfera.

b) Cianetos dissociáveis em ácidos fracos: são aqueles que podem ser determinados como cianeto livre após a decomposição em meio ácido e destilação. Apresentam graus variados de estabilidade e tendência à quebra liberando HCN.

c) Complexos fortes: são os menos tóxicos, pelo fato de serem de dissolução lenta quando em solução. Os primeiros processos de tratamento exploraram esta propriedade para efetuar a remoção de cianeto por meio de complexação.

O licor amoniacal produzido em coqueria contém cerca de 200 a 300 mg/L de cianetos, na sua condição bruta, sendo o tratamento efetuado em tratamentos físico-químicos e biológicos sequenciados. Em geral, a primeira fase do processo consiste na destilação do licor, indicada na figura 1, cujo objetivo principal é a remoção de amônia. Neste processo, pela injeção de hidróxido de sódio para dissociação dos compostos amoniacais, ocorre a fixação de cianetos.

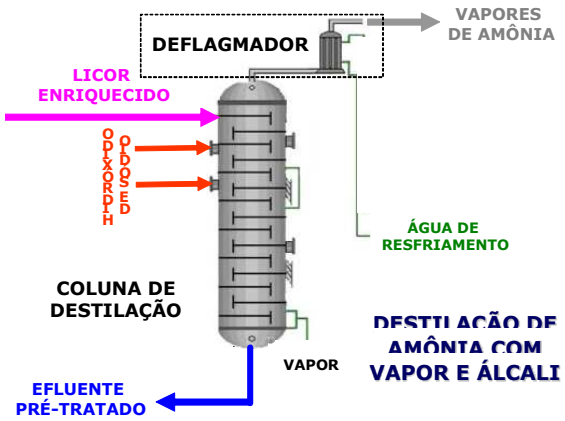


Figura 1 – Destilação de amônia

Conforme Dzombak (2005), os principais processos de remoção química de cianetos estão descritas na tabela 1

Processo	Reação
Complexação com sal de ferro	$3Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$
Oxidação com dióxido de enxofre ou sulfato ferroso e ar na presença de sais de cobre	$CN^{-} + SO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow CNO^{-} + H_2SO_4$
Cloração alcalina na presença de hipocloritos	$CNCl + ClCNCl + 2OH^{-} \rightarrow CNO^{-} + Cl^{-} + H_2O$
Remoção com peróxido de hidrogênio	$CN^{-} + H_2O \rightarrow CNO^{-} + H_2O$

Tabela 1 – Principais processos de remoção química de cianetos

Copyright © 2014 ISESC. *Unisanta Science and Technology* (6-10) p.p. ISSN 2317-1316

2. Materiais e Métodos

Os testes consistiram na variação dos parâmetros de reação química. Foram conduzidos 144 testes em condições distintas, simulando a planta industrial (conforme figura 2). As condições utilizadas estão descritas conforme segue:

- pH: de 3 a 7
- reagentes: FeSO4 a 20%, FeCl3 a 38%, CuSO4 a 8%, NaClO a 12% e H202 a 20%.
- dosagem: de 100 a 500 mg/L
- tempo de reação: 15 ou 30 minutos
- condição de aeração: sem ou com uso de ar

Os testes foram efetuados em laboratório químico especializado em ensaios de volumetria para tratamento de água e efluentes.

Os testes foram realizados em um equipamento de jar-test em aço carbono SAE 1020, velocidade de rotação até 600 rpm e gradiente de velocidade entre 10 e 2000 s-1, considerando a sequência de tratamento em simulação ao roteiro recomendado por Shelby & Adams (1997) para a remoção de cianetos, conforme indicado na figura 2.

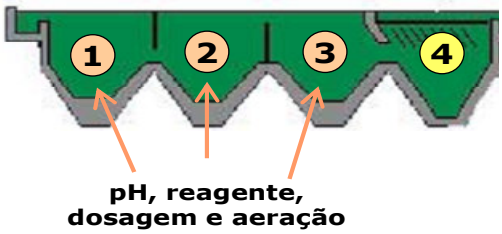


Figura 2 – esquema de tratamento proposto para cianetos

3. Resultados

Os ensaios foram realizados por aproximações sucessivas, visando atender a performance desejada. Os resultados estão indicados na tabela 2.

O controle de pH do processo, cuja alternância de condições ocorria a cada 30 minutos, foi efetuado por medidor de bancada, com faixa de medição de -2/20, seleção de resolução de 0,1/0,01/0,001, precisão relativa em 0,01% e 5 pontos diferentes de calibração.

rodada	jar test						condição				
	1	2	3	4	5	6	ph TQ1	ph TQ2	Fe	ar	quimico
1	1,40	1,08	2,08	2,04	1,52	1,44	3 - 5,5	8,3	180	sem	FeSO4
2	1,40	1,08	1,32	1,20	1,12	1,50	5,5	8,3	240 - 960	sem	FeSO4
3	0,68	1,96	2,60	2,36	2,5	2,00	3,5	7,5 - 9	270	sem	FeSO4
4	0,60	0,68	0,76	0,20	0,48	1,00	3,5	5 - 7,5	270	com	FeSO4
5	0,88	0,84	0,84	0,84	1,16	0,64	3,5	6,5	270	com	FeSO4 e NaClO varia
6	0,76	0,88	0,84	0,68	0,48	0,44	3,5	7,5 - 10	270	com	FeSO4 e NaClO varia
7	1,28	0,96	1,00	1,00	0,96	0,80	3,5	8,3	240 - 960	com	FeSO4
8	1,56	1,32	1,64	1,12	1,52	1,00	3,5	3,5 - 8,3	270	com	FeSO4
9	1,53	1,12	0,76	1,12	0,92	0,64	3,5	5,5	135 - 270	sem	FeSO4
10	0,40	0,24	0,99	1,00	0,83	0,92	3,5 - 6	5,5	270	com	FeSO4
11	1,90	1,90	1,50	1,30	1,2	1,10	3,5	5,5	240 - 960	com	FeSO4
12	0,56	0,56	0,47	0,51	0,44	0,42	3,5	5,5	240 - 960	sem	FeCl3
13	0,67	0,61	0,67	0,59	0,49	0,56	3,5	5,5	240 - 960	sem	FeCl3 e NaClO varia
14	1,30	0,93	1,98	2,04	1,42	1,38	3 - 5,5	8,3	0 - 180	sem	FeSO4 e H202
15	1,27	1,43	1,52	1,07	1,1	0,98	3 - 5,5	8,3	180	sem	FeSO4 e CuSO4 em 50
16	1,03	0,83	0,68	0,45	0,55	0,74	5,5 - 8,0	8,3	180	com	FeSO4 e CuSO4 em 50
17	0,45	0,44	0,42	0,37	0,54	0,57	7,0	5,5 - 8,0	180	com	FeSO4 e CuSO4 em 50
18	0,21	0,20	0,12	0,07	0,06	0,02	7,0	7,0	180	com	FeSO4 e CuSO4 varia 50 - 200
19	0,37	0,14	0,27	0,05	0,04	0,02	7,0	7,0	0 - 300	com	FeSO4 e CuSO4 em 100
20	0,150	0,007	0,009	0,005	0,008	0,005	7,0	7,0	120 - 270	varia	FeSO4 e CuSO4 em 100

Tabela 2 – Tabela de resultados de *jar-test*.

Copyright © 2014 ISESC.

Além dos reagentes citados, foi utilizado um polieletrólito aniônico de alto peso molecular e elevada eficiência a 1 ppm.

Além dos dados obtidos, foi utilizado o MS Excel para compilação de informações e elaboração de tabelas e gráficos.

A determinação de cianetos totais em água foi feito por espectrofotometria do UV visível, conforme o Standard *Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (AWWA).

4. Discussão

Os resultados apontaram para a utilização de sal de cobre na presença de ar como opção de melhor performance para a remoção de cianetos.

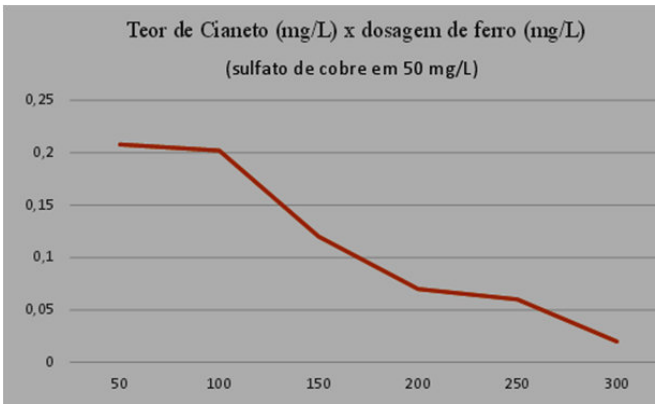
A elevação na concentração de sal de ferro como de cobre, indicadas graficamente nas figuras 3 e 4, não causam significativa alteração que justifique o seu aumento além das condições satisfatórias estabelecidas em laboratório, ou seja, concentração de sulfato ferroso e sulfato de cobre em 150 mg/L e 100 mg/L, respectivamente.

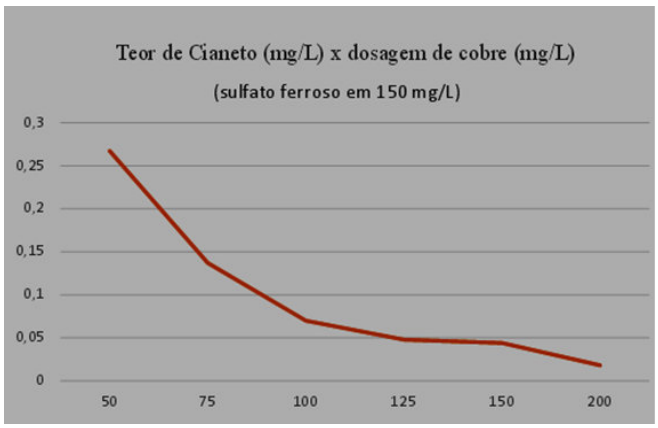
O uso de hipoclorito de sódio e de peróxido de hidrogênio não foram bem sucedidos pelo provável fato de que o cianeto presente no licor amoniacal esteja em forma de complexo, fraca ou fortemente dissociável e parcial ou totalmente solúveis. A escolha do sulfato ferroso como fonte de ferro é recomendável, visto o seu melhor desempenho e pelo fato de possuir acidez inferior ao cloreto férrico.

A opção de pH em 3,5 foi rejeitada, apesar de razoavelmente bem sucedida, pelos riscos ambientais na liberação de vapores ácidos para atmosfera durante o processo.

5. Conclusão

Os estudos realizados indicam a eficiência do processo de remoção de cianetos em efluentes de coqueria pela utilização combinada de sais de ferro e cobre, na presença de ar. As concentrações finais atendem ao estabelecido tanto à legislação paulista, nos critérios estabelecidos pelo Decreto 8468/76, quanto também à Resolução 430/11, menos restritiva para o parâmetro cianeto.





Figuras 3 e 4 – variação do teor de cianetos x concentração de sal de ferro e cobre.

Copyright © 2014 ISESC.

Apesar dos resultados tenham sido satisfatórios do ponto de vista da qualidade do efluente, os custos da dosagem de químicos permanece como desafio a ser superado em estudos futuros na aplicação de tecnologias mais modernas.

6. Referências

ADAMS JR., C.E., SHELBY JR. , S.E. / **Relatório de Avaliação do Tratamento de Efluentes da COSIPA**, 1997.

CRUZ, C. M., MORILLA, J. C. **High-strength low-alloy steel in oil and gas line pipe**. UNISANTA – Science and Technology, ISSN: 2317-1316, Vol 1, No 1, 2012.

DZOMBAK, D. A., Ghosh, R. S., Wong-Chong, G. M., **Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk, and Management**, CRC Press (USA), 1 ed., 2005.

RECH, H., **Avaliação Comparativa da Eficiência de Remoção de Cianeto de Efluente de Coqueria por Precipitação com Sulfato Ferroso e Oxidação com Peróxido de Hidrogênio**, 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001, visto em set/2013, disponível em http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-209.pdf

Treatment of Cyanide Heap Leaches and Tailings – Technical Report, Enviromental Protecion Agency – EPA/USA, 1994, 48p., visto em set/2013, disponível em http://www.epa.gov/osw/nonhaz/industrial/special/mining/techdocs/cyanide.pdf

SHELBY JR., S.E., MADDALENA, F.L, U.S **Start-up and initial operations of the new coke plant waster-water treatment system at. Steel Gary Works**. Steel Technology, 1999.

Copyright © 2014 ISESC.