

JUSTIFICATIVAS TÉCNICAS PARA ALTERAÇÕES DO PARÂMETRO CIANETO

1. INTRODUÇÃO

Os cianetos compreendem uma classe de compostos orgânicos e inorgânicos que contém o grupamento ciano (**C N**) como parte de sua estrutura molecular. Podem ser encontrados na forma de íon (CN^-) e também tiocianatos e cianatos que possuem propriedades diferenciadas.

Os compostos de cianeto podem ser classificados em simples, que são aqueles facilmente convertidos a gás cianídrico dos quais destacam-se os de metais alcalinos, alcalinos terrosos e o ácido cianídrico (HCN); e complexos, que requerem procedimentos mais eficazes para se decomporem.

1.1. Cianeto no Meio Ambiente

O descarte de efluentes contendo cianeto no meio ambiente pode gerar impactos que podem ser caracterizados pela alteração ou degradação da qualidade da água dos corpos receptores desses efluentes, principalmente no que se refere aos peixes, seu hábitat e ao uso dessa água pelo homem.

Os cianetos livres (CN^- e HCN) são tóxicos para todo tipo de vida animal, pois bloqueiam o transporte de oxigênio no metabolismo. Esses compostos são absorvidos rapidamente pela pele, por inalação ou ingestão, e carregados no plasma sanguíneo, afetando diversos constituintes essenciais dos processos vitais. Dentre esses se destaca a enzima citocromooxidase (respiração celular). [1]

A toxicidade dos cianetos está diretamente ligada ao potencial de dissociação do íon complexo em função da liberação de íons cianeto livres para solução. Assim, os cianetos considerados tóxicos são os cianetos livres.

Os cianetos não possuem efeito cumulativo no organismo. Em longo prazo o cianeto pode ser considerado como um produto químico tóxico não persistente, não bioacumulável. [1]

Todas as evidências históricas apontam o cianeto como um elemento não-carcinogênico, não causador de mutações genéticas nem de má formação congênita. [2]

1.2. Utilização de Cianetos – Produtos e Compostos

Cianetos – principalmente os complexados – podem ser encontrados em diversos produtos. [3]

Os compostos de cianeto são utilizados na extração e recuperação de minerais e metais a partir das minas, especialmente de ouro e prata; na galvanização, principalmente de zinco, cobre, latão e cádmio; na produção de nylon, plástico, sabão, fertilizantes, tintas, ração animal e alguns medicamentos contra o câncer e hipertensão arterial. [4]

Teores de cianeto de potássio são encontrados em sal de cozinha e ferrocianeto são utilizados como agente anti-aglomerante nestes sais [5]. O Decreto Federal nº 75.697 de 06/05/1975 permite o aditivo de ferrocianeto de sódio de até 5 ppm.

O ferrocianeto férrico é utilizado na área de cosméticos em sombras para os olhos. [5]

Tiocianatos são utilizados em medicamentos para reumatismo e hipertensão arterial. [5]

Em alguns países como Alemanha, Grécia e Rússia são adicionadas quantidades calculadas de ferrocianeto nos vinhos para reduzir a turbidez ocasionada por metais existentes nestes. [5]

2. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO PARA ATENDIMENTO DOS LIMITES DA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL PARA O PARÂMETRO CIANETO LIVRE

2.1. Tecnologias para remoção de cianeto em efluentes

O tratamento de cianetos ocorre principalmente de duas maneiras: degradação natural e oxidação através de produtos químicos específicos. [1, 6]

A degradação natural consiste em dispor os efluentes em barragens por um tempo determinado. Porém, na maioria dos casos, não produz efluente especificado para o descarte. [7]

A oxidação através de reagentes químicos (peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, ozônio, mistura dióxido de enxofre/ar etc.) também pode apresentar alguns inconvenientes e, em alguns casos, introduzir novos poluentes no sistema ou exigir um controle minucioso de operação. [8]

Os tratamentos biológicos (utilizando lodo biológico) são muito eficientes para a degradação de cianetos livres e tiocianatos chegando a atingir uma eficiência de 99,9%. Entretanto, apresenta limitações para o cianeto complexado, sendo a sua degradação apenas parcial. [1]

A literatura afirma a impossibilidade de degradação dos complexos de ferro em curto espaço de tempo pela via natural. A estabilidade desses íons exige um tempo de retenção muito grande para ocorrer uma redução, por degradação natural. [1]

Testes de degradação de cianetos complexados utilizando os processos de ozônio, osmose reversa e ultravioleta mostraram limitações para utilização destas tecnologias em processo contínuo. [1, 9, 10]

2.2. Estudo de Caso – Empresa FOSFERTIL

Para um melhor entendimento da questão do parâmetro cianeto em nosso complexo industrial apresentamos um breve histórico.

O nosso processo de obtenção de amônia, utilizando a matéria prima resíduo asfáltico, gera um efluente líquido que contém amônia, tiocianatos, cianetos e outras substâncias.

Após partida de nossas unidades, constatamos que o efluente em questão, após tratamento, em uma coluna de stripagem, não atendia os valores especificados pela legislação para o parâmetro cianeto. Realizadas as consultas a projetista, passamos a estudar alternativas de tratamento para cianetos, além de instalação de mais uma coluna de stripagem. Para estes estudos, realizamos convênio com o centro de pesquisas da Petrobrás (CENPES - Petrobrás) e também com este instituto (antiga SUREHMA), que realizou pesquisa de tratabilidade do nosso efluente em escala de laboratório, utilizando lodo biológico.

A partir dos resultados obtidos em escala de laboratório, passamos para escala piloto. Para esta etapa efetuamos convênio com o Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/CNPQ, Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina e SENAI PR (Centro de Tecnologia em Saneamento Básico e Ambiental); os primeiros, por possuírem experiência no tratamento de cianetos em mineração de ouro e siderúrgica, e o último, por fornecerem unidade piloto, elaboração de análises e assistência técnica.

Obtivemos excelentes resultados na unidade piloto, o que nos levou a projetarmos uma unidade em escala semi industrial e serviu para determinar os parâmetros da nova unidade de tratamento biológico de cianetos (UBTC).

A unidade biológica de tratamento de cianeto (UBTC) após um período de seis meses de aclimação do lodo entrou em operação em fevereiro de 95. Os resultados da UBTC para cianetos livres e tiocianatos têm sido excelentes desde então, com degradação de 99,9%, confirmando os resultados obtidos em escala piloto.

Os dados abaixo mostram os valores de cianeto colorimétrico (cianeto livre + tiocianato) da saída da Estação de Tratamentos de Despejos Industriais durante o ultimo período de vigência da atual licença de Operação:

Tabela I - Cianeto colorimétrico (cianeto livre + tiocianato)

	Média 2001	Média 2002	Média 2003	Média 2004	Média 2005	Média 2006
Cianeto Colorimétrico (ppm)	0,022	0,025	0,011	0,002	0,005	0,002

3. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO PARA ATENDIMENTO DOS LIMITES DA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL PARA O PARÂMETRO CIANETO COMPLEXADO

O tratamento biológico tem limitações para cianeto complexado sendo a sua degradação parcial. Em função desta limitação, no período de 1995 a 1997 mantivemos contato com diversas empresas, nacionais e internacionais, para verificar possibilidade de testes com o nosso efluente, utilizando as tecnologias disponíveis para cianeto complexado.

Neste período consultamos a licenciadora da nossa tecnologia, Uhde-Lurgi, para verificar qual o tratamento utilizado para cianetos complexados na plantas de amônia instaladas na Alemanha. Na época recebemos a resposta de que não havia necessidade de tratamento de cianetos complexados (vide anexo I).

Foram realizados testes de degradação de cianetos complexados utilizando os seguintes processos: ozônio, osmose reversa, e ultravioleta. Os resultados dos testes mostraram limitações para utilização destas tecnologias em processo contínuo. Entretanto, concentramos nossos estudos na tecnologia de utilização de luz ultravioleta, por ter apresentado as menores restrições de uso para nosso efluente. Construímos uma unidade piloto com alimentação contínua especificamente com luz ultra violeta. A unidade apresentou bons resultados de abatimento através do processo fotoquímico, porém, elevado tempo de residência. A partir deste piloto, construímos cinco bacias com um volume total de 180 m³.

Com esta unidade testamos diversos tipos de bicos spray, para determinar qual o mais eficiente para degradação do cianeto complexado através de luz solar. Os testes demonstraram bons resultados, mas elevados tempos de residência.

4. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO CIANETO COMPLEXADO

Por outro lado, após entrada de operação da unidade biológica de tratamento de cianeto (UBTC), coletamos amostras do efluente da saída geral da Estação de Tratamento de Despejos Industriais e enviamos para Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Estas coletas tiveram o intuito de verificar a toxicidade de nosso efluente. Foram realizados os testes analíticos para os parâmetros : *Photobacterium phosphorum* e *Spirillum volutans*.

A partir dos resultados, as amostras foram consideradas não tóxicas para os parâmetros analisados. A não toxicidade destas amostras caracterizou, desta maneira o nosso efluente como não tóxico para os valores de cianeto complexado.

O Anexo II mostra cópia do documento com os resultados apresentados ao IAP em 12/05/98.

Apresentados os resultados de toxicidade ao IAP, efetuamos reuniões com os técnicos deste instituto, onde nos foi solicitado realizar avaliação de toxicidade aguda para o peixe paulistinha (*Brachydanio rerio*). Foram realizados diversos ensaios e através de seus resultados pode-se concluir que a amostra não era tóxica para a espécie de peixe (*Brachydanio rerio*), o que caracterizava o efluente da saída da estação como não tóxico.

Efetuamos também uma avaliação do impacto ambiental do nosso efluente sobre o rio Barigui (corpo receptor do efluente).

O objetivo desta avaliação era verificar se a concentração de cianetos no nosso efluente não alteraria o padrão de qualidade do rio conforme prevê o artigo 23 do CONAMA 20/86 em seu parágrafo único:

“Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, demonstrado por estudo de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, o órgão competente poderá autorizar lançamentos acima dos limites estabelecidos no art. 21, fixando o tipo e as condições para este lançamento.”

Através deste estudo ficou comprovado que, mesmo para a vazão mínima do rio Barigui, a concentração de cianetos no rio não seria superior a 0,2 ppm em decorrência do lançamento do efluente da Ultrafertil, valor este estabelecido no CONAMA 20/86 art. 6, para rio classe 3. Demonstrando assim que o efluente não confere características ao corpo receptor em desacordo com seu enquadramento, conforme descrito no artigo 23 do CONAMA 20/86:

“Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento nos termos desta Resolução.”

Com base nos resultados dos nossos estudos e no atendimento dos demais requisitos formulados pelo órgão ambiental estadual (IAP) para renovação da licença, o IAP emitiu as renovações das Licenças de Operação de 1998, 2001, 2003 e 2005. Nestas licenças estão indicados quais os requisitos que devem ser seguidos pela empresa com relação ao seu efluente:

“- A empresa deverá realizar auto monitoramento contínuo do seu afluente industrial e do corpo receptor à montante e a jusante do ponto de lançamento...
- Proceder análises físico químicas e de toxicidade aguda para o microcrustáceo *Dafhina Magna* e o Peixe *Brachydanio Rerio* .”

Os requisitos têm sido atendidos integralmente, e estão em poder deste instituto todos os resultados do auto monitoramento, análises físicos químicas e laudos de toxicidade, que comprovam a não toxicidade do nosso efluente para o requisitos especificados.

Com a experiência adquirida, aliada aos relatos de literatura sobre tratabilidade de cianetos podemos afirmar que a toxicidade do efluente da Ultrafertil está ligada diretamente ao cianeto colorimétrico (cianeto livre + tiocianato) e não ao cianeto complexado. Examinando os resultados da tabela I constatamos que os valores do cianeto colorimétrico estão na ordem de dez vezes menor ao valor estabelecido no CONAMA 20 artigo 21. (cianetos: 0,2 mg/l CN).

Durante um período de aproximadamente 7 anos estamos realizando mensalmente análises de toxicidade aguda para o peixe paulistinha (*Brachydanio rerio*) e microcrustáceo (*Daphnia magna*) e estes sempre se apresentaram como não tóxicos o que reforça a questão de que o cianeto que apresenta toxicidade é o cianeto livre e não o cianeto complexado.

5. AS CONCLUSÕES SOBRE AS ALTERAÇÕES INTRODUZIDAS PELA RESOLUÇÃO CONAMA 357

Em 2005 a Resolução Conama 357/2005, incluiu a palavra total no parâmetro cianeto mantendo o limite já previsto no Conama 20/86.

Esta mudança, entretanto não permite uma avaliação efetiva em termos de toxicidade do efluente quando da presença de cianetos complexados, pois conforme já demonstrado estes são considerados não tóxicos para os microorganismos já testados.

Perante a todo este histórico de estudos apresentados, acreditamos ser pertinente a alteração de limites admissíveis para o parâmetro cianeto na Resolução Conama 357/2005, e esperamos podemos contribuir para uma melhoria deste parâmetro através das seguintes sugestões:

- ✓ Alterar o parâmetro de cianeto total para cianeto livre mantendo o limite já estabelecido.
- ✓ Como alternativa, poderia ainda ser alterado o limite de lançamento para cianeto total e incluir um limite para o parâmetro cianeto livre, fato este que já acontece em legislações da Alemanha conforme demonstrado na tabela II e anexo III. Cópia da legislação alemã foi encaminhada com outros documentos ao Instituto Ambiental do Paraná em 11/05/98 e pode-se observar que os valores de cianeto livre e cianeto total estão especificados separadamente.

Tabela II – Limites admissíveis para cianeto na Legislação Alemã

Cidade da Alemanha	Limites admissíveis	
	Cianeto Livre (mg/L)	Cianeto Total (mg/L)
Köln	1,0	-
Mainz	0,5	20
Frankfurt	0,2	5
Hamburg	0,5	-
Algsburg	1	20

Japão – Legislação federal especifica 1,0 mg CN/L para cianeto total. [11]

EUA – O Code of Federal Regulations dos Estados Unidos 40CFR 414.91 e 414.101 especifica o padrão para cianeto total de 1,2 mg CN/L. [12, 13]

México – Legislação federal permite valores de lançamento que variam de 1 a 3 mg CN/L dependendo do uso do rio. [14]

6. REFERENCIAS

- (1) GRANATO, M. Utilização do aguapé no tratamento de efluentes com cianetos - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. 39p. (Série Tecnologia Ambiental; 5)
- (2) IRWIN, R. J. Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, 1997, Colorado, EUA.
- (3) LARINI, L. Toxicologia. Editora Manole, 1ª edição, São Paulo, 1997.
- (4) LABERGE ENVIRONMENTAL SERVICES. Cyanides – The Facts. MERG, 2001, Yukon, Canadá. (MERG Report 2001-2)
- (5) LARINI, L. Toxicologia. Editora Manole, 1ª edição, São Paulo, 1997.
- (6) U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Draft Toxicological Profile for Cyanide. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2004.
- (7) YOUNG, C.A. and JORDAN, T.S.. Cyanide remediation: current and past technologies. Department of Metallurgical Engineering, Butte, Montana.
- (8) ALICILAR, Ahmet; KÖMÜRCÜ, Melih; GÜRÜ, Metin. The removal of cyanides from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor. Gazi University. 2001, Ankara, Turkey.
- (9) YOUNG, C.A. and JORDAN, T.S.. Cyanide remediation: current and past technologies. Department of Metallurgical Engineering, Butte, Montana.
- (10) SOTO, H.; NAVA, F.; LEAL J., ; JARA, J.. Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings. 1994, Quebec, Canada.
- (11) JAPAN, Government of. National Effluent Standards. Ministry of the Environment. <http://www.env.go.jp/en/water/wq/nes.html>. Agosto 16, 2006.
- (12) EPA. 2006a. Water programs: Designation of hazardous substances. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 414.91. <http://www.epa.gov/epahome/cfr40.htm>. Agosto 16, 2006.
- (13) EPA. 2006a. Water programs: Designation of hazardous substances. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 414.101. <http://www.epa.gov/epahome/cfr40.htm>. Agosto 16, 2006.

(14) MÉXICO. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Norma Oficial Mexicana NOM – 001 – ECOL – 1996.

ANEXOS

- ANEXO I – CORRESPONDÊNCIA DA LURGI (PROJETISTA)
- ANEXO II – DOCUMENTO ENVIADO AO IAP EM 12/05/98 – UNIDADE BIOLÓGICA DE TRATAMENTO DE CIANETOS
- ANEXO III – CÓPIA LEGISLAÇÃO DA ALEMANHA PARA DESCARTE DE EFLUENTES LÍQUIDOS