

eletroxidação deste elemento com sua simultânea eletrorrecuperação. INPI-PI 9404269-1, 1995.

9. SCHEINER, B.J., SHEDD, E.S., LINDSTROM, R.E. *Recovery of mercury from cinnabar ores by electrooxidation extraction plant amenability tests*. Washington: U.S. Bureau of Mines, 1975.
10. LUZ, A.B. et al. Tratamento de minérios. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
11. CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., TRUSSELL, R.R. (eds.) Determination of mercury by the cold vapour technique. In: *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, 16<sup>th</sup> ed. Washington. Public Health Association, p.171-173, 1985.
12. JEFFERY, G.H., BASSETT, J., MENDHAM, J., et al. *Análise Química Quantitativa*, 5<sup>a</sup> ed, Guanabara Koogan, 1988.

## Tratamento de Efluentes Contendo Cianetos em um Biorreator de Leito Fixo

Alessandra Gilibert de Oliveira

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Luis Gonzaga S. Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D

Marcia M. Machado Gonçalves

Co-orientadora, Engenheira Química, M.Sc.

Anderson A. Alves Cantarino

Co-orientador, Engenheiro Químico

### RESUMO

Esse estudo visa avaliar o emprego de um reator de leito fixo no processo biológico de tratamento de efluentes contendo cianeto, tiocianato e metais pesados. Inicialmente foi realizada a aclimação da biomassa ao efluente sintético. A eficiência do processo, ao final da aclimação, foi >98%, resultando num efluente dentro dos padrões de descarte da legislação brasileira.

### 1. INTRODUÇÃO

O cianeto e seus compostos têm sido largamente utilizados em diversos processos industriais, tais como a extração hidrometalúrgica do ouro e operações de flotação de sulfetos. Os efluentes dessas indústrias têm provocado muitos impactos no meio ambiente, pois contêm cianeto livre, cianeto complexado com metais pesados e tiocianato, que são extremamente tóxicos para os seres vivos (1) e, devem ser removidos dos efluentes antes que estes sejam descartados para o meio ambiente.

A utilização de métodos convencionais para o tratamento de despejos contendo cianetos envolve altos custos. Este fato incentivou a investigação de métodos alternativos, dentre os quais se destaca o método biológico, que anteriormente era considerado impraticável ou inviável, pois acreditava-se que o cianeto inibia a atividade microbiana.

Os biorreatores de leito fixo, como os filtros biológicos, entre outros, são considerados adequados para emprego em processos biológicos onde os microorganismos envolvidos apresentam taxas de crescimento lentas, como é o caso das bactérias responsáveis pela degradação de cianetos e tiocianatos. Além disso, trata-se de um sistema de fácil operação e baixo custo energético.

O filtro biológico consiste em um meio suporte (leito) altamente permeável, onde os microorganismos estão aderidos, através do qual o líquido percola (2). O efluente a ser tratado é aplicado sobre o topo do leito por meio de um distribuidor, e a solução tratada é coletada no fundo do filtro. O suporte empregado deve ser biologicamente inerte, fornecer uma grande área superficial para o crescimento dos microorganismos, além de apresentar uma elevada percentagem de espaços vazios para facilitar a ventilação e o fluxo do efluente.

## 2. OBJETIVO

Este estudo visa avaliar a possibilidade de emprego de um reator de leito fixo, do tipo *trickling filter*, no processo biológico de tratamento de efluentes contendo cianeto, tiocianato e metais pesados. Esta etapa teve como objetivo principal aclimatar a biomassa inoculada ao efluente sintético.

## 3. METODOLOGIA

A unidade experimental, em escala piloto, empregada neste estudo, era constituída de um biofiltro, um decantador, dois tanques de alimentação, três bombas peristálticas, um sistema de injeção de ar, e por um sistema de coleta de gases.

O biofiltro apresenta a forma cilíndrica, e foi construído em PVC, tendo como dimensões 7,4 m de altura, uma seção circular de 25 cm de diâmetro e uma área de seção transversal de 0,049 m<sup>2</sup>. O filtro inclui uma parte inicial de 1 m para a distribuição do afluente e uma parte final de 0,4 m para a aeração e coleta do efluente, tendo 6,0 m de altura de leito. O recheio é constituído de anéis de plástico (polipropileno) do tipo Pall com 1,6 cm de diâmetro.

O decantador foi confeccionado em PVC, na forma retangular, e possui uma capacidade de 17 L, apresentando uma inclinação de

55° na base. Os tanques de alimentação, com cerca de 600 L cada, foram utilizados para o armazenamento da solução sintética e do esgoto. A injeção de ar era realizada por um soprador da marca General Electric (0,75 Hp). Os gases liberados no topo do filtro eram borbulhados em um lavador contendo uma solução de hidróxido de sódio 1M.

A solução sintética e o esgoto eram alimentados no topo do filtro biológico através de bombas peristálticas da marca Masterflex. A solução sintética era preparada diariamente, utilizando-se cianeto de sódio anidro (NaCN) e posterior adição de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O), sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) e tiocianato de potássio (KSCN). O esgoto doméstico era coletado, semanalmente, na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da Penha.

A etapa de aclimação visava a obtenção de uma biomassa capaz de degradar os cianetos e tiocianatos, a partir de um inóculo de lodo ativado proveniente da ETE da Penha. Essa fase foi constituída por dois regimes, sendo o primeiro de 45 dias e o segundo de 35 dias. No regime 1, a relação percentual volumétrica, entre a solução sintética e o esgoto no afluente, foi de 50/50. No regime 2, esta relação foi de 80/20. A vazão média de afluente sintético foi de (290±15) L/dia, com uma razão de reciclo de 0,5 em ambos os regimes.

Durante a operação do biofiltro foram coletadas amostras, em média duas vezes por semana, para a análise do cianeto livre, tiocianato, ferro, cobre e zinco. As medidas da concentração de oxigênio dissolvido e pH foram realizadas nos dias úteis da semana.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores médios obtidos, nos dois regimes, das medidas de carga hidráulica (C<sub>h</sub>), vazão de ar (Q<sub>ar</sub>), pH, temperatura (T) e concentração de oxigênio dissolvido (OD), com os respectivos desvios padrões.

**Tabela 1 - Resultados dos parâmetros medidos no biofiltro**

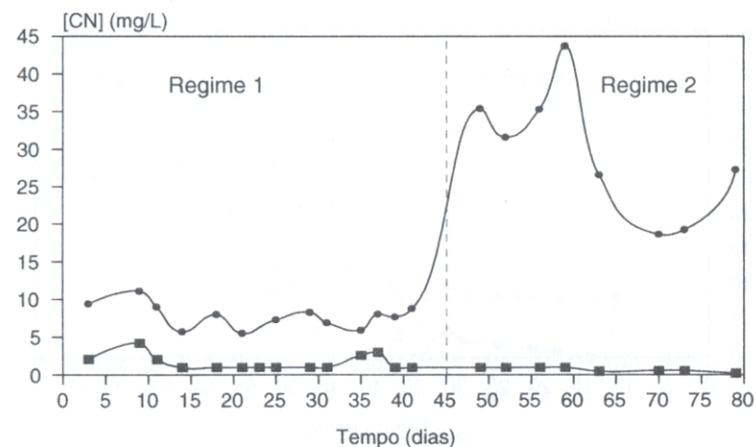
Parâmetros	Valores Médios	Valores Médios
$C_h$ (m/dia)	$5,6 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,3$
$Q_{ar}$ (L/min)	$37 \pm 1$	$37 \pm 1$
pH <sub>entrada</sub>	$7,1 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,4$
pH <sub>saída</sub>	$6,2 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$
T(°C)	$23,9 \pm 1,5$	$25,1 \pm 1,8$
OD (mg/L)	$6,6 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,4$

O valor da carga hidráulica utilizado neste estudo encontra-se dentro da faixa empregada nos filtros de taxa intermediária, de 4 a 10 m/dia(3). Nesse caso, incluindo a recirculação do efluente, é possível evitar o entupimento e reduzir os eventuais problemas de odor. O valor empregado para a vazão de ar tinha por objetivo manter a concentração de oxigênio dissolvido maior que 4 mg/L (4).

Quanto ao pH, pode-se observar que em ambos os regimes este apresentou um valor médio menor na saída do biofiltro, quando comparado ao valor médio de entrada. Este fato está relacionado com o principal mecanismo de remoção do cianeto livre, uma vez que quanto menor o pH, maior a remoção de cianeto livre.

Os resultados da composição das soluções na entrada e na saída do biofiltro, para os dois regimes estudados, estão apresentados a seguir na forma de gráficos.

A Figura 1 mostra que a remoção do cianeto livre foi aumentando gradativamente com o decorrer do tempo, caracterizando um processo de adaptação da biomassa para degradar esse poluente. O pico de concentração de cianeto na saída, ao final do regime 1, pode ter ocorrido por problemas operacionais no sistema de injeção de ar, causando uma queda na concentração de oxigênio dissolvido. Esse fato pode ser explicado pela grande sensibilidade do sistema às variações na concentração de oxigênio dissolvido, já que a biomassa, provavelmente, não estava ainda aclimatada. A análise dos dados obtidos no regime 2 revela que a biomassa não foi afetada pelas novas condições impostas ao sistema.



**Figura 1 - Perfil da concentração de cianeto livre na entrada (O) e na saída (■) do biofiltro, com o tempo**

Não foi possível observar se houve ou não um aumento gradativo na remoção do tiocianato, pois as determinações analíticas do tiocianato só foram realizadas a partir do 12º dia de operação (Figura 2). Entretanto, observa-se que na segunda análise realizada (14º dia de operação) a biomassa inoculada já era capaz de degradar o tiocianato eficientemente, produzindo soluções para descarte com uma concentração inferior a 0,01 mg/L. As flutuações observadas na concentração do tiocianato na saída do biofiltro, no período compreendido entre 14º e 28º dia, apesar da estabilidade na concentração de entrada, indicavam que a biomassa ainda não encontrava-se totalmente adaptada para degradar esse poluente.

O pico de concentração observado por volta do 49º dia de operação (Figura 2) mostra uma reação da biomassa às mudanças nas condições de operação. Entretanto, pode-se observar que a adaptação da biomassa ocorreu rapidamente, já que o sistema recuperou a sua capacidade de remoção desse poluente por volta do 55º dia de operação.

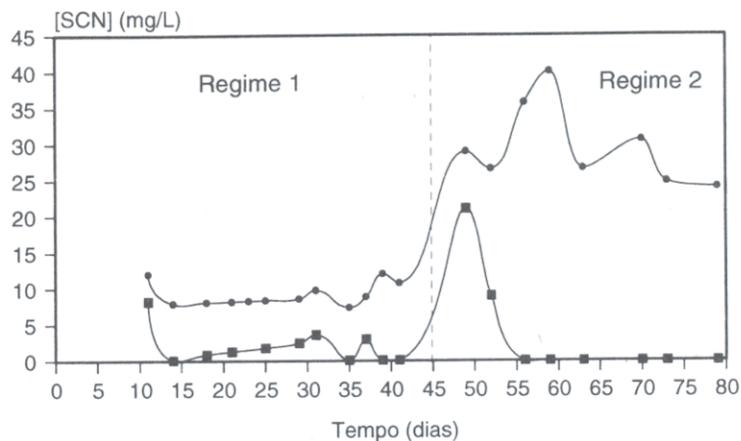


Figura 2 - Perfil da concentração de tiocianato na entrada (○) e na saída (■) do biofiltro, com o tempo

Em relação aos metais (cobre, ferro e zinco), é sabido que formam complexos com o cianeto, sendo o zinco o complexo mais fraco ( $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-16}$ ). Nesse caso, à medida que o cianeto livre é eliminado da solução, o equilíbrio das espécies iônicas se desfaz, liberando íons  $CN^-$  e  $Zn^{+2}$ .

Na Figura 3 estão apresentadas as concentrações de zinco na entrada e na saída do biofiltro. Observa-se que, apesar da grande flutuação na concentração de entrada (em ambos os regimes), a concentração de zinco no efluente sempre foi menor que 0,05 mg/L. Isto evidencia a eficiência do tratamento em remover este poluente.

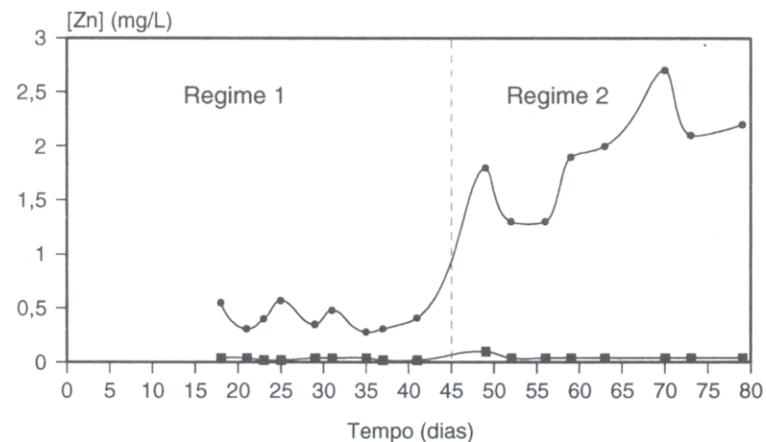


Figura 3 - Perfil da concentração de zinco na entrada (○) e na saída (■) do biofiltro, com o tempo

Observa-se na Figura 4 que a concentração do cobre na entrada não apresentou grandes variações (regime 1). Provavelmente, para remover o cobre, nos níveis alcançados, é necessário que a biomassa atue efetivamente sobre o complexo que se forma entre o cobre e o cianeto. Em relação ao regime 2, constata-se que a biomassa não foi afetada pelas novas condições. Isto indica que a biomassa já encontrava-se totalmente adaptada ao final do regime 1.

O ferro forma complexos muito estáveis com o cianeto, e por este motivo a remoção desse metal (Figura 5) não ocorreu com a mesma eficiência, quando comparada aos demais metais. Neste caso, a redução da concentração do ferro deve-se, provavelmente, à adsorção do metal aos flocos de biomassa (5). No regime 2 observa-se que, embora tenha ocorrido um aumento na concentração do poluente na saída do biofiltro, a eficiência de remoção do ferro (74%) foi maior quando comparada ao regime 1 (46%), visto que as concentrações de entrada no regime 2 foram superiores.

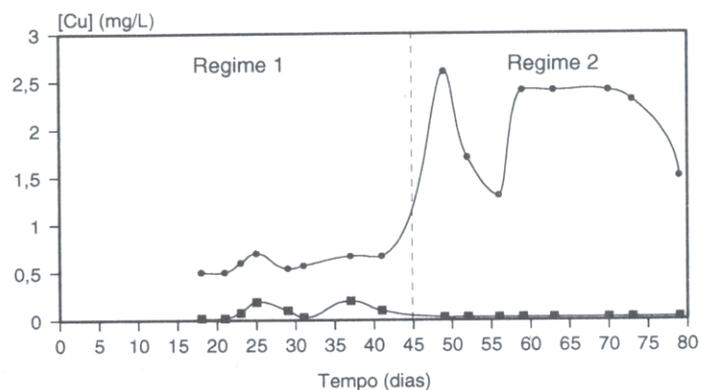


Figura 4 - Perfil da concentração de cobre na entrada (O) e na saída (■) do biofiltro, com o tempo

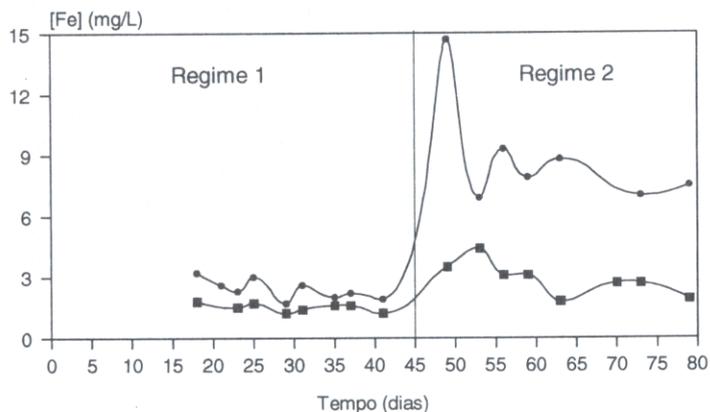


Figura 5 - Perfil da concentração de ferro na entrada (O) e na saída (■) do biofiltro, com o tempo

A Tabela 2 apresenta as eficiências de remoção globais, assim como a concentração no último dia de operação do regime 2 para os poluentes cianeto, tiocianato, cobre, ferro e zinco. Verifica-se, na análise dessa, que as eficiências de remoção dos poluentes, ao final do regime, foram bastante elevadas (> 98%), com exceção do ferro (< 74%).

Tabela 2 - Eficiência de remoção dos poluentes e composição do efluente ao final do regime 2

Poluente	Eficiência de Remoção (%)	Concentração no Efluente (mg/L)
CN <sup>-</sup>	> 99%	< 0,5
SCN <sup>-</sup>	> 99,9	< 0,01
Cu <sup>++</sup>	> 98	< 0,05
Fe <sup>++</sup>	> 74%	1,9
Zn <sup>++</sup>	> 98%	< 0,05

O filtro biológico mostrou-se bastante eficiente ao final do segundo regime de aclimação, removendo os poluentes contidos no afluente quando operado com uma carga hidráulica de  $5,9 \pm 0,3$  m/dia. Pode-se ainda salientar a sua capacidade em resistir às modificações bruscas na concentração dos poluentes no afluente.

## 5. CONCLUSÃO

Foi possível obter um lodo biológico específico, capaz de tratar eficientemente uma solução sintética composta de cianeto, tiocianato e metais em um período de 80 dias.

A aclimação da biomassa para degradar o tiocianato só foi alcançada ao final do regime 1.

A eficiência do processo de tratamento dos poluentes ao final do procedimento de aclimação foi > 98%, exceto para o ferro (74%). Entretanto, o efluente encontrava-se dentro dos padrões de descarte da legislação brasileira.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que a utilização de um filtro biológico no tratamento de efluentes contendo cianeto, tiocianato e metais pesados é bastante promissora

## BIBLIOGRAFIA

1. GRANATO, M., GONÇALVES, M.M.M., OLIVEIRA, A.G. Utilização de biorreatores de leito fixo, leito fluidizado no tratamento de efluentes contendo cianetos. Rio de Janeiro: CETEM, 1995. (RT 037/95).
2. CANTARINO, A.A.A. *Tratamento biológico de efluente do processo de cianetação do ouro*. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1997, 128 p.
3. ALÉM SOBRINHO, P. Tratamento de esgotos domésticos através de filtros biológicos de alta taxa: comparação experimental de meios-suporte de biomassa. *Revista DAE*, v.135, p.58-78. 1983
4. WHITLOCK, J.L. The advantages of biodegradation of cyanides, *Journal of Metals*, p.46-47. 1989.

## Remoção de Mercúrio Elementar, de Resíduos da Indústria Soda-Cloro, pelo Processo de Eletrolixiviação

André Luiz Ventura Fernandes

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Luís G. S. Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.

### RESUMO

O objetivo deste trabalho é viabilizar o tratamento de resíduos provenientes da indústria soda-cloro, ( $\cong 6 \text{ g Hg}^0/\text{kg}$  de resíduo), por eletrolixiviação. Este processo proporciona a geração de íons hipoclorito, como resultado da reação química do cloro, produto da reação anódica de oxidação dos íons cloreto, presentes na suspensão do resíduo em solução de cloreto de sódio. Os íons hipoclorito oxidam o mercúrio elementar contido, gerando espécies solúveis estáveis ( $\text{HgCl}_4^{2-}$ ), que simultaneamente se reduzem na superfície dos catodos.

### 1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e as mudanças nos processos de produção têm sido responsáveis por um aumento no volume e complexidade de descargas no ambiente. Dentre os diversos agentes contaminantes dos rios e solos, podemos mencionar o mercúrio. Este elemento apresenta elevada toxicidade para o homem e outros seres vivos sob qualquer uma de suas formas de ocorrência na natureza. O mercúrio elementar, altamente volátil, pode provocar contaminação do homem através da inalação do seu vapor ou, ainda, através da água ou dos alimentos, nos casos de mercúrio associado às estruturas orgânicas. O mercúrio atinge principalmente os sistemas nervoso, respiratório e digestivo e pode causar a morte mesmo em concentrações muito baixas(1, 2, 3).

O Brasil, bem como outros países, enfrenta problemas ambientais de contaminação, de solos e rios, pelo mercúrio. Por exemplo, a indústria de mineração de ouro, que utiliza mercúrio elementar,