

## **Tratamento de Efluentes Contendo Cianetos em uma Unidade Piloto de Filtro Biológico**

**Leonardo Pacheco da Silva**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

**Márcia M. Machado Gonçalves**

Orientadora, Eng. Química, M.Sc.

### **RESUMO**

*Este trabalho apresenta a performance do processo biológico, em um biofiltro piloto de 7,4m de altura, no tratamento de soluções contendo cianeto, tiocianato e metais pesados em diferentes concentrações. A eficiência de remoção dos poluentes foi superior a 98%, exceto para o ferro e cobre.*

### **1. INTRODUÇÃO**

A hidrometalurgia do ouro, assim como outros processos químicos, utiliza os compostos de cianeto como reagentes essenciais para a sua realização. Os efluentes produzidos são potencialmente tóxicos para os seres vivos, devido à presença de cianeto livre, tiocianato e cianeto complexado com metais.<sup>[1]</sup>

Os processos disponíveis para a degradação desses poluentes são: tratamento natural, tratamento químico (oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cloração alcalina etc.) e tratamento biológico. Os baixos custos operacionais dos processos biológicos e alguns problemas técnicos encontrados nos tratamentos natural e químico foram os responsáveis pela investigação da biodegradação de cianetos.<sup>[2]</sup>

Existem diversos tipos de biorreatores que podem ser utilizados, desde tanques completamente agitados até reatores com biomassa aderida a suporte<sup>[3]</sup>. Bons resultados foram obtidos utilizando biodiscos para degradação biológica de cianeto, cianocomplexos metálicos e tiocianato na unidade industrial da Homestake Mining.<sup>[3]</sup>

A utilização do filtro biológico do tipo *Trickling Filter* é considerada adequada para processos onde os microrganismos apresentam taxas de crescimento lentas (bactérias que degradam cianetos e tiocianatos). Além disso, o *Trickling Filter* é um reator de baixo custo, fácil operação e manutenção e resistente a choques de carga.<sup>[2]</sup> Nesse tipo de biorreator utiliza-se um meio sintético como suporte de crescimento para os microrganismos.

## 2. OBJETIVO

O presente estudo visava avaliar o comportamento da biomassa, já aclimatada<sup>[2]</sup>, quando foram realizadas as seguintes modificações no processo:

- Alteração da relação volumétrica entre a solução sintética (SS) e esgoto (EG) de 80/20<sup>[2]</sup> para 90/10.
- Variação na composição dos metais no afluente do biorreator.

## 3. METODOLOGIA

Os testes foram realizados em regime contínuo, em uma unidade piloto composta de um biofiltro, um decantador, dois tanques de alimentação, três bombas peristálticas, um sistema de injeção de ar e um sistema de coleta de gases.

O biofiltro foi construído em PVC, na forma cilíndrica, com capacidade de 294,5 L de leito. As dimensões eram 7,4 m de altura, 25 cm de diâmetro e 0,049 m<sup>2</sup> de área de seção transversal. O filtro pode ser dividido em três partes: a inicial (1,0m) visava a distribuição do afluente, a intermediária (6,0m) destinada ao leito do filtro e a parte final (0,4m) reservada para a aeração e coleta do efluente. O leito era constituído de anéis de polipropileno, do tipo Pall, com 1,6 cm de diâmetro e altura.

O decantador, confeccionado em PVC, apresentava uma inclinação de 35° para retenção do material particulado proveniente do biofiltro. Um tanque de alimentação armazenava a solução sintética, enquanto outro armazenava o esgoto, ambos com capacidade de 600 L. A injeção de ar era realizada por um soprador da General Electric (0,75 HP) com a vazão de ar igual a 37 L/min. Essa vazão tinha a finalidade de manter a concentração de oxigênio dissolvido superior a 4 mg/L<sup>[2]</sup>. Os gases liberados no topo do biofiltro eram borbulhados em um lavador contendo NaOH, para neutralizar os vapores de HCN.

Essa fase do estudo foi constituída de três regimes operacionais, cujas principais características (carga hidráulica ( $C_h$ ), tempo de operação ( $t_{OP}$ ), pH, temperatura (T) e concentração de oxigênio dissolvido (OD)) encontram-se na Tabela 1. A  $C_h$  aplicada ao sistema, incluindo o reciclo na razão de 0,5, encontra-se de acordo com a faixa empregada nos filtros de taxa intermediária, de 4 a 10m/dia<sup>[4]</sup>. A recirculação do efluente, nesse tipo de filtro, evita o entupimento e reduz os eventuais problemas de odor.

Tabela 1 - Condições operacionais

Parâmetros	Regime I	Regime II	Regime III
$C_h$ (m/dia)	5,6 ± 0,3	5,7 ± 0,7	6,0 ± 0,8
pH <sub>afuente</sub>	9,3 ± 0,7	9,6 ± 0,1	9,2 ± 0,1
pH <sub>efluente</sub>	7,0 ± 0,7	6,0 ± 0,8	6,9 ± 0,3
T(°C)	23,4 ± 1,2	22,3 ± 1,2	22,6 ± 1,1
OD (mg/L)	7,3 ± 0,1	7,3 ± 0,2	6,8 ± 0,2
$t_{OP}$ (dias)	30	45	25

A solução sintética, composta de cianeto de sódio anidro e posterior adição dos sulfatos de ferro (II), de cobre e de zinco, além do tiocianato de potássio, era preparada diariamente e adicionada no topo do biofiltro através de uma bomba peristáltica. O esgoto, coletado quinzenalmente na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Penha, era igualmente adicionado no biofiltro formando uma relação volumétrica SS/EG igual a 90/10. Na Tabela 2 encontram-se as composições médias dos afluentes nos regimes I, II e III.

Tabela 2 - Composição média do afluente

Elemento	Regime I	Regime II	Regime III
Cianeto Livre	25,5 ± 7,7	23,3 ± 5,8	25,9 ± 3,1
Tiocianato	32,9 ± 3,2	33,8 ± 1,3	34,2 ± 1,8
Cobre	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	6,7 ± 2,7
Ferro	10,5 ± 1,8	7,4 ± 1,2	6,3 ± 1,1
Zinco	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,3	4,1 ± 1,2

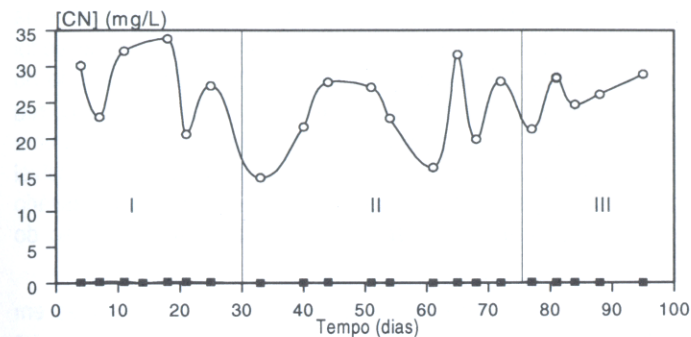
As análises químicas foram realizadas, segundo métodos constantes do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA)*,<sup>[5]</sup> em amostras coletadas duas vezes por semana. As medidas da concentração de oxigênio dissolvido e pH foram realizadas nos dias úteis da semana.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

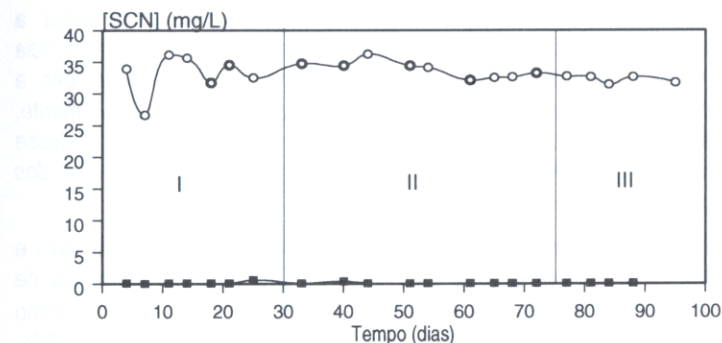
Os resultados da composição das soluções na entrada e na saída do biofiltro, para os três regimes estudados, estão apresentados a seguir na forma de gráficos.

Na análise da Figura 1, verifica-se que a redução da presença de esgoto no afluente, devido à mudança da relação SS/EG de 80/20<sup>[2]</sup> para 90/10 (regime I), não afetou a remoção de cianeto e tiocianato. Observa-se também que as alterações na composição dos metais presentes no afluente (regime II e III) não afetaram a eficiência de degradação do cianeto livre nem do tiocianato, as quais mantiveram-se em torno de 98% ao final de cada regime. Como a mudança do regime I para os regimes subseqüentes foi apenas na concentração dos metais, a biomassa responsável pela degradação do cianeto e do tiocianato não encontrou dificuldades para remover esses poluentes.

O complexo de zinco com o cianeto é considerado o menos estável quando comparado aos de ferro e cobre. Gonçalves *et al*<sup>[6]</sup> verificaram que um dos possíveis mecanismos de remoção de zinco é a precipitação química. Nesse caso, a redução da concentração de cianeto livre interfere no equilíbrio iônico da solução e o complexo se desfaz, liberando os íons  $CN^-$  e  $Zn^{2+}$ . Os íons metálicos de zinco em solução são então precipitados como hidróxido de zinco.



(A)



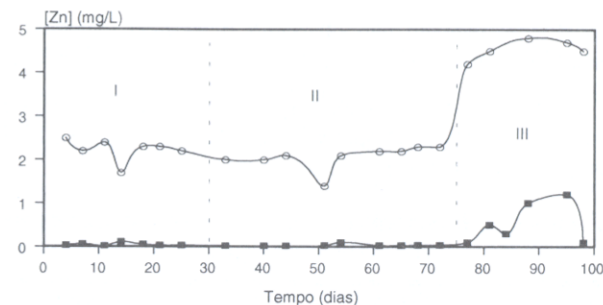
(B)

Figura 1 - Perfil da concentração de cianeto e tiocianato na entrada (○) e na saída (■) do biofiltro com o tempo

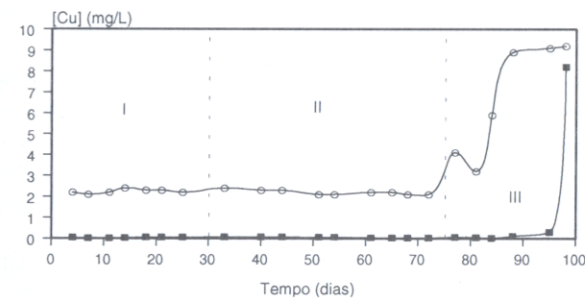
Na Figura 2A estão apresentadas as concentrações de zinco na entrada e na saída do biofiltro. Observa-se no regime I e II que a eficiência de remoção foi bastante elevada, mantendo-se em torno de 98%. No entanto, quando no regime III a concentração de zinco foi elevada de 2,1 para 4,5 mg/L, ocorreu uma redução na eficiência do processo. Ao final do período observa-se uma diminuição na concentração de zinco no efluente, indicando uma possível recuperação do sistema em remover esse poluente. Entretanto, é necessário um período maior de tempo de operação para uma melhor avaliação do processo.

Analogamente ao zinco, a eficiência de remoção do cobre manteve-se em torno de 98% nos dois primeiros regimes, só alterando-se no regime III (Figura 2B). A princípio, quando elevou-se a concentração desse metal para valores em torno de 4,4 mg/L não houve dificuldade para remoção desse poluente. Resolveu-se, a partir do 89º dia de operação, aumentar a concentração de cobre para aproximadamente 9 mg/L. No início a eficiência de remoção manteve-se ainda elevada, mas no 98º dia de operação a concentração do metal no efluente elevou-se para 8,2 mg/L. Provavelmente, uma ação tóxica do cobre à biomassa reduziu os níveis de remoção desse poluente já que, nesse caso, é necessário uma ação efetiva dos microrganismos presentes no biofiltro [6].

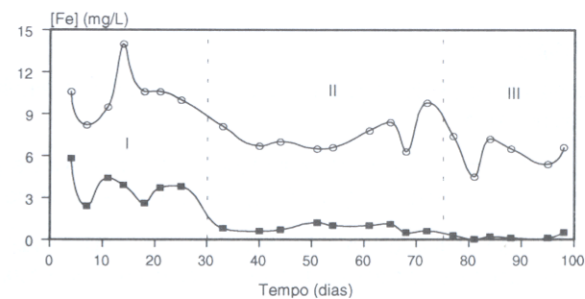
Os complexos de ferro com cianeto são considerados bastantes estáveis e de difícil remoção. Na análise da Figura 2C, observa-se que níveis de remoção de ferro, durante todo o regime I, encontravam-se sempre em torno de 60%. Por esse motivo, resolveu-se reduzir, inicialmente em torno de 30%, a concentração desse metal no afluente do regime II para 7,4 mg/L. No regime III, a concentração média de ferro na alimentação do sistema foi da ordem de 6,3 mg/L, elevando-se a remoção do ferro de 89% (regime II) para 97%. Nesse caso, parece existir um limite máximo de remoção de ferro pelo sistema biológico empregado, que independe da concentração inicial do metal no afluente.



(A)



(B)



(C)

Figura 2 - Perfil das concentrações de zinco, cobre e ferro na entrada (○) e na saída (■) do biofiltro com o tempo

Smith e Mudder[3] também não obtiveram o sucesso esperado quando trataram soluções contendo altas concentrações de cianocomplexos de ferro.

A Tabela 3 apresenta as eficiências de remoção globais, assim como as concentrações no último dia de operação de cada regime, para os poluentes cianeto livre, tiocianato, cobre, ferro e zinco.

**Tabela 3 - Eficiência de remoção dos poluentes e composição do efluente ao final dos três regimes**

Poluente	Regime I		Regime II		Regime III	
	$\eta$ (%)	$C_i$ (mg/L)	$\eta$ (%)	$C_i$ (mg/L)	$\eta$ (%)	$C_i$ (mg/L)
CN	99%	0,1	99%	0,03	99%	0,01
SCN	98%	0,6	>99%	<0,1	99%	0,1
Cu	>97%	<0,05	>99%	<0,02	10%	8,2
Fe	62%	3,8	93%	0,6	92%	0,5
Zn	>98%	<0,03	>98%	<0,04	97%	0,1

Verifica-se na análise da Tabela 3 que as eficiências de remoção dos poluentes, ao final dos três regimes, foram bastante elevadas (>92%), exceto para o ferro no primeiro regime (62%) e para o cobre no último (10%). Essa baixa eficiência de remoção do cobre deve-se, provavelmente, a uma ação tóxica desse poluente a biomassa. No entanto, necessita-se de um período maior de operação para uma adequada avaliação.

## 5. CONCLUSÃO

A redução da presença de esgoto no afluente não afetou a eficiência de remoção dos poluentes.

As eficiências de remoção dos poluentes foram bastante elevadas (>92%), exceto para o ferro no primeiro regime (62%) e para o cobre no último (10%).

No regime III, não houve tempo suficiente para uma análise mais precisa das causas da queda nas eficiências de remoção do cobre e do zinco.

Os resultados obtidos na remoção dos poluentes, principalmente no regime II, demonstram a viabilidade de utilização de biorreatores de leito fixo (biofiltros) no tratamento de efluentes do processo de cianetação de ouro

## BIBLIOGRAFIA

1. GRANATO, M. (1993) Tratamento biológico de efluente proveniente do processo de cianetação de ouro, para degradação de cianeto e tiocianato e remoção de metais pesados, *Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ*, pp 97.
2. CANTARINO, A. A. A.; GONÇALVES, M. M. M.; SANT'ANNA JR, G. L. (1997) Tratamento biológico de efluente do processo de cianetação de ouro. 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais - São Paulo.
3. SMITH, A; MUDDER, T. (1989) The chemistry and treatment of cyanidation wastes, Mining Journal Books Limited, p.221-222.
4. WHITLOCK, J. L. (1989) The advantages of biodegradation of cyanides, *Journal of Metals*, p.46-47.
5. CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R. (1989), Standard methods for the examination of water and wastewater, 17 ed., Amer. Pub. Health Ass.
6. GONÇALVES, M. M. M.; PINTO, A. F.; GRANATO, M. (1998) Biodegradation of free cyanide, thiocyanate, and metal complexed cyanides in solutions with different compositions, *Environmental Technology*, v.19, p.133-142.
7. ALÉM SOBRINHO, P. (1983) 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.