

5

CETEM

Série Tecnologia Ambiental

Utilização do Aguapé no Tratamento de Efluentes com Cianetos

Marcus Granato

PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Fernando Henrique Cardoso

VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Marco Antonio Maciel

MINISTRO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA: José Israel Vargas

PRESIDENTE DO CNPq: José Galizia Tundisi

DIRETOR DE DESENV. CIENT. E TECNOLÓGICO: Marisa B. Cassim

DIRETOR DE PROGRAMAS: Eduardo Moreira da Costa

DIRETOR DE UNIDADES DE PESQUISA: José Ubyrajara Alves

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

CONSELHO TÉCNICO-CIENTÍFICO (CTC)

Presidente: Roberto C. Villas Bôas

Vice-presidente: Juliano Peres Barbosa

Membros Internos: Juliano Peres Barbosa; Luiz Gonzaga S. Sobral;
Ronaldo Luiz Correa dos Santos e Fernando Freitas Lins

Membros Externos: Antonio Dias Leite Junior; Arthur Pinto Chaves; Octávio Elísio Alves de Brito; Saul Barisnik Suslick e Luiz Alberto C. Teixeira (suplente)

DIRETOR: Roberto C. Villas Bôas

DIRETOR ADJUNTO: Juliano Peres Barbosa

DEPTº DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (DTM): Adão Benvindo da Luz

DEPTº DE METALURGIA EXTRATIVA (DME): Luiz Gonzaga S. Sobral

DEPTº DE QUÍMICA INSTRUMENTAL (DQI): Roberto Rodrigues Coelho

DEPTº DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (DES): Carlos César Peiter

DEPTº DE ADMINISTRAÇÃO (DAD): Antônio Gonçalves Dias

Marcus Granato

*Engenheiro Metalúrgico, M.Sc. (COPPE/UFRJ).
Especializado em gerenciamento e tecnologia ambientais
(University of Gent/Bélgica). Tecnologista Sênior do
CETEM, atua como coordenador de projetos nas áreas
de tecnologia ambiental e bio-hidrometalurgia.*

CONSELHO EDITORIAL

Editor

Marcus Granato

Conselheiros Internos

Antonio Carlos Augusto da Costa, Marisa B. de
Mello Monte, Peter Rudolph Seidl

Conselheiros Externos

Armando Corrêa de Araújo (MBR), Artur Cezar Bastos Neto (IPAT), James Jackson Griffith (Univ. Federal de Viçosa), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Luiz Drude de Lacerda (UFF), Luiz Lourenço Fregadolli (RPM), Maria Therezinha Martins (SBM).

A **Série Tecnologia Ambiental** divulga trabalhos relacionados ao setor metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

Dayse Lúcia M. Lima COORDENAÇÃO EDITORIAL E REVISÃO

Vera Lúcia Ribeiro EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Jacinto Frangella ILUSTRAÇÃO

Marcus Granato

Utilização do aguapé no tratamento de efluentes com cianetos/Marcus Granato - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

39p.- (Série Tecnologia Ambiental; 5)

1. Tratamento de efluentes 2. Aguapé 3. Cianetos. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série

ISBN 85-7227-053-1

ISSN 0103-7374

CDD. 628.16

APRESENTAÇÃO

Carmen Lúcia Roquete Pinto, emérita pesquisadora do INT – Instituto Nacional de Tecnologia, carinhosamente conhecida como Milú, tem sido a grande investigadora e propagadora dos estudos do aguapé no tratamento de efluentes em geral, tendo apresentado inúmeros trabalhos em revistas nacionais e internacionais.

Numa conversa com Milú, surgiu a idéia de se estudar, agora no CETEM, o papel do aguapé no tratamento de efluentes contendo cianetos.

Esta monografia, de autoria do Tecnologista Senior Marcus Granato retrata os resultados então obtidos. Infelizmente, nas condições do estudo, não houve a produção de solução apta ao descarte.

Fica, ainda, pois, pendente o desfecho proposto por Milú!

Roberto C. Villas Bôas
Diretor do CETEM

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT	1
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. O AGUAPÉ.....	5
3. POLUENTES E SEUS EFEITOS AMBIENTAIS	9
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
4.1 Ensaio em Batelada	13
4.2 Ensaio em Contínuo.....	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1 Ensaio em Batelada	19
5.2 Ensaio em Contínuo.....	23
6. CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
EXTENDED ABSTRACT.....	38

RESUMO

O estudo, desenvolvido em laboratório e em duas etapas, teve por objetivo avaliar a potencialidade de utilização do aguapé, *Eichornia crassipes* (Mart.) Solms, no tratamento de efluentes contendo cianetos. Inicialmente, utilizaram-se soluções de cianeto livre com concentrações variando de 3 a 300 mg/L e verificada a capacidade dessa macrófita em diminuir o pH de soluções alcalinas. Foi constatada a sua atuação como agente degradador do cianeto livre, considerada mais eficaz nas primeiras oito horas de teste. Posteriormente, em uma unidade de laboratório em regime contínuo (6 L/h), foram alimentadas soluções sintéticas, contendo cianeto livre (9 a 20 mg/L), tiocianato (14 a 23 mg/L) e cianocomplexos com metais (cobre, ferro e zinco). Os resultados permitiram confirmar a capacidade do aguapé em degradar cianeto livre e verificar o seu efeito indireto sobre a remoção de zinco. No entanto, tiocianato, cobre e ferro permaneceram integralmente em solução.

Palavras-chave: cianetos, aguapé, biodegradação

ABSTRACT

Cyanide degradation by water hyacinths, *Eichornia crassipes* (Mart.) Solms, in solutions containing 3300 mg/l cyanide was investigated in batch tests. Water hyacinth was more efficient to remove free cyanide in the first 8 hours, compared to cyanide controls, free of plant. Gold mill synthetic effluents containing free cyanide (9 to 20 mg/l), thiocyanate (14 to 23 mg/l), and metalocyanides (iron, copper and zinc) was fed to a continuous lab. scale unit (6 l/h) to confirm the ability of water hyacinth to degrade free cyanide and that it can remove zinc and small amounts of iron. However, copper and thiocyanate remained untouched in the solution. According to the results, water hyacinth is only suitable to be used in conjunction with other cyanide wastewater treatments.

Key words: cyanides, water hyacinth, biodegradation

1. INTRODUÇÃO

Alguns processos industriais, tais como: extração hidrometalúrgica do ouro, flotação de sulfetos e galvanoplastias utilizam os compostos de cianeto, em geral dos metais alcalinos, como reagentes essenciais para sua realização. Os efluentes líquidos dessas operações contêm cianeto livre, cianeto complexado com metais pesados e tiocianato, que são potencialmente tóxicos para a espécie humana e organismos aquáticos. Esses compostos apresentam grau variável de estabilidade, bem como de toxicidade e tratabilidade, necessitando serem removidos das soluções antes que essas sejam liberadas para o meio ambiente. Nesse contexto, insere-se a importância de estudar métodos de tratamento de efluentes que possam garantir qualidade ambiental aliando baixos custos e eficiência.

No setor mineral, o processo de cianetação do ouro pode gerar grandes volumes de solução contendo cianeto. As duas formas principais de tratamento dessas soluções, utilizadas no Brasil, são a degradação natural e a oxidação através do uso de produtos químicos específicos. O primeiro procedimento é o mais empregado e consiste em dispor os efluentes, por tempo determinado, em barragens. Não permite, no entanto, produzir, na maioria dos casos, efluentes aptos para descarte, apresentando restrições quanto à eliminação de complexos de cianeto com metais pesados. 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. A pesquisa de novas alternativas de tratamento constitui-se, portanto, em assunto de interesse para o setor.

A utilização do aguapé tem apresentado bons resultados no tratamento de efluentes líquidos diversos, principalmente para

esgotos sanitários e remoção de material particulado, sendo muitas vezes chamado de esponja ou filtro natural. Suas características de alta taxa de multiplicação e facilidade de adaptação a ambientes diversos têm atraído atenção para a avaliação do seu emprego em outras situações (remoção de metais pesados e nobres de efluentes). A utilização de um agente biológico no tratamento de efluentes pode mostrar-se mais simples e econômica que o emprego de processos químicos, principalmente no tratamento final (polimento) de soluções que contêm baixas concentrações de poluentes, mas que ainda são inadequadas para descarte.

Este trabalho apresenta os resultados obtidos em um estudo realizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) sobre a degradação biológica de cianetos contidos em soluções alcalinas, utilizando aguapés (*Eichornia crassipes*). As pesquisas foram encetadas no âmbito do projeto "Tratamento de Efluentes Contendo Cianetos", iniciado em 1989, que englobava cinco linhas de pesquisa, sendo três de tratamento químico (oxidação com peróxido de hidrogênio, oxidação com hipoclorito de sódio e oxidação com a mistura desses reagentes) e duas de tratamento biológico (utilizando aguapés e lodo biológico, como agentes de tratamento). São focalizados aqui os estudos desenvolvidos em uma dessas linhas de pesquisa, os quais visavam avaliar o comportamento da referida planta quando em contato com soluções de cianeto e a possibilidade de sua utilização como agente biológico para tratamento de efluentes cianetados. Os estudos foram conduzidos em escala de laboratório nos regimes de batelada e contínuo.

2. O AGUAPÉ

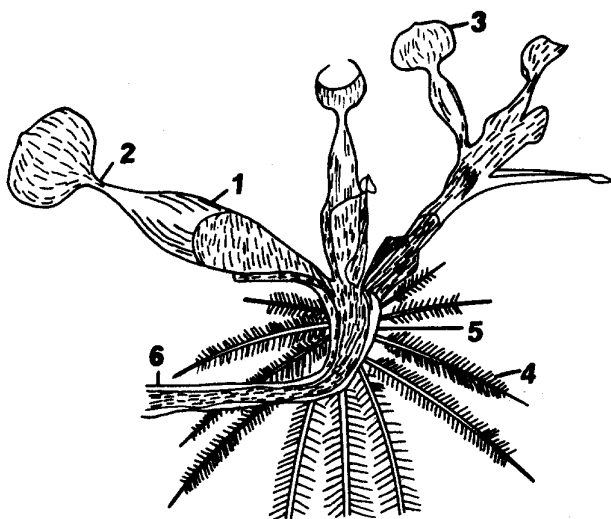
O aguapé (*Eichornia crassipes* [Mart. and Zucc.] Solms) ou jacinto d'água é uma planta aquática monocotiledônea, da família das *Pontederiaceae*⁽¹⁾. É uma planta perene, que forma colônias com aspecto de ilhas, e é nativa da América do Sul. A partir de 1884, após sua introdução casual nos EUA⁽²⁾, espalhou-se pelo mundo. O desconhecimento geral das técnicas de manejo da planta e a ausência, em muitas regiões, dos inimigos naturais que mantêm o controle biológico nos locais de origem têm ocasionado problemas diversos, tais como: desenvolvimento de espécies indesejáveis de mosquitos e outros vetores de moléstias, eutrofização de lagoas, assoreamento de cursos d'água etc.

O aguapé é uma planta flutuante, pois todas as suas partes componentes, com exceção da semente, possuem densidade menor do que 1.⁽³⁾ A Figura 1 apresenta um desenho esquemático da planta e suas partes principais.⁽¹⁾ A capacidade de reprodução dessa espécie é muito elevada e ocorre de forma primária por processos vegetativos. Nessa forma de multiplicação, novas plantas são produzidas por estolões. O crescimento lateral se faz a partir do rizoma, dando origem a um entrelaçamento que gera a formação de espessas camadas de vegetação (ilhas). O tempo médio de duplicação da planta é de 2 semanas e, portanto, de uma única matriz, em 8 meses, podem ser produzidas 65.000 unidades.⁽⁴⁾ A reprodução sexuada parece ocorrer por auto polinização⁽¹⁾ e, apesar de a planta florescer durante quase o ano inteiro, a liberação das sementes dentro d'água pelo rompimento do fruto maduro só ocorre no início da estação fria. As sementes são viáveis por um período mínimo de 7 anos e apresentam pré-requisitos físicos para germinação.

A alta capacidade de reprodução e a facilidade de adaptação a locais diversos promoveram uma expansão sem precedentes

do aguapé em várias regiões do mundo, onde se tornou uma "praga". Os meios de controle empregados podem ser de natureza mecânica, biológica ou química.⁽⁵⁾ O alto teor de água na planta (95%) torna a remoção manual muitas vezes não econômica, apesar de em muitos países pobres ser a única saída viável. A remoção por máquinas apresenta custos (maquinaria, combustível e mão-de-obra) incompatíveis com países pobres, enquanto que a técnica de utilização de herbicidas, apesar de largamente empregada, traz efeitos nocivos ao ambiente. O uso desses compostos precisa ser realizado de forma controlada e de acordo com as características do local da infestação. PERZZA e colaboradores⁽⁶⁾ apresentam uma análise dos meios de controle, e o mais promissor aparenta ser a introdução de espécies de peixes que se alimentem das raízes do aguapé. Além disso, a remoção mecânica parece produzir efeitos menos nocivos que o tratamento químico, e as plantas podem ser utilizadas para diversos fins após serem recolhidas.

O aguapé apresenta diversas potencialidades de utilização. Pode ser empregado para remoção de microcomponentes de rejeitos industriais e conseqüente tratamento terciário desses efluentes,^(7 a 15) na produção de energia, através de biodigestão e geração de metano;^(16,17) na produção de papel, rações, fertilizantes etc.⁽¹⁸⁾ O seu alto potencial de reprodução tem fomentado a busca de novas formas de utilização e esse trabalho insere-se nesse sentido, já que a metodologia normalmente utilizada para remoção de daneto dos efluentes da cianetação do ouro (disposição em grandes barragens) mostra-se adequada à introdução controlada desse agente biológico para o tratamento.



- 1 - FLUTUADOR**
- 2 - ÍSTIMO**
- 3 - PSEUDO-LAMINA**
- 4 - RAIZ**
- 5 - RIZOMA**
- 6 - ESTOLÃO**

Figura 1 - Desenho esquemático do Aguapé e suas partes principais.

A bibliografia apresenta inúmeros trabalhos onde está caracterizada a ação efetiva dessa macrófita na remoção de metais pesados e no tratamento de esgoto sanitário. Sua ação, além da remoção de poluentes e de sólidos em suspensão, estende-se também a coliformes e nutrientes (N, P, K).

Em relação à sua atuação sobre cianetos, apenas um trabalho foi encontrado.⁽¹⁹⁾ Segundo seus autores, o aguapé pode ser utilizado para reduzir o nível de cianeto contido em soluções com até 300 ppm de concentração. De acordo com os resultados, em 72 horas, as soluções apresentaram praticamente nenhum cianeto residual. No entanto, o método de análise química utilizado parece não ser o adequado para avaliar concentrações de cianeto livre inferiores a 30 ppm. Além disso, as diferenças obtidas entre as concentrações residuais nos testes com aguapé e nos de controle são muito pequenas, talvez pouco significativas. Portanto, os resultados obtidos necessitariam ser melhor avaliados.

A utilização de macrófitas para o tratamento de efluentes, sejam industriais ou sanitários, é uma alternativa aparentemente comprovada e utilizada já em escala industrial.^(15, 20, 21) Diversas plantas aquáticas apresentam características que favorecem a sua utilização com esse objetivo, podendo-se destacar as seguintes: *Phragmites australis* Trin.,^(22, 23) *Elodea*⁽²⁵⁾; *Potamogeton crispus*,⁽²⁴⁾ *Potamogeton pectinatus*,⁽²⁶⁾ *Potamogeton perfoliatus* e *Potamogeton lucens*,⁽²⁷⁾ No entanto, parece ser consenso que a *Eichornia crassipes* constitui-se na melhor espécie a ser empregada e com grande variedade de possibilidades para utilização após o tratamento.

3. POLUENTES E SEUS EFEITOS AMBIENTAIS

O descarte, no meio ambiente, de efluentes contendo cianeto, pode gerar impactos que são caracterizados pela alteração ou deterioração 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. Tem sido verificado ainda que a toxicidade desses efluentes e seu potencial de impacto ambiental dificilmente podem ser previstos através de análises de substâncias específicas,⁽²⁸⁾ já que essas não revelam os efeitos sinérgicos possíveis; além disso deve-se considerar a dificuldade e o custo elevado de uma análise química completa da solução. O método mais direto para essa avaliação são os testes de toxicidade que visam determinar os efeitos prejudiciais à vida aquática causados pela emissão de agentes tóxicos, sem a preocupação fundamental de identificá-los.

No artigo 18, inciso VIII, parágrafo 1º, do Decreto nº 8468 e artigo 23 da resolução CONAMA nº 20/86, está estabelecido que os efluentes, não obstante atenderem aos limites fixados para substâncias específicas, não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo na classificação de águas (Resolução CONAMA nº 20/86 - art. 1º (10)).⁽²⁹⁾ Os testes de toxicidade se aplicam para lançamentos diretos ou indiretos em corpos d'água de classes 2 ou 3 e poderão ser aplicados para lançamentos em corpos d'água de classificação destinada a usos menos exigentes quando estes exercerem influência significativa em corpos d'água de classes 2 ou 3. Normalmente, utiliza-se o teste biológico com peixes (96 horas) para determinar a CL50, ou seja, concentração letal para 50% dos organismos testados.⁽³⁰⁾ Concentrações superiores a CL50 indicam que a água é imprópria para a sobrevivência de peixes.

O efeito poluidor não se restringe, no entanto, ao efeito letal ou agudo. Outros efeitos menos visíveis de impacto podem ocorrer e gerar problemas muito sérios na cadeia trófica. O efeito crônico de exposição pode incluir problemas de reprodução, crescimento, mudanças fisiológicas etc.⁽³¹⁾ Existem testes de toxicidade crônica, mas atualmente eles são pouco realizados face ao maior tempo exigido para sua realização e aos elevados custos a eles relacionados. A Tabela 1 apresenta as concentrações de algumas substâncias que causam efeitos tóxicos agudos a organismos aquáticos e permite a comparação com alguns padrões de emissão nacionais.^(28, 32, 33)

Tabela 1 - Concentração de algumas substâncias que causam efeitos tóxicos agudos a organismos aquáticos⁽³²⁾ e padrões de emissão de efluentes.

Substância	Concentração para Efeito Agudo (mg/L)	Padrão de Emissão 1* (mg/L)	Padrão de Emissão ² (mg/L)
Alumínio	3,9	-	3,0
Cádmio	0,065	0,2	0,1
Chumbo	0,45	0,5	0,5
Cianeto	0,10	0,2	0,2
Cobre	0,009	1,0	0,5
Cromo VI	0,037	0,1	0,5
Fenol	62,0	0,5	0,2
Ferro	9,6	15,0	15,0
Nitrogênio Amoniacal	85,1	-	5,0
Sulfeto	0,02	-	1,0
Zinco	0,5	5,0	1,0
Organo-clorados	0,01	-	-

* Padrão de emissão 1 - CETESB (SP)⁽²⁸⁾

** Padrão de emissão 2 - FEEMA (RJ)⁽³¹⁾

Os cianetos (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 os quais a enzima citocromooxidase responsável pela respiração celular. Os cianetos não possuem efeito cumulativo no organismo, mas pelo alto grau de toxicidade a eles inerente, quando absorvidos pelos seres vivos, provocam a morte. O seu manuseio deve, portanto, ser cercado de cuidados utilizando-se, para tanto, equipamentos de segurança adequados (luvas, máscara etc.). A dose mínima letal para o ser humano adulto é de 150 mg de cianeto de sódio. O índice TLV (Threshold Limit Value) para o cianeto solúvel é de 5 mg/m³; e de 10 mg/m³, para o gás cianídrico.⁽³⁵⁾ Este índice estabelece o limite em que trabalhadores podem permanecer expostos diariamente, em turnos de 8 horas, sem que efeitos adversos sobrevenham (tonturas, vômitos, desmaios etc.).

Qualquer que seja a forma de absorção pelo organismo, a intoxicação pelo cianeto (CN-) é sempre muito danosa. Os primeiros sintomas são fraqueza geral, dificuldade de respiração, dor de cabeça, náuseas e vômitos que podem ser seguidos, de acordo com a intensidade do envenenamento, por inconsciência e morte.

O problema mais sério proveniente da utilização dos cianetos está no seus efeitos crônico e subletal sobre os organismos. O efeito agudo ocorre muito raramente, provindo de falhas de operação pouco freqüentes e/ou negligência. Em particular, as espécies aquáticas estão mais diretamente expostas à intoxicação a longo prazo e o resultado é diverso (diminuição do tamanho médio de exemplares, da produção de ovos, da velocidade de nado etc).⁽³²⁾ É possível estabelecer uma ordem crescente de toxicidade de compostos através da CL50 (concentração letal para 50% dos organismos vivos testados) que para o tiocianato, o cianato e o cianeto livre vale, respectivamente, 90 a 200 mg/L; 54 mg/L e 0,05 a 0,2 mg/L (fluxo contínuo e fluxo estático).^(32, 36)

A longo prazo, e caso a fonte de contaminação seja eliminada, o cianeto pode ser considerado como um produto químico tóxico não persistente, não sendo sujeito à magnificação na cadeia alimentar e à bioacumulação. Sua ação é reversível desde que a exposição não tenha sido muito prolongada e que os organismos vivos apresentem mecanismos para sua eliminação que permitam a recomposição do sistema.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os estudos realizados em laboratório abrangeram duas etapas: na primeira, o regime foi de batelada. Na segunda, o regime foi contínuo. Inicialmente, foi implantado um viveiro de aguapés no CETEM de forma a viabilizar o fornecimento de espécimes para teste. As plantas matrizes foram coletadas na represa do Funil (Estado do Rio de Janeiro) e aclimatadas em um tanque no CETEM. Essas matrizes apresentavam características morfológicas das plantas provenientes de áreas não poluídas, possuindo raízes de grande extensão e coloração arroxeada. Todas as plantas utilizadas no estudo foram retiradas desse viveiro.

4.1 Ensaios em Batelada

Os ensaios da primeira etapa do estudo foram realizados em beckers de 5 litros de capacidade total. Antes de serem utilizadas para os ensaios, as plantas eram lavadas, a priori, em água corrente e, a posteriori, com água destilada. Inicialmente, foram realizados testes para avaliar o comportamento da planta quando em contato com soluções alcalinas em pH 10. O controle do pH era realizado sistematicamente ao longo do período de ensaio e a solução era trocada quando o pH era reduzido pela ação da planta. Alguns compostos alcalinos diferentes (hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, fosfato de potássio), de grau analítico, foram utilizados para o controle do pH, e foi verificado o efeito da sua utilização sobre o sistema. Nesses ensaios não era adicionado cianeto de sódio à solução.

Em seguida, nos testes para avaliar o efeito da planta sobre o cianeto livre, foram utilizados dois ensaios com aguapé (duplicata) e dois ensaios sem o agente biológico, porém em idênticas condições para controle. Em função da degradação natural do cianeto livre, é imprescindível o acompanhamento com

ensaios de referência a fim de se avaliar a ação real do agente degradador em questão. As soluções utilizadas nos testes foram preparadas com água destilada e cianeto de sódio (P.A.) seco. O tempo de ensaio foi de 48 horas com retirada de alíquotas de solução para análise de cianeto livre a intervalos definidos (0, 8, 24, e 48 horas). Em todos os testes as plantas necessitaram de um pré-tratamento que consistiu na lavagem das raízes das plantas com água destilada e seu condicionamento em solução alcalina (NaOH). O condicionamento das plantas ao pH de teste se mostrou necessário face a um mecanismo apresentado pela planta que, em contato com soluções alcalinas, diminuía o pH dessas soluções até a faixa 7 - 8. O pH do sistema planta/solução foi então controlado e alterado para o pH de teste até que o referido mecanismo não mais atuasse. É possível que esse procedimento tenha causado "stress" nas plantas, mas representa o que aconteceria numa unidade de tratamento em fluxo contínuo.

As plantas eram pesadas antes e após os ensaios. Os beakers utilizados eram encapados com papel de forma a impedir a penetração da luz pelas laterais, simulando um pequeno tanque.

As amostras foram analisadas para cianeto livre o que permitiu, então, avaliar o percentual de degradação desse poluente. O método de análise química utilizado foi o da potenciometria direta, utilizando eletrodo seletivo para íons cianeto (concentrações entre 0,018 e 2,0 mg/L). As amostras com concentrações acima de 2,0 mg/L foram analisadas pelo método de titulação potenciométrica com Titroprocessador METHRON, modelo 682.

4.2 Ensaios em Contínuo

Os ensaios em regime contínuo foram realizados em caixas d'água de amianto com 50 litros de capacidade, revestidas internamente com resina alquídica. A unidade, mostrada na

Figura 2, era constituída de duas linhas de tratamento em paralelo, funcionando em condições similares e apresentando como diferença a presença de aguapés em uma das linhas.

O afluente utilizado nos ensaios foi constituído pela mistura, nas caixas de amianto, de esgoto e de uma solução contendo cianeto, tiocianato, cobre, ferro e zinco. A solução sintética foi preparada pela mistura de cianeto de sódio seco em água filtrada em carvão ativado e posterior adição seqüencial de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfatos de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), além de tiocianato de potássio (KSCN). A composição do afluente, apresentada na Tabela 2, foi produzida pela mistura de 90% de solução sintética e 10% de esgoto.

Tabela 2 - Composição do Afluente.

POLUENTE	COMPOSIÇÃO (mg/L)	
	REGIMES 1 e 2	REGIME 3
Cianeto Livre	19,0	9,1
Tiocianato	23,0	14,0
Cobre	1,6	2,6
Ferro	6,0	2,6
Zinco	1,6	1,6

O esgoto utilizado foi coletado periodicamente na Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário da Penha (Rio de Janeiro) após o decantador primário e colocado em recipiente de PVC acondicionado em refrigerador (5°C).

As composições utilizadas representam efluentes potenciais contendo os principais poluentes normalmente encontrados em soluções produzidas nas usinas de extração de ouro.

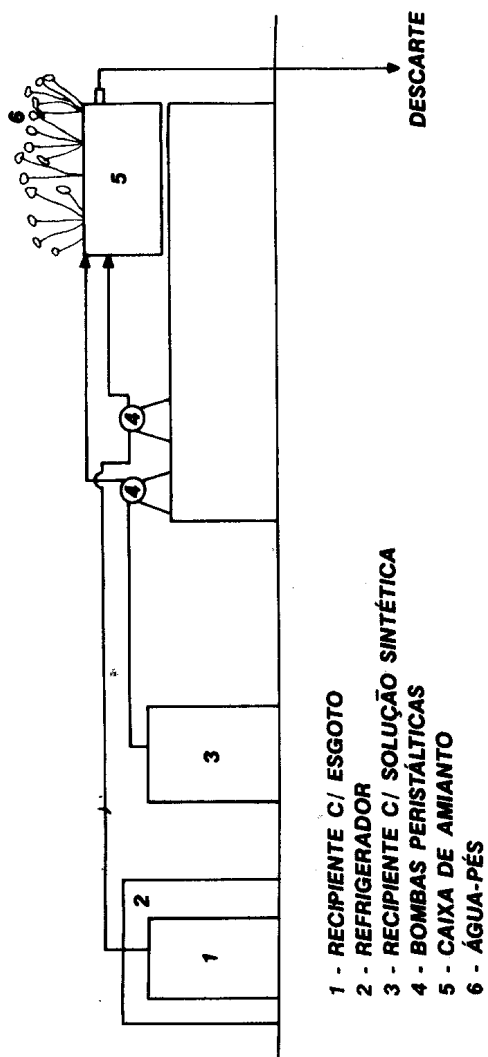


Figura 2 - Esquema da unidade de laboratório para testes em regime contínuo.

As plantas utilizadas nos ensaios foram provenientes do viveiro já citado, e a coleta seguiu um critério estabelecido previamente, visando avaliar o comportamento de plantas com diferentes características de crescimento. As plantas com as características morfológicas, apresentadas anteriormente na Figura 1, são provenientes de áreas ainda pouco infestadas, com poucos indivíduos por área de ocupação. Quando o local está superpovoado a forma de crescimento se assemelha à da planta apresentada na Figura 3, que tem as hastes mais compridas e verticais. Os espécimes utilizados no regime 2 de tratamento possuíam a forma da planta da Figura 1, aqueles utilizados nos regimes 1 e 3 foram similares à planta da Figura 3.

As vazões das bombas, bem como o pH e a temperatura do sistema foram medidos duas vezes ao dia. A solução sintética foi preparada diariamente para minimizar a variação de composição do afluente. As amostras para análise química foram coletadas diariamente, na entrada e na saída do processo, e os testes tiveram duração de 8 dias consecutivos. As análises realizadas foram para cianeto livre, tiocianato, ferro, cobre e zinco. Os métodos analíticos utilizados para determinação da concentração de cianeto livre foram citados em item anterior. No método para tiocianato, utilizou-se a espectrometria a partir da adição de íons férrico à amostra. Os metais foram analisados por espectrometria de absorção atômica. Todos os métodos constam do *Standard Methods* da APHA⁽³⁷⁾.

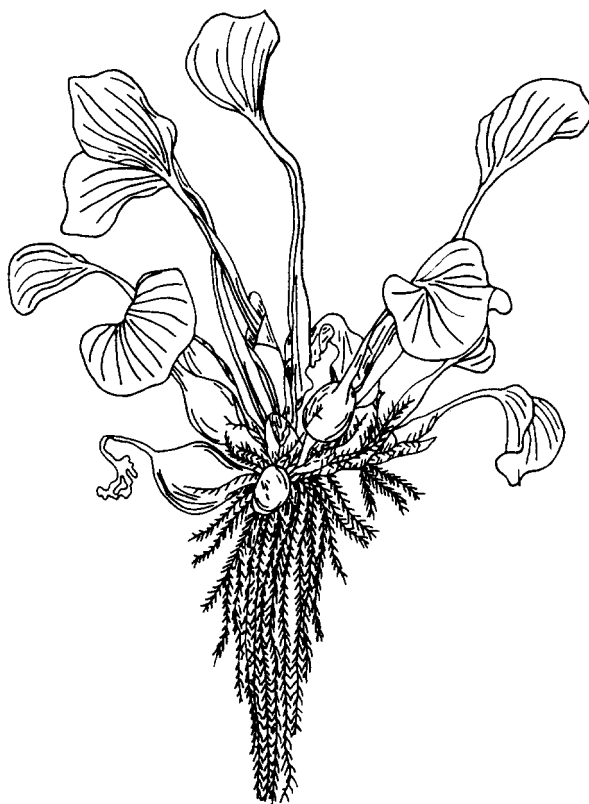


Figura 3 - Agupé característico de locais superpovoados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio em Batelada

Os estudos em escala de laboratório referentes à primeira fase consistiram em avaliar o comportamento do aguapé quando em contato com soluções alcalinas. Inicialmente, foi constatado que este organismo aparentemente possuía um mecanismo de defesa, que ao entrar em contato com essas soluções, alterava o pH do sistema até um valor mais adequado para a sobrevivência da planta. Assim, foram realizados testes de pré-condicionamento das plantas com soluções alcalinas diversas.

Nos ensaios de pré-condicionamento, utilizaram-se soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio ou fosfato de potássio. A modificação do agente alcalino não promoveu um efeito significativo no comportamento posterior da planta em testes para degradar cianeto livre. Cada espécime de aguapé foi capaz de modificar o pH de, em média, 21 litros de solução no pré-condicionamento. Como o volume de solução era trocado a cada batelada de 3,5 litros, verificou-se que o pH retornava sistematicamente para a faixa de 7 - 8 nos 10,5 litros iniciais e, em seguida, para valores cada vez mais próximos a 10 (objetivo do pré-condicionamento), totalizando ao final, quando o mecanismo era neutralizado, 21 litros de solução. A Figura 4 apresenta os resultados médios do procedimento de troca de soluções através do pH após a alteração promovida pela planta e as correções de pH promovidas pela troca de solução alcalina.

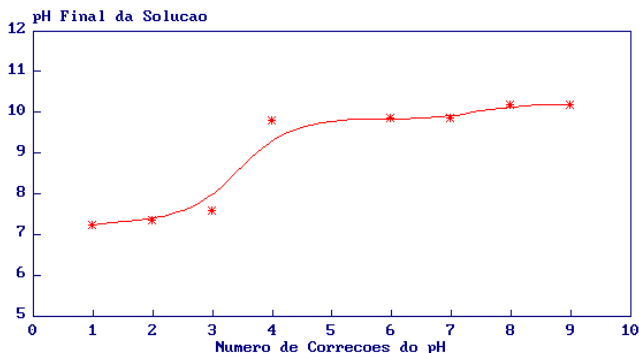


Figura 4 - Alterações de pH promovidas pelo aguapé a partir de soluções em pH 10 em trocas sucessivas de solução alcalina.

Os testes em batelada utilizados para avaliar a influência do pH e da concentração inicial de cianeto livre em solução no processo foram realizados com plantas submetidas ao pré-tratamento com solução de hidróxido de sódio. Foram realizados testes com pH 8; 8,5 e 10. Nos dois primeiros casos, as concentrações de cianeto utilizadas foram de 3, 18, 36 e 50 mg/L. Os resultados não foram adequados porque não se mostraram reprodutíveis, mesmo trabalhando-se com duplicatas em cada teste e realizando-se três ou quatro testes nas mesmas condições. A possível explicação para o fato relaciona-se ao equilíbrio entre o cianeto iônico (CN^-) e o molecular (HCN), que é muito influenciado pelo pH. À temperatura ambiente, o ponto de inflexão da curva que limita as regiões de estabilidade do CN^- e do HCN (Figura 5) situa-se na faixa de 8 - 8,5 e, portanto, grandes variações nos resultados analíticos são previsíveis. Os resultados referentes aos testes com pH 8 e 8,5 não foram, portanto, considerados.

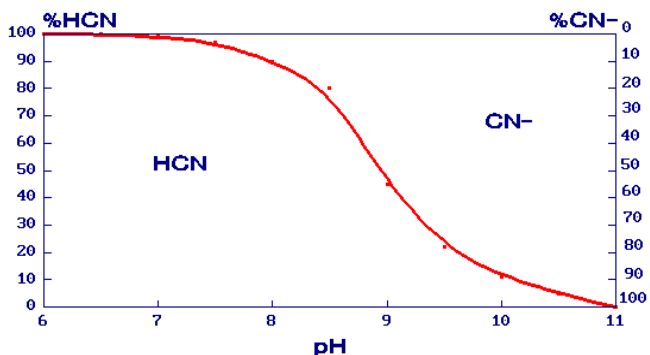


Figura 5 - Efeito do pH na dissociação do cianeto de hidrogênio 25°C).⁽³⁷⁾

Os testes com pH 10 foram realizados com concentrações de cianeto livre de 3, 50, 100 e 300 mg/L. A Tabela 4 apresenta os resultados médios do percentual de remoção de cianeto livre nos ensaios com aguapé e nos ensaios de controle, para comparação.

Tabela 4 - Remoção percentual de cianeto livre, em testes com aguapés e controle.

Parâmetros	Remoção (%)					
	Testes com Aguapé			Testes de Controle		
Tempo (h)	8	24	48	8	24	48
[CN ⁻] _i (mg/L)						
3	36	45	73	7	45	88
50	35	42	57	11	34	68
100	23	24	37	15	17	36
300	3	15	19	0	2	6

É possível verificar que, para concentrações decrescentes de cianeto livre, a ação inicial (8 horas) do aguapé foi crescente em relação à degradação natural (Tabela 4). Esse fato parece ter

relação com a toxicidade do cianeto livre. Assim, para concentrações mais elevadas de cianeto livre, a planta apresentaria um potencial menor de atuação face ao efeito tóxico do poluente sobre o mecanismo de remoção por ela utilizado. Por outro lado, ao final de 48 horas de contato, observou-se que, para concentrações crescentes de cianeto, a ação do aguapé tornou-se significativamente superior à da degradação natural. Isto pode ser explicado pela maior estabilidade do CN^- e pela necessidade de absorção de maiores quantidades de CO_2 do ar para redução do pH e posterior eliminação do cianeto em sua forma molecular (volatilização).

Em todos os casos, nas primeiras oito horas de experimento, o aguapé foi muito mais eficiente do que a ação da degradação natural (testes de controle). Em função dos resultados apresentados e dos testes com aguapé não envolverem a atuação da planta sobre o pH da solução (pois os espécimes utilizados haviam sido submetidos a um pré-condicionamento), podemos concluir que ocorre uma atuação direta da planta sobre o cianeto livre.

Em concentrações mais baixas de cianeto livre, ao final de 48 horas, os níveis de degradação obtidos nos testes de controle foram maiores do que aqueles dos ensaios com aguapé. Esse fato parece indicar uma atuação da planta sobre o cianeto livre, já que, no caso dos testes de controle, a eliminação do cianeto livre tem relação com a alteração do pH promovida pela ação do gás carbônico do ar e seu efeito sobre o equilíbrio cianeto iônico(CN^-)/cianeto molecular(HCN) (Figura 5). Nos testes com aguapé, os dois mecanismos atuam concomitantemente. Os resultados, após 48 horas de ensaio, mostram que nos testes com aguapé ocorreu uma alteração que determinou uma inversão no comportamento anterior. Uma explicação possível pode ser o fato de que, nos testes com aguapé, o acesso do ar à solução é bem menor em face da presença das plantas na sua superfície. Assim, quando a atuação da planta sobre o cianeto livre diminui ou se interrompe, o efeito da variação do pH da solução

promovida pela absorção de CO_2 do ar é menor do que a observada nos testes de controle.

Em nenhum teste foi possível alcançar uma concentração de cianeto livre suficiente para descarte de acordo com o exigido pela legislação ($<0,2$ mg/L). Entretanto, foi constatado que o aguapé possui um efeito degradador do cianeto livre e que, caso a solução seja submetida à ação de várias plantas, é possível que a qualidade para descarte seja alcançada. As menores concentrações de cianeto livre no efluente foram obtidas nos ensaios com 3 mg/L de concentração inicial e estiveram na faixa de 0,6 a 0,7 mg/L. Os resultados obtidos indicam a viabilidade da utilização das macrófitas no tratamento de soluções bem diluídas como um complemento de outros métodos de tratamento ou polimento de soluções para o descarte de barragens.

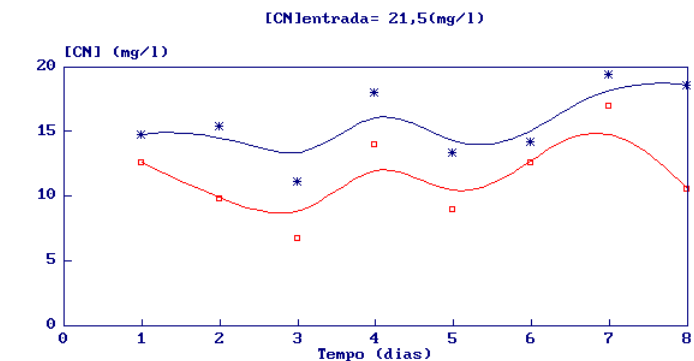
5.2 Ensaios em Contínuo

Os três regimes estudados tiveram como fator diferenciador a composição do afluente, variável nos regimes 1 e 3, e o tipo característico da planta utilizada (se proveniente de região pouco ou densamente povoada), variável nos regimes 1 e 2. No primeiro caso, procurou-se avaliar a eficiência do sistema na remoção de poluentes e sua relação com a variação da composição do afluente. No segundo, foi modificado o tipo de planta utilizada, já que, talvez pelo fato de ser originária de local com grande número de indivíduos por unidade de área, isso poderia interferir na capacidade de reação da planta à presença de poluentes em seu ambiente.

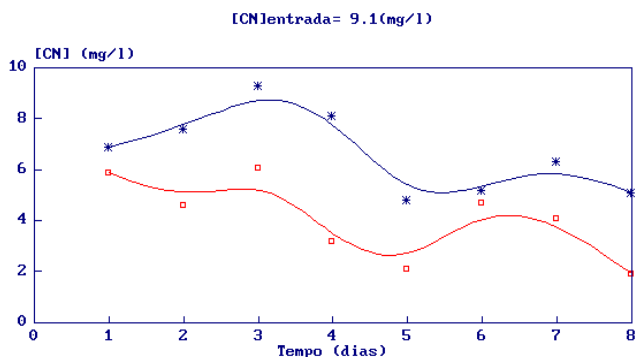
As curvas obtidas com os resultados em regime contínuo apresentaram pequenas variações devido à influência do ambiente externo (temperatura, umidade etc) sobre a volatilização do cianeto molecular. Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

5.2.1 Efeito da Variação da Composição

A modificação na composição do afluente consistiu em reduzir as concentrações de cianeto livre e tiocianato e elevar as de cobre e ferro (Tabela 2). A Figura 6 apresenta os resultados obtidos para cianeto livre nos regimes 1 e 3.



Regime 1



Regime 3

Figura 6 - Resultados da concentração de cianeto livre nos regimes 1 e 3, (*) testes de controle (□) testes com aguapé

Observou-se uma atuação do sistema biológico no tratamento da solução. No entanto, tal atuação não foi suficiente para remover completamente o poluente. Em relação a variação de composição, verificou-se uma ligeira elevação na eficiência de remoção com a diminuição da concentração de cianeto livre. Os resultados médios de eficiência de degradação do cianeto livre nos regimes 1 e 3, com aguapé, foram respectivamente 46% e 56% e sem aguapé de 27% e 26%. Verificou-se a existência de outros mecanismos de degradação que não decorrem da ação biológica, já que no sistema sem plantas foi eliminado cerca de um terço do cianeto livre inicialmente presente. Correlacionando com os resultados obtidos por Knowles e Wyatt⁽³⁸⁾ sobre mecanismos de degradação de cianetos, pode-se indicar que a volatilização parece ser o mecanismo responsável pela remoção do cianeto livre na linha de controle (sem aguapés).

A diminuição na concentração inicial de cianeto livre resultou em um aumento no seu percentual de remoção pela ação do aguapé. É provável que, face ao contato com um ambiente aquático menos poluído, a planta tenha sido capaz de manter sua reação aos agentes poluentes por mais tempo, resultando em uma ação mais prolongada e/ou intensa desse agente biológico. Esse resultado confirma o comportamento observado nos testes em batelada. No entanto, em nenhum dos dois regimes, no tempo de retenção utilizado, foi possível produzir soluções aptas para o descarte ($<0,2$ mg/L).^(28,31) É possível observar na Figura 6, que existiu uma diferença aproximadamente constante entre os resultados das linhas com e sem aguapé, nos dois regimes. No regime 3, próximo ao final do tempo de teste, verificou-se um comportamento descendente das duas curvas, proveniente de mudança climática que favoreceu a volatilização do cianeto livre. Os sistemas de tratamento estavam ao ar livre, porém em área coberta para evitar a ação diluidora da chuva.

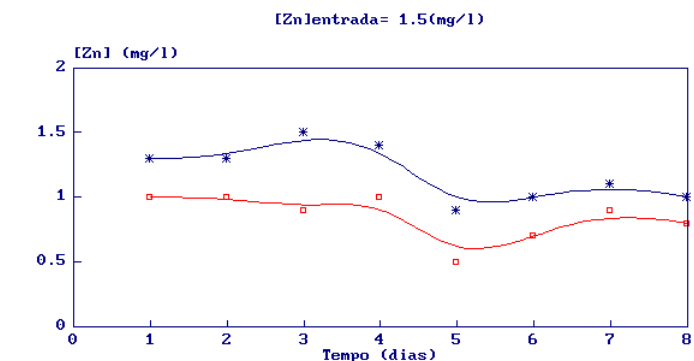
Em relação ao tiocianato, os resultados são bem claros e definitivos. O sistema biológico não promoveu qualquer alteração no íon referido. Em todas as linhas, de todos os regimes, o

percentual de degradação do tiocianato foi zero. O comportamento do tiocianato para as linhas de tratamento biológico e de controle foi idêntico e os valores das concentrações do efluente iguais aos do afluente.

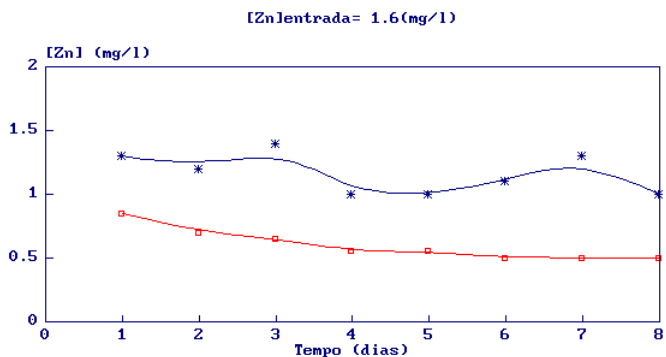
Quanto aos metais presentes em solução (cobre, ferro e zinco), os resultados foram diferenciados. O zinco foi removido parcialmente da solução nas duas linhas de tratamento. Tal efeito tem relação com a estabilidade do complexo de zinco e cianeto presente em solução. Por ser esse complexo o menos estável, a diminuição da concentração do cianeto livre em solução resulta numa maior dissociação do complexo e liberação de cianeto livre e zinco (Zn^{2+}). A diminuição da concentração inicial no afluente determinou uma ligeira melhoria nos percentuais de remoção da linha biológica em relação à linha de controle. Em ambas as linhas de tratamento, ocorreu a volatilização do cianeto molecular que foi formado em função da redução do pH da solução. No caso da linha de tratamento biológico, ocorreu também a ação da planta sobre o sistema. Comparando-se os gráficos da Figura 7, verifica-se que a atuação do aguapé foi mais intensa sobre a solução onde a concentração inicial de cianeto livre e tiocianato foi menor (regime 3). Nesse caso, foram produzidas soluções com concentração média de 0,6 mg/L de zinco. O metal, após a dissociação do íon complexo, deve precipitar na forma de um hidróxido face ao pH do efluente (na faixa de 8 a 9).

O cobre e o ferro apresentaram comportamento idêntico ao do tiocianato, permanecendo em solução nos dois sistemas estudados em todos os regimes. As concentrações de cobre e ferro na solução nas saídas da unidade foram iguais às observadas nas entradas. É interessante constatar uma certa correlação entre os comportamentos apresentados por esses íons (cobre e tiocianato) nesse estudo e no trabalho envolvendo degradação bacteriana relativo a uma outra linha de pesquisa do projeto de tratamento de efluentes contendo cianetos.⁽³⁹⁾ Naquele estudo, cobre e tiocianato apresentaram

comportamentos muito similares, inclusive no que concerne a algumas anomalias verificadas no decorrer do tratamento.



Regime 1



Regime 3

Figura 7 - Resultados das análises de zinco nos regimes 1 e 3, (*) testes de controle (□) testes com aguapé.

A variação na composição do afluente resultou, portanto, num efeito sobre a remoção de cianeto livre e zinco. O afluente com teor mais baixo de cianeto produziu resultados melhores de remoção. Cobre, ferro e tiocianato permaneceram sem

alterações na solução. Em todos os casos, a degradação natural esteve presente no processo de tratamento, contribuindo para a remoção de cianeto livre e zinco, mas, o efeito do aguapé sobre esses poluentes foi significativo.

5.2.2 Efeito da Forma de Crescimento da Planta

Espécimes de aguapé com forma de crescimento diferenciada daquela utilizada anteriormente foram avaliados quanto à capacidade de degradação dos poluentes analisados. Os resultados obtidos (regime 2) serão apresentados a seguir e comparados com os do regime 1. Nesses dois regimes, as condições de tratamento foram as mesmas, diferenciando-se apenas a morfologia das plantas utilizadas.

Os resultados de concentração de cianeto livre no efluente das linhas de tratamento biológico e de controle, obtidos no regime 2, estão apresentados na Figura 8. Os valores médios das eficiências de degradação foram de 22% (controle) e 48% (degradação biológica), os quais comparando-se com os do regime 1 (27 e 46%, respectivamente) demonstram a ausência da influência da morfologia da planta sobre o processo.

Cobre, ferro e tiocianato apresentaram comportamentos similares aos verificados nos regimes 1 e 3. Não ocorreu qualquer variação na concentração desses íons na solução, quer seja na linha com aguapés ou na de controle.

A Figura 8 também apresenta os resultados das concentrações de zinco no efluente para o regime 2. Verificou-se que ocorreu uma redução maior em sua concentração na linha de tratamento biológico do que na de controle. Estes resultados, similares aos obtidos nos demais regimes, permitiram verificar que não ocorreu efeito da modificação da morfologia da planta sobre a remoção de zinco. Nesse trabalho, no tempo de residência utilizado, a redução da concentração de zinco na linha de tratamento biológico foi de 41%, enquanto na linha de controle

ela esteve ao redor de 20%. O efeito da degradação natural (testes de controle) sobre a remoção de zinco foi, portanto, também verificado.

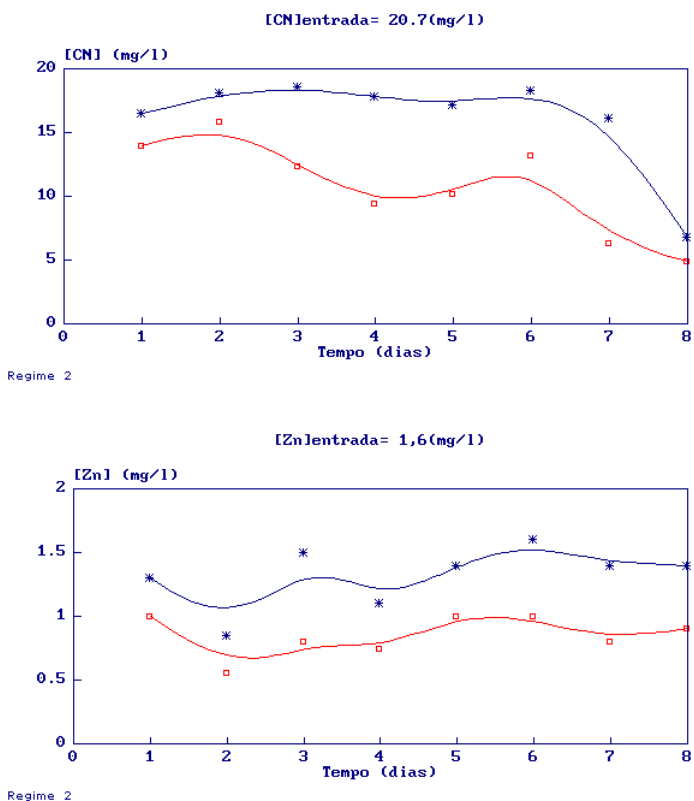


Figura 8 - Resultados das análises de cianeto livre e zinco no regime 2, (*) testes de controle (□) testes com aguapé.

SCHIMIDT⁽⁴⁰⁾ apresenta reduções de zinco em solução de até 77% por degradação natural. Esse resultado pode ser comparado com o obtido no teste de controle, onde só atua esse tipo de degradação. A diferença entre esses resultados (57%)

tem relação com a diferença entre os tempos de residência e entre as áreas de contato líquido/ar, os quais foram menores nos experimentos desse trabalho.

A Tabela 5 apresenta as remoções percentuais diferenciais dos poluentes entre as linhas de tratamento biológico e de controle para os três regimes estudados.

Tabela 5 - Remoções percentuais diferenciais dos poluentes nos 3 regimes estudados.

Regime	1	2	3
Poluente			
Cianeto livre (%)	19	26	30
Tiocianato (%)	0	0	0
Cobre (%)	0	0	0
Ferro (%)	8	12	9
Zinco (%)	23	22	33

Os resultados de remoção de ferro presentes na Tabela 5 tem relação com a não formação de complexos estáveis de ferro com a totalidade do sulfato ferroso adicionado. A literatura^(38,40) 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⁽⁴⁰⁾ para ocorrer uma redução, por degradação natural, na sua concentração e, na maioria dos casos, o ferro permanece em solução. As remoções verificadas não decorrem, portanto, da ação da degradação natural. As diferenças observadas na Tabela 5 são resultantes das variações provenientes desse fenômeno (formação do complexo de ferro com cianeto), que não foram objeto de estudo deste trabalho.

É possível verificar que a introdução de espécimes de aguapé com forma de crescimento diferente não promoveu diferenças significativas nos resultados e que soluções menos concentradas em cianeto livre (regime 3) apresentaram remoções de cianeto e zinco mais elevadas.

6. CONCLUSÕES

- O aguapé quando em contato com soluções alcalinas possui a capacidade de diminuir o pH dessas soluções. Cada aguapé nesse estudo pode alterar o pH de, em média, 21 litros de solução em pH 10, sendo que 10,5 litros para pH 7 e os restantes para valores de pH intermediários entre 7 e 10.
- O aguapé mostrou uma ação direta na degradação do cianeto livre, independente do mecanismo utilizado pela planta para modificação do pH da solução. Portanto, a redução desse poluente em solução pela ação da planta parece não estar relacionada à volatilização do cianeto molecular.
- Nos ensaios em batelada, o aguapé apresentou, nas primeiras 8 horas, um potencial de degradação do cianeto livre bem superior ao observado na linha de controle. Ao final dos ensaios, as eficiências de remoção foram semelhantes.
- O estudo em escala contínua permitiu confirmar a real atuação do aguapé na remoção do cianeto livre. No entanto, nas condições estudadas, não foi possível produzir soluções aptas ao descarte.
- O aguapé não teve qualquer influência sobre o tiocianato, cobre e ferro presentes na solução a tratar.
- Foi observado um efeito positivo do aguapé na remoção do zinco, provavelmente indireto e relacionado à redução da concentração de cianeto livre em solução.

- Em relação aos metais, por estarem complexados com o cianeto, o aguapé não apresentou eficiência em removê-los, em oposição aos resultados apresentados na literatura para soluções ácidas.

- O aguapé pode ser utilizado como tratamento de polimento para efluentes cianetados, mas seu efeito para efluentes com alto potencial poluidor é pouco significativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EARLE, T.T. and PENFOUND, W.T. The Biology of the Water Hyacinth. *Ecological Monography*, v. 18, 4, p. 447-472, Oct. 1948.
2. WOLVERTON, B. C. and MCDONALD, R. C. The Water Hyacinth: from Prolific Pest to Potential Provider. *Ambio*, v. 8, 1, p. 2 - 9, 1979.
3. BOYD, C. E. and VICKERS, D. H. Variation in the Elemental Content of *Eichornia crassipes*. *Hydrobiology*, 38, p. 409-414, 1971.
4. Mafei, M. O Bombril das Águas. *Globo Rural*, p. 41-51, jul. 1988.
5. RAMAPRABHU, T. et alii. Water Hyacinth Control by Natural Water Level Fluctuations in Byramangala Reservoir, India. *Aquatic Plant Manage*, 25, p. 63-64, 1987.
6. PERAZZA, M. C. D. et alii. O aguapé: meios de controle e possibilidades de utilização. *Revista DAE*, 1981.
7. MURAMOTO, S. and OKI, Y. Removal of Some Heavy Metals from Polluted Water by Water Hyacinth. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 30, p. 170-177, 1983.
8. HARDY, J. K. and RABER, N. B. Zinc Uptake by the Water Hyacinth - Effects of Solution Factors. *Chemosphere*, v. 14, 9, p. 1155-1166, 1985.
9. HEATON, C., FRAME, J. and HARDY, J. Lead Uptake by *Eichornia crassipes*. *Toxicol. and Environ.. Chem.*, v. 11, p. 125-135, 1986.

10. HAUSER, J. R. Use of Water Hyacinth Aquatic Treatment Systems for Ammonia Control and Effluent Polishing. *Journal W. P. C. F.*, v.56, 3, p. 219-225, 1984.
11. BLAKE, G. et alii. Incorporation of Cadmium by Water Hyacinths. *Wat. Sci. Tech.*, v. 19, 10, 123-128, 1987.
12. PARKINSON, G. Big Waste-Treatment Job for Water Hyacinth. *Chem. Eng.*, May 4, 34-37, 1981.
13. KAWAI, H. et alii. Pilot-Scale Experiments in Water yacynth Lagoons for Wastewater Treatment. *Wat. Sci. Techn.*, v. 19, 10, p. 129-173, 1987.
14. PINTO, C. L. R. et alii. Aguapé como Concentradora de Prata. *Revista de Química Industrial*, p. 17-27, Agosto 1983.
15. Tratamento de Efluente contendo Prata, Relatório Interno, Providro, 1986.
16. ALMEIDA, G. N. Produção de Metano a partir de Digestão Anaeróbia do Aguapé. *In: 13^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1985, Maceió. Anais. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária.*
17. WOLVERTON, B. C. and MCDONALD, R. C. Vascular Plants for Water Pollution Control and Renewable Sources of Energy. *In : BIO ENERGY 80 WORLD CONGRESS AND EXPOSITION, 1980, Atlanta. Proceedings*, p. 20-122.
18. WOLVERTON, B.C. and MCDONALD, R.C. Application of Vascular Aquatic Plants for Pollution Removal. *Energy and Food Production in a Biological System Report*, National Space Tech. Lab., May, 1975.

19. LOW, K.S. and LEE, C.K. Cyanide Uptake by Water Hyacinths. *Pertanika*, v. 4, 2, p. 122-128, 1981.
20. STEWART III, E. A.; HASELOW, D.L. and WYSE, N.M. Performance Data on Five Water Hyacinth Based Treatment Systems in Flórida. *Aquatic Plants for Water Treatment and Resource Recovery*, Magnolia Publ., 1987.
21. A PRACTICAL Model for Water Hyacinth Based Wastewater Management Design and Operation. AMASEK Inc., Report, Flórida, USA, 1984.
22. LARSEN, V. J. and SCHIERUP, H. H. Macrophyte Cycling of Zinc, Copper, Lead and Cadmium in the Lithoral Zone of a Polluted and a Non-polluted Lake- *Phragmites Australis* (Cv.) Trin. *Aquatic Botany*, V. 11, P. 197-211, 1981.
23. LARSEN, V. J. and SCHIERUP, H. H. Macrophyte Cycling of Zinc, Copper, Lead and Cadmium in the Lithoral Zone of a Polluted and a Non-Polluted Lake - *Phragmites australis* (Cv.) Trin.", *Aquatic Botany*, v. 11, p. 211-230, 1981.
24. MCINTOSH, A.W. et alii. Some Aspects of Sediment Distribution and Macrophyte Cycling of Heavy Metals in a Contaminated Lake. *Journal of Environmental Quality*, v.7, 3, 1978.
25. DENNY, P. Sites of Nutrient Absorption in Aquatic Macrophytes. *J. Ecol.*, v. 60, 3, p. 819-820, 1972.
26. HUEBERT, D. B. and GORHAM, P. R. Biphasic Nutrition of the Submersed Aquatic Macrophyte *Potamogeton pectinatus* L. *Aquatic Botany*, v. 16, p. 269- 284, 1983.
27. WAISEL, Y et alii. Uptake and Transport of ^{86}Rb , ^{32}P , ^{36}Cl and ^{22}Na by fours Submerged Hydrophytes. *Aquatic Botany*, v. 13, p. 179-186, 1982.

28. BASSOI, L. J. et alii., Implementação de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos. CETESB, Série Manuais, Out., 1990.
29. BRASIL. Lei, decretos etc. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução no. 20 de 18/06/1986. Diário Oficial da União, Brasília, 30 de julho de 1986, p. II 356.
30. BERTOLETTI, E. Ensaio Biológicos com Organismos Aquáticos e sua Aplicação no Controle de Poluição. Apostila de Curso, CETESB, Out., 1992.
31. PERSSONE, G. Environmental Toxicology, Apostila de Curso. Environmental Assessment and Management. University of Gent (Belgium), Set., 1991.
32. INGLES, J. C. and SCOTT, J. S. Overview of Cyanide Treatment Methods. *In*: Cyanide and Gold Seminar, Jan., 1981, Ottawa, Canada. Anais.
33. FEEMA. Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos, NT-202, R-10, 07/10/1985.
34. GRANNON, D. J. Toxicity of Cyanide Solution. *In*: Cyanide and the Gold Mining Industry, Jan., 1981, Ottawa, Canada. Anais.
35. BREATHERICK, L. Hazard in the Chemical laboratory. 3^d Ed., Oxford, Alden Press. 1981.
36. WONG, J. M. and MARONEY, P. M. Cyanide Control in Petroleum Refineries. *In*: 44th Ind. Waste Conf., May, 1989, Purdue University, West Lafayette, USA, Anais.
37. CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E. and TRUSSEL, R. R. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17^o ed., USA, Amer. Public Health Ass., 1989
38. KNOWLES, C. J. and WYATT, J. W. The Degradation of Cyanide and Nitriles. Microbial. Control of Pollution. *In*: Soc. for Gen. Microbiol. Congress, March, 1992. Anais.

39. GRANATO, M. Tratamento Biológico de Efluentes Proveniente de Processo de Cianetação de Ouro, para Degradação de Cianeto e Tiocianato e Remoção de Metais Pesados. Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ, 1993. 97p. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)
40. SCHIMIDT, J. W. et alii. Natural Degradation of Cyanides in Gold Milling Effluents. *In* : Cyanide and the Gold Min. Ind. Seminar, 1984, Ottawa, Canada. Anais.

EXTENDED ABSTRACT

Water hyacinth, Eichornia crassipes (Mart.) Solms, is a perennial, mat-forming aquatic plant of wide distribution in sub-tropical and tropical regions. It is a native of Brazil and considered a pest in many countries around the world where, due to the lack of natural enemies, it grew explosively. On the other hand, the use of this macrophyte as a bioagent in removing pollutants has been extensively studied showing how the plant's voracious appetite and explosive growth rate can be put to work.

Gold is usually extracted from gold ores by dissolution in cyanide solutions. During this process significant quantities of wastes are produced. Some of the liquid wastes contain appreciable concentrations of cyanide, as the main pollutant, metals and thiocyanate. Gold mill effluents should be treated before discharge in order to prevent undesirable environmental impacts in the receiving waters.

The present work investigates free cyanide degradation by water hyacinth in alkaline solutions containing 3-300 mg/l cyanide (batch tests) and the possibility of using this macrophyte as a bioagent to treat gold mill synthetic effluents (continuous lab. scale tests). The pollutants removal efficiencies were evaluated as well as the influence of some plant growth characteristics on the treatment performance.

Water hyacinth specimens were collected in Funil dam, located near Rio de Janeiro City, and acclimatised in a small pond at CETEM. Only matured plants were selected. Before the test, they were washed with tap water and then with distilled water to remove the attached debris and plankton. After that, they were placed in a predetermined volume of alkaline solution (batch tests) or in the treatment tanks (continuous lab. tests). The continuous lab. unit was composed of two treatment lines (6,3 l/h), one of them used as a control (free of plant).

All the solutions were made with pro analysis reagents dissolved in distilled water. Solutions with cyanide concentrations of 3, 50, 100 and 300 mg/l were used in batch tests and the

influent of the continuous runs were prepared by mixing synthetic solution (90%) and sewage (10%). The influent composition used in the three continuous runs performed varied from 9 to 19 mg/L for free cyanide, from 14 to 23 mg/L for thiocyanate, from 1.6 to 2.6 mg/L for copper and from 2.6 to 6.0 for iron, Zinc concentration was always around 1.6 mg/L. Sewage was collected periodically from a municipal treatment plant in Rio de Janeiro and the synthetic solution was daily prepared.

All the chemical analysis were performed according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Clesceri, 1989). Only free cyanide analysis were performed in the batch tests, for samples collected at 0, 8, 24 and 48 hours of test. Samples were daily taken from the tanks (Fig. 1), during the time-course of each run, and analysed for free cyanide, thiocyanate, iron, copper and zinc.

It has been observed that E. crassipes has the ability to lower the pH of alkaline solutions and to degrade free cyanide as well. It was found that water hyacinth gradually decreased the pH of its medium from 10 to 6, over a period of time. Each plant could decrease the pH of alkaline solutions up to 21 liters, in the presence or absence of cyanide. Water hyacinth was more efficient to remove free cyanide in the first 8 hours test, compared to cyanide controls, free of plant.

Gold mill synthetic effluents containing free cyanide, thiocyanate and metalocyanides (iron, copper and zinc) was fed to a continuous lab. scale unit. It has been confirmed the ability of water hyacinth to degrade free cyanide and verified that it can induce zinc removal. Probably the zinc concentration in the solution has been decreased due to chemical equilibrium changing occurred in the system. However, copper, iron and thiocyanate remained untouched in the solution. According to the results, water hyacinth is only suitable to be used in conjunction with other cyanide waste water treatments.