

O USO DO TRICKING FILTER PARA TRATAMENTO DO EFLUENTE DO PROCESSO DE CIANETAÇÃO DO OURO

Leonardo Pacheco da Silva

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UERJ

Mauro Rocha Evangelho

Co-orientador, Eng^o. Químico, M. Sc.

Márcia M. Machado Gonçalves

Orientadora, Eng^a. Química, M. Sc.

RESUMO

Este estudo apresenta a influência da razão de reciclo no tratamento biológico do efluente proveniente do processo de cianetação do ouro. Os estudos foram realizados em regime contínuo, em escala piloto, num reator de leito fixo, do tipo "tricking filter". Os resultados

obtidos foram bastante promissores pois a eficiência do processo, no estado estacionário, foi superior a 89% para todos os poluentes. Analisando os resultados verificou-se que a utilização do reciclo nesse tipo de processo não se faz necessária.

1. INTRODUÇÃO

O principal método de obtenção do ouro é a lixiviação desse metal com cianeto. No entanto, a utilização dessa técnica acarreta a formação de grandes quantidades de efluente tóxico, contendo cianeto e metais pesados, que precisa ser tratado antes de ser descartado nos corpos receptores (Catarino *et alli.*, 1997).

Alguns problemas técnicos e econômicos, relativos aos métodos de tratamento usuais de efluentes contendo cianeto, levaram a busca de novas alternativas dentre elas, pode-se citar o tratamento biológico (Gonçalves, M.M.M. & Granato, M., 1997). A companhia *Homestake Mining*, situada em Dakota do Sul (EUA), realizou o estudo mais extenso e importante sobre a biodegradação de compostos contendo cianeto. O sucesso do tratamento biológico permitiu a implantação de uma unidade industrial de biodegradação, que apresenta excelentes resultados na remoção de cianeto

e metais (eficiência de remoção (?) > 95%) desde sua implantação em 1985. (Smith, A. & Mudder, T., 1991).

Alguns estudos foram realizados no CETEM, em escala de laboratório, em um reator do tipo CSTR alimentado continuamente com uma mistura de efluente sintético e esgoto. Nesses estudos, a biomassa aclimatada foi capaz de remover mais que 95% de todos poluentes presentes no afluente. Para concentrações superiores às estudadas verificou-se a necessidade do aumento no tempo de retenção hidráulica visando a manutenção da eficiência do tratamento. Os resultados obtidos mostraram a importância da adição de uma fonte de carbono para a obtenção de uma alta eficiência de remoção dos poluentes (Granato *et alli*, 1995; Gonçalves *et alli*, 1998).

Considerando que o *tricking filter* é um reator de baixo custo, fácil operação e manutenção, resistente a choques de cargas e retém microrganismos que apresentam taxas de crescimento lentas (bactérias que degradam cianeto e tiocianato) resolveu-se avaliar o seu emprego na degradação de efluentes contendo cianetos. Os estudos, realizados em escala piloto, iniciaram-se com a etapa de aclimação da biomassa inoculada ao efluente sintético (Catarino *et alli*, 1997). A etapa subsequente avaliou o comportamento dessa biomassa quando alterou-se a relação volumétrica entre solução sintética e esgoto de 80/20 para 90/10, e quando variou-se a composição dos metais no afluente do biorreator (Silva, L.P. & Gonçalves, M.M.M, 1998). Em ambas as etapas o processo de tratamento atingiu uma elevada eficiência de remoção dos poluentes (>97%), exceto para o ferro (>62%).

No filtro biológico, um dos parâmetros operacionais mais importante é a razão de recirculação (quociente entre a vazão de reciclo e a vazão do afluente) Pesquisas já realizadas (Além Sobrinho, P., 1983) mostraram que a utilização do reciclo promove um aumento na eficiência do processo, impede que o filtro fique seco, além de evitar problemas de entupimento e de odor desagradável no biofiltro. Normalmente, a razão de reciclo varia de 0,5 a 4, porém valores maiores que 10 são utilizados eventualmente. No entanto, já foi demonstrado que uma razão de reciclo superior a 4 não aumenta a eficiência do processo e é antieconômica. (Galler & Gottas em Cantarino, A.A.A., 1997)

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da taxa de recirculação (0 a 0,75) em um reator de leito fixo, do tipo *tricking filter*, empregado no tratamento de efluentes do processo de cianetação do ouro. A escolha de uma taxa de recirculação adequada será muito importante para um futuro *scale.- up* da unidade de tratamento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A unidade piloto onde os testes experimentais foram realizados, em regime contínuo, está representada esquematicamente na Figura 1. O biofiltro era composto de três partes: a inicial (1m), destinada a distribuição do afluente, a intermediária (6,0m), contendo o leito do filtro, e a parte final (0,4m), reservada para a coleta e aeração do efluente. Anéis de polipropileno do tipo *Pall*, com 1,6 cm de diâmetro e altura, constituíram o leito do filtro biológico.

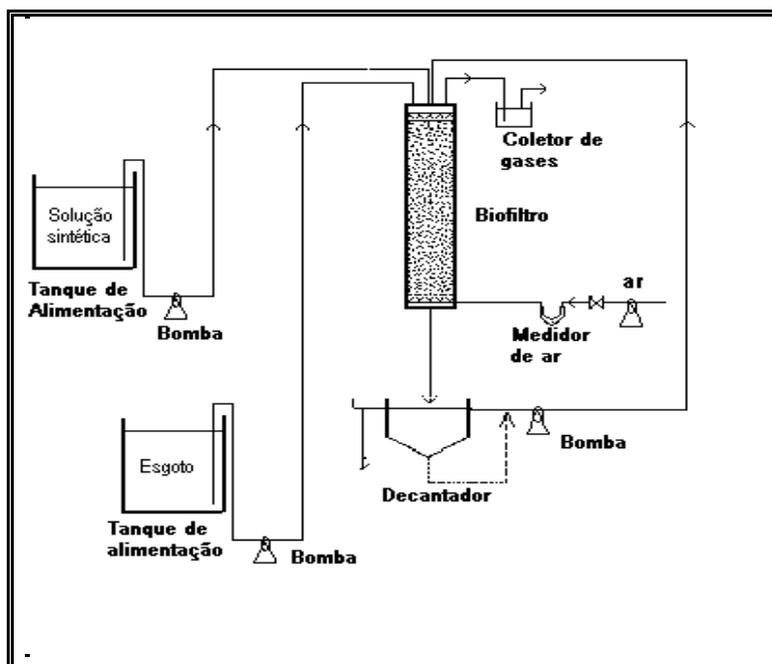


Figura 1 - Representação esquemática da unidade piloto de tratamento.

Três regimes operacionais compuseram esta etapa do estudo, suas principais características (carga hidráulica (C_h), razão de reciclo (R_r), pH, temperatura (T) e concentração de oxigênio dissolvido (OD)) encontram-se na Tabela 1. A duração de cada regime foi de 60 dias. Observa-se na Tabela 1 que as C_h aplicadas ao sistema, incluindo o reciclo, encontram-se dentro da faixa empregada nos filtros de taxa intermediária, de 4 a 10m³/dia. (Além Sobrinho, P., 1983)

Tabela 1 - Condições operacionais.

Parâmetros	Regime ?	Regime ??	Regime ???
R_r	0	0,43 ? 0,02	0,75 ? 0,03
C_h (m/dia)	4,5 ? 0,2	6,3 ? 0,3	8,0 ? 0,7
pH _{afluente}	9,5 ? 0,2	9,6 ? 0,2	9,5 ? 0,3
pH _{efluente}	7,3 ? 0,7	7,2 ? 0,3	5,5 ? 0,8
T(°C)	26,7 ? 2,1	27,2 ? 2,4	28,7 ? 3,2
OD(mg/L)	6,3 ? 0,9	6,1 ? 1,0	7,0 ? 0,6

O afluente utilizado foi composto pela mistura, no reator, de uma solução sintética, cuja composição baseava-se em um efluente do processo de cianetação do ouro, e de esgoto. Ambos eram bombeados ao topo do biofiltro, na razão de 90% (em volume) de solução sintética para 10% de esgoto. O afluente formado percolava pelo filtro atingindo o decantador onde parte desse efluente era recirculado para o topo do biofiltro. Preparada diariamente, a solução sintética era composta pela mistura de cianeto de sódio seco em água e posterior adição dos sulfatos de ferro (??), de cobre e de zinco, além do tiocianato de potássio. Já o esgoto era coletado quinzenalmente na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Penha. As composições médias dos afluentes nos regimes ? ? e ??? encontram-se na Tabela 2.

Amostras do afluente e do efluente do reator eram coletadas duas vezes por semana para realização das análises necessárias ao acompanhamento do processo. As determinações de cianeto livre e tiocianato seguiram métodos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA)* (Clesceri *et alli*, 1989); e as dos metais em solução foram feitas por

espectrometria de absorção atômica. Foram realizadas medidas da concentração de oxigênio dissolvido e pH nos dias úteis da semana.

Tabela 2- Composição média do afluente.

Elemento	Regime ?	Regime ??	Regime ???
Cianeto Livre	23,8 ? 3,2	29,7 ? 2,4	28,7 ? 3,2
Tiocianato	36,2 ? 2,9	30,6 ? 1,7	30,2 ? 2,8
Cobre	4,0 ? 0,3	3,7 ? 0,1	3,7 ? 0,2
Ferro	4,6 ? 1,2	2,9 ? 1,3	3,8 ? 2,6
Zinco	4,0 ? 0,3	3,8 ? 0,2	3,8 ? 0,3

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na forma de gráficos que relacionam a concentração dos poluentes na entrada e na saída do biofiltro, para as três condições estudadas (Figuras 1 e 2).

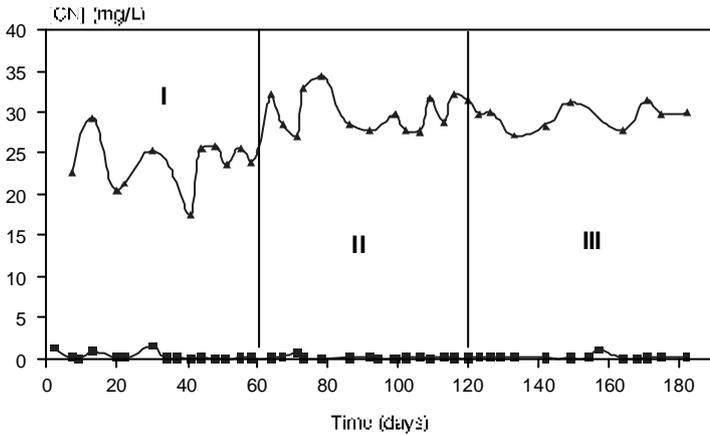
4.1 Degradação do Cianeto e do Tiocianato

Analisando-se a Figura 1A, verifica-se que a biomassa presente não encontrou dificuldades para a degradação do cianeto, devido ao fato de já encontrar-se devidamente aclimatada. A eficiência de degradação do cianeto foi superior a 99%, no estado estacionário de cada condição estudada.

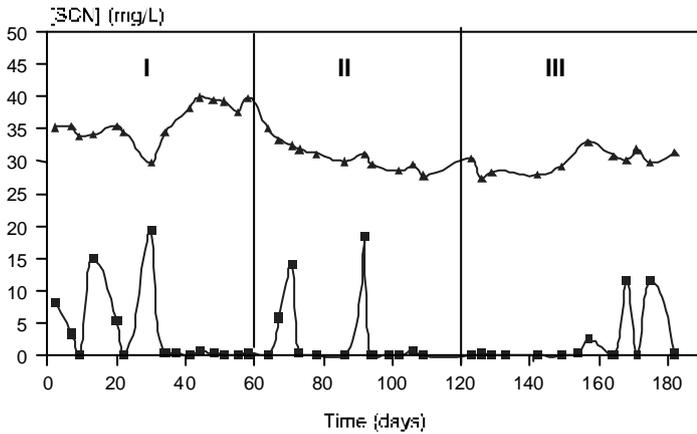
Observa-se, na figura 1, que inicialmente (regime ?) as concentrações de cianeto e tiocianato na entrada do biofiltro encontravam-se fora do valor esperado (cerca de 30 mg/L), o que foi corrigido nos demais regimes.

A baixa eficiência na degradação do tiocianato até a metade do regime ? pode estar relacionada com a brusca mudança na razão de reciclo. Antes do início dos ensaios a unidade de tratamento encontrava-se operando com uma razão de recirculação de 0,50, a qual foi reduzida para 0,0 no regime ? Entretanto, a partir do 34º dia de operação a concentração de tiocianato no

efluente manteve-se abaixo de 0,6 mg/L, indicando a aclimação da biomassa à nova condição operacional. No regime II observa-se, novamente, flutuações na concentração do tiocianato no efluente do reator, sendo que ao final um novo estado estacionário foi alcançado ($[SCN^-] \approx 1$ mg/L). Essa



A



B

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

situação permaneceu até a metade do regime ??? quando verificamos novas flutuações na concentração de SCN na saída do biofiltro.

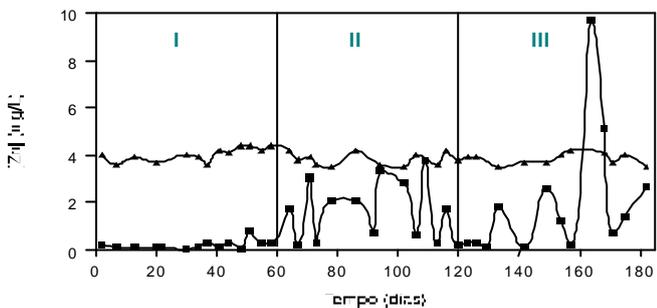
4.2 Remoção do zinco, cobre e ferro

Os metais presentes no efluente (cobre, ferro e zinco) formam complexos com o cianeto, possuindo diferentes constantes de dissociação. Como o complexo de zinco $[Zn(CN)_4]^{2-}$ é o menos estável, quando comparado aos de ferro e cobre, a eliminação do cianeto livre da solução altera o equilíbrio das espécies iônicas e favorece a sua destruição ($K_{ps}=1,25 \cdot 10^{-20}$), liberando os íons CN^- e Zn^{+2} . O zinco em solução pode ser removido de duas formas distintas: precipitação como hidróxido ou biossorção (Gonçalves *et alli.*, 1998).

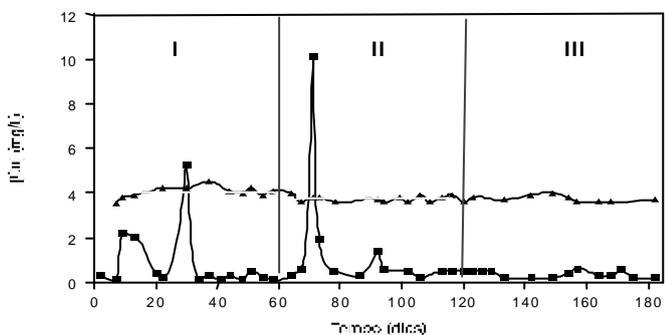
Observa-se que no regime ? a eficiência de remoção do Zn^{+2} foi bastante elevada (Figura 2A), mantendo uma média de 96,5%; já nos regimes ??e ??? houve uma queda acentuada na eficiência de remoção desse metal. Portanto, é bastante provável que no primeiro regime os dois processos de remoção do zinco metálico tenham ocorrido simultaneamente; enquanto nos demais regimes a remoção química, ou seja, a precipitação do $Zn(OH)_2$, tenha sido reduzida. Esse fato tem relação com a diminuição do pH da corrente de entrada no biofiltro, devido ao aumento na razão de recirculação.

Quanto ao cobre, acredita-se que a sua principal forma de eliminação esteja associada a adsorção do cianocomplexo aniônico de cobre por grupos funcionais protonados presentes na biomassa (Evangelho, M.R., 1999). Dessa forma, é possível explicar que a dessorção do metal, observada em alguns pontos (Figura 2B), não tenha resultado na sua precipitação como hidróxido, considerando o pH do meio. Analisando os perfis de remoção do cobre (Figura 2B) e do tiocianato (Figura 1B) verifica-se que existe uma grande semelhança entre eles. Tal fato já foi observado em estudos anteriores (Gonçalves *et alli.*, 1998) e deve-se a ambos os processos de remoção estarem associados à ação da biomassa.

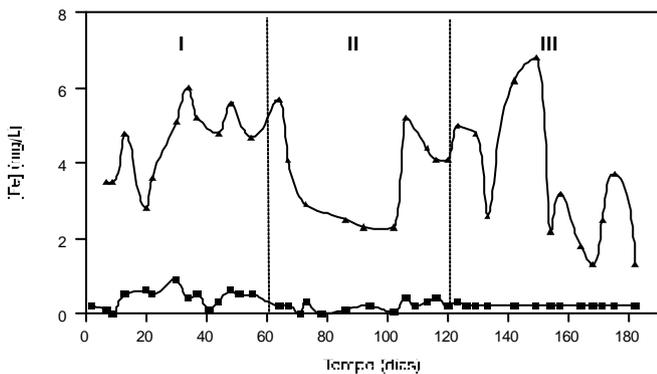
Ferro e cianeto formam complexos muito estáveis, assim a dissociação desse ferrocianato (hexacianoferrato ?) deve-se, provavelmente, à ação da biomassa sobre o cianocomplexo (Evangelho, M.R., 1999).



A



B



C

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

Na Figura 2C, observa-se que a eficiência de remoção do ferro foi bastante elevada ($\eta > 90\%$) em todos os regimes estudados. Nota-se também uma grande flutuação na concentração de ferro no afluente. Acredita-se que essa flutuação esteja associada a não formação de todo o cianocomplexo de ferro (com precipitação de hidróxido de ferro no tanque de alimentação).

4.3 A eficiência de remoção dos poluentes.

A Tabela 3 apresenta as eficiências de remoção (η) e as concentrações no estado estacionário de cada regime para todos os poluentes estudados.

Tabela 3 - Eficiência de remoção dos poluentes e composição do efluente no estado estacionário.

Poluente	Regime ?		Regime ??		Regime ???	
	η (%)	C_f (mg/L)	η (%)	C_f (mg/L)	η (%)	C_f (mg/L)
CN	99,9	0,03	99,8	0,09	99,8	0,05
SCN	98,6	0,6	>99,7	<0,1	99,7	0,1
Cu	90,0	0,4	>89,2	<0,4	89,2	0,4
Fe	92,2	0,4	93,1	0,2	94,7%	0,2
Zn	95,0	0,2	-	-	-	-

Observando a Tabela 3, verifica-se que as eficiências de remoção dos poluentes, no estado estacionário de cada regime, foram bastante elevadas ($> 89\%$). Entretanto, constantes flutuações na concentração de saída do zinco, nos regimes ?? e ???, não permitiram a avaliação da sua eficiência de remoção no estado estacionário.

5. CONCLUSÕES

Avaliando os resultados obtidos pode-se concluir que a recirculação do efluente não mostrou-se necessária para este tipo de tratamento, visto que:

?? A eficiência do processo, no estado estacionário, foi bastante elevada ($\eta > 90,0\%$) no regime ? onde a taxa de reciclo é zero.

?? O aumento da razão de reciclo acarretou uma diminuição do pH do afluente reduzindo bruscamente a eficiência de remoção do zinco nos regimes ??e ???

?? Além disso, no regime ? não foram observados problemas como o entupimento do biofiltro ou odor desagradável ao redor da unidade piloto de tratamento.

BIBLIOGRAFIA

- ALEM SOBRINHO, P. Tratamento de Esgotos Domésticos através de Filtros Biológicos de Alta Taxa. Comparação Experimental de Meios Suporte de Biomassa. Revista DAE, nº 135, p. 58-78, 1983.
- CATARINO, A.A.A. Tratamento Biológico de Efluentes do Processo de Cianetação de Ouro. *Thesis*, COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.
- CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; TRUSSEL, R.R. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17ed., Amer. Pub. Health Ass., 1989.
- EVANGELHO, M.R. Aplicação de um Filtro Biológico para o Tratamento do Efluente do Processo de Cianetação do Ouro. *Thesis*, COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- GONÇALVES, M.M.M. & GRANATO, M. Biological Removal of Free Cyanide, Thiocyanate and Metal Complexed Cyanides from Waste Waters. 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, 1997.
- GRANATO M.; GONÇALVES, M.M.M.; VILLAS BOAS, R.C.; SANT'ANNA JR, G.L. Biological Treatment of a Synthetic Gold Milling Effluent. CETEM/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.
- SILVA, L.P. & GONÇALVES, M.M.M. Tratamento de Efluentes Contendo Cianetos em uma Unidade Piloto de Filtro Biológico. 6ª Jornada de iniciação Científica do Centro de Tecnologia Mineral, 1998.
- SMITH, A & MUDER, T. The Chemistry and treatment of Cyanidation Wastes. Mining Journal Books Limited , London. 1991.