

# AUMENTO DA EFICIÊNCIA E DA VAZÃO DE TRATAMENTO DE UMA UNIDADE BIOLÓGICA DE TRATAMENTO DE CIANETOS <sup>1</sup>

Ana Carolina Tedeschi Gomes<sup>2</sup>

Roberto Antônio Basso<sup>3</sup>

Paulo Roberto Ribeiro<sup>4</sup>

## Resumo

Este estudo teve como objetivo principal aumentar a eficiência de uma Unidade Biológica de Tratamento de Cianetos, localizada em Araucária/PR, assim como elevar a sua vazão de tratamento. Para isso, foram analisadas as influências do pH e da concentração de amônia na instabilidade da operação, além dos efeitos da redução de biomassa na eficiência da clarificação do efluente. Dados físico-químicos do processo levantados durante um período de instabilidade de operação permitiram a obtenção de um diagnóstico prévio dos problemas do processo que foi seguido de aplicação de um plano de ação. Este plano consistiu na adequação do valor de pH antes da estação de tratamento, no controle da concentração de compostos amoniacais e no ajuste da concentração de SSV (sólidos suspensos voláteis) e SST (sólidos suspensos totais) no reator biológico. A implementação destas ações foi acompanhada por análises de laboratório, que indicaram que os resultados obtidos foram satisfatórios, permitindo que fosse elevada e mantida estável a vazão de tratamento. O principal fator influente na estabilidade de operação nesta unidade foi o ajuste e a estabilização do valor de pH do efluente na sua geração, permitindo que os demais parâmetros ficassem adequados à operação da unidade. Observou-se também, através deste estudo, que o lodo ativado em condições adequadas de processo e controle químico, tem uma ótima eficiência na degradação de cianetos e tiocianatos.

**Palavras-chave:** Tratamento biológico de efluentes; Cianeto; Compostos amoniacais.

<sup>1</sup> XXVI Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades - 24 a 26 de agosto de 2005 - Salvador – BA

<sup>2</sup> Engenheira de Processos (Utilidades) – Fosfertil/CAR. Mestranda em Engenharia e Ciências dos Materiais (UFPR).

<sup>3</sup> Operador de Processos (Utilidades) – Fosfertil/CAR. Químico Ambiental.

<sup>4</sup> Técnico de Operação (Utilidades) – Fosfertil/CAR. Químico Industrial.

## INTRODUÇÃO

Neste trabalho será apresentado o estudo de caso de um sistema biológico de degradação de cianetos ( $\text{CN}^-$ ) presentes no efluente de uma indústria petroquímica. O estudo foi baseado em condições existentes de um processo que apresenta algumas deficiências, as quais serão abordadas neste trabalho com a finalidade de se promover o seu estudo e de se propor melhorias.

A busca do aumento da vazão e da eficiência deste sistema foi baseada na necessidade de se tratar neste todo o efluente com cianetos gerado na planta, de forma a não contaminar o lodo do tratamento seguinte, de amônia, principalmente com metais pesados. Isso porque este lodo é reaproveitado no sistema de compostagem.

A Unidade Biológica de Tratamento de Cianetos (UBTC) em questão trata um efluente do processo de produção de amônia, constituído de água contaminada com cianetos, amônia e metais, com capacidade de tratamento de  $13\text{m}^3/\text{h}$  (porém dificilmente era possível tratar acima de  $9\text{m}^3/\text{h}$  antes das intervenções). Este efluente é recepcionado em um tanque de equalização onde ocorre a homogeneização e estabilização das concentrações dos contaminantes. Deste tanque de equalização, o efluente é enviado para o reator biológico, onde, através de lodo ativado, ocorre a biodegradação dos compostos de cianetos ( $\text{CN}^-$ ) e tiocianatos ( $\text{SCN}^-$ ), transformando-os em compostos amoniacais e sulfatos, os quais são removidos posteriormente em outro sistema de tratamento biológico - de nitrificação e desnitrificação.

No reator biológico é necessário fornecer oxigênio para as bactérias e promover a agitação e homogeneização, o que é feito com aeradores de superfície. O lodo ativado é oriundo de um sistema biológico nitrificante, o qual foi aclimatado para o sistema de degradação biológico aeróbio de compostos de cianetos ( $\text{CN}^-$ ).

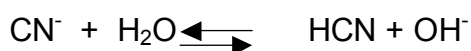
As correntes de fluido que entram no reator biológico são o efluente a ser tratado e o reciclo de lodo. Também é adicionado ao reator biológico metanol que serve como substrato complementar, ou seja, como fonte de carbono para o lodo ativado.

Do reator biológico a mistura de lodo e efluente tratado vai para um tanque de decantação final, onde ocorre a separação do lodo e da água. O lodo sedimenta no decantador e é removido por vaso comunicante para um tanque de armazenamento de lodo. Através de bombas, parte do lodo retorna para o reator biológico e parte é reciclada para manter o nível do tanque de reciclo de lodo.

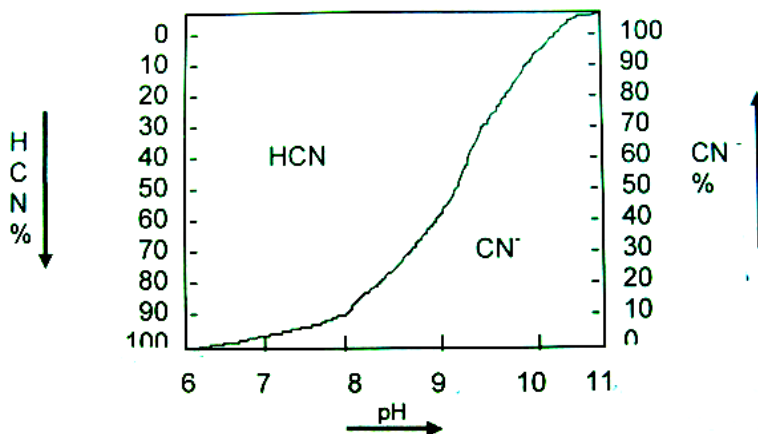
A água clarificada e decantada é enviada para um tanque de equalização do efluente geral da fábrica, de onde segue para outra etapa da estação de tratamento, que envolve os processos de nitrificação e desnitrificação.

Os cianetos compreendem uma grande classe de compostos orgânicos e inorgânicos que contém o grupo ciano ( $\text{C} \equiv \text{N}$ ) como parte de sua estrutura molecular. A toxicidade do  $\text{CN}^-$  é menor de que na forma de HCN. Outros compostos correlatos, também encontrados no efluente a ser tratado na unidade biológica em questão, são o tiocianato e os cianatos.

O equilíbrio entre o íon cianeto e o cianeto de hidrogênio está representado pela equação abaixo. Este equilíbrio é diretamente influenciado pelo pH, sendo que meios ácidos favorecem a formação de HCN, uma vez que existe o consumo de hidróxido, um dos produtos de reação.



A Figura 1 apresenta o percentual da forma de cianeto presente com a variação do pH. Pode-se observar que, para valores de pH acima de 11, todo cianeto está na forma iônica, portanto, não suscetível à volatilização. Por outro lado, abaixo de 9, mais de 50% apresenta-se na forma molecular, favorecendo a sua eliminação da solução por volatilização.



**Figura 1.** Efeito do pH na dissociação do cianeto de hidrogênio a 25°C.

Os compostos de cianeto podem ser classificados em simples, que são aqueles facilmente convertidos a gás cianídrico, e nos cianetos complexos, que requerem procedimentos mais eficazes para que se decomponham. Entre os cianetos simples, destacam-se os de metais alcalinos, alcalino terrosos e o HCN. Os complexos são subdivididos em instáveis, que são os fracos, e os estáveis, mais fortes. Entre os complexos fortes destacam-se os de níquel, ouro e ferro II e III. Entre os complexos fracos destacam-se os de cádmio, zinco, chumbo e manganês.

Os compostos de cianeto estão amplamente presentes em indústrias como petroquímicas, galvanoplastia, indústrias químicas e de mineração, gerando efluentes que deverão ser tratados antes de serem descartados.

O descarte no meio ambiente de efluentes contendo cianeto gera impactos que podem ser caracterizados pela alteração e degradação da qualidade da água dos corpos receptores, prejudicando a vida aquática e, principalmente, criando restrições ao uso desta água para quaisquer finalidades.

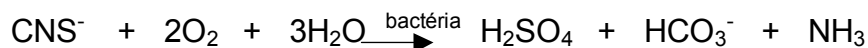
Apesar dos cianetos serem eventualmente tóxicos para todas as formas de vida, diversos microorganismos como algas, bactérias e fungos podem tolerar e até metabolizar cianetos em concentrações bastante elevadas, o que tornou possível adotar o sistema biológico de tratamento de cianeto como alternativa para a biodegradação do cianeto presente no efluente industrial.

A degradação biológica de cianetos consiste na utilização de microorganismos que possuam a capacidade de metabolizar ou transformar estes íons tóxicos em produtos menos agressivos ao meio ambiente. Por essa via de degradação, outros compostos são produzidos, como amônia e sulfatos, podendo ainda ser o cianeto completamente decomposto com incorporação dos átomos de carbono e ou nitrogênio à biomassa.

Alguns microorganismos podem empregar o cianeto como fonte de carbono ou de nitrogênio para seu desenvolvimento. Sabe-se que a principal rota enzimática envolvida na metabolização aeróbia do cianeto seria catalisada pela dioxigenase ou pela monoxigenase, com produção de cianato (OCN<sup>-</sup>), que por sua vez, pela atuação da cianase, seria transformado em gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>).

Vários tratamentos biológicos têm sido apresentados para a remoção de cianetos em efluentes, sendo sugerido diversos gêneros de microorganismos, entre eles: *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cephalosporium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Pseudomonas* e *Corynebacterium*.

O tiocianato sofre degradação através da seguinte reação:



O tiocianato é biodegradável e, nesta reação de biodegradação, também é liberada a amônia. O tiocianato não é tóxico à vida aquática, porém, quando transformado em CNCl, através de cloração, o mesmo passa a adquirir toxicidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

No ano de 2003 foi observada a baixa eficiência de uma Unidade Biológica de Tratamento de Cianetos (UBTC), sendo as principais conseqüências a baixa vazão de tratamento, a instabilidade de operação e a constante não-especificação do efluente da unidade. Vale observar que a eficiência desta unidade é calculada a partir da conversão de cianetos, ou seja, segue a seguinte equação:

$$\text{eficiência} = \frac{(\text{CN}^-_{\text{color}} \text{ entrada} - \text{CN}^-_{\text{color}} \text{ saída}) * 100}{\text{CN}^-_{\text{color}} \text{ entrada}}$$

Com o objetivo de verificar quais seriam as causas básicas para estes problemas, fez-se o levantamento e a avaliação de dados existentes, relativos à operação da UBTC e referentes ao período entre Novembro de 2003 a Abril de 2004. A partir deste período, tem-se feito o acompanhamento do processo em relação às modificações adotadas. Estes dados analisados compreendem a:

- Teores de amônia (NH<sub>3</sub>), cianeto (CN<sup>-</sup>) colorimétrico, cianeto livre, tiocianato (SCN<sup>-</sup>) e pH de entrada e saída do tanque de equalização.
- Vazão de tratamento da unidade.
- Sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos totais (SST) no reator biológico.

Este banco de dados é permanentemente atualizado para controle do processo e é obtido através de análises de amostras que são coletadas de segunda a sexta-feira, às 8h.

As leituras de pH foram realizadas com pHmetros *Metrohm* (modelo 744, Suíça, ± 0,01) e *Peyer* (modelo *Renegraf-digital led*, Brasil, ± 0,01), segundo procedimento 4500-H+ pH Value, *electrometric method*.

As análises de cianeto colorimétrico e de tiocianato foram realizadas em espectrofotômetros visíveis de feixe simples, (*Hach*, modelos DR/2500 e DR/2010, EUA), segundo procedimentos 4500-CN- Cyanide; 4500-CN- B. *Preliminary treatment of samples*, 4500-CN- E *Colorimetric Method* e 4500-CN- M., *Thiocyanate*. Foram utilizados os reagentes da marca Merck, PA. A análise de cianeto pelo método colorimétrico resulta na indicação de toda a forma de CN<sup>-</sup>, inclusive o SCN<sup>-</sup> presente na amostra, sendo o resultado expresso como CN<sup>-</sup> color.

As análises de cianeto livre e cianeto total foram realizadas em titulador automático (*Metrohm*, modelo 716 DSM, Suíça), segundo procedimentos 4500-CN- Cyanide; 4500-CN- B., *Preliminary treatment of samples*; 4500-CN- C. *Total cyanide*

after distillation e 4500-CN- D. Titrimetric method. Foram utilizados reagentes da marca Merck, PA.

As análises de nitrogênio amoniacal foram feitas no pH *Ise-meter*/eletrodo específico (*Orion*, modelo 710 A, EUA) e espectrofotômetro visível de feixe simples (*Hach*, modelos DR/2500 e DR/2010, EUA), segundo procedimentos 4500-NH<sub>3</sub> A. *Introduction*, 4500-NH<sub>3</sub> C., *Nesslerization method* e 4500-NH<sub>3</sub> F., *Ammonia-Selective electrode method*. Foram utilizados reagentes da marca Merck, PA.

As análises de metais foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica (*Perkim Elmer*, modelo 4100, EUA), segundo procedimento *Part 3000 Metals*.

Os teores de sólidos suspensos voláteis e totais foram obtidos utilizando balança analítica (*Sartorius*, modelo BP210D, precisão de 0,00001g), estufa de secagem e esterilização (*Fanem*, modelo 315-SE, Brasil) e mufla (*Fornitec*, Brasil), segundo a metodologia descrita na Normalização Técnica Saneamento Ambiental NT-07, *método L5.149, Método Gravimétrico*.

Os procedimentos quanto ao tipo de frasco, volume de amostra na coleta, preservação e prazo para análise foram seguidos, conforme NBR 9898.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das análises foram possíveis de serem obtidas as médias mensais dos teores de amônia, cianetos colorimétrico e livre, tiocianato e pH referentes à entrada e saída do tanque de equalização, assim como de SSV e SST no reator biológico. Os valores encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

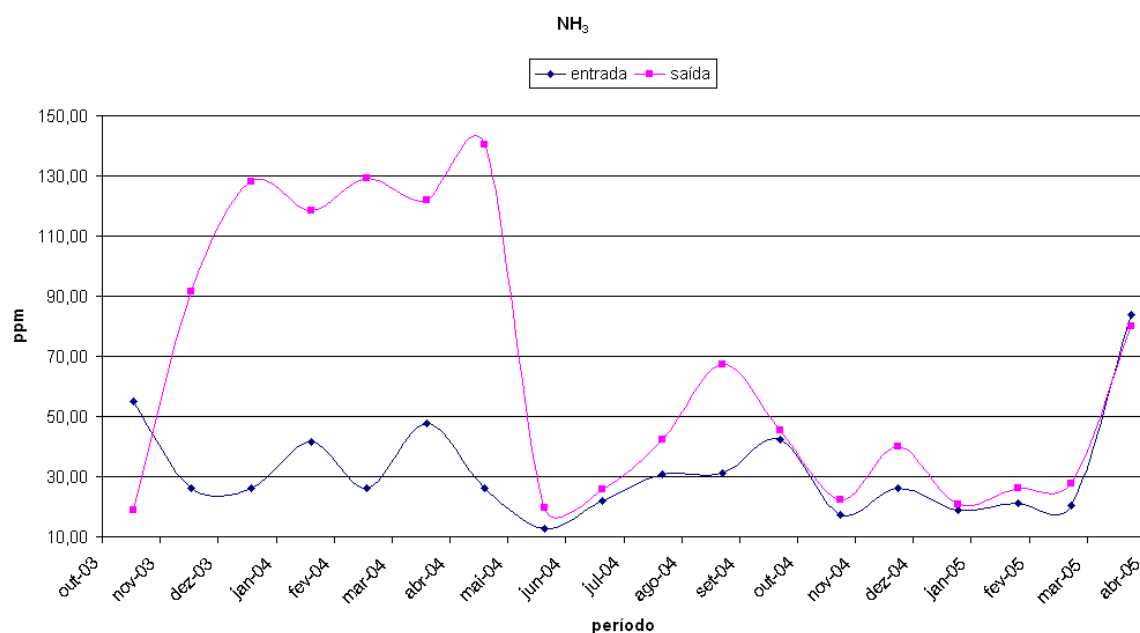
**Tabela 1.** Característica do efluente no tanque de equalização (entrada e saída).

	ENTRADA					SAÍDA				
	NH3 (ppm)	CN- color (ppm)	CN- livre (ppm)	SCN- (ppm)	pH	NH3 (ppm)	CN- color (ppm)	CN- livre (ppm)	SCN- (ppm)	pH
nov-03	54,82	161,91	24,83	137,07	9,12	18,78	61,82	10,21	51,61	11,62
dez-03	26,18	187,90	59,82	128,08	9,76	91,61	93,28	28,30	64,98	9,35
jan-04	26,04	172,17	46,90	125,27	9,45	128,18	126,47	35,07	91,39	9,07
fev-04	41,60	194,61	44,58	150,03	8,82	118,60	127,00	40,08	86,92	9,01
mar-04	26,28	187,82	50,76	137,06	8,98	129,11	153,66	23,21	130,45	9,10
abr-04	47,64	197,33	46,22	151,11	8,52	121,75	133,00	22,24	110,76	9,08
mai-04	26,34	222,19	47,24	174,95	10,59	140,20	129,00	23,27	105,73	9,71
jun-04	12,62	187,18	31,59	155,58	11,26	19,66	190,40	26,68	163,72	11,27
jul-04	21,97	176,00	24,27	151,73	10,46	25,85	107,02	29,43	77,59	10,38
ago-04	30,59	150,52	32,47	118,06	10,89	42,17	172,05	24,84	147,21	10,55
set-04	31,31	184,42	46,57	137,85	11,05	67,50	171,47	26,92	144,56	10,62
out-04	42,40	152,33	42,91	109,42	11,22	45,27	141,64	27,18	114,45	10,64
nov-04	17,48	167,30	43,92	123,38	11,30	22,15	166,40			11,39
dez-04	26,01	192,30	60,00	132,30	11,38	40,11	215,47			11,61
jan-05	19,02	148,40	58,15	90,25	11,01	20,64	158,57			11,35
fev-05	21,05	150,44	56,01	94,43	11,06	26,32	157,44			11,47
mar-05	20,44	192,18	55,59	136,59	11,35	27,80	192,45			11,62
abr-05	83,72	234,74	29,89	204,85	11,28	79,84	200,00			11,77

**Tabela 2.** Teores de SSV e SST no reator biológico.

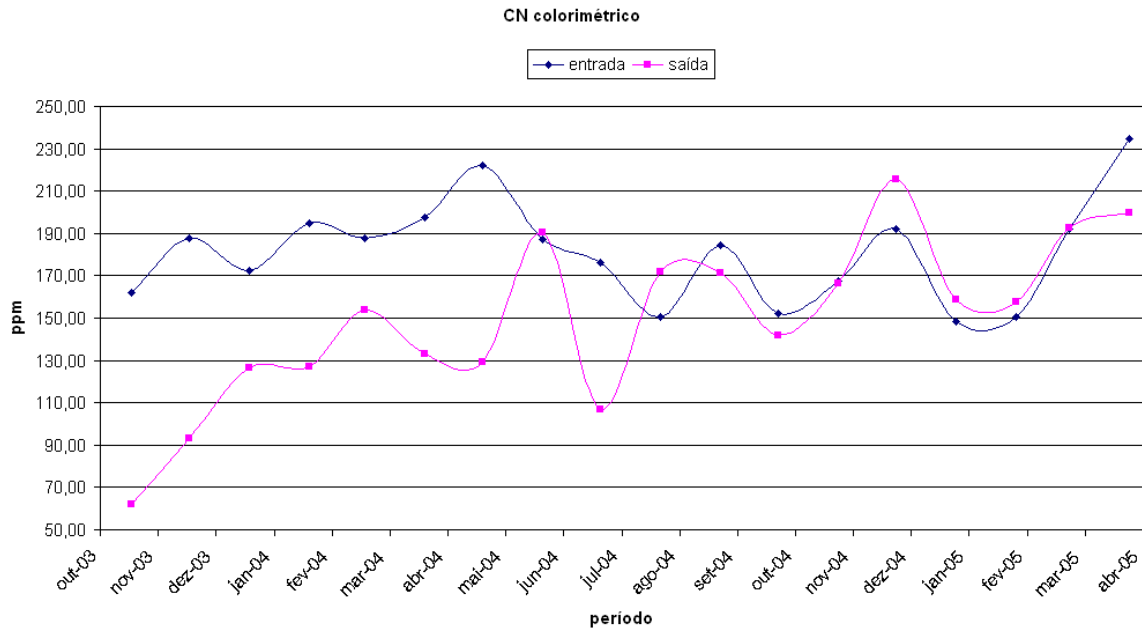
	nov-03	dez-03	jan-04	fev-04	mar-04	abr-04	mai-04	jun-04	jul-04	ago-04	set-04
SSV (ppm)	7303	7471	8078	7756	7659	8353	8718	8774	7548	5700	6168
SST (ppm)	14793	13576	14802	15449	13690	16600	16600	16141	13898	10769	11729
	out-04	nov-04	dez-04	jan-05	fev-05	mar-05	abr-05				
SSV (ppm)	6886	6107	5788	5983	6640	6215	6454				
SST (ppm)	12521	11622	10898	11612	12844	12449	13360				

Nos gráficos abaixo, referentes às Tabelas 1 e 2, é possível verificar que antes da atuação sobre o sistema, os teores de amônia na saída do tanque de equalização eram bem superiores aos de entrada, o que indica formação desta substância no interior deste tanque. Observa-se também que a concentração de cianetos diminui no efluente enquanto este é retido no tanque. Isso nos leva a deduzir que, nas condições estabelecidas até abril/2004, os cianetos poderiam estar sendo parcialmente convertidos à amônia. Vale enfatizar que a elevação da concentração de amônia no tanque de equalização é prejudicial ao sistema de tratamento de cianetos, uma vez que a amônia é um produto da metabolização bacteriana.

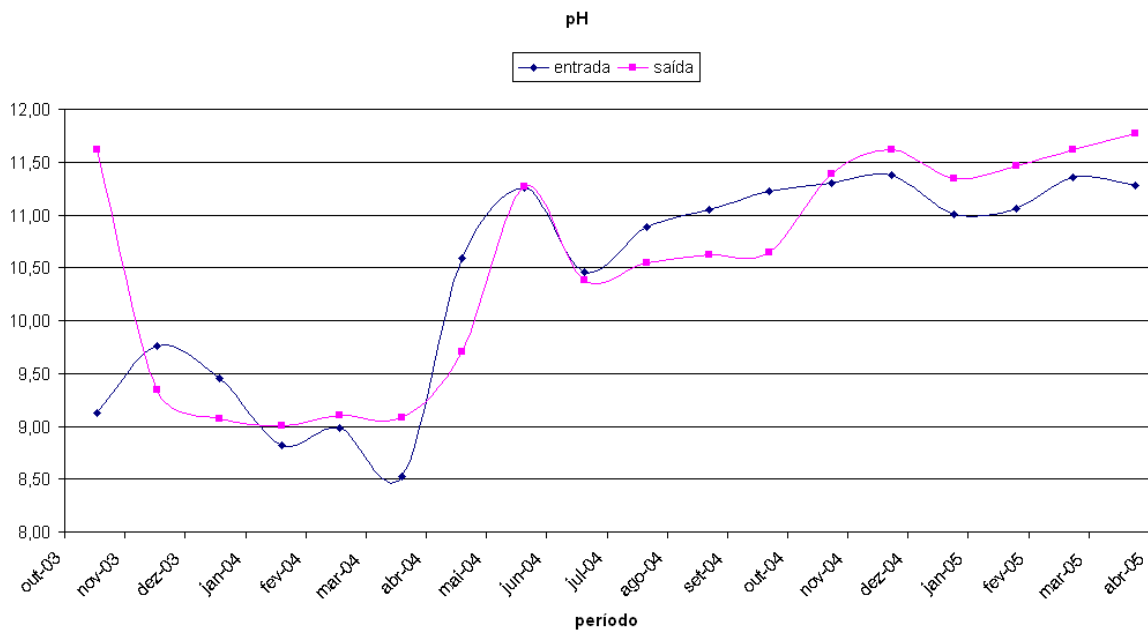


**Figura 2.** Teores médios de amônia na entrada e na saída do tanque de equalização.

Até abril/2004, o pH do efluente a ser tratado era mantido normalmente abaixo de 9,5, por atender o processo onde este efluente é gerado. Como uma alternativa para bloquear a geração de amônia durante a equalização do efluente, elevou-se o pH deste para valores entre 10,5 e 12, ainda mesmo no processo produtivo. Dessa forma, esta ação estaria também mantendo a mínima volatilização do HCN, de acordo com a Figura 1. Como é possível verificar na Figura 2, para os meses posteriores a maio/2004, a geração de amônia no tanque de equalização foi inibida com a elevação do pH.

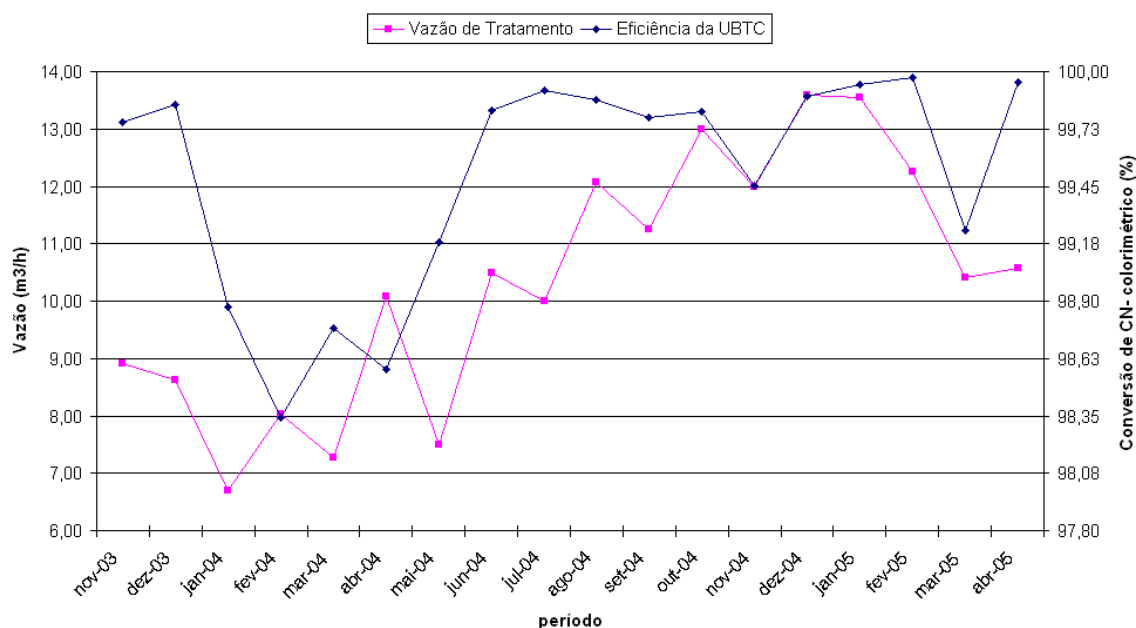


**Figura 3.** Teores médios de cianeto colorimétrico na entrada e na saída do tanque de equalização.



**Figura 4.** Teores médios de pH na entrada e na saída do tanque de equalização.

Quanto à concentração de biomassa, durante a operação da unidade verificava-se dificuldade na clarificação do efluente tratado, limitando a vazão de tratamento. Observando diversas situações operacionais, optou-se em adequar as concentrações de SSV e SST no reator biológico a valores mais baixos, através de maior frequência de descarte do lodo biológico, passando os valores de SSV médios de 8000 ppm para 6000 ppm e, de SST, de 15000 ppm para uma média de 12000 ppm. Após a implementação desta medida (a partir de junho/2004), verificou-se o aumento da qualidade do clarificado, atuando juntamente com o aumento do pH na elevação da vazão tratada (Figura 5).



**Figura 5.** Vazão média mensal de tratamento na UBTC.

Através destas medidas foi possível manter a vazão de tratamento muito próxima ao limite físico da estação de  $13\text{m}^3/\text{h}$ , sendo somente prejudicada por limitações estabelecidas por problemas mecânicos ou no aumento da concentração de contaminantes no efluente do processo devido ao descontrole em sua geração.

Em relação à eficiência do sistema, esta foi incrementada para patamares superiores a 99%, demonstrando uma ótima performance do sistema biológico para a degradação de cianetos.

## CONCLUSÃO

Observou-se durante este estudo que o lodo biológico, em condições adequadas de processo e controle químico, apresenta bons resultados para a degradação biológica de cianetos e tiocianato, desde que as condições necessárias sejam fornecidas.

A ação de elevar o valor de pH na fonte geradora do efluente foi o fator fundamental para a estabilização da operação da UBTC. A partir desta ação, houve uma estabilização das concentrações de cianetos, tiocianato e amônia para tratamento na estação, o que permitiu aumentar a vazão de efluente para tratamento. Isto também permitiu que ocorresse a estabilização da vazão de tratamento, o que é de fundamental importância para um sistema biológico.

Com a estabilização de valores menores de concentração de biomassa (SSV e SST) no reator biológico, ocorreu uma melhoria na clarificação da água de saída da estação após o decantador final, devido ao aumento da eficiência da operação de decantação.

Como recomendação para este sistema, sugere-se a automatização da vazão de tratamento, de forma a facilitar o controle da estação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem os analistas, operadores e engenheiros da Fosfertil que possibilitaram a execução deste trabalho.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GRANATO, M. **Tratamento biológico de efluente proveniente do processo de lanetação de ouro, para degradação de cianeto e tiocianato e remoção de metais pesados.** 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993. p. 5-11, 15-16, 23-34.
- 2 GARCIA, M.L.A.R. **Efeito tóxico de alguns metais pesados e cianeto na digestão anaeróbia de lodos de esgoto.** 1996. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia da Universidade de São Carlos, São Carlos, 1996. p. 5-6, 38.
- 3 APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18.ed. Washington, 1992. p. 4-18-34; 65-69; 75-84.
- 4 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Análises físico-químicas de águas.** São Paulo, 1978.
- 5 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898:** Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

## **Abstract**

The main objective of this study is the increase of the efficiency of a Biological Unit of Cyanide Treatment, located in Araucaria/PR, as well as the increase of its treatment flow. For this, the influences of pH and ammonia concentration had been analyzed during periods of operational instability, beyond the effects of reduction of biomass in the clarification efficiency of the treated effluent. Process physic-chemical data taken during a period of operational instability allowed the establishment of previous diagnosis of the process problems, which were followed by the application of an action plan. This plan consisted of the adaptation of the pH value before the treatment station, of the concentration of ammoniac compounds and of the adjustment in the contraction of Volatile Suspended Solids and Total Suspended Solids in the biological reactor. The implementation of these actions was followed by laboratory analyses that indicated the obtained results had been satisfactory, allowing a high flow for treatment in a very stable system. The main influential factor in the stability of operation in this unit was the adjustment and the stabilization of the value of pH of the effluent in its generation, allowing the other parameters to be appropriate for the unit operation. It was also observed, through this study, that the activated sludge has an excellent efficiency for the cyanides and thiocyanades degradation, in adequate conditions of process and chemical control.

**Key-words:** Biological Treatment of Effluents, Cyanide, Ammoniac Compounds.