

## 5. CONCLUSÃO

A retenção dos metais Zn e Cu no solo foi maior nos sistemas em  $K_2SO_4$  e  $CaSO_4$ , quando comparados ao  $CaCl_2$ . O cálcio, presente no  $CaCl_2$ , pode competir com os metais por sítios de retenção e/ou o sulfato pode causar um aumento na carga negativa do solo, aumentando a retenção. A retenção torna-se maior à medida que o pH aumenta nos três sistemas eletrolíticos estudados.

O Cu move-se mais lentamente do que o Zn pelo solo, independentemente do pH e do meio eletrolítico.

O tratamento do solo com fosfato aumentou a retenção dos metais pesados, devido à alteração da estrutura e do potencial de superfície do solo, constituindo-se, assim, em um método potencial de retenção de metais pesados em solos de disposição de rejeitos.

## BIBLIOGRAFIA

1. FERGUSSON, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press, p.329-375, 1990.
2. EVANS, L.J. Chemistry of metal retention by soils. Environ. Sci. Technol., v.23, n.9, p.1046-1056, 1989.
3. MA, Q.Y., LOGAN, T.J., TRAINA, S.J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. Environ. Sci. Technol., v.29, n.4, p.1118-1126, 1995.
4. SCHNITZER, M., KHAN, S.A.. Soil Organic Matter, , Amsterdam: Elsevier, 1978.
5. MELAMED, R., JURINAK, J.J., DUDLEY, L.M. Site disposal simulation for arsenopyrite processing waste: arsenic mobility and retention mechanisms. In: International Conference Heavy Metals in the Environment, Hamburg, v.2, p.236-239, 1995.

## Estudo Preliminar de Eletrolixiviação de Resíduos da Atividade Garimpeira por Percolação

Marcelo Moreira de Souza

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Orientador, Engenheiro Químico, M.Sc.

## RESUMO

Uma técnica eletrolítica, usando uma célula multicompartimento, é proposta para descontaminar resíduos, provenientes da atividade garimpeira, contendo mercúrio (concentração da ordem de 10000 ppb), empregando uma solução de baixa concentração de salmoura ( $15 \text{ g.dm}^{-3}$ ) como eletrólito. Variáveis como a densidade de corrente anódica e o controle de pH foram investigadas, sendo que os resultados obtidos permitiram obter resíduos com concentração da ordem de 1000 ppb, compatíveis com valores de *background*.

## 1. INTRODUÇÃO

O mercúrio tem sido tradicionalmente removido de resíduos industriais por destilação e condensação, com vistas a sua obtenção como mercúrio elementar. O processo é eficiente do ponto de vista de sua remoção do material; entretanto, perdas de vapor e mesmo de partículas de mercúrio são mais favorecidas em sistemas dessa natureza (1).

Vários pesquisadores apontaram para o uso de processos hidrometalúrgicos como sendo passíveis de oxidar mercúrio em minérios, concentrados e resíduos, utilizando hipoclorito como um agente lixiviante efetivo (2, 3, 4). Butler (5) sugeriu o uso do sulfeto básico de sódio como agente de precipitação de mercúrio, a partir de soluções de hipoclorito para recuperação de mercúrio dessas soluções.

Mais recentemente, interessantes resultados usando hipoclorito no processo de lixiviação de mercúrio foram reportados por Carvalho

e colaboradores (6), que utilizaram soluções salinas concentradas (150 g.dm<sup>-3</sup> de NaCl), com adição de 0,26% (p/p) de cloro ativo, uma relação sólido/líquido de 30% (p/p), mediante agitação da polpa (1050 rpm) para recuperar 97% do mercúrio contido em resíduos da indústria soda-cloro.

Este trabalho apresenta uma contribuição para o tratamento de rejeitos contendo mercúrio elementar (concentrações inferiores a 50 ppm), examinando em particular a descontaminação de resíduos provenientes da extração aluvionar de ouro, após processamentos de concentração gravimétrica e amalgamação.

## 2. OBJETIVO

Este estudo pretende investigar o comportamento de um processo de descontaminação de resíduos da atividade garimpeira de ouro, utilizando uma célula de eletrólise multicompartmento, mediante a avaliação do efeito da variação da densidade de corrente anódica e do pH na remoção de mercúrio.

## 3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

O processo eletroquímico aqui proposto tem suas fundamentações teóricas apresentadas em outros estudos (7, 8 e 9), consistindo no uso de hipoclorito como agente de lixiviação, por percolação, do mercúrio elementar contido em resíduos, a partir da eletrólise de uma solução de NaCl. As principais reações do processo são mostradas a seguir:

Anódica:



Catódica:



A presença da espécie  $[\text{HgCl}_4^{2-}]$ ,  $K = 1,2 \times 10^{15}$ , é dependente da geração de hipoclorito, como resultado da absorção do gás cloro pela solução aquosa da salmoura, conforme as reações a seguir:



Reações secundárias também ocorrem durante o processo, gerando íons clorato,  $\text{ClO}_3^-$ , que aumentam o poder oxidante do meio reacional:



As reações acima, se existir alguma quantidade de ouro no resíduo, realizam a dissolução desse metal, de acordo com a reação a seguir;



sendo o ouro dissolvido co-depositado com o mercúrio gerando um amálgama.

## 4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os procedimentos para identificação da distribuição granulométrica, da composição mineralógica e análise do teor de mercúrio nos resíduos utilizaram, primeiramente, a secagem a temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), a desagregação, homogeneização (tipo Y), quarteamento (Jones) e preparação de uma pilha (em torno de 6,0 kg) para a retirada de uma amostra representativa, sendo em seguida dividida em frações de aproximadamente 0,5 kg para utilização nos ensaios (10).

Uma análise mineralógica expedita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que quartzo foi a espécie predominante nos resíduos (83%), sendo as outras espécies representadas por menores quantidades de minerais pesados e pirita (cerca de 17%), contendo caulinita e zirconita em nível de traços. A Tabela 1 mostra a composição mineralógica do resíduo.

**Tabela 1 - Mineralogia e composição dos resíduos**

Constituintes	Fórmula	Composição (%)
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	83
Ilmenita	FeO.TiO <sub>2</sub>	10
Feldspato	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub>	5
Limonita	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	1
Monazita	(Ce, La)*PO <sub>4</sub>	< 1
Pirita	FeS	< 1

\* elementos majoritários

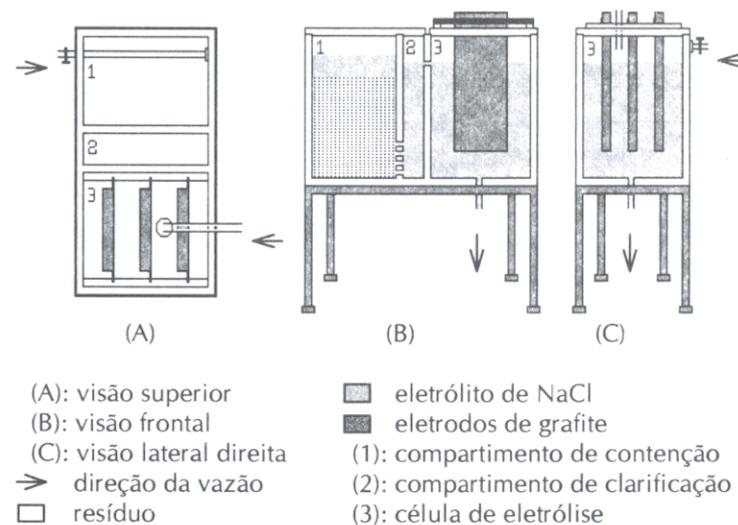
A distribuição de tamanhos dos resíduos variou, desde maior que 3,327 mm até menor que 0,147 mm, sendo que 95% do material se encontravam na faixa inferior a 2,362 mm e somente cerca de 5% do material apresentavam tamanho de partícula inferior a 0,147 mm.

O controle analítico da concentração de mercúrio nos resíduos inicial e final (não tratado e pós-tratamento), foi feito pelo método instrumental de espectrofotometria de absorção atômica por vapor frio. Os sólidos, ao final do tratamento, foram lavados com solução diluída de NaCl (10 g.dm<sup>-3</sup>), e, bem como no início, após secagem, moagem das partículas totalmente abaixo de 0,104 mm e abertura com solução de água-régia diluída (3 volumes de HCl concentrado : 1 volume de HNO<sub>3</sub> concentrado : 1 volume de H<sub>2</sub>O deionizada) (11).

As soluções de NaCl foram preparadas com água não destilada, sendo o ajuste do pH feito com solução de HCl 0,1 N. O pH das soluções foi controlado usando um eletrodo de vidro e medidor Analion (modelo PM 600). O controle analítico da concentração da solução de NaCl foi feito pelo método de titulação volumétrica com solução padronizada de nitrato de prata e K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> a 5% (v/v), em água, como indicador (12).

Os testes laboratoriais foram realizados a temperatura ambiente (25 ± 2°C), numa célula retangular construída de acrílico e adaptada a partir de uma proposta inicial (8), mediante controle galvanostático, com corrente fornecida por fonte galvanostática/potenciostática (Avel, modelo 12 FATR), sendo

ajustada e controlada por multímetro digital (tipo 3465B - Hewlett), tendo a tensão medida a cada 30 minutos, durante 3 horas. A Figura 1 mostra simplificada o arranjo da célula eletrolítica.



**Figura 1 - Esquema simplificado da célula de eletroliviação**

A célula apresenta 3 (três) distintas seções constituídas, respectivamente, de uma seção para contenção dos resíduos a serem tratados (volume útil de 469,6 cm<sup>3</sup>), um compartimento de clarificação (volume útil de 53,3 cm<sup>3</sup>) e a célula de eletrólise propriamente dita (volume útil de 319,8 cm<sup>3</sup>), onde foram colocados os eletrodos de grafite (a uma distância centro-centro de 2 cm), os pontos de sucção e de recalque da bomba de circulação do eletrólito. A recirculação do eletrólito ocorreu mediante a sucção da solução pela base da célula de eletrólise (587 mL.min<sup>-1</sup>), retorno de parte desta vazão (570 mL.min<sup>-1</sup>) para essa mesma seção e a transferência de 17 mL.min<sup>-1</sup> para o compartimento de contenção dos resíduos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra a seguir as variáveis e os resultados experimentais obtidos para a remoção de mercúrio elementar pela percolação dos resíduos com solução de hipoclorito.

**Tabela 2 - Resultados de descontaminação dos resíduos. Temperatura (25 ± 2°C), tempo (3 h), concentração de NaCl (15 g.dm<sup>-3</sup>) [Hg<sup>0</sup>]<sub>i</sub> = 9000 ppb**

Testes	Variáveis		[Hg] <sub>f</sub> ** (ppb)	Remoção de mercúrio (%)
	ia*	pH		
1	0,1	4,0 - 4,5	1111	87,7
2	0,4	4,0 - 4,5	939	89,6
3	0,1	5,8 - 6,7	1435	84,1
4	0,4	5,8 - 7,8	756	91,6

\* ia (A.dm<sup>-2</sup>), \*\* [Hg]<sub>f</sub> é a concentração final de mercúrio

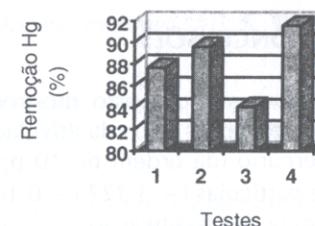
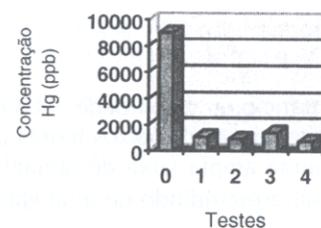
A Tabela 2 mostra que a remoção de mercúrio elementar de resíduos da atividade garimpeira variou entre cerca de 85% e 90%, quando se utilizou a célula multicompartimento. A tensão média ao longo dos ensaios correspondeu a 1,9 e 2,5 V para as densidades de corrente anódica de 0,1 e 0,4 A.dm<sup>-2</sup>, respectivamente, representando uma variação de 32% na tensão para uma alteração na densidade de corrente anódica de 300%. Esses dados nos permitem pressupor que a eletrólise opera em níveis de condutância específica adequada, em relação às densidades de corrente anódica, de modo que a componente ôhmica não se mostrou significativamente dependente do aumento da densidade de corrente anódica, conforme mostra a expressão da lei de Ohm para as soluções aquosas;

$$\frac{I}{a} = \sigma \frac{V}{L}$$

onde a corrente por unidade de área (A.cm<sup>-2</sup>) é igual ao produto da condutância específica do eletrólito (ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) pelo gradiente de potencial (V.cm<sup>-1</sup>).

A maior remoção (91,6%) correspondeu à condição de associação de uso de uma densidade de corrente anódica (ia) 0,4 A.dm<sup>-2</sup> com uma variação de pH entre 5,8 - 7,8, ao longo de 3 horas. Essa remoção pode ser comparada àquela reportada por Carvalho e

colaboradores (6) que obtiveram 97% de remoção de mercúrio de resíduos de concentração elevada (entre 2 e 100 ppm), utilizando a eletrólise de salmoura em uma suspensão agitada (1050 rpm) desses resíduos. Da mesma forma ocorreu com Scheiner e colaboradores (9), que trataram concentrados sulfetados de mercúrio (contendo entre 3 e 75 ppm), obtendo remoções que variaram entre 90 e 98%, em até 6 horas de eletrólise, usando soluções de NaCl de concentração variada (40-100 g.dm<sup>-3</sup>). Uma das diferenças fundamentais entre esses resultados e os obtidos neste estudo está no uso da célula multicompartimento, onde a solubilização do mercúrio elementar ocorre em um compartimento separado de onde acontece a eletrólise, às expensas da percolação do leito de resíduos com uma vazão baixa (17 mL.min<sup>-1</sup>). As Figuras 2 e 3 mostram os resultados obtidos em termos do perfil das concentrações de mercúrio e a remoção total de mercúrio dos resíduos.



**Figura 2 - Concentração residual de mercúrio**

**Figura 3 - Remoção de mercúrio**

Das Figuras se pode observar que a menor remoção ocorreu no teste 3, quando se utilizou uma densidade de corrente anódica (0,1 A.dm<sup>-2</sup>), e se verificou que o pH variou entre 5,8 e 6,7.

Outro ponto a considerar, comparando os resultados de Carvalho (6), Bisang (7) e Scheiner (9) com os obtidos nesse trabalho, diz respeito aos níveis de NaCl utilizados para a geração dos reagentes. Bisang propôs que a concentração mínima de NaCl, capaz de manter em solução pelo menos 90% do mercúrio sob a forma complexa mais estável [HgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>], seria de 50 g.dm<sup>-3</sup>. Este trabalho mostra que, pelo menos a princípio, para resíduos com

baixo teor de mercúrio (na ordem de 10 ppm) esse limite mínimo poderia ser substituído por soluções de concentração da ordem de  $15 \text{ g.dm}^{-3}$ , haja vista que as remoções do mercúrio, à exceção do teste 3, estiveram no entorno de 90%. Admite-se como explicação para este fato, que a relação entre concentrações de íons cloreto e íons mercúrico continuou sendo alta suficientemente (cerca de  $9,6 \times 10^3$ ) para manter o complexo  $[\text{HgCl}_2^{2-}]$  estável na faixa de pH dos ensaios (4,0 - 7,8), favorecendo sua conseqüente descarga nos catodos.

Observa-se ainda que os riscos de formação de HgO (pH acima de 9,0) foram minimizados em função, provavelmente, da adoção de densidades de correntes anódicas mais baixas (faixa de 0,1 a  $0,4 \text{ A.dm}^{-2}$ ) do que aquelas normalmente utilizadas por outros pesquisadores (6, 7, 9), (da ordem de  $1,0 \text{ A.dm}^{-2}$ ), que minimizaram, em especial, a geração acelerada de íons  $\text{HO}^-$  como conseqüência da formação de hipoclorito (reação [4]) e/ou a decomposição da água.

## 6. CONCLUSÕES

O processo proposto mostrou, a princípio, viabilidade técnica para tratar resíduos da atividade garimpeira com baixos teores de mercúrio (da ordem de 10 ppm), numa ampla faixa de tamanho de partículas (+ 3,327 / - 0,147 mm), prescindindo de uma etapa prévia de classificação.

O uso de uma célula multicompartimento, com manutenção do rejeito submerso e percolado continuamente, realizando a eletrólise de salmoura, em um compartimento separado, como etapa geradora do agente de lixiviação, permitiu atingir remoções de mercúrio dos resíduos superiores a 84%.

A adoção de um compartimento intermediário entre o de contenção dos resíduos e o de eletrólise mostrou ser efetivo para a clarificação da solução.

O maior percentual de remoção de mercúrio (91,6%) foi obtido nas seguintes condições operacionais:  $[\text{NaCl}] = 15 \text{ g.dm}^{-3}$ ;  $i_a = 0,4 \text{ A.dm}^{-2}$ ; pH variando entre 5,8-7,8 num tempo de 3 horas e um fluxo médio de percolação dos resíduos correspondente a  $0,25 \text{ mL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .

O uso de uma solução de salmoura (NaCl) de concentração  $15 \text{ g.dm}^{-3}$  não comprometeu a remoção de mercúrio, sendo recomendada a sua reutilização no processo, pois que, função da salinidade, acarretaria impactos ambientais caso fosse descartada.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao PBIC/CNPq pelo suporte financeiro; ao CETEM pelas facilidades oferecidas; ao geólogo Reiner Neumann pelas análises de MEV; à química Elisabeth Paiva pelas análises químicas de mercúrio; ao pesquisador Ronaldo Santos pelas orientações e discussões teóricas, e ao pessoal do Lab. 01 DME pelo ambiente harmônico proporcionado.

## BIBLIOGRAFIA

1. WILKEN, R.D., HEMPEL, M., RICHTER-POLITZ, I. Mercury contamination and decontamination, In: Heavy metals in the environment, Hamburg: p.43-51, 1995.
2. GLAESER, W. Method of producing mercury, U. S. Patent 1,637,481. Aug. 2, 1927.
3. THORNHILL, E.B. Process for extraction of mercury from its ores and other materials, U.S.Patent. 1,119,377 Dec.1, 1914.
4. PARKS, G.A., FITTINGHOFF, N.A., Mercury extraction now possible via hypochlorite leaching, *Eng. Min. J.*, v.6, p.107-109, 1970.
5. BUTTLER, J.N. Studies in the hydrometallurgy of mercury sulfide ores, Bureau Mines, Rept 5, Reno: Univ. of Nevada, p.58, 1963.
6. CARVALHO, J.M.R., GOMES, L.E.R., PEDROSO, A.C., Mercury removal from process sludges via hypochlorite leaching, *Env. Technology*, v.16, p.657-667, 1994.
7. BISANG, J.M., GRAU, J.M. Removal and recovery of mercury from chloride solutions by contact deposition on iron felt. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.62, p.153-158, 1995.
8. SOBRAL, L.G.S., SANTOS, R.L.C. Célula para tratamento de resíduos sólidos contendo mercúrio elementar e processo de

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

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

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

Alessandra Gilibert de Oliveira

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Luis Gonzaga S. Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D

Marcia M. Machado Gonçalves

Co-orientadora, Engenheira Química, M.Sc.

Anderson A. Alves Cantarino

Co-orientador, Engenheiro Químico

### RESUMO

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

### 1. INTRODUÇÃO

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

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