

TRATAMENTO DE EFLUENTES ÁCIDOS GERADOS EM UM PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO COM AUXÍLIO DE SULFETO BIOGÊNICO E ÓXIDO DE CÁLCIO

LOPES, K.C.S.¹, GUIMARÃES, D.², RODRIGUES, M.L.M.³, BERTOLINO, S.M.⁴, LEÃO, V.A.

¹ Universidade Federal de Ouro Preto klingervas@hotmail.com, ²guimaraes.damaris@yahoo.com.br, ³mitchel.marques@yahoo.com.br, ⁴suelibertolino@yahoo.com.br, ⁵versiane@demet.em.ufop.br

RESUMO

A proposta do presente trabalho foi estudar uma forma de tratamento alternativo para efluentes líquidos ácidos ricos em metais utilizando para isso, um efluente sulfetogênico gerado em um reator anaeróbio do tipo UASB. Os ensaios foram realizados em batelada utilizando dois efluentes ácidos distintos: (i) um efluente proveniente de uma coluna de biolixiviação de cobre e (ii) um efluente ácido proveniente de um laboratório de pesquisas na área de Bio&Hidrometalurgia. O efluente da coluna apresentava um pH inicial de 1,7 e elevadas concentrações dos metais: alumínio (546mg/L), cálcio (668mg/L), cobre (38mg/L), ferro (1148mg/L), magnésio (1106mg/L) e níquel (82mg/L), enquanto, no efluente ácido, foi identificada a presença dos metais: cobre (5mg/L), ferro (342mg/L) e níquel (3mg/L), além de um pH inicial de 0,14. O tratamento consistiu em adicionar o efluente sulfetogênico aos efluentes ácidos, em diferentes proporções. Foram observadas remoções consideráveis dos metais, principalmente, ferro e níquel, e uma elevação no valor de pH tanto para o efluente ácido quanto no efluente de coluna. A fim de se obter melhores resultados de remoção para os metais, cobre, alumínio, magnésio, cálcio e zinco, os efluentes foram tratados com cal.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de efluentes; efluente de lixiviação; efluente sulfetogênico; remoção de metais; neutralização.

ABSTRACT

The purpose of the present work was to study an alternative way of treatment for acid-high metal content-wastewater using a sulfidogenic effluent generated in an anaerobic reactor (UASB). Assays were conducted in batch-wise using two distinct acid effluents: (i) an effluent from a column of bioleaching of copper and (ii) an acid effluent from a laboratory research on Bio&Hydrometallurgy. The column effluent showed an initial pH of 1,7 and high concentrations of metals: aluminum (546mg/L), calcium (668mg/L), copper (38mg/L), iron (1148mg/L), magnesium (1106mg/L) and nickel (82mg/L) and the acidic effluent was characterized by the presence of metals: copper (5mg/L), iron (342mg/L) and nickel (3mg/L), and an initial pH of 0,14. The treatment consisted in adding, in erlenmeyers, the sulfidogenic effluent to the acid effluents in different proportions, from which were observed a great removal of the metals mentioned, mainly iron and nickel, and a rise in the pH value for both the acid effluent and the column effluent. Aiming to reach better results on removal of the other metals (copper, aluminum, magnesium, calcium and zinc), it was added lime to the effluent.

KEYWORDS: effluent treatment; leaching effluent; sulfidogenic effluent; metal removal; neutralization.

1. INTRODUÇÃO

A lixiviação ácida é uma tecnologia empregada na metalurgia extrativa, cujo método consiste na separação do metal de interesse presente no minério por processos envolvendo soluções aquosas. Entretanto, com esse processo observa-se a geração de quantidades apreciáveis de efluentes líquidos ricos em metais dissolvidos, os quais normalmente não recebem o devido tratamento, sendo descartados de forma inadequada. Dentre os efluentes gerados pelo setor mineiro-metalúrgico, merece destaque a drenagem ácida de mina (DAM), a qual também se caracteriza pelos altos teores de metais dissolvidos, além de apresentar baixo pH.

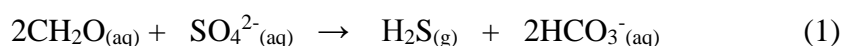
Tais efluentes merecem atenção especial, pois estão associados a inúmeros impactos ambientais, como o aumento do teor de sais dissolvidos nos corpos hídricos (BORMA e SOARES, 2002) e a problemas de saúde em seres humanos e animais, quando descartados em corpos hídricos destinados ao abastecimento humano (WHO, 2011). Devido a esses fatores, é imprescindível que seja realizado o tratamento de efluentes ácidos e ricos em metais.

O tratamento de efluentes, visando à adequação para o descarte conforme a Resolução 357 e 430 do CONAMA (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011), é uma necessidade das fontes geradoras, inclusive do setor mineiro-metalúrgico, portanto, é de fundamental importância o desenvolvimento de uma metodologia que seja eficiente na remoção dos metais e que minimize o excesso de lodo gerado.

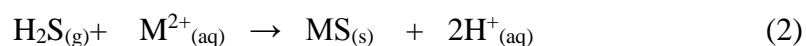
Normalmente, o tratamento convencional de efluentes com esse perfil é feito pela adição de cal, elevando o pH e precipitando os metais na forma de hidróxidos. Apesar de ser bastante usual, esse processo de tratamento apresenta como suas principais desvantagens a grande quantidade de reagente necessária para a neutralização da acidez precipitação dos metais e, conseqüentemente, a geração de grandes quantidades de lodo.

O uso da precipitação de sulfetos metálicos para o tratamento de efluentes contendo metais vem ganhando destaque nas últimas décadas devido às vantagens apresentadas por esse processo em relação aos tradicionais métodos que promovem a precipitação de hidróxidos (KAKSONEN e PUHAKKA, 2007). Em decorrência dessa tendência, surge o emprego do sulfeto de hidrogênio (H₂S) biologicamente produzido em reatores anaeróbios por bactérias redutoras de sulfato (BRS) (HUISMAN *et al.*, 2006).

O processo de produção biológica do sulfeto e alcalinidade pelas BRS pode ser descrito pela reação 1, na qual CH₂O representa a fonte de carbono e elétrons.



O sulfeto de hidrogênio biogênico produzido na reação 1 precipita os metais dissolvidos como sulfetos de baixa solubilidade, de acordo com a reação 2, na qual M²⁺ denota o metal, como Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, ou Ag⁺.



A introdução de alcalinidade (bicarbonato) proveniente do efluente sulfetogênico neutraliza a acidez da água, como descrito na reação 3.



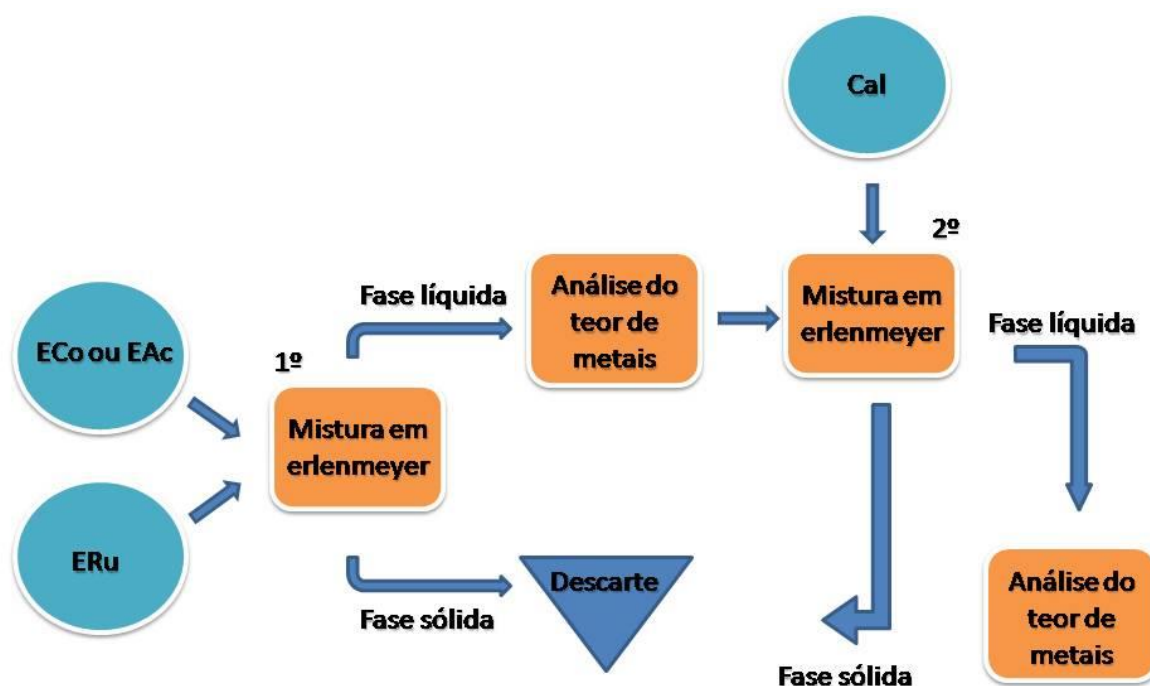
Dentro desse contexto, a proposta do presente trabalho foi estudar um tratamento alternativo para efluentes líquidos ácidos com alto teor de metais utilizando um efluente sulfetogênico, cujas principais características químicas são as elevadas concentrações de alcalinidade (HCO_3^-) e do íon sulfeto (HS^-). A adição de alcalinidade no efluente ácido resultaria no aumento do pH, enquanto, o íon sulfeto seria responsável pela precipitação dos metais na forma de sulfetos metálicos. Dessa forma, o tratamento visa a uma total ou parcial neutralização da acidez e precipitação dos metais minimizando o gasto com reagentes (como cal) e a produção de lodo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em sistema de batelada, em erlenmeyers, utilizando-se dois efluentes ácidos distintos: (i) um efluente proveniente de uma coluna de biolixiviação de cobre, denominado efluente da coluna (E_Co) e (ii) um efluente ácido proveniente das atividades de pesquisa do laboratório de Bio&Hidrometalurgia da UFOP, denominado efluente ácido (E_Ac). O efluente sulfetogênico foi adicionado ao E_Co em diferentes proporções (v:v) que variaram de 1:3 a 1:10 (E_Co:E_Sul) e ao E_Ac nas proporções de 1:10 a 1:100 (E_Ac:E_Sul). Para isto, registrou-se o pH inicial de cada efluente separadamente, efetuou-se a mistura de ambos, esperou-se a estabilização do sistema e verificou-se o pH final. Em seguida, o precipitado formado foi separado por filtração e a solução filtrada teve seus metais quantificados pela técnica de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A partir desses ensaios, observou-se a remoção de metais em todas as condições adotadas de acordo com análise feito pelo ICP-OES e a elevação do pH do meio. Porém, como na proporção de 1:1 os resultados obtidos ficaram mais distantes dos estabelecidos pela legislação brasileira vigente (CONAMA 357 e 430), prosseguiu-se com os ensaios fazendo os testes com cal para verificar a viabilidade de utilização desse composto na adequação desses efluentes, previamente tratados com efluente sulfetogênico. Dessa forma, à solução filtrada dos ensaios realizados na proporção de 1:1 (E_Co:E_Sul) e 1:10 (E_Ac:E_Sul), foram adicionadas massas conhecidas de óxido de cálcio até que fosse atingido valores de pH próximos aos pré-estabelecidos (entre 7 e 9). Em seguida, o precipitado formado foi separado por filtração e a solução filtrada teve seus metais quantificados.

Foram feitos ensaios com os dois efluentes separadamente sem a adição do efluente sulfetogênico para que pudesse fazer uma comparação entre os resultados. Para isso, realizou-se os mesmos procedimentos adotados anteriormente. O pH inicial de cada efluente foi previamente medido (E_Ac=0,14, E_Co=1,7) e posteriormente adicionado massas conhecidas de óxido de cálcio para se alcançar valores de pH próximos aos pré-estabelecidos (entre 7 e 9).

A Figura 1 apresenta esquematicamente a sequência de etapas envolvidas na metodologia adotada no presente trabalho.



1º: Precipitação de metais.

2º: Precipitação de metais remanescentes e elevação do pH.

Figura 1. Fluxograma apresentado todas as etapas realizadas no tratamento dos efluentes Ef_Co e Ef_Ac.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento de efluentes ácidos pelo uso de efluente sulfetogênico envolve os processos químicos de neutralização e precipitação, por possuir alta concentração de alcalinidade (1500 – 3000mg/L) e íons sulfeto (100 – 200mg/L; HS⁻ e S²⁻) que irão contribuir para o aumento do pH e para a precipitação dos metais. A caracterização química do efluente ácido (Ef_Ac) e do efluente da coluna de biolixiviação (Ef_Co) é apresentada na tabela I, juntamente com os limites estabelecidos pelo CONAMA (357/2005 e 430/2011) para lançamento de efluentes.

Tabela I. Caracterização química dos efluentes ácidos e concentração limite dos parâmetros (teores em mg/L).

Efluente	pH inicial	Cu	Ni	Zn	Fe	Al	Ca	Mg
Ácido Laboratório	0.14	4.8	3.1	-	342.2	-	-	-
Coluna Biolixiviação	1.7	37.6	82.3	18.0	1148.4	545.5	668.0	1005.9
Limite CONAMA	6-9	1.0	2.0	5.0	15.0	-	-	-

Dentre os principais impactos ambientais relacionados ao lançamento de efluentes ricos em metais, está a contaminação de corpos hídricos, os quais podem atingir mananciais de abastecimento sendo responsáveis por inúmeros efeitos deletérios à saúde humana. Tais efeitos se manifestam de forma aguda ou crônica, conforme o teor administrado de cada metal presente na água e a forma de contato com tal elemento (WHO, 2011). Dentro desse contexto, conforme pode ser visto (tabela 1; figuras 2 e 3), após aplicar a metodologia de tratamento proposta no presente trabalho, foi observado que o teor dos metais contido inicialmente nos efluentes foi reduzido para valores dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA.

3.1. Tratamento efluente ácido proveniente do descarte de laboratório de pesquisa

Os resultados do tratamento do efluente ácido (Ef_Ac) de descarte de um laboratório de pesquisa em função da razão Ef_Ac: Ef_Sul (v/v) pode ser observada na figura 2. O tratamento do Ef_Ac pela neutralização/precipitação com efluente sulfetogênico proporcionou eficientes remoções atingindo o limite estabelecido para lançamento de efluente (CONAMA) para cada metal, ferro e níquel, a partir da proporção de 1:50. Uma remoção de 96% de ferro foi alcançada, correspondendo a uma concentração residual de 14mg/L, enquanto que, para o níquel, a eficiência de remoção foi de praticamente 100%. Uma estabilização na concentração residual (3mg/L) do cobre foi observada para proporções acima de 1:10, contudo não atingindo o valor estabelecido para o lançamento desse elemento que é de 1mg/L. Portanto, nessa proporção foi realizado um tratamento posterior com cal, para remoção do residual e neutralização do pH.

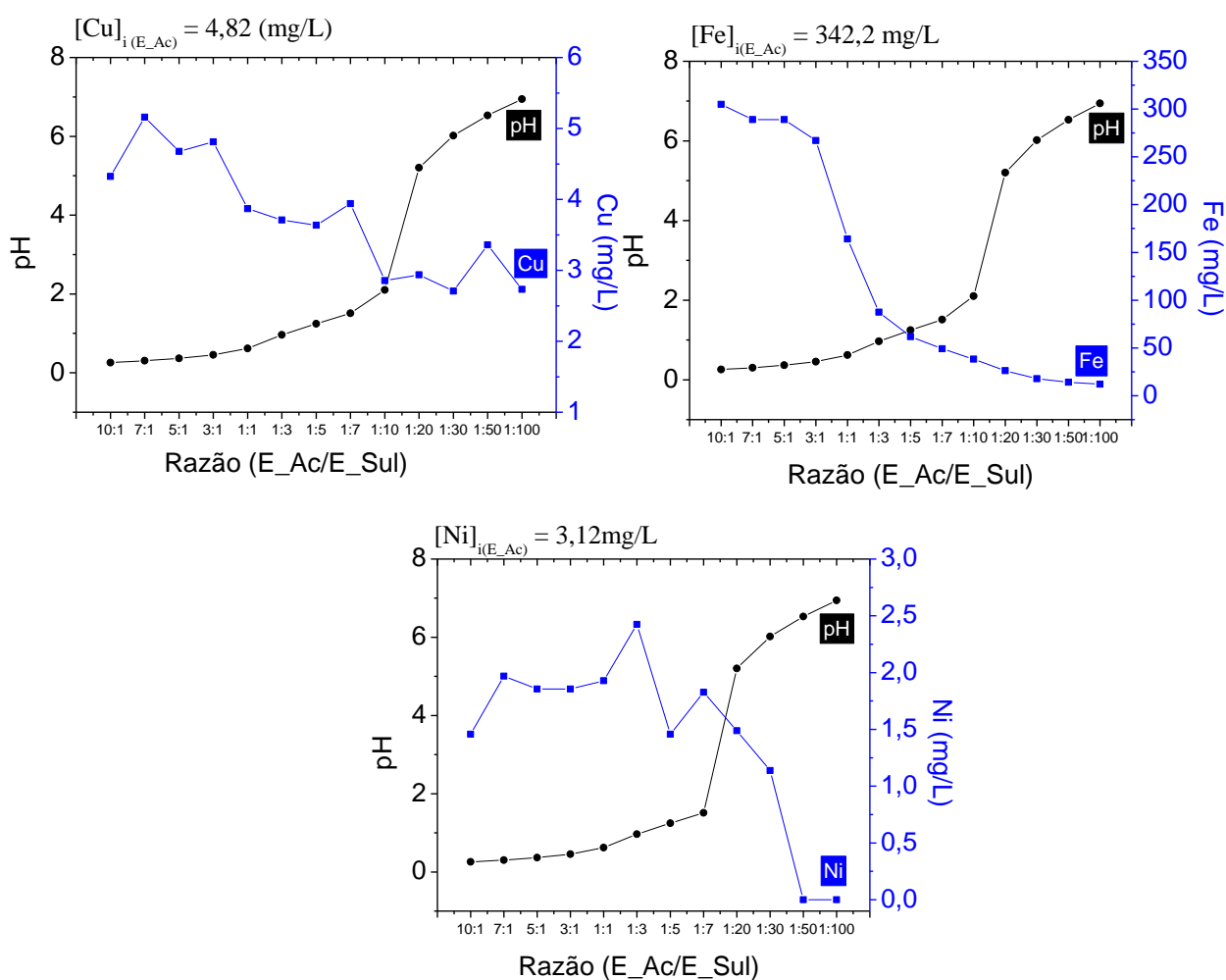


Figura 2. Evolução da concentração dos metais e do pH em função da razão Ef.Ácido:Ef.Sulfetogênico.

O tratamento desses efluentes são necessários devido aos danos à saúde que esses metais podem provocar. Compostos contendo níquel (Ni^{2+} e Ni^{3+}) são carcinogênicos e compostos contendo níquel metálico apresentam indícios de carcinogenicidade. A ingestão excessiva de níquel está relacionada à ocorrência de problemas relacionados ao comprometimento da integridade e desempenho do sistema reprodutivo (KLAASSEN e WATKINS, 2010). Em se tratando do ferro, a organização mundial de saúde não estabelece um valor de referência para a água de consumo

humano, mas afirma que a mesma, contendo até 2mg/L, não apresenta riscos à saúde humana (WHO, 2011).

3.2. Tratamento efluente ácido de colunas de biolixiviação

O tratamento do efluente ácido proveniente de coluna de biolixiviação de minério de cobre (E_Co) pode ser observado na figura 3. De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que assim como no tratamento de efluente ácido citado anteriormente, a concentração residual do cobre foi de 3,5mg/L para proporções acima de 1:3. Para os metais níquel e ferro, os resultados foram satisfatórios para proporções acima de 1:5 (Ni) e 1:7 (Fe), com eficiências de remoção superiores a 97% (residual de 1,5mgNi/L e 8mgFe/L). Para os metais cálcio e magnésio, o CONAMA não apresenta uma regulamentação específica, mas o tratamento de efluentes contendo esses elementos se torna necessário, pois esses podem causar o aumento na dureza da água. Pelo tratamento, foi atingido remoções de 89% (cálcio) e 91% (magnésio). No tratamento proposto sugere-se que a alcalinidade foi responsável pela precipitação do alumínio na forma de hidróxidos. Pela figura 3, observa-se que para valores de pH acima de 3,5 uma significativa remoção do metal, apresentando uma concentração residual de 41mg/L. Para o alumínio, há indícios de que o mesmo possa estar relacionado ao surgimento de doenças como o mal de Alzheimer (consumo de água contendo mais que 100µg/L) (WHO, 2011). Os órgãos mais afetados pela contaminação por alumínio são os pulmões, os ossos e o sistema nervoso. Os sistemas reprodutores, feminino e masculino, também podem ser afetados.

Para o zinco, o CONAMA estabelece o limite de 5mg/L para o lançamento em corpos receptores. Porém, a OMS afirma que o consumo de água contendo até 3mg/L não apresenta riscos à saúde humana. Conforme observado na figura 3, uma eficiência de remoção de praticamente 100% foi atingida na proporção de 1:3. Acima dessa proporção, ocorreu uma redissolução do metal, o que pode ter ocorrido devido à precipitação de outros sulfetos metálicos.

3.3. Ensaios com adição de cal

Nesta segunda parte dos ensaios, foi feita a neutralização dos efluentes ácidos e de coluna com adição de cal (CaO). Para isso, foram utilizadas proporções diferentes de E_Ac:E_Sul (1:10) e E_Co:E_Sul (1:1), cujos resultados não foram satisfatórios apenas utilizando o efluente sulfetogênico. A quantidade de cal utilizada para atingir um valor de pH 8 na proporção 1:10 foi de 0,48g e nos ensaios controle (efluente *in natura*) foi gasto uma massa de 8g para alcançar o mesmo valor de pH. Já na proporção de 1:1, foi necessário adicionar 0,75g de cal para chegar a uma faixa de pH 8, sendo que nos ensaios controle a massa de cal utilizada foi de 4g para chegar ao mesmo valor de pH.

Esses resultados demonstram que a utilização desse método foi eficiente na precipitação dos metais remanescentes da primeira etapa da metodologia adotada. E ainda, pode-se destacar a grande diminuição da quantidade de cal gasto para neutralizar o efluente quando comparado com os ensaios controles.

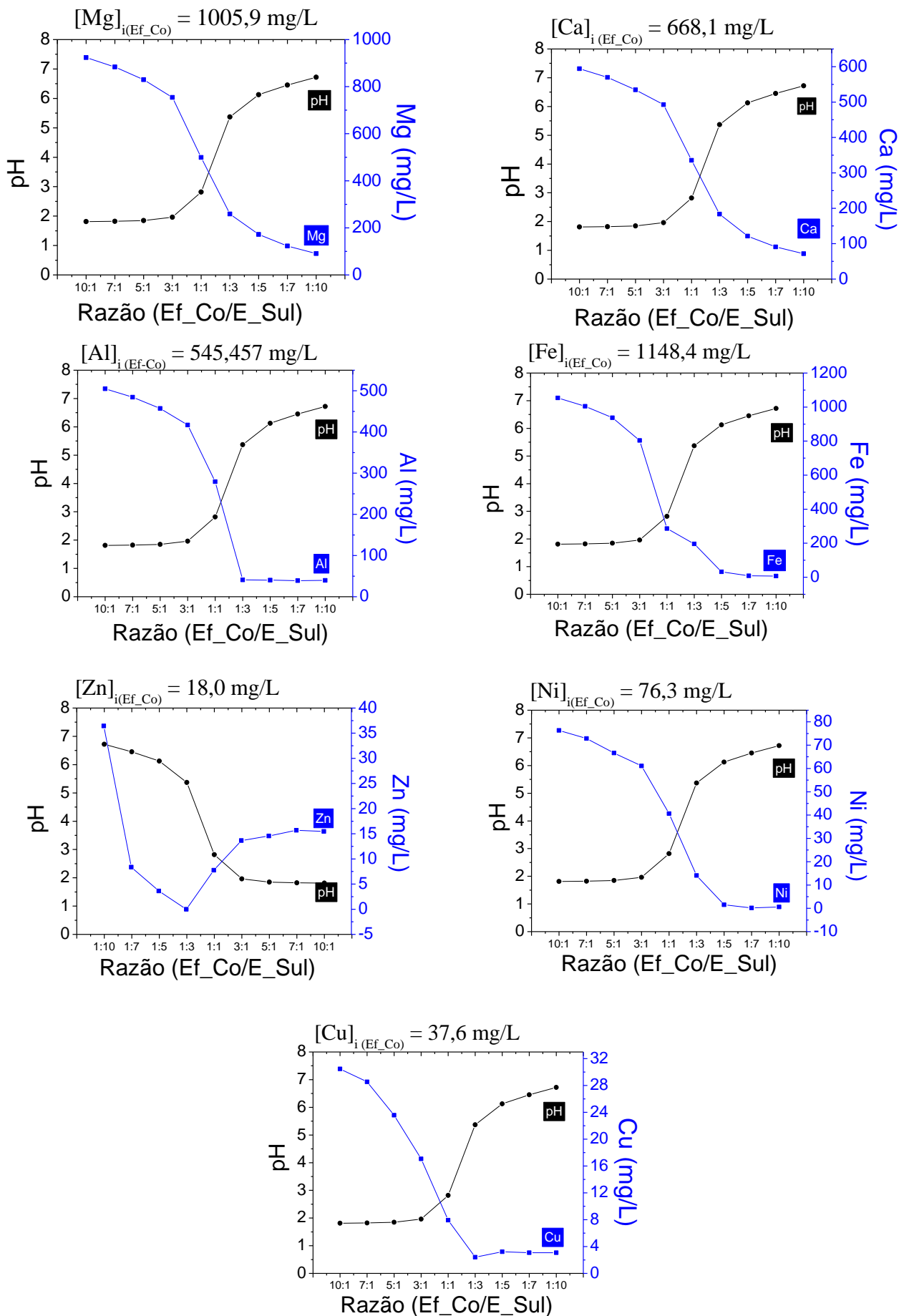


Figura 3. Evolução da concentração dos metais e do pH em função da razão Ef.Ácido:Ef.Sulfetogênico.

4. CONCLUSÕES

Como uma importante forma de contaminação humana se dá pela ingestão de água contendo teores de metais pesados acima do recomendado, é fundamental a adoção de técnicas eficientes para o tratamento de efluentes com esse perfil. Nessa perspectiva, observa-se que a partir do uso do efluente sulfetogênico e posterior tratamento com calfoi possível ajustar os teores metálicos e o pH final aos regulamentados pela legislação ambiental brasileira vigente. Em consequência, pôde-se contribuir para a redução dos impactos ambientais e dos riscos à saúde humana associados ao contato com efluentes semelhantes aos tratados pela técnica proposta.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências FINEP, FAPEMIG, CNPq e CAPES e à UFOP pelo auxílio fornecido para o suporte deste trabalho. Em especial ao CNPq e CAPE pelas bolsas concedidas.

6. REFERÊNCIAS

BORMA, L. S. e P. S. M. SOARES. Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração. In: Cetem/Mct (Ed.). Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente, 2002. Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração, p.243-266

CONAMA. RESOLUÇÃO N° 357, DE 17 DE MARÇO 2005. M. D. M. Ambiente: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> 2005.

CONAMA. RESOLUÇÃO N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. M. D. M. Ambiente: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>> 2011.

HUISMAN, J. L., G. SCHOUTEN, *et al.* Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. Hydrometallurgy, v.83, n.1-4, p.106-113. 2006.

KAKSONEN, A. H. e J. A. PUHAKKA. Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. Engineering in Life Sciences, v.7, n.6, p.541-564. 2007.

KLAASSEN, C. D. e J. B. WATKINS. Fundamentos em toxicologia de Cassaret e Doull, v.Único. 2010.

WHO. Guidelines for drinking-water quality. Genebra. 1: 564 p. 2011.