

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

PROCESSO FÍSICO-QUÍMICO E BIOLÓGICO PARA TRATAR EFLUENTE CONTAMINADO POR CIANETO

Jaqueline Neris Barbosa Coutinho¹
*Patricia Bilotta²

*PHYSICAL-CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROCESS TO
TREAT CONTAMINATED EFFLUENT BY CYANIDE*

Recibido el 20 de septiembre de 2013; Aceptado el 14 de noviembre de 2013

Abstract

Cyanide has been used in thermal processes as an important enabler in the treatment of the steel. However, their presence can cause human poisoning when inhaled and contamination of water bodies when disposed without proper treatment. Accordingly, due to the importance of the issue to human health and environmental quality, this study aims to evaluate the effectiveness of the combined treatment biological and physico-chemical industrial wastewater contaminated by cyanide. The methodology used for the removal of cyanide was coagulation-flocculation (ferrous sulfate), followed by activated sludge biological reactor and filtration. The results achieved an average efficiency of 90.3% removal of cyanide in the final effluent, thus indicating the efficiency of the system. Furthermore, the quality of the final effluent was supplying the demand of the Brazilian legislation in relation to the parameter total cyanide, and secured the reduction of the concentration of barium and parameters of Chemical Oxygen Demand (COD) and Biochemical Oxygen Demand (BOD) which made possible the release of effluent into waterways by service quality limit established by Brazilian legislation.

Key words: Cyanide, industrial effluent, physical-chemical treatment, biological treatment.

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Brasil

² Programa de Mestrado e Doutorado em Gestão Ambiental, Universidade Positivo, Brasil

* *Autor correspondente:* Programa de Mestrado e Doutorado em Gestão Ambiental (PGAMB), Universidade Positivo. Endereço: Rua Prof. Pedro Viriato Parigot de Souza, n. 5300. Bairro Campo Comprido, Cep. 81280-330, Curitiba, Paraná, Brasil.
Email: pb.bilotta@gmail.com

Resumo

O cianeto tem sido utilizado em processos térmicos como importante elemento ativador no tratamento do aço. Entretanto, sua presença pode causar intoxicação humana quando inalado e contaminação de corpos d'água quando descartado sem o tratamento adequado. Nesse sentido, devido a importância do tema para a saúde humana e a qualidade ambiental, este estudo tem o objetivo de avaliar a eficiência do sistema combinado de tratamento biológico e físico-químico de efluente industrial contaminado por cianeto. A metodologia utilizada para a remoção de cianeto foi coagulação-floculação (com sulfato ferroso), seguida por reator biológico de lodos ativados e filtração. Os resultados obtidos atingiram eficiência média de 90.3% na remoção de cianeto do efluente final, revelando, portanto, a eficiência do sistema. Além disso, a qualidade final do efluente passou a atender as exigências da legislação brasileira em relação ao parâmetro cianeto total, bem como garantiu a redução da concentração de Bário e dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), o que tornou possível o lançamento do efluente em cursos d'água pelo atendimento da qualidade limite estabelecida pela legislação brasileira.

Palavras chave: Cianeto, efluente industrial, tratamento físico-químico, tratamento biológico.

Introdução

O aumento da produção industrial e a proximidade entre as indústrias e os centros urbanos trouxeram a preocupação da deterioração da qualidade ambiental e o comprometimento da saúde pública. Como medida mitigatória, nos últimos anos o setor industrial tem buscado alternativas de minimização dos impactos gerados sobre o ambiente, em observância aos critérios estabelecidos na legislação ambiental brasileira.

Dentre os diversos ramos de atividades industriais existem aqueles notadamente de destaque pois são responsáveis pela geração de resíduos altamente tóxicos, cujo tratamento inadequado ou ineficiente pode provocar efeitos altamente nocivos ao ambiente e à saúde humana. Nesse contexto, pode-se citar o cianeto, substância química extremamente tóxica (Dash, 2009; Ismail, 2009).

O cianeto tem sido utilizado no tratamento térmico de peças metálicas como principal elemento ativador do processo de fixação. Entretanto, em razão de sua elevada toxicidade, o uso de cianeto requer especial atenção tanto para resguardar a saúde dos operadores de unidades de tratamento, quanto para se alcançar qualidade mínima adequada do efluente gerado após sua manipulação.

Em indústrias metalúrgicas, por exemplo, o cianeto é utilizado no tratamento térmico do aço como principal elemento ativador capaz de tornar a peça estável. Nesse processo o cianeto mantém uma inter-relação com a taxa de carbono existente, isto é, se a peça for de baixo-

carbono o cianeto irá aumentar a taxa de carbono (processo denominado cementação), caso a peça seja de alto-carbono o cianeto irá manter sua taxa de carbono, evitando, assim, a descarbonização da peça (denominada têmpera). Por esta razão, o cianeto é indispensável nos tratamentos térmicos (Silva, 1988).

No tratamento térmico com cianeto, em geral, se utiliza o "banho de sal", uma mistura de cianeto de sódio (30 a 97%), cloreto de sódio (0 a 30%) e carbonato de sódio (2 a 40%). As temperaturas frequentemente aplicadas nos processos térmicos de tratamento de aço para carbono de baixa liga variam entre 760 a 870°C (Silva, 1988).

O íon cianeto produzido a partir do sal dissolvido é extremamente prejudicial a vida humana e animal, pois se liga fortemente aos íons metálicos componentes de organismo vivo, substituindo esses elementos, como é caso do ferro das proteínas, elemento responsável pela troca de oxigênio molecular das células atingidas. O maior risco de comprometimento da saúde humana está associado ao manuseio incorreto dos sais de cianeto pelos operadores do processo térmico, em razão, principalmente, da liberação do gás cianídrico (HCN) quando o pH da solução é inferior a 7.0. Por essa razão, deve-se evitar a mistura de efluentes contendo cianeto com despejos ácidos (Zugman, 1996; Baird, 2002).

Além do que, o cianeto de sódio e potássio é extremamente tóxico para peixes e outros seres aquáticos. A concentração crítica depende da espécie, da qualidade da água, da concentração de oxigênio dissolvido, da temperatura e do tempo de exposição (Dash, 2009; Ismail, 2009).

Em razão da importância deste tema para a saúde humana e a qualidade ambiental, surgiu o interesse na investigação da combinação do tratamento físico-químico e biológico para a remoção de cianeto presente em efluente industrial, visando o cumprimento dos limites máximos de lançamento de cianeto em corpos d'água estabelecidos pela legislação brasileira, de modo a minimizar os seus efeitos principalmente ao ambiente aquático.

Metodologia

Os experimentos realizados neste estudo foram monitorados durante um período de 8 meses em uma indústria metalúrgica localizada no município de Curitiba, estado do Paraná - Brasil, cuja principal atividade é o tratamento térmico de peças em aço com a aplicação de cianeto. A vazão média de efluente da indústria é de 2.5 m³/h.

A Figura 1 ilustra as principais etapas envolvidas na proposta de tratamento do efluente da indústria em estudo.

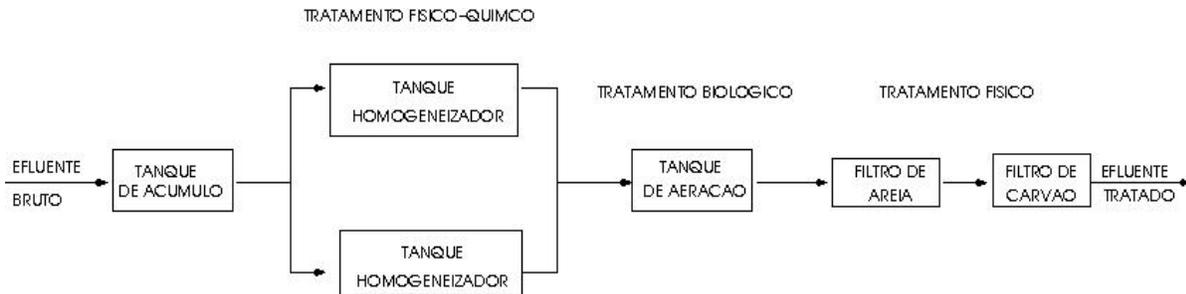


Figura 1. Fluxograma da sequência de tratamento do efluente contaminado com cianeto

O tratamento do efluente foi dividido em três etapas: 1) tratamento físico/químico; 2) tratamento biológico; 3) tratamento físico, que compreendem cinco unidades de tratamento. São elas: a) um tanque de acúmulo com capacidade para 5000 l/dia; b) dois tanques de homogeneização de 7.5 m³ cada (para o tratamento físico/químico); c) dois leitos de secagem com capacidade para 320 l/dia cada; d) um tanque de aeração para 10000 l/dia (para o tratamento biológico); e) dois filtros, um de areia e outro de carvão ativado com capacidade para 50 l cada (para o tratamento físico).

Etapa 1: Tratamento Físico-Químico

O sistema de tratamento físico-químico possui dois tanques de homogeneização do efluente bruto com 2 m de altura e 2 m de diâmetro. A agitação é provida por ar comprimido em fluxo intermitente aplicado em apenas um dos tanques, enquanto o outro permanece como tanque reserva caso a vazão de entrada supere a capacidade limite do primeiro tanque de acúmulo.

O tratamento físico-químico era realizado com a aplicação de soda cáustica, peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico, sulfato ferroso e polímero no tanque de homogeneização, para promover principalmente a oxidação do cianeto a cianato, sob ação do peróxido de hidrogênio (substância bastante utilizada por seu potencial oxidante superior ao oxigênio, além de ser solúvel em água e de fácil manuseio) (Braile e Cavalcanti, 2003).

A oxidação do cianeto, geralmente, é conduzida em pH próximo de 11, visto que o cianeto não pode ser misturado a ácidos, pois nesse caso se transforma em gás cianídrico, altamente tóxico. Quando o pH é inferior a 11, é adicionada soda cáustica para se elevar o pH do efluente e se iniciar o tratamento. Em pH maior ou igual a 11 ocorre a oxidação do cianeto a cianato, na presença de peróxido de hidrogênio e sob agitação com ar comprimido em fluxo intermitente. O tempo de contato para o desenvolvimento das reações químicas foi de 24 horas. Em seguida, era adicionado H₂SO₄ para correção do pH (~8). Paralelamente à neutralização ocorre a oxidação do cianeto produzindo CO₂ e N₂ molecular (Braile e Cavalcanti, 2003).

Após 24 horas de reação foi adicionado sulfato ferroso ao efluente para promover a coagulação-floculação com o objetivo de favorecer a formação de flocos para a remoção de sólidos em suspensão. Concluída a fase de floculação, a injeção do ar comprimido era suspensa para permitir a sedimentação dos flocos formados, e o efluente clarificado seguia para o tanque de aeração.

O lodo da decantação acumulado no tanque de homogeneização era encaminhado para dois leitos de secagem, para proporcionar o aumento do teor de sólidos. Cada leito de secagem possuía volume útil de 320 L (comprimento 1.5 m; largura 1 m; altura útil da camada de lodo 0.5 m; profundidade total do tanque 1.70 m).

Os dois módulos de leito de secagem eram cobertos com telhas fibra-cimento e possuíam uma vala central de drenagem, cujo perfil media 40 x 50 cm, preenchida com pedra brita nº 01, 02 e 03 e areia grossa (25 cm). As valas tinham por finalidade drenar a fração líquida do lodo, para o seu retorno ao tanque de homogeneização. Após a secagem do lodo era feita sua retirada manualmente e seu armazenamento em tambores de 200 L destinados ao co-processamento, visto que o lodo gerado era constituído de substâncias altamente tóxicas.

O sulfato ferroso, juntamente com a soda cáustica (NaOH), também favorece a formação do hidróxido de bário insolúvel - $Ba(OH)_2$, removendo do efluente os íons bário. Esse elemento possui função importante no processo térmico, pois responde pela revelação das estruturas das peças em aço inoxidável (Braille e Cavalcanti, 2003).

Etapa 2: Tratamento Biológico

O tratamento biológico foi realizado no tanque de aeração, com o sistema de lodos ativados por batelada, portanto, no mesmo tanque ocorriam reações bioquímicas entre a matéria orgânica e os microrganismos ali existentes (tratamento biológico) e a sedimentação da biomassa (operado como decantador secundário). A capacidade do tanque de aeração era de 10000 L (diâmetro 2 m; altura útil 3.2 m).

O sistema intermitente era eficiente e bastante vantajoso economicamente, devido ao seu baixo custo de implantação, visto que um único tanque desempenhou duas funções distintas (reator biológico e decantador). A decantação ocorria quando o ar comprimido com fluxo intermitente era suspenso e os flocos em suspensão decantavam.

O tratamento biológico que ocorria no tanque de aeração era devido ao contato entre a massa de microrganismos e o oxigênio dissolvido introduzido na etapa de aeração, aumentado, assim, a concentração de biomassa disponível no sistema e acelerando a decomposição da matéria orgânica em suspensão e solúvel. Essa etapa teve como objetivo a redução da DBO e DQO não removidas no tratamento físico-químico (Aisse, 2000; Metcalf e Eddy, 2003).

Além da introdução de oxigênio, por meio do ar comprimido, o efluente no tanque de aeração também recebia descargas diárias de esgoto sanitário (1.0 m³), proveniente de uma fossa séptica local, bem como ácido fosfórico e ureia para elevar a concentração de nutrientes e garantir as condições adequadas para o desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico.

Etapa 3: Filtração

Após o tratamento biológico o efluente era conduzido para dois filtros sequenciais, o primeiro contendo areia e o segundo carvão ativado. O objetivo da filtração era aumentar a qualidade do efluente final pela remoção de sólidos finamente suspensos não retidos na etapa de decantação no tanque de aeração (etapa 2). Após a filtração o efluente era descartado na rede coletora de esgoto da Companhia de Saneamento do Estado do Paraná (Sanepar).

A vazão de filtração foi 1 m³/h, a altura dos filtros 1.5 m, o diâmetro 300 mm e o volume de cada unidade 50 L. O filtro de areia possuía granulometria entre 0.7 e 1.2 mm, enquanto o segundo tanque continha carvão ativado obtido a partir da casca de coco.

Parâmetros analisados

A qualidade dos parâmetros físico-químicos do afluente (bruto) e efluente de cada unidade de tratamento foi monitorada por meio de análises laboratoriais realizadas em amostras de efluente bruto (tanque de acúmulo), após o tanque de homogeneização (tratamento físico/químico), após o tanque de aeração (tratamento biológico) e após a passagem pelos filtros (efluente final tratado).

As análises realizadas foram divididas em duas partes: 1) análises parciais (periodicidade quinzenal); 2) análises completas (bimensal). As análises completas eram enviadas à Sanepar, para o controle da qualidade do efluente lançado na rede de esgoto local, já que o cianeto presente no efluente bruto pode comprometer o desempenho da estação de tratamento de esgoto. Por outro lado, os parâmetros parciais eram avaliados quinzenalmente para o controle operacional do sistema de tratamento. A Tabela 1 relaciona os parâmetros de análise.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos de monitoramento da qualidade do efluente

Análises Parciais*			Análises Completas*	
Tanque de Mistura	Tanque de Aeração	Tanque de Filtração	Efluente Final Tratado	
pH	pH	SST	pH, DQO, DBO	Sulfato, Sulfeto, Bário
DQO	DQO e DBO	SSV e SSF	SSed, Óleos	NTK, N-NH ₃ , P-Total
Bário	Bário	SSed	CN- Total, Cd-Total, Cu	Cr-Total, Pb-Total
CN- Total	CN- Total	Óleos/Graxas	Ni-Total, Ag-Total, Zi-Total	Fenol

* Procedimentos realizados conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998)

Resultados e Discussões

Caracterização do efluente bruto

Na Tabela 2 são relacionados os valores quinzenais das análises realizadas no efluente bruto (tanque de mistura) no período de oito meses de monitoramento. Os limites dos parâmetro utilizados foram estabelecido pela Sanepar para lançamento do efluente na rede coletora. São eles: pH 6 a 9; DQO < 2000 mg O₂/L; Cianeto-Total < 0.2 mg/L; Bário < 5.0 mg/L. Para o Bário foi considerado o limite de concentração da Resolução CONAMA 430/11 (CONAMA, 2011).

Tabela 2. Resultado da análises quinzenais no efluente bruto (valor médio mensal)

Meses	pH	DQO (mg O ₂ /L)	Cianeto Total (mg CN/L)	Bário (mg Ba/L)
Fevereiro	10.5	3817.0	0.28	17.08
Março	10.6	5380.0	0.02	230.00
Abril	11.2	5355.0	0.02	9.38
Mai	10.6	2305.0	0.02	10.10
Junho	10.7	6690.0	0.03	10.00
Julho	10.6	6175.0	0.03	21.25
Agosto	10.6	3920.0	-	17.50
Setembro	10.5	2370.0	1.80	16.25
Valor médio:	10.7	4501.0	0.31	41.44

Com base na Tabela 2, é possível observar que no período de monitoramento do efluente bruto praticamente todos os parâmetros não se enquadraram no valor máximo permitido, exigindo, portanto, seu tratamento anterior ao descarte na rede coletora.

Tratamento Físico-Químico

A Tabela 3 compara os resultados das análises realizadas antes e depois do tratamento físico-químico do efluente. Dentre os valores observadas, pode-se destacar a redução significativa do pH e da concentração de bário que passam a se enquadrar aos limites máximos permitidos, com exceção do mês de setembro que sofreu interferência de modificações introduzidas no processo térmico da indústria.

Além disso, a análise da Tabela 3 revela que o tratamento físico-químico não é suficiente para adequar a qualidade do efluente aos padrões de lançamento, comprovando, portanto, a necessidade de tratamento adicional, particularmente em relação aos parâmetros DQO e DBO.

Tabela 3. Resultado do tratamento físico-químico (valor médio mensal)

Meses	Efluente Bruto				Efluente Físico-Químico				
	pH	DQO (mg/L)	Cianeto Total (mg/L)	Bário (mg/L)	pH	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	Cianeto Total (mg/L)	Bário (mg/L)
Fevereiro	10.5	3.817	0.28	17.0	8.3	3.549	1.419	0.18	1.20
Março	10.6	5.380	0.02	230.0	8.1	7.540	3.018	0.02	0.70
Abril	11.2	5.355	0.02	9.40	8.5	4.115	1.618	0.02	0.50
Mai	10.6	2.305	0.02	10.10	8.3	1.731	696	0.02	0.50
Junho	10.7	6.690	0.03	10.0	8.2	3.540	1.418	0.02	0.50
Julho	10.6	6.175	0.03	21.20	8.2	3.185	1.275	0.02	0.60
Agosto	10.6	3.920	-	17.50	8.2	3.805	1.516	-	0.50
Setembro	10.5	2.370	1.80	16.20	7.5	2.050	808	0.50	3.80
Valor médio:	10.7	4.501	0.31	41.44	8.2	3.689	1.471	0.11	1.04

- : Análise não realizada

Limites Sanepar: pH 6 a 9; DQO < 2.000mg/L; DBO < 1.000mg/L; Cianeto-Total < 0.2mg/L.

Limite Resolução CONAMA 430/2011 (CONAMA, 2011): Bário < 5.0mg/L

Tratamento Biológico e Pós-Tratamento

Os resultados alcançados após o tratamento por lodos ativados em fluxo intermitente seguido de filtração estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização do efluente do tanque de aeração e tanque de filtração (valor médio mensal)

Mês	Entrada (Efluente físico-químico)					Saída (Efluente biológico seguido de filtração)						
	pH	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	CN (mg/L)	Ba (mg/L)	pH	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	CN (mg/L)	Ba (mg/L)	SSed (mg/L)	Óleos (mg/L)
2	8.3	3.549	1.419	0.18	1.2	8.0	53	17.6	0.08	0.7	0.1	5.2
3	8.1	7.540	3.018	0.02	0.7	8.2	1.290	512.0	0.02	0.5	0.1	28.8
4	8.5	4.115	1.618	0.02	0.5	7.0	39	15.0	0.02	0.5	0.1	5.0
5	8.3	1.731	696	0.02	0.5	7.1	18	6.5	0.02	0.5	0.1	5.0
6	8.2	3.540	1.418	0.02	0.5	7.2	167	51.5	0.01	0.5	0.1	5.0
7	8.2	3.185	1.275	0.02	0.6	7.6	206	73.0	0.02	0.5	0.1	5.0
8	8.2	3.805	1.516	-	0.5	6.8	47	13.5	-	0.5	0.1	5.0
9	7.5	2.050	808	0.50	3.8	7.1	36	11.5	0.02	2.8	0.1	5.5
Média:	8.1	3.689	1.471	0.11	1.0	7.4	231	87.5	0.03	0.8	0.1	8.1

- : Análise não realizada

Limites Sanepar: pH 6 a 9; DQO < 2.000mg/L; DBO < 1.000mg/L; CN < 0.2mg/L; SSed < 20.0mg/L; óleos e graxas: 50mg/L

Limite Resolução CONAMA 430/2011: Bário < 1.0mg/L; óleos e graxas: virtualmente ausentes

Nessa etapa pode-se verificar significativa redução da DQO média de 3689 mg/L para 231.8 mg/L, atingindo valores aceitáveis para o descarte do efluente na rede coletora. Além disso, a DBO média após o tratamento biológico e pós-tratamento passou a 87.5 mg/L, valor este bem abaixo do limite de 1000 mg/L estabelecido pela Sanepar, assim como a concentração de sólidos sedimentáveis 0.1 mg/L em relação ao limite de 20.0mg/L. Semelhante comportamento foi observado na concentração média de cianetos totais reduzida de 0.11 mg/L para 0.03 mg/L, portanto, abaixo do limite de 0.20mg/L previamente estabelecido. Possivelmente a redução adicional da concentração de cianeto no efluente se deve à sua incorporação ao lodo biológico e posterior remoção na etapa de decantação.

De acordo com a Resolução CONAMA 357, óleos e graxas devem ser virtualmente ausentes em rios classe 3, devido ao seu efeito bloqueador da incidência de radiação solar no interior do corpo d'água, o que impede ou mesmo dificulta o desenvolvimento das reações de fotossíntese no curso hídrico. No tratamento biológico a presença de óleos e graxas também é um fator de influência, pois dificulta a aeração do efluente. Conforme a Tabela 4, a concentração média de óleos e graxas de 8.1 mg/L está de acordo com o limite de enquadramento para a Sanepar.

A seguir, a Tabela 5 apresenta os valores obtidos nas análises de sólidos suspensos no tanques de aeração, cujo objetivo foi avaliar a taxa de crescimento da biomassa, através da relação sólidos voláteis e fixos, e estabelecer o intervalo ideal de descarte da biomassa excedente do tanque de aeração.

Tabela 5. Caracterização do efluente no tanque de aeração

Mês	pH	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)
Fevereiro	8.2	4787	1106	3680
Março	8.1	6193	1753	4439
Abril	8.1	5520	1500	4020
Maio	8.2	5632	1478	4153
Junho	7.4	5495	1450	4045
Julho	7.5	5600	1315	4285
Agosto	7.5	5460	1510	3950
Setembro	8.1	4160	1210	2950
Valor Médio:	7.9	5356	1415	3940

A análise dos resultados indicados na Tabela 5 revela a maior concentração de sólidos suspensos voláteis em relação aos sólidos fixos, indicando a presença de matéria orgânica e nutrientes. Do ponto de vista do tratamento biológico, os nutrientes são indispensáveis para o

crescimento da biomassa no tanque de aeração, principalmente nitrogênio e fósforo. A proporção ideal entre carbono, nitrogênio e fósforo no tratamento aeróbio via lodos ativados é 100:5:1.

Caracterização do efluente final

A Tabela 6 apresenta o resultado das análises realizadas no efluente final. Os parâmetros foram definidos com base nas exigências da Sanepar, responsável pela rede coletora de esgoto doméstico do município de Curitiba, região sul do Brasil, para verificação da qualidade e enquadramento do efluente tratado.

Tabela 6. Resultado das análises de qualidade do efluente final

Parâmetros	Limite ^(a)	Limite ^(b)	Período de Monitoramento			
			Março	Maio	Julho	Setembro
pH	6 - 9	5 – 9	8.2	7.2	7.7	6.8
DQO (mg/L)	2000	---	1290	< 10.0	457.0	< 10.0
DBO (mg/L)	1000	60% ^(*)	512	< 5.0	173.0	< 5.0
SSed	20 (mg/L)	1.0 (ml/L)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Óleos minerais (mg/L)	20	20	17.0	< 0.5	< 0.5	6.0
Óleos e gorduras (mg/L)	50	50	28.8	< 5.0	< 0.5	11.6
Cianetos totais (mg/L)	0.2	1.0	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Bário (mg/L)	---	5.0	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
N-Total (mg/L)	100	---	220.9	29.7	117.2	13.7
N-NH ₃	20	20	0.01	< 0.006	0.78	1.08
P-Total (mg/L)	15	---	16.5	1.1	9.8	2.5
Sulfato (mg/L)	1000	---	768.0	47.0	350.0	22.0
Sulfeto (mg/L)	1.0	1.0	0.008	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Cd-Total (mg/L)	0.1	0.2	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Cr-Total (mg/L)	2.5	0.1	0.11	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Cu (mg/L)	1.0	1.0	0.08	< 0.02	0.08	< 0.02
Pb-Total (mg/L)	0.5	0.5	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Ni-Total (mg/L)	2.0	2.0	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Ag-Total (mg/L)	0.1	0.1	0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
Zi-Total (mg/L)	5.0	5.0	0.05	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Fenol Total (mg/L)	0.5	0.5	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001

(a) Valores definidos pela Companhia de Saneamento do Estado do Paraná (Sanepar)

(b) Valores definidos pela Resolução CONAMA 430/2011 (CONAMA, 2011)

(*) Redução em relação à concentração afluente

De acordo com a Tabela 6, os vários parâmetros analisados se mantiveram dentro dos limites definidos pela Sanepar, com exceção das análises de N-Total (Março e Julho) e P-Total (Março). É possível verificar ainda que a concentração de cianeto total se manteve estável, devido ao bom desempenho do tratamento físico-químico.

Determinação da eficiência do sistema

Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 foram calculadas as eficiências nas três etapas de tratamento (físico-químico, biológico e físico) e a eficiência global final para os parâmetros DQO, DBO, Cianeto-Total e Bário das análises parciais. Os resultados dos cálculos estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7. Eficiência média no tratamento físico-químico, biológico e na etapa de filtração

Parâmetros	Eficiência Parcial (%)		Eficiência Global (%)
	Efluente Físico-Químico	Efluente Filtração	
DQO	18.0	93.7	94.9
DBO	-	94.0	-
CN-Total	64.5	72.7	84.4
Bário	97.5	20.0	97.8

Conforme mostra a Tabela 7, os parâmetros DQO e DBO atingiram eficiência média superior a 93% após o tratamento biológico seguido da filtração, enquanto que a remoção de DQO na etapa de tratamento físico-químico apresentou eficiência de apenas 18% para o mesmo parâmetro.

Por outro lado, a eficiência de remoção de cianetos totais foi elevada tanto no tratamento físico-químico quanto no tratamento biológico, atingindo, respectivamente, o valor médio de 64.5% e 72.7%. Portanto, as duas etapas de tratamento tiveram papel muito importante na redução da concentração de cianetos (Tabela 7), permitindo o enquadramento do efluente final aos padrões de qualidade da Resolução CONAMA 357 para lançamento em corpos d'água classe 3. Sendo assim, foi possível atingir o objetivo deste estudo.

Em relação ao Bário (Tabela 7), praticamente toda redução da concentração ocorreu na etapa de tratamento físico-químico com eficiência média de 97.5%, reduzindo a concentração de Bário de 41.4 mg/L para 1,0 mg/L. A elevada eficiência alcançada nesse caso se deve a adição de soda cáustica e sulfato ferroso, resultando na formação do hidróxido de bário - $Ba(OH)_2$ - substância insolúvel retida no lodo biológico na etapa de decantação. Já no tratamento biológico seguido de filtração a eficiência média foi de apenas 20.0%. Embora a baixa eficiência dessa etapa, a concentração final de Bário (0.8 mg/L) se enquadra nos limites definidos na Resolução CONAMA 357, para rios classe 3, e na Resolução CONAMA 430 para lançamento em corpos d'água.

Conclusão

O estudo realizado com efluente contaminado por cianeto evidenciou a necessidade de adequação da sua qualidade antes do descarte em corpos hídricos. O tratamento investigado (procedimento físico-químico combinado ao processo biológico) se mostrou eficiente na remoção de Cianeto-Total (84.4%), bem como na redução da concentração de Bário (97.8%) e DQO (94.9%).

O tratamento físico-químico e biológico do efluente industrial contaminado com cianeto e Bário permitiu sua adequação aos padrões de descarte do efluente em redes coletoras de esgoto do estado do Paraná, não representando qualquer risco ao desempenho da Estação de Tratamento de Esgoto receptora do efluente, além do que atendeu aos limites de poluentes estabelecidos pela legislação brasileira (Resolução CONAMA nº 430/2011), no que diz respeito aos valores máximos permitidos para cianeto e Bário, assim como de vários outros parâmetros investigados, permitindo seu lançamento em corpos d'água sem prejuízos ao meio aquático.

Como recomendação para trabalhos futuros, se propõe a avaliação do potencial de reuso industrial do efluente tratado, o que resultará em benefícios significativos em termos econômicos e ambientais.

Referências bibliográficas

- Aisse, M. M. (2000) *Sistemas Econômicos de Tratamentos de Esgotos Sanitários*. Rio de Janeiro: Editora ABES.
- APHA, 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed, New York, 1268 pp.
- Baird, C. (2002) *Química Ambiental*. São Paulo: Editora Laser House, 2002, 443-510.
- Braile, P.M., Cavalcanti, J. E. W. A. (2002) *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. São Paulo: Editora CETESB, 366 pp.
- CONAMA (2005). Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em 19 mai. 2012.
- CONAMA (2011). Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 19 set. 2012.
- Dash, R. R., Gaur, A., Balomajumder, C. (2009) Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. **163**(1), 1–11.
- Ismail, I., Abdel-Monem, N., Fateen, S., Abdelazeem, W. (2009) Treatment of a synthetic solution of galvanization effluent via the conversion of sodium cyanide into an insoluble safe complex. *Journal of Hazardous Materials*, v. **166**(2-3), 978-983.
- Metcalf e Eddy, Inc. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4. Ed. Revised: Tchobanoglous, G., Franklin L., Burton H., David Stensel, New York: McGraw-Hill.
- Silva, A. L. C. (1988) *Aços e Ligas Especiais*. Sumaré, SP: Editora Eletrometal S.A. Metais Especiais, 93-187.
- Zugaman, J. (1996) O tratamento de cianetos pode matar? In.: *Trata*