

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA ELETROLÍTICA COMO UMA
ALTERNATIVA AMBIENTAL NA RECUPERAÇÃO DE METAIS E
DESTRUIÇÃO SIMULTÂNEA DE CIANETO

Fábio Henrique Silva dos Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovado por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Luís Gonzaga Santos Sobral, Ph.D.

Prof. Rupen Adamian, Dr.

Prof. Maurício Leonardo Torem, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2003

SANTOS, FÁBIO HENRIQUE SILVA DOS

Desenvolvimento de Célula Eletrolítica
como uma Alternativa Ambiental na Recu-
peração de Metais e Destruição Simultânea
de Cianeto. [Rio de Janeiro] 2003.

XI, 76 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Degradação de Cianeto
2. Ciano-complexos de cobre
3. Coeficiente de difusão

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico esta obra aos meus pais

Sr. José dos Santos

e D. Marili Silva dos Santos,

que foram, que são

e que sempre serão

o motivo de tudo

em minha vida.

E à minha avó

D. Marina Pinto da Silva

(In Memoriam),

que era uma imensa

fonte de saber,

e que não pôde ver a

conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra pelo constante suporte às minhas infundáveis dúvidas.

Ao meu co-orientador Luís Gonzaga Santos Sobral por ter me mostrado, incentivado e iniciado no caminho da pesquisa científica.

Aos meus irmãos Patrícia e Gabriel, meu sobrinho Mateus José e meu cunhado Marcos Paulo; pelos agitados finais de semana.

Ao meu tio Moisés Silva que me ajudou a dar o “pontapé inicial” na vida acadêmica.

À Aurea Martins cuja capacidade intelectual, moral e humana são motivo do meu respeito e admiração.

Aos quatro casais: Carlos Alexandre e Michele, Márcio e Patrícia (e o Bruno, claro!), Jardel e Jeane, Romilson e Luciana; que me traduzem integralmente o sentido da palavra AMIZADE.

Aos meus amigos na vida e na fé: Silvio Netto e V^a. Rev^a. Pe. José Raphael Pinheiro.

Ao meus amigos Liliana Lemos (Doutora), Flávio Lemos (meu consultor técnico) por terem aturado meus conflitos existenciais,

Aos meus amigos Carlos Falcão e Izaura por me aturarem no laboratório.

Ao meu amigo Odevino Júnior pela força.

A toda a minha família por torcer sempre pelo meu trabalho.

À direção do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelo suporte logístico.

À equipe de trabalho do CETEM: Byron, André, as “Renatas” e Diego (meu editor de imagens); pelos momentos de ajuda e descontração

Aos funcionários da secretaria do PEMM (Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) pelo suporte constante (não me permito citar nomes para não cometer injustiças).

À CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo da Tese apresentado à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências. (M.Sc.).

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA ELETROLÍTICA COMO UMA
ALTERNATIVA AMBIENTAL NA RECUPERAÇÃO DE METAIS E
DESTRUIÇÃO SIMULTÂNEA DE CIANETO

Fábio Henrique Silva dos Santos

Março/2003

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Luís Gonzaga Santos Sobral

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Neste trabalho foi realizado um estudo da oxidação eletroquímica de cianeto visando a construção de uma célula eletroquímica de fluxo para o tratamento de uma solução contendo cerca de $4,72 \text{ mol.m}^{-3}$ de cobre e $18,3 \text{ mol.m}^{-3}$ de cianeto total. Os processos usuais no tratamento de efluentes que contém espécies ciano-complexas, além de apresentar custo elevado, apresentam ainda um certo grau de impactação ambiental (devido a elevada salinidade dos processos oxidativos) e não apresentam uma solução satisfatória para os metais presentes em solução. A implantação de processos de tratamento de efluentes que recuperem esses metais podem ser auto-sustentáveis, além de minimizar os custos operacionais dos processos em questão pela comercialização do produto recuperado.

Estudos voltamétricos permitiram avaliar parâmetros para uma operação satisfatória da célula eletrolítica proposta, como a faixa de potencial adequada. Esta se deu entre -1200 mV e -1500 mV , além de parâmetros como o coeficiente de difusão das espécies eletroativas de interesse, $2,42 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o CN^- e $4,36 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

O processo permitiu degradar 83,33% do cianeto presente em solução e recuperar 94,79% do cobre. A recirculação da solução, por sua vez, permitiu recuperar mais de 99% do cobre presente em solução após cinco passagens pela célula.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Master of Science (M.Sc.).

DEVELOPMENT OF AN ELECTROLYTIC CELL AS AN ENVIRONMENTAL
FRIENDLY ALTERNATIVE FOR METALS RECOVERING AND
SIMULTANEOUS CYANIDE DESTRUCTION

Fábio Henrique Silva dos Santos

March/2003

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Luís Gonzaga Santos Sobral

Department: Metallurgical and Materials Engineering.

In this work, a study of the electrochemical oxidation of cyanide ions, aiming at constructing an electrolytic cell for the treatment of a solution containing $4.72\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ copper and $18.3\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ cyanide was carried out. The usual processes for the treatment of effluents with cyano-complexes species present high costs, some environmental impact and do not produce a suitable solution for the metals in the effluent. The development of processes for treating effluents and, at the same time, permitting the recovery of the dissolved metals can be self-sustainable and contribute to the reduction of processing costs.

Electrochemical studies contributed for determining the operational parameters for designing the electrolytic cell, such as the best operational potential range and the diffusion coefficients of the electroactive species, which were $2.42\times 10^{-9}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ for the CN^- and $4.36\times 10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ for the $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, respectively. Furthermore, a mechanism involving the adsorption of CN^- and the oxidation of both, dissolved and adsorbed species, was proposed.

The process under consideration, permitted the degradation of about 83.33% of the whole cyanide in solution and, simultaneously, recover 94.79% of the copper content with just passing the solution once through the cell. Bearing in mind solution recirculation through the cell, more than 99% of the copper content in solution was recovered after five cycles.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO	01
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
II.1 – Estabilidade dos complexos cianídricos.	07
II.2 – Toxicidade do cianeto e dos metais.	08
II.3 – Técnicas utilizadas para tratamento de efluentes cianídricos.	11
II.3.1 – Degradação de cianeto por H ₂ O ₂ .	14
II.3.2 – Ozonização.	15
II.3.3 – Cloração alcalina.	16
II.3.4 – Tratamento biológico.	18
II.3.5 – Adsorção com carvão ativado.	19
II.3.6 – Troca iônica.	20
II.3.7 – Utilização de SO ₂ .	21
II.3.8 – Processo AVR (acidificação volatilização e reneutralização).	23
II.3.9 – Processos eletrolíticos.	24
III – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	28
III.1 – Primórdios da eletroquímica.	28
III.2 – Potencial de eletrodo reversível.	29
III.3 – A concentração das espécies e a variação do potencial de equilíbrio.	29
III.4 – A medida do potencial de equilíbrio.	30
III.5 – Transporte de massa nos processos eletroquímicos.	31
III.6 – Corrente limite.	32
III.7 – Eletrodo de disco rotatório.	33
III.9 – Eletrodos porosos.	39
IV – MATERIAIS E MÉTODOS	41
IV.1 – Comparação de testes de degradação de cianeto.	41
IV.2 – Testes de degradação de cianeto em anodos de diferentes materiais.	41
IV.3 – Testes voltamétricos para aquisição de dados eletroquímicos.	42
IV.4 – Testes em célula eletrolítica.	43
IV.5 – Determinação da massa específica do material catódico.	47
IV. 6 – Análise das concentrações de cobre total.	48
IV.7 – Análise das concentrações de cianeto.	48

IV. 8 – Determinação da viscosidade.	48
IV.9 – Eficiência de corrente	48
IV.10 – Consumo energético específico.	49
V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
V.1 – Comparação de testes de degradação de cianeto.	50
V.2 – Testes de degradação eletrolítica de cianeto na superfície de anodos de diferentes materiais.	51
V.3 – Testes voltamétricos para aquisição de dados eletroquímicos.	52
V.3.1 – Determinação dos coeficientes de difusão.	
V.3.2 – Determinação das espessuras da camada difusiva.	59
V.4 – Testes cronopotenciométricos.	61
V.5 – Testes em célula eletrolítica para degradação de cianeto e recuperação de cobre.	63
V.5.1 – Testes preliminares.	64
V.5.2 – Influência da área do material catódico.	65
V.5.3 – Influência da vazão do eletrólito.	66
V.5.4 – Influência do potencial catódico.	67
VI – CONCLUSÕES	69
VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
VII – BIBLIOGRAFIA	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Representação do efeito de retrodoação (“back bonding”) entre uma molécula de CO e um metal M.	10
Figura III.1. – Aproximação de Nernst para a camada difusiva.	32
Figura III.2. – Visão do patamar que corresponde à densidade de corrente limite do cobre, obtida pelo gráfico corrente vs potencial.	35
Figura III.3 – Gráfico de Levich para um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo.	35
Figura III. 4 – Convecção resultante de um eletrodo de disco rotatório.	36
Figura IV.1 - Eletrodo de disco rotatório.	43
Figura IV.2 – Aspecto da célula de fluxo com compartimentos catódico e anódico	44
Figura IV.3 – Seção transversal do sistema reacional enfatizando os dispositivos de recirculação dos eletrólitos (anólito e católito).	45
Figura IV.4 – Seção transversal do sistema reacional enfatizando os dispositivos de medida e controle de potencial (capilares de Luggin e eletrodo de referência).	46
Figura IV.5 – Fotografia do sistema reacional enfatizando os dispositivos de medida e controle de potencial (capilares de Luggin e eletrodo de referência).	47
Figura V. 1 – Acompanhamento da degradação de cianeto sob situações distintas.	50
Figura V. 2 – Degradação de cianeto sob anodos de diferentes materiais.	51
Figura V.3 – Voltametria de varredura linear efetuada em eletrodo de disco rotatório de platina de área $0,1256 \text{ cm}^2$ contendo $25,64 \text{ mol.m}^{-3}$ de CN^- , 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 e 500 mol.m^{-3} de KOH .	53
Figura V.4 – Voltametria linear efetuada em eletrodo de disco rotatório de platina com área de $0,1256 \text{ cm}^2$, a uma taxa de varredura de 5 mV.s^{-1} , para as espécies ciano-complexas em 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 e 500 mol.m^{-3} de KOH .	55
Figura V.5- Gráfico de Levich em um eletrodo de disco rotatório confeccionado em aço inoxidável. (área do eletrodo = $1,021 \text{ cm}^2$) em 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 e KOH a $\text{pH} = 12,00$; concentrações de cianeto: $13,61 \text{ mol.m}^{-3}$ e $25,64 \text{ mol.m}^{-3}$.	56

Figura V.6- Diagrama de distribuição dos ciano-complexos de cobre como função da concentração logarítmica de cianeto.	57
Figura V.7- Voltametria de varredura linear para redução de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ em eletrodo de disco rotatório confeccionado em platina com área de $0,1256 \text{ cm}^2$, sob diversas velocidades de rotação: (1) 250 rpm, (2) 500 rpm, (3) 1000 rpm e (4) 2000 rpm. Composição da solução: contendo $4,72 \text{ mol.m}^{-3}$ de Cu^+ , $5,53 \text{ mol.m}^{-3}$ de CN^- e 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 . Em solução de KOH com $\text{pH} = 12$.	58
Figura V.8- Gráfico de Levich em um eletrodo de disco rotatório confeccionado em platina (área do eletrodo = $0,1256 \text{ cm}^2$) em 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 , 500 mol.m^{-3} de KOH; $16,5 \text{ mol.m}^{-3}$ de KCN e $4,72 \text{ mol.m}^{-3}$ de Cu^+ .	59
Figura V.9- Variação do potencial do eletrodo de trabalho durante eletrólise para densidades de corrente mantidas a um valor constante em eletrodo de disco rotatório de aço inox de $1,021 \text{ cm}^2$ de área e solução contendo 100 mol.m^{-3} de CN^- , 500 mol.m^{-3} de KOH e 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 .	61
Figura V.10- Gráfico de $C\tau^{1/2}$ vs $C^2/1$ para obtenção do coeficiente de difusão de CN^- em uma solução contendo 100 mol.m^{-3} de CN^- , 500 mol.m^{-3} de KOH e 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 .	63
Figura V.11 – Decaimento da concentração de cobre após cada ciclo efetuado.	64
Figura V.12 – Macrofotografia da lâ de aço antes e após os testes eletrolíticos.	66
Figura V.13 – Degradação de cianeto e recuperação de cobre a uma vazão de $23,49 \text{ mL.min}^{-1}$, $14,90 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de área catódica e potencial catódico de -1500 mV .	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Acidentes envolvendo contaminação por cianeto.	03
Tabela I.2 – Comparação entre Legislações brasileiras sobre emissões máximas permitidas de alguns poluentes, em mg.L ⁻¹ .	05
Tabela II.1 - Constantes de estabilidade de alguns ciano-complexos metálicos.	08
Tabela II.2 – Classificação da toxicidade das substâncias tendo como base a DL ₅₀ .	09
Tabela II.3 - Processos usuais de tratamento de efluentes cianídricos.	12
Tabela II.4 – Comparação entre os processos mais utilizados na degradação de espécies cianídricas.	13
Tabela III.1 – Classificação dos reatores eletroquímicos de acordo com o tipo de eletrodo	40
Tabela V.1 – Perda de massa dos eletrodos utilizados na degradação de cianeto.	52
Tabela V. 2 – Valores de potencial de oxidação para diversas concentrações.	53
Tabela V. 3 – Valores de potencial para as espécies ciano-complexas corrigidos pela equação de Nernst.	54
Tabela V.4 – Valores de coeficiente de difusão obtidos para duas soluções de KCN em concentrações distintas.	57
Tabela V.5 – Espessura da camada difusiva obtidos para duas soluções com concentrações distintas de cianeto..	60
Tabela V.6 – Espessura da camada difusiva obtidos para a espécie Cu(CN) ₄ ³⁻ .	60
Tabela V.7 – Variação do tempo de transição (τ) com a densidade de corrente (i).	62
Tabela V.8 – Influência da área do material catódico.	65
Tabela V.9 – Influência da vazão do eletrólito na degradação de cianeto e recuperação de cobre.	66
Tabela V.10 – Influência do potencial catódico na degradação de cianeto e recuperação de cobre.	67

I - INTRODUÇÃO

Desde o século XIX o homem vem desenvolvendo e aperfeiçoando várias técnicas e atividades industriais. Essa produção resulta quase sempre na geração de efluentes, ou seja, descartes líquidos que muitas vezes são lançados inadvertidamente nos corpos receptores sem tratamento prévio, impactando profundamente o ecossistema em um dos seus constituintes mais valiosos: a água. Esses descartes acarretam prejuízos econômicos e ambientais incalculáveis, visto que a Organização das Nações Unidas (ONU) já prevê que neste século a água será o bem mais precioso do mundo.

Nossos rios, lagoas e mares são o destino final do esgoto oriundo de uso doméstico; além dos efluentes industriais que estão seriamente contaminados com inúmeros compostos tóxicos, nocivos à flora, à fauna e ao homem. Os esgotos sem tratamento matam rios, córregos, lagos, lençóis freáticos, que os captam. Dentre os inúmeros contaminantes encontram-se hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, ânions tóxicos, metais pesados, etc. que têm, nas indústrias de processamento mineral e de acabamento superficial de metais, segmentos que se encontram entre os principais responsáveis por esses tipos de poluição. Seus efluentes contém, além de metais pesados, outros compostos tóxicos, como o cianeto; amplamente utilizado devido à sua propriedade de formar complexos solúveis estáveis com um grande número de metais. Como grande parte desses metais apresentam toxicidade elevada, causam danos ao ambiente e também à economia, devido ao fato de alguns desses elementos não serem abundantes na natureza, apresentando a possibilidade de se exaurirem da crosta terrestre. Cabe ressaltar que o termo “metal pesado”, diz respeito àqueles metais da Tabela Periódica que se encontram do grupo 3 ao grupo 16 e a partir do 4º período incluindo-se os metais de transição e os metais de transição interna. Esses últimos compreendendo a série dos lantanídeos e actinídeos, respectivamente [1].

No estado do Rio de Janeiro, a Baía de Guanabara possuindo uma área de 381 km²; que consiste em um ecossistema que comporta o segundo maior centro industrial do Brasil, se apresenta seriamente comprometida pela poluição, destacando-se os metais pesados que a contaminam devido ao descarte de efluentes industriais provenientes de aproximadamente 6000 indústrias instaladas ao seu redor [2].

Outros estados apresentam também problemas de poluição. Nas proximidades da cidade de Guararema (SP), por exemplo, foi constatada a contaminação do lençol

freático pelo cádmio, que só estará recuperado dentro de sete milhões de anos [3]. No estado de Santa Catarina ocorreu a poluição da baía de Babitonga, localizada próxima ao pólo industrial da grande Joinville; onde indústrias de galvanoplastia descartaram efluentes com elevados teores de metais pesados e cianeto. O córrego do Jacu (MG) foi contaminado por cianeto proveniente da lavra da Serra Luís Soares e na cidade de Limeira (SP), considerada a capital brasileira da jóia, ocorre a geração considerável de 9,0 toneladas/dia de lama contendo cianeto e metais pesados oriundos de cerca de 300 indústrias de galvanoplastia [4,5].

A falta de tratamento de resíduos contendo especificamente cianeto e metais pesados, quando aliada ao descarte em locais inadequados para receber lixo tóxico e ainda à falta de informação da população, se constituem numa das principais causas de intoxicação de seres humanos, já tendo inclusive causado acidentes fatais [6]. Em junho de 2000, no estado do Rio de Janeiro uma menina de 1 ano e sete meses morreu após ingerir um pó branco encontrado em uma lata abandonada em um terreno baldio. A análise efetuada por técnicos da Federação Estadual de Meio Ambiente (Feema) daquele estado constatou a presença de elevada concentração de cianeto no pó ingerido [7].

Infelizmente, acidentes envolvendo cianeto não raramente acontecem, principalmente em regiões de mineração que o utilizam na extração de metais preciosos. Esses acidentes causam, eventualmente, um impacto muito grande em uma área considerável comprometendo todas as formas de vida da região. Os principais acidentes envolvendo cianeto em minerações ocorridos no mundo nos últimos anos, são apresentados na tabela I.1.

Tabela I.1 - Acidentes envolvendo contaminação por cianeto.

Local	Ano	Impacto
Gana	Outubro de 2001	Rompimento da bacia de contenção da South African Company Goldfields Ltd., contaminando o rio Asuman, causando a morte de peixes, crustáceos e aves.
Romênia	Março de 2001	Vazamento na mineradora Baia Borsa Preparation Enterprise, causado por fortes precipitações locais ocasionando a contaminação do rio Viseu, por aproximadamente 20 mil toneladas de efluente contaminando o rio Vaser e conseqüente contaminação do rio Tisza. Este último é um importante afluente do rio Danúbio que atravessa um grande número de países do leste europeu e sua contaminação atinge países vizinhos.
Romênia	Janeiro de 2000	Mais de 100 m ³ de uma mistura, contendo cianeto e metais pesados, vazaram de uma mineração de ouro contaminando o rio Tisza, causando a morte de pelo menos 15 toneladas de peixe e contaminação do Rio Danúbio atingindo países vizinhos.
Gana	Junho de 1997	Vazamento na mina de ouro Teberebie, contaminando o rio Angonaben, provocando a morte de peixes e destruindo todas as plantações às margens do rio. Como conseqüência direta desse acidente nove vilas ficaram sem suprimento de água potável.
Guiana	Agosto de 1995	Rompimento da bacia de contenção da Omai Gold Mines Ltd., despejando 2,9 milhões de toneladas de efluente e resíduos no rio Omai.

		Mais de 50% da população local desenvolveram algum tipo de patologia e o suprimento de água potável da região ficou seriamente comprometido.
--	--	--

Fonte: DUTRA, A. J, D, *et al.* [8], adaptado, pp. 268.

Aliado aos efeitos nocivos para o meio ambiente, o descarte de produtos químicos despertou a atenção para a possibilidade de exaustão dos recursos naturais; o que levou em 1973, nos Estados Unidos, à formação de um Comitê de Estudos sobre Materiais, COSMAT (*Comitee on the Study of Materials*), onde foi criado um documento que explorava o debate técnico, a Pesquisa & Educação e o desenvolvimento; o qual representou um marco no foco das atenções dos materiais cujas três diretrizes básicas eram [9]:

- Realizar um balanço entre a necessidade de produzir bens e a necessidade de proteger o ambiente.
- Procurar alcançar um equilíbrio entre o suprimento de materiais e suas demandas através da aceleração da reciclagem e aumento da eficiência de sua utilização.
- Gerenciar políticas de materiais mais efetivamente pelo reconhecimento da complexa inter-relação entre materiais, energia e ambiente.

Portanto o processamento de efluentes industriais contendo quantidades substanciais de componentes tóxicos e/ou valiosos torna-se uma necessidade absoluta. Existindo dois aspectos importantes a serem considerados: o econômico, que visa à preservação da matéria-prima; e a proteção do meio ambiente de compostos tóxicos e letais [10].

Posteriormente, a preocupação com o meio ambiente e desenvolvimento tiveram suas metas traçadas em uma conferência da ONU realizada no Rio de Janeiro em 1992, onde uma das estratégias recomendadas para a preservação foi a reciclagem e reutilização de produtos, além da utilização de materiais ecologicamente satisfatórios.

Existem inúmeras legislações que estabelecem limites para descarte de esgotos e efluentes para as indústrias químicas, fábricas e outras instalações industriais. O descarte de efluentes deve obedecer, obrigatoriamente, aos padrões estabelecidos pelo órgão ambiental local. Na tabela I.2 encontram-se listados os padrões estabelecidos por

alguns órgãos públicos ambientais [11, 12, 13, 14] para o cianeto e para alguns metais comumente associados a efluentes provenientes de minerações e/ou indústrias.

Tabela I.2 – Comparação entre Legislações brasileiras sobre emissões máximas permitidas de alguns poluentes, em mg.L⁻¹.

Órgão Ambiental	Padrões						
	[Cu]	[Pb]	[Sn]	[Hg]	[Ni]	[Zn]	[CN ⁻] _t
Conama	1,0	0,5	4,0	0,01	2,0	5,0	0,2
Feema	0,5	0,1	4,0	0,01	1,0	5,0	0,2
Cetesb	1,0	0,2	4,0	0,01	2,0	5,0	0,2
Copam	0,5	0,1	4,0	0,01	1,0	5,0	0,2

Os responsáveis técnicos das indústrias também sofrem sanções caso não obedeçam às leis que regem a natureza do efluente, sendo desta forma passíveis de ações cíveis ou até criminais. A nova redação dada pela Lei 7.804/89 à Lei 6.938/81 diz, no seu artigo 15, que "*o poluidor que expuser ao perigo a incolumidade humana, animal ou vegetal, ou estiver tornando mais grave a situação de perigo existente, fica sujeito a pena de reclusão de 1 a 3 anos e multa*".

O § 1º desse artigo estipula que a pena é aumentada em até o dobro se resultar em danos irreversíveis à fauna, à flora e ao meio ambiente; lesão corporal grave; se a poluição é decorrente de atividade industrial ou de transporte; se o crime é praticado à noite, em domingo ou feriado [3].

Tradicionalmente, o tratamento de efluentes contendo metais e cianeto tem sido realizado por métodos de precipitação, gerando compostos insolúveis que são posteriormente depositados em aterros. O que apenas transfere o problema, criando outras dificuldades, tais como transporte e estabilização do sólido gerado [15]. Esse tipo de tratamento, conhecido como oxidação química, encontra no cloro ou compostos clorados o seu principal agente. Outras substâncias também estão sendo utilizadas para oxidação, como por exemplo o peróxido de oxigênio (H₂O₂) e ozônio (O₃).

Entretanto, apesar da oxidação química ser um método muito utilizado e bem estabelecido para fins de tratamento de efluentes cianídricos, outros métodos como a

evaporação, a troca iônica e a extração por solventes também são empregados. Para remoção de metais pesados de efluentes aquosos, a utilização de biomassas também vêm sendo estudada [16, 17]. Porém, todos esses métodos, apresentam algum tipo de limitação, não sendo suficientemente eficientes na geração de efluentes próprios para descarte, tanto do ponto de vista ambiental (que atenda os limites de descarte locais) como do econômico (descarte de espécies contendo valores agregados em potencial).

Em virtude dessas implicações, numerosas técnicas estão sendo desenvolvidas visando não somente a um tratamento que possa adequar o efluente às condições de descarte, mas também a possibilidade de recuperação/reciclagem dos constituintes.

Este trabalho busca conceber uma célula eletrolítica que tenha em vista minimizar os inconvenientes das células até então utilizadas. Para isso a célula proposta no presente trabalho apresentará uma geometria trapezoidal para os compartimentos catódico e anódico, visando compensar a diminuição da concentração das espécies eletroativas de interesse, por uma diminuição da densidade de corrente e dessa forma evitar reações concorrentes ao processo em estudo.

Utilizar tal célula como uma alternativa para tratamento de efluentes industriais, especificamente para efluentes contendo cianeto e ciano-complexos de cobre; similar ao efluente gerado pelo departamento de Moedas e Medalhas da Casa da Moeda do Brasil, como uma técnica capaz de originar simultaneamente um efluente em condições ideais de descarte, bem como na recuperação do metal, minimizando a formação de rejeitos sólidos indesejáveis.

Serão também calculados alguns parâmetros relevantes em eletroquímica, como por exemplo, a espessura da camada limite e os coeficientes de difusão das principais espécies envolvidas.

A cinética do mecanismo de oxidação do cianeto livre será investigada e alguns testes voltamétricos serão utilizados para aquisição de dados a serem utilizados nos testes na célula eletrolítica proposta.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tendo em vista um aprofundamento nas questões relacionadas ao cianeto e seus complexos metálicos, procurou-se obter informações sobre a estabilidade de seus complexos, sua toxicidade e as principais formas de tratamento dos efluentes que os contêm.

II.1 – Estabilidade dos complexos cianídricos

Na maioria das vezes é difícil tratar do problema ambiental ocasionado pelos metais, sem no entanto ter atenção especial ao cianeto, e vice-versa. Isto porque, FORD-SMITH [18], em 1964; relatara que vinte e oito elementos são capazes de formar complexos com o cianeto, gerando setenta e dois ciano-complexos metálicos. A solubilidade desses complexos varia entre muito solúveis à insolúveis; sendo que muitos deles resultam em compostos menos tóxicos que o próprio cianeto livre. Essa característica particular do cianeto tornou-o muito utilizado em exploração e tratamento de minérios, além do tratamento superficial de metais. Porém, alguns desses ciano-complexos metálicos apresentam baixa estabilidade e podem se decompor resultando na formação de cianeto livre [19].

Os ciano-complexos metálicos apresentam a seguinte fórmula geral:



onde: **A** – cátion metálico, geralmente alcalino (ex.: K^+ , Na^+).
M – é geralmente um metal de transição. (ex.:Fe, Cu, Co, Ni, Cr.).
a – número de cátions.
b – número de grupos CN^- .

Quando um ciano-complexo é dissolvido em água, a liberação de cianeto livre dependerá da estabilidade do íon em questão. Por exemplo, um composto $K_3Fe(CN)_6$ irá gerar os seguintes íons, de acordo com a equação abaixo:



Entretanto, ciano-complexos de zinco e cádmio, que são relativamente instáveis, se dissociam gerando o cátion metálico e o cianeto livre. A tabela II.1 apresenta alguns compostos e suas respectivas constantes de estabilidade:

Tabela II.1 - Constantes de estabilidade de alguns ciano-complexos metálicos.

Íon complexo	Constante de Estabilidade
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	10^{33}
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$	10^{21}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	10^{47}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$10^{35,4}$
$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	10^{50}
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	10^{30}
$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$	10^{42}
$\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$	10^{40}
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$10^{23,9}$
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$10^{29,2}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$10^{30,7}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$10^{20,4}$
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	$10^{21,9}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	10^{37}
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	10^{21}
$\text{Cd}(\text{CN})_6^{2-}$	10^{19}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	10^{39}

Fonte: BORDERIUS, apud, SMITH e MURDER [19], pp. 53.

II.2 – Toxicidade do cianeto e dos metais

A característica tóxica do cianeto afeta todas as espécies animais, variando de uma espécie para outra [20]. A medida comum e tradicional da toxicidade do cianeto é efetuada através da CL_{50} , ou seja, a concentração letal que irá causar a morte de 50% de organismos vivos em um tempo especificado, que em geral é de 96 horas [21]. A concentração letal de cianeto livre para o homem é de 50 a 200 ppm, com a morte ocorrendo em uma hora [20]. A exposição ao HCN, em concentrações de 100 a 300 ppm, pode causar a morte entre 10 e 60 minutos [19]. Seu manuseio exige controle

rígido pois pode ser absorvido rapidamente pela pele, por inalação ou ingestão. E por ser muito solúvel em água, irá afetar principalmente espécies aquáticas, comprometendo suas aptidões de nado, diminuindo o tamanho médio dos exemplares, comprometendo o ciclo reprodutivo, etc. [22] e, com isso, comprometer toda a cadeia alimentar de uma determinada região.

Outra forma utilizada para a medida de toxicidade é a DL_{50} (ou LD_{50}), chamada de dose letal, que é a quantidade de uma substância por kg de massa corporal ao dia capaz de matar 50% dos seres vivos; esta dose é de 10 mg/kg/dia de cianeto para ratos.

O homem entra em estado de coma a uma dose de 15 mg/kg/dia [23], quando exposto ao cianeto; o que caracteriza esta substância como extremamente tóxica, segundo a classificação de toxicidade [24] que tem como base a DL_{50} . Esta classificação pode ser vista na tabela II.2.

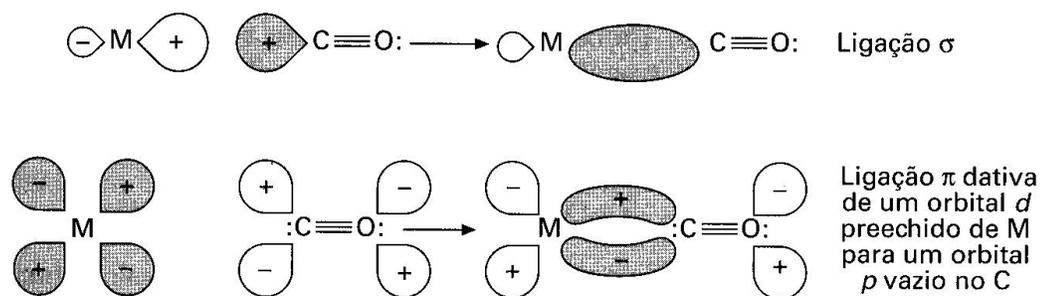
Tabela II.2 – Classificação da toxicidade das substâncias, tendo como base a DL_{50} .

Nível	Dose letal (DL_{50})	Classificação de toxicidade
1	> 15 g/kg	Praticamente não tóxico
2	5 – 15 g/kg	Levemente tóxico
3	0,5 – 5 g/kg	Moderadamente tóxico
4	50 – 500 mg/kg	Muito tóxico
5	5 – 50 mg/kg	Extremamente tóxico
6	< 5 mg/kg	Super tóxico

A pronunciada característica tóxica do cianeto é comparável à do monóxido de carbono (CO), principalmente devido à propriedade de ambos em complexar metais, atacando átomo de ferro da hemoglobina, que é a molécula responsável pelo transporte de oxigênio, a qual consiste em um complexo capaz de aceitar um ligante extra, no caso a molécula de oxigênio, convertendo a hemoglobina em oxihemoglobina por um processo reversível [25]:

A hemoglobina se liga mais efetivamente ao monóxido de carbono e ao cianeto, em detrimento do oxigênio, devido à doação de um par de elétrons do carbono para o metal paralelamente a uma segunda ligação mais forte, formada por retrodoação ("back bonding"), também denominada ligação π dativa [26]. Ela decorre da sobreposição de

um dos orbitais d_{xy} do metal com um dos orbitais moleculares antiligantes do CN^- (ou CO) que se encontram vazios, enquanto a molécula de oxigênio é paramagnética, apresentando seus orbitais antiligantes semi-preenchidos, tornando sua ligação com a hemoglobina menos favorável às moléculas de CO e CN^- . A partir de então a hemoglobina tem inibida a assimilação de novos átomos de oxigênio, promovendo asfíxia e morte do organismo. A figura II.1 apresenta uma visão esquemática do efeito da retrodoação para uma molécula de CO que é similar ao efeito apresentado por uma molécula de CN^- .



Fonte: LEE, J. D. [26], pp.213.

Figura II.1 – Representação esquemática do efeito de retrodoação ("back bonding") entre uma molécula de CO e um metal M.

Os metais compreendem 84 elementos dentre os 106 conhecidos atualmente. Alguns desses metais são considerados essenciais na manutenção do metabolismo dos organismos, como o cobre e o zinco, sendo tóxicos a partir de uma determinada concentração. Outros, no entanto, não são essenciais, sendo tóxicos mesmo em concentrações mínimas [27] como o bário, cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, etc.

A ingestão de plantas ou animais contaminados por esses metais pode provocar sérios sintomas de intoxicação. Na antigüidade, muito antes da toxicologia se converter em ciência, registram-se diagnósticos de envenenamento agudo por chumbo citado por médicos gregos e romanos.

Dentre os sintomas mais comuns que ocorrem por ingestão de metais são [28]:

- Cobre - vômitos, febre, diminuição de apetite, fraqueza muscular, cirrose hepática e sobretudo uma patologia pulmonar que pode levar este órgão ao câncer. Pode se depositar também no cérebro (podendo comprometer o córtex e o cerebelo), olhos, rins, coração e músculo esquelético.

- Cádmio - pode provocar vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer. É um metal de elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar.
- Chumbo - é uma substância tóxica cumulativa. A intoxicação crônica por esse metal pode levar a uma doença denominada saturnismo, que ocorre na maioria das vezes, em trabalhadores expostos ocupacionalmente. Outros sintomas incluem comprometimento do sistema nervoso central, que se traduz por tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada por sede intensa, sabor metálico, inflamação gastro-intestinal, vômitos e diarréias.
- Mercúrio - sob forma de compostos organo-metálicos é especialmente o mais tóxico dos metais pesados. Quando consumido oralmente ataca o fígado, rins e cérebro, prejudicando os sistemas nervoso central e imunológico. O peixe é um dos maiores contribuintes para a elevação do teor de mercúrio no corpo humano e sua intoxicação aguda no homem é caracterizada por náuseas, vômitos, dores abdominais, diarréia, danos nos ossos e morte; podendo ser fatal em 10 dias.
- Níquel - pode causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar o coração e o sistema respiratório.

II.3 – Técnicas utilizadas para tratamento de efluentes cianídricos

Alguns processos industriais, tais como: extração hidrometalúrgica do ouro, flotação de sulfetos e galvanoplastia, utilizam compostos de cianeto, geralmente como cianeto de sódio ou potássio (NaCN ou KCN), como reagentes essenciais para a realização de tais processos. Os efluentes líquidos desses processos contêm cianeto livre, ciano-complexos metálicos e outros compostos, que são potencialmente tóxicos para a espécie humana e organismos aquáticos [22]. Esses compostos apresentam grau variável de estabilidade, bem como de toxicidade e tratabilidade, necessitando serem removidos das soluções antes que essas sejam liberadas para o meio ambiente.

Os métodos de degradação de espécies cianídricas podem ser, em geral, divididos em três grupos:

- Degradação natural: onde há pouca ou nenhuma ação externa sobre o efluente;
- Processos oxidativos: como o próprio nome indica, utiliza agentes oxidantes, geralmente em quantidades elevadas;

- Outros processos: utilizam métodos físicos como a adsorção. Incluem-se ainda neste grupo técnicas com propostas mais inovadoras como utilização de biomassa e processo eletrolítico.

A tabela II.3 apresenta um resumo sobre os grupos supracitados com as respectivas técnicas utilizadas para tratamento de efluentes cianídricos.

Tabela II.3 - Processos usuais de tratamento de efluentes cianídricos [20, 29].

Degradação de cianetos		
Degradação natural	Processos Oxidativos	Outros processos
Diluição	Cloração alcalina	Tratamento biológico
Volatilização	Cloro	Conversão em formas menos tóxicas (tiocianato e ferrocianeto)
	Hipoclorito	
Biodegradação	Geração eletrolítica de cloro (<i>in situ</i>)	
	Ozônio	
	Peróxido de hidrogênio	
	Processo Inco (SO ₂ /ar)	Processos eletrolíticos
		Carvão ativado

A escolha do processo mais adequado será função de uma série de parâmetros que deverão ser avaliados para cada efluente, dentre os quais destacam-se [19]:

- concentração e composição do efluente a tratar;
- qualidade final desejada no despejo e legislação ambiental local;
- localização da unidade de tratamento, disponibilidade e preços de reagentes e insumos, topografia, área disponível para implantação da unidade, etc.;
- tipo de processo que gerou o efluente (galvanização, eletrorrecuperação, etc.);
- escala de operação da unidade que gera o efluente;
- custos de capital e de operação da unidade de tratamento;
- consumo de cianeto.

Dentre os três grupos de tratamento mencionados para degradação de cianeto livre e ciano-complexos metálicos, os métodos oxidativos que utilizam o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o hipoclorito de sódio (NaClO) são os mais aplicados. A tabela II.4 apresenta, a partir da literatura consultada, um breve resumo comparativo da eficiência desses métodos e de outros comumente utilizados para a remoção das espécies metálicas ciano-complexas mais comuns.

Tabela II.4 – Comparação entre os processos mais utilizados na degradação de espécies cianídricas.

Processo	Remoção das Espécies Ciano-complexas			
	CN⁻ e HCN	Cd e Zn	Cu e Ni	Fe
Peróxido de Hidrogênio	SIM	SIM	PARCIAL	NÃO
Ozonização	SIM	SIM	SIM	NÃO
Cloração Alcalina	SIM	SIM	SIM	NÃO
Tratamento Biológico	SIM	PARCIAL	NÃO	NÃO
Adsorção com Carvão	PARCIAL	PARCIAL	PARCIAL	PARCIAL
Troca Iônica	PARCIAL	PARCIAL	PARCIAL	PARCIAL
Utilização de SO₂	SIM	SIM	SIM	SIM
Processo AVR	SIM	SIM	SIM	SIM
Processo Eletrolítico	SIM	SIM	SIM	SIM

Fonte: SCOTT e INGLES [30], adaptado, pp.58.

A seguir serão abordadas as técnicas mais difundidas para o tratamento de efluentes cianídricos, visando um melhor entendimento de seus mecanismos e de outros fatores que possam ser importantes para comparação com o método proposto neste trabalho.

II.3.1 – Degradação de Cianeto por H₂O₂

Dois processos foram desenvolvidos e patenteados que utilizam peróxido de hidrogênio para destruição oxidativa de cianeto livre e ciano-complexos metálicos [31]. O primeiro processo, conhecido como Processo Kastone, foi proposto originalmente pela DuPont. Este processo foi primeiramente testado em escala piloto na Homestake Mining Company. O segundo processo, desenvolvido pela Degussa Corporation, utiliza peróxido de hidrogênio e sulfato de cobre em concentrações variadas.

Quando da utilização do peróxido de hidrogênio, o cianeto livre é oxidado a cianato e grande parte dos ciano-complexos também são oxidados a cianato com geração dos respectivos hidróxidos insolúveis.

As equações a seguir, representam tais fenômenos químicos:

- Oxidação química do cianeto livre pelo peróxido de hidrogênio



- Precipitação dos metais sob a forma de hidróxidos:



O peróxido de hidrogênio não degrada os chamados complexos refratários, tais como o ferro e ferricianetos [$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$], que entretanto, podem ser removidos como sais duplos insolúveis, como mostra a equação a seguir:



Observa-se na prática, quando da utilização desse agente oxidante; apesar da vantagem da geração de água como um dos produtos da reação, é necessário tempo

superior a 30 minutos para que a degradação aconteça na sua totalidade, principalmente de alguns ciano-complexos, como por exemplo o de cobre.

O íon cianato, gerado durante este tratamento, pode ser hidrolisado fornecendo os íons amônio e carbonato. Cerca de 10 a 20% de íons cianato podem reagir desta forma[19]. A equação abaixo representa a hidrólise do íon cianato:



Vantagens:

- O processo é relativamente simples;
- Diferentemente de outras técnicas, não há introdução de outras espécies iônicas ao meio, havendo geração de água;
- Metais pesados como Zn e Cd são significativamente reduzidos através da precipitação.

Desvantagens:

- Em comparação com outros métodos, exige um tempo superior para que ocorra a oxidação;
- Não degrada ciano-complexos muito estáveis, principalmente as duas formas ciano-complexas de ferro.

II.3.2 – Ozonização

Como o próprio nome indica, trata-se de uma técnica de oxidação química utilizando-se ozônio (O_3) como agente oxidante. De acordo com ZEEVALKINK *et al.* [32] a oxidação por ozônio ocorre de forma rápida, sendo limitada apenas pelo transporte da fase gasosa sobre a fase aquosa, o que requer um considerável investimento em equipamentos.

Esse método foi implantado na Homestake Gold Mines, Canadá. Entretanto foi abandonado devido à não obtenção de um efluente próprio para descarte segundo a legislação local. Provavelmente devido à interferência de ferro presente no efluente, o qual forma ciano-complexos de estabilidade elevada, como citado no capítulo anterior. Porém, o ozônio é eficiente para outros ciano-complexos metálicos [30]. Em estudos

efetuados com solução sintética contendo apenas cianeto, PEDROZA e AGUILAR [33] conseguiram remover completamente o cianeto.

A reação de oxidação do cianeto a cianato é a seguinte:



Vantagens:

- A possibilidade de remoção completa do cianeto;
- A reação se processa em uma velocidade elevada.

Desvantagens:

- Elevado custo do reagente;
- Elevado custo de equipamentos;
- Não remove ciano-complexos metálicos refratários, como os de ferro.

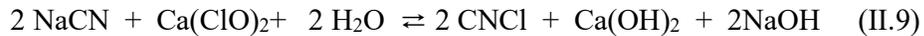
II.3.3 –Cloração Alcalina

O cloro tem sido usado na destruição de cianeto desde o princípio de sua utilização em processos de mineração no início do século XVII [31]. E mais recentemente em minerações de ouro como a Western Mines at Myra Falls e a Yellowknife Mines, ambas canadenses [30].

Trata-se de um processo químico que consiste na utilização de cloro gasoso ou compostos de cloro (como hipocloritos de sódio e cálcio), visando a oxidação dos compostos de cianeto, seja na forma livre ou complexa, sob condições alcalinas. Soluções contendo de 100 a 400 mg.L⁻¹ de cianeto livre foram eficientemente tratadas por COSTA [20] utilizando hipoclorito de sódio.

O processo consiste basicamente em duas etapas, sendo a primeira delas referente à oxidação do cianeto a um composto intermediário, cloreto de cianogênio (CNCl), de acordo com as seguintes reações [19]:

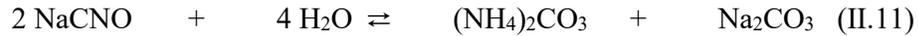




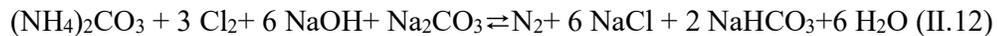
Com o objetivo de evitar a formação do cloreto de cianogênio, intermediário da reação acima, o pH da solução é mantido na faixa alcalina ($\geq 10,5$), na qual o cloreto de cianogênio é rapidamente hidrolisado gerando cianato de sódio, como mostra a equação abaixo:



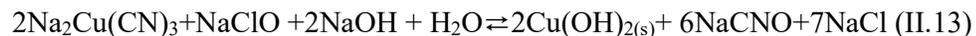
O segundo estágio desse processo de oxidação envolve a hidrólise do cianato na presença de cloro ou de íons hipoclorito em amônia e carbonato, como mostra a equação a seguir:



Entretanto, se a concentração de cloro ou hipoclorito for suficientemente elevada, pode ocorrer a formação de nitrogênio gasoso:



Por último, podemos citar a reação de oxidação do ciano-complexo de cobre com formação de produto insolúvel $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, conforme a reação a seguir:



Vantagens:

- Requer um menor tempo de reação, pois o processo de oxidação é mais intenso quando comparado a outros processos devido às reações rápidas e completas;
- Disponibilidade de cloro sob diversas formas;
- Possibilidade de condução do processo em operação contínua ou em bateladas.

Desvantagens:

- No caso de utilização de hipoclorito, a sua adição gradual nos reatores, no tratamento de efluentes contendo concentrações da ordem de g.L^{-1} , há um

considerável aumento na salinidade do meio pela formação de cloreto de sódio apresentando-se como um dado que depõe contra o processo, visto que essa salinidade se configura como uma forma de impactar o meio ambiente;

- Não degrada ciano-complexos muito estáveis, como os de prata e ferro por exemplo;
- Alto gasto do agente oxidante;
- Necessidade de controle rigoroso de pH, a fim de impedir a liberação de cloreto de cianogênio, composto altamente tóxico;
- Pode ocorrer a formação de compostos organoclorados durante o processo.

II.3.4 – Tratamento Biológico

Historicamente, processos biológicos têm sido utilizados para tratamento de efluentes que contém elevadas concentrações de cianeto livre, superiores a 500 mg.L⁻¹, mas, recentemente, têm sido desenvolvidos trabalhos que utilizam este tipo de tratamento para efluentes diluídos contendo ciano-complexos metálicos [31], porém os cátions metálicos presentes no efluente são removidos pela combinação de adição de coagulantes e adsorção.

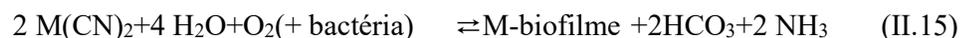
A primeira aplicação em larga escala, operada com resultados satisfatórios, foi utilizada em 1984, em Dakota do Sul, EUA; para tratamento do efluente gerado no processo de lixiviação de ouro com cianeto, na Homestake Lead Plant [19].

A oxidação do cianeto a cianato, é conduzida por algumas bactérias que utilizam o nitrogênio e o carbono como nutrientes [31]:



O cianato assim produzido também é hidrolisado a carbonato e amônia como na equação (II.5).

Os ciano-complexos metálicos são também oxidados e o metais são adsorvidos, ingeridos e precipitados pelas bactérias, como por exemplo na equação (II.15):



onde: M = Fe, Zn, Cu, Ni, etc.

A taxa de degradação dos ciano-complexos metálicos é dependente da estabilidade dos complexos a serem degradados, tendo como exemplo Fe, Zn, Cu e Ni; teremos em ordem decrescente de degradação: $Zn > Ni > Cu > Fe$.

Alguns componentes na flora apresentam características que favorecem a sua utilização para o tratamento de efluentes e também são utilizados. Como por exemplo algumas plantas aquáticas, destacando-se a *Eichornia crassipes*, conhecida como aguapé ou jacinto d'água. Granato [22] conduziu alguns estudos em efluentes contendo: cianeto livre, tiocianato, ciano-complexos de zinco, ferro e cobre. O autor observou que o efeito do tratamento para a remoção do ferro e do cobre mostram-se ineficazes, porém no caso do zinco obteve remoção de aproximadamente 33%.

Vantagens:

- Não introduz novos poluentes ao sistema.

Desvantagens:

- Pode ser utilizado como tratamento de polimento para efluentes contendo cianeto, mas seu efeito para efluentes com altas concentrações de cianeto é pouco significativo;
- No caso de estudos realizados com plantas observam-se fenômenos como eutrofização, assoreamento de cursos d'água, desenvolvimento de espécies indesejáveis de mosquitos, etc.

II.3.5 – Adsorção com Carvão Ativado

A utilização de carvão ativado na remoção de cianetos aplica a catálise na oxidação do cianeto pelo oxigênio, onde o cianeto é preliminarmente adsorvido e posteriormente oxidado [19]. A presença de íons metálicos, como cobre, zinco e cádmio; aumenta a remoção do cianeto em decorrência da formação do complexo ciano-metálico. Esta técnica não se restringe ao tratamento de efluentes, mas também é amplamente utilizada em processos de recuperação de metais, principalmente ouro e prata provenientes de minérios refratários [34], que são lixiviados com cianeto, em geral utilizando-se cianeto de sódio, devido a seu baixo custo.

Invariavelmente, muitos materiais carbonáceos podem ser utilizados para se produzir o carvão ativado, dentre os quais a madeira, o carvão betuminoso, as fibras

vegetais, etc [35]. Entretanto a fonte de carbono utilizada irá depender do processo ao qual será aplicado, da concentração das espécies de interesse, etc.

O mecanismo de adsorção não é muito conhecido e varia de acordo com cada espécie. Porém, no caso particular de soluções contendo ouro, este será adsorvido invariavelmente sob a forma de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, utilizando-se geralmente uma coluna granular de carbono ativado [31].

Vantagens:

- Para os caso em que é utilizada na recuperação do ouro, a técnica já é bem estabelecida;
- Processo viável para efluentes cuja concentração de cianeto seja inferior a 2,0 mg.L⁻¹.

Desvantagens:

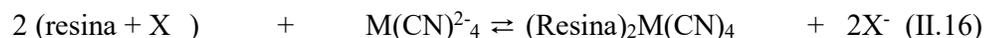
- Os custos são elevados para efluentes com concentrações elevadas em espécies iônicas, geralmente havendo necessidade de polimento, inviabilizando o processo na maioria dos casos;
- A adsorção não é seletiva, o que compromete a eficiência da remoção e/ou extração das espécies de interesse;
- O excesso de cianeto livre favorece a formação de outros complexos, cuja estrutura tridimensional poderá não ser passível de sofrer adsorção, comprometendo a eficiência do processo.

II.3.6 –Troca Iônica

O uso de resinas na recuperação de metais, especificamente ouro, a partir de soluções cianídricas, foram inicialmente investigada nos EUA, Romênia, África do Sul e na antiga União Soviética no início da década de 40 [31]. Na década seguinte, foram realizados estudos visando a sua aplicação exclusiva no tratamento de efluentes. A antiga União Soviética foi pioneira na utilização desta técnica no início da década de 70 no oeste do Uzbequistão, entretanto, para fins exclusivamente de tratamento de efluentes, as resinas foram utilizadas em 1976, no Canadá.

Uma resina de troca iônica é uma material sintético que consiste de uma matriz inerte e contém grupos funcionais em sua superfície [19]. Esses grupos funcionais trocam íons de cargas similares às das espécies de interesse em solução, que por sua vez são fixadas

na matriz. A equação abaixo mostra como ocorre, de forma geral, a adsorção de um ciano-complexo metálico divalente:



Um dos problemas encontrados refere-se à eluição do metal de interesse, CONRADIE *et al.* [36] efetuaram testes com várias resinas e vários eluentes, atingindo uma eficiência de 99,6% na recuperação de ouro em tiouréia.

Vantagens:

- Processo relativamente simples de utilização;
- No caso específico do ouro, as soluções em concentrações muito baixas, inferiores a 50 ppb, podem ser tratadas satisfatoriamente por esse processo.

Desvantagens:

- Pode ser utilizado como tratamento de polimento de efluentes cianídricos, mas mostra-se ineficiente no tratamento de soluções em concentrações elevadas de íons poluentes;
- Perda da capacidade adsortiva com o tempo de uso;
- Competição da espécie de interesse com outras com cargas similares que encontram-se em solução;

II.3.7 –Utilização de SO₂

Existem dois processos patenteado com base na destruição de cianeto, utilizando SO₂ [19]. O primeiro processo patenteado é mais conhecido, sendo realizado pela International Nickel Company (Inco); enquanto o segundo processo foi desenvolvido para a Heath Steel Mines Ltd., cuja patente é assinada por Noranda Incorporated.

O processo Inco é baseado na conversão do cianeto a cianato, utilizando uma mistura de SO₂ e oxigênio proveniente do ar, em presença de elevadas concentrações de cobre que catalisa o processo, em uma faixa de pH que entre 8,0 e 10 obtido pela adição de CaO.

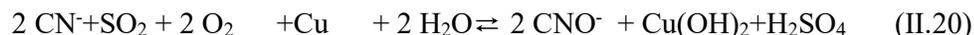
Por sua vez, o processo Noranda utiliza SO₂ puro não requerendo ar, sendo a faixa de pH mantida entre 7,0 e 9,0.

No processo Inco, as formas de cianeto são removidas em diversas etapas. Uma das quais envolve a conversão do cianeto a cianato. Uma das características importantes desse processo é a sua eficiência na remoção de ciano-complexos estáveis, como por exemplo o de ferro (III), que é reduzido à sua forma ferrosa e posteriormente precipitado sob a forma de sais metálicos de ferricianeto, cuja fórmula geral é $M_2Fe(CN)_6$; onde M pode ser cobre, níquel ou zinco. As equações a seguir representam as reações envolvidas:



Outros metais residuais liberados de ciano-complexos são precipitados sob a forma de seus respectivos hidróxidos.

A reação de oxidação do cianeto a cianato é descrita pela seguinte equação:



Vantagens:

- Remoção de todas as espécies ciano-complexas, inclusive as espécies refratárias como ferro e ferricianetos, que são precipitados como sais metálicos;
- Diminuição significativa dos teores de metais que são removidos por precipitação sob a forma de hidróxidos, como por exemplo cobre, níquel e zinco;
- O processo é adaptável a sistemas contínuos ou em bateladas;
- No caso específico do processo Inco, há suporte tecnológico para operação;
- Os resultados obtidos em bancada, usinas piloto e em larga escala mostraram-se satisfatórios para tratamento de efluentes que apresentam cianeto livre e ciano-complexos metálicos.

Desvantagens:

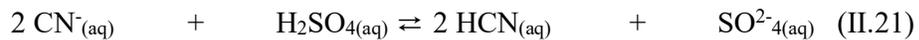
- Devido ao ácido sulfúrico (H₂SO₄) formado no processo, há um elevado consumo de reagentes no controle de pH, necessitando de um controle rígido, aumentando os custos em relação ao monitoramento e supervisão;
- No caso específico do Processo Inco, a proprietária da licença negocia a tecnologia mediante pagamento de *royalties*;
- Quantidades indesejáveis de sulfato de cálcio podem ser produzidas;

II.3.8 – Processo AVR (acidificação, volatilização e reneutralização)

Este processo foi desenvolvido no início do século XX tendo sido usado com sucesso no Canadá por cerca de 45 anos. O seu emprego inicial ocorreu por razões econômicas e não ambientais [31], tendo como grande objetivo a reciclagem do cianeto.

O processo é simples, sendo conduzido em três estágios, os quais dão nome ao processo [19]:

- Acidificação: Inicialmente a solução contendo cianeto é acidificada para produzir ácido cianídrico:



- Volatilização: O HCN é volátil, sendo retirado por arraste sob ação de um fluxo de ar.



- Reneutralização: o HCN é recuperado em uma solução de NaOH.



Estudos visando a recuperação do cianeto foram desenvolvidos por MILTZAREK *et al.* [37], que trabalharam com ciano-complexos de diversos metais; e

por RIVEROS *et al.* [38], que utilizaram especificamente espécies ciano-complexas contendo cobre. Ambos obtiveram resultados satisfatórios superiores a 90%. Entretanto, os metais obtidos não são aproveitados, sendo descartados sob a forma hidróxidos.

Vantagens:

- Permite recuperação de cianeto superior a 90%;
- Requer pouca energia para o tratamento do efluente.

Desvantagens:

- Os metais são precipitados, não sendo reaproveitados, gerando resíduos sólidos indesejáveis sob a forma de borras ou lamas;
- Requer cuidados especiais de operação, como monitoramento de vazamentos de HCN, por exemplo.

II.3.9 – Processos eletrolíticos

Muitos processos eletrolíticos têm sido praticados na indústria, dentre os quais: extração e refino de metais, produção de cloro e soda cáustica, acabamento superficial de metais, etc.

Muitas dessas indústrias usam extensivamente compostos ciano-complexos metálicos, produzindo efluentes, que além de serem tóxicos causam perdas de materiais valiosos de valor agregado considerável, o que justifica o seu tratamento. O rejeito que contém cianeto pode ser adequadamente tratado antes de ser descartado por essas indústrias.

Alguns estudos foram efetuados por FEDURCO *et al.* [39] visando a redução do cianeto por uma via eletrolítica, com formação de metilamina, metano e amônia, utilizando níquel e cobre como catodos, de acordo com as reações:



Porém quando se tem no efluente a presença de metais, é mais viável a utilização do processo eletrolítico reduzindo os metais no catodo, a partir de seus ciano-

complexos, e, simultaneamente, oxidar o cianeto livre no anodo. Apesar de ser uma técnica relativamente nova, muitos estudos tem sido efetuados neste campo de pesquisa, e alguns artigos sobre o assunto podem ser encontrados na literatura.

A oxidação de cianeto por via eletrolítica foi efetuada por HOFSETH e CHAPMAN [40] utilizando anodos de carbono vítreo reticulado com 100 ppi (poros por polegada) com porosidade de 90%, sendo a área específica por unidade de volume de 66 cm⁻¹, potencial anódico de 1,1V e tensão da célula entre 3 e 5V. Nessas condições, obteve-se uma redução na concentração de cianeto de 100 para 1 ppm e eficiência de corrente entre 9 e 23%. Em seus estudos, foram observados que os fatores comprometedores da eficiência de corrente do processo eram:

- excesso de OH⁻, o qual se oxida com desprendimento de O₂ competindo anodicamente com a reação de oxidação de CN⁻.
- Se a solução estiver em uma faixa de pH relativamente neutra pode ocorrer uma troca da natureza da reação anódica como pode ser observado abaixo:



O cianogênio então formado (C₂N₂) irá reagir rapidamente com o hidróxido presente em solução regenerando o CN⁻.



Nesses experimentos foi observada a perda de massa dos eletrodos utilizados, principalmente em valores elevados de pH e corrente.

FOCKEDEY *et al.* [41], efetuaram estudos utilizando carbono dopado com Co₃O₄, reduzindo para menos de 5 ppm a concentração de cianeto, cuja amostra inicial continha 250 ppm com 72% em eficiência de corrente. O potencial anódico observado sofreu variação entre 3,2 e 3,4 V, sendo o consumo de energia calculado nestes experimentos de 9,7 kWh/kg de CN⁻, não sendo observada a perda de massa nos anodos utilizados.

O cobre foi objeto de estudos de HATFIELD *et al.* [15], que utilizando um efluente sintético, obteve uma recuperação de 99,9% de cobre, partindo-se de uma concentração inicial de 150 ppm sendo utilizado carbono como catodo a uma vazão de 0,30 mL.s⁻¹.

Um dos primeiros trabalhos efetuados sobre degradação de cianeto em solução contendo ciano-complexos de cobre, utilizando um processo eletrolítico, foi efetuado por EASTON [42] em 1967, no qual ressaltava a competitividade desse tipo de processo quando comparado à outros processos para a mesma finalidade. Nesse trabalho foi efetuada a comparação entre eletrodos de aço-inox e aço-carbono, observando o ataque a este último. Em seus testes utilizava concentração inicial de cianeto em torno de 100 ppm conseguindo reduzi-las a menos de 1 ppm, entretanto não foram fornecidos dados quanto à recuperação do cobre.

ZOU e CHIN [43] por sua vez, trabalharam com solução sintética de ciano-complexo de cobre, em excesso de CN^- livre, partindo de uma concentração de CN^- total de 580 ppm que foi reduzida a 10 ppm. Quanto à concentração de cobre, esta foi reduzida de 356 ppm para 1 ppm. A eficiência de corrente nesses experimentos variaram de 9 para 23 % e o consumo energético entre 80 e 340 kWh.kg⁻¹ de cianeto oxidado, dependendo das condições experimentais empregadas. Os pesquisadores também efetuaram um acurado levantamento financeiro, comparando outros processos utilizados para a oxidação do cianeto com o processo eletrolítico, mostrando ser esse último muito competitivo com relação aos demais.

SZPYRKOWICZ, *et al.* [44] efetuaram testes utilizando uma liga Ti/Pt como anodo, conseguindo reduzir a concentração de cianeto total de 250 para 7,9 ppm, embora resultados quantitativos sobre o cobre recuperado não tenham sido fornecidos. Segundo os autores, o consumo energético na recuperação desse metal foi de 5,46 kW.kg⁻¹.

Além do desgaste observado no anodo em muitos testes de degradação eletrolítica, a escolha de um material adequado às condições do meio é um dos fatores de grande importância. Em virtude disso HINE *et al.* [45], estudaram alguns anodos tais como PbO₂ e Ti revestido com óxido de rutênio (RuO₂), comprovando a maior resistência desses materiais quando comparados a outros como a grafita e o aço inoxidável, bem como uma eficiência de corrente mais elevada.

Vantagens:

- Risco mínimo de emissões tóxicas ou reações violentas;
- Não envolve adição de reagentes químicos tóxicos;
- Os metais podem ser recuperados;
- Evita a estocagem temporária do efluente para tratamento;

- Não se restringe a tratamento de espécies inorgânicas, sendo empregado também para oxidação de espécies orgânicas;
- custo operacional, quando comparado com os de outros processos, mostra-se muito competitivo.

Desvantagens:

- O grande problema é a necessidade de energia elétrica para o tratamento. O que em tempos de racionamento energético é um fator desfavorável ao processo;
- A aplicação desse processo na recuperação de metais é uma técnica relativamente nova cujos mecanismos não são totalmente esclarecidos;

III – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Reações eletroquímicas são reações heterogêneas que ocorrem na interface compreendida entre o eletrodo (geralmente sólido) e o eletrólito (geralmente uma solução aquosa ou sal fundido). A região descontínua, compreendida entre as duas fases, apresenta algumas características distintas de ambas, em função da distância do eletrodo, diferença na velocidade do eletrólito, diferença na concentração das espécies eletroativas e diferença no potencial elétrico. Cada um desses gradientes dá origem a uma camada diferente nas imediações da superfície do eletrodo e a diferentes conseqüências físicas [46].

III.1 – Primórdios da eletroquímica

Nicholson e Carlsile foram os primeiros a observar, em 1800, que quando dois fios inertes, como por exemplo de platina, são ligados aos pólos de uma célula voltaica ou a uma bateria e imersos numa solução aquosa diluída de ácido sulfúrico, uma corrente elétrica atravessava o circuito. Simultaneamente, desprendiam-se bolhas de hidrogênio em um dos pólos, e bolhas de oxigênio no outro demonstrando a ocorrência de algum processo de decomposição da solução, sob o efeito da corrente elétrica.

Os primeiros estudos quantitativos sobre a eletrólise foram efetuados por Faraday em 1833. Ele foi o primeiro a empregar a nomenclatura, que ainda é utilizada nos dias atuais. Os fios, ou *eletrodos*, que são mergulhados na solução, chamam-se *anodo* e *catodo*. O *anodo* pode ser definido como sendo o eletrodo no qual a eletricidade negativa (elétrons) abandona a solução, e o *catodo* como o eletrodo no qual a eletricidade negativa entra na solução. A solução que transporta a corrente é chamada de *eletrólito*; a porção mais próxima ao anodo é o *ánolito*; e a porção mais próxima do catodo é o *católito* [47].

Para explicar a passagem de corrente elétrica através do eletrólito, Faraday supôs que a corrente de eletricidade devia-se ao movimento de partículas dotadas de carga, ao qual chamou de *íons*. O íons que se dirigem para o anodo são chamados *ânions*, e os que se dirigem para o catodo são chamados *cátions*.

III.2 – Potencial de eletrodo reversível

Quando o metal é parcialmente imerso numa solução de seus íons observa-se a ocorrência de uma separação de cargas e o estabelecimento de uma diferença de potencial entre o metal e a solução e alguns dos átomos do metal perdem elétrons [47].



Esse processo levaria à acumulação dos elétrons liberados no metal. Analogamente, alguns íons do metal que estão em solução passariam a receber elétrons do metal, depositando-se como átomos metálicos



Nesse segundo processo haveria um déficit de elétrons no metal quando as velocidades das reações descritas acima se igualassem, estabelecendo um equilíbrio, o qual pode ser representado por:



O potencial final adquirido pelo metal é conhecido como potencial de eletrodo do metal; mas, estando os sistema em um equilíbrio termodinâmico, o potencial é conhecido como potencial de eletrodo reversível do metal.

III.3 – A concentração das espécies e a variação do potencial de equilíbrio

Como exposto anteriormente no eletrodo, existe um equilíbrio entre as formas oxidada e reduzida do sistema. Quantitativamente, a equação de Nernst contribui na determinação dos efeitos das concentrações das espécies eletroativas envolvidas no valor do potencial de equilíbrio. No caso específico da reação de oxidação do cianeto temos:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[CNO^-]}{[CN^-][OH^-]^2} \quad (\text{III.4})$$

onde: E = potencial reversível, considerando as concentrações das espécies eletroativas envolvidas;

E^0 = potencial padrão;

n = nº de elétrons transferidos na reação;

R = Constante da lei dos gases ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T = temperatura absoluta em Kelvin;

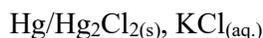
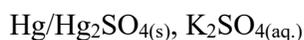
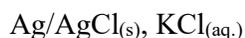
F = Constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}).

III.4 - A medida dos potencial de equilíbrio

Para se atribuir valores particulares aos diferentes potenciais de eletrodo, deve-se adotar um potencial padrão, que seria um potencial "zero" arbitrário. O padrão adotado é atribuído originalmente a Nernst, apud DENARO [47], sugerindo "que o potencial de um eletrodo-padrão de hidrogênio poderia ser tomado como igual a zero em todas as temperaturas". Dessa forma, o potencial de qualquer eletrodo pode, assim, ser expresso em relação a eletrodo-padrão de hidrogênio, que por sua vez é considerado um "eletrodo de referência primário".

Na prática, nem sempre é fácil ou conveniente a utilização de um eletrodo-padrão de hidrogênio, visto que não podem ser utilizados em soluções que contenham substâncias passíveis de redução e por estarem sujeitos a envenenamento por substâncias que comprometem uma catálise heterogênea. Desta forma, muitas vezes são empregados eletrodos de referência, cujos potenciais em relação ao do eletrodo-padrão de hidrogênio possam ser determinados previamente [47].

Em princípio, qualquer eletrodo pode ser escolhido como eletrodo secundário, porém resultados consistentes e reprodutíveis limitam o uso de eletrodos para aqueles que são formados de um metal em contato com uma solução saturada de um sal pouco solúvel desse mesmo metal, e além disso, uma solução de outro sal de ânion comum, como por exemplo:



Dos eletrodos acima, o último é, provavelmente, o mais comum. Sendo conhecido como eletrodo de calomelano. Quando a solução é saturada em relação ao cloreto de potássio, é chamado de eletrodo de calomelano saturado (ECS).

III.5 – Transporte de massa nos processos eletroquímicos

O transporte das substâncias presentes em um processo eletroquímico pode ocorrer por intermédio de três mecanismos: difusão, migração e convecção [48].

- Difusão:

É o mecanismo de transporte fundamental em fenômenos eletroquímicos aonde o deslocamento das espécies ocorre devido a ação de um gradiente de concentração, ocorrendo devido a diferença de concentração na interface eletrodo–solução, proveniente da aplicação de uma corrente elétrica na superfície do eletrodo, diminuindo subitamente a quantidade de reagentes próximos à fase metálica, surgindo gradientes de concentração desta substância entre o seio da solução e o eletrodo. Durante o transcorrer de uma reação eletroquímica sempre serão observadas estas variações de concentração próximas à superfície do eletrodo, ocorrendo a difusão em todos os processos eletródicos, sem exceção. No entanto, outros mecanismos de transporte de massa podem sobrepor-se ao processo de difusão.

- Migração:

Está relacionado ao deslocamento de partículas carregadas sob a ação de um campo elétrico criado à custa da queda ôhmica do potencial pela passagem de corrente elétrica através da solução. Durante os processos catódicos, por exemplo, a migração acelera a velocidade dos cátions até a superfície do catodo; o mesmo pode ser afirmado para a velocidade dos ânions até a superfície do anodo. Um excesso de eletrólito inerte pode diminuir bruscamente a queda ôhmica do potencial da solução e com isto eliminar o efeito da migração.

- Convecção

Este mecanismo é o tipo de transporte de massa da substância conduzida pelo fluxo do líquido em movimento. Em condições naturais, a convecção surge como resultado do gradiente da densidade da solução, que por sua vez, é conseqüência das variações da concentração na superfície do eletrodo, ou está relacionada com o aquecimento próximo ao eletrodo em decorrência da passagem de corrente elétrica. A convecção natural também pode ser provocada por produtos gasosos desprendidos durante as reações eletródicas. A convecção artificial, por sua vez, pode ser obtida pelo movimento rotacional do próprio eletrodo.

III.6 – Corrente limite

A corrente de limite pode ser deduzida da primeira Lei de Fick [47].

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{III.5})$$

Onde: dn/dt = quantidade de substância que se difunde por unidade de tempo;

D = coeficiente de difusão;

A = área do eletrodo;

$\partial c / \partial x$ = gradiente de concentração.

O sinal negativo da expressão acima indica que a difusão ocorre em sentido oposto ao do gradiente de concentração crescente. Para se utilizar a equação acima para o cálculo da corrente limite de difusão, Nernst introduziu uma aproximação que considera o gradiente de concentração linear até uma certa distância do eletrodo, tal como mostrado na figura III.1.

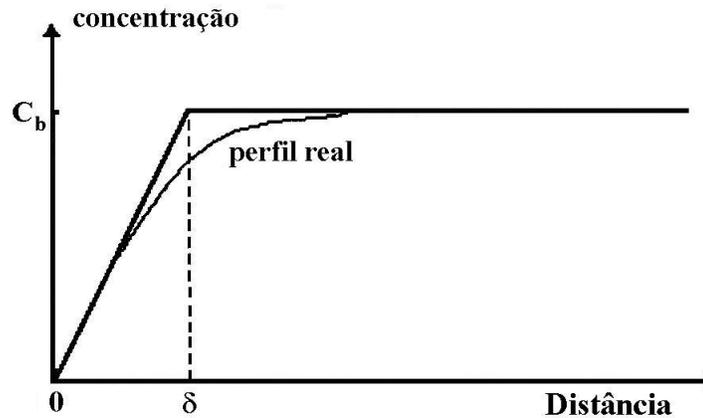


Figura III.1. – Aproximação de Nernst para a camada difusiva.

Portanto, o gradiente de concentração poderá ser aproximado através da seguinte relação:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{C_b - C_e}{\delta}$$

Substituindo na equação (III.5), mas desprezando o sinal negativo, visto que o sentido de transmissão da corrente não é relevante neste caso, têm-se:

$$\frac{dn}{dt} = DA \frac{C_b - C_e}{\delta} \quad (\text{III.6})$$

onde: C_b = concentração no seio da solução;

C_e = concentração no eletrodo;

δ = espessura da camada limite.

De forma a se exprimir a velocidade de difusão como unidade de corrente, multiplica-se dn/dt por nF , onde n é o número de cargas do íon, obtendo-se:

$$I = nFDA \frac{C_b - C_e}{\delta} \quad (\text{III.7})$$

Quando o potencial do catodo se torna gradativamente mais negativo, a concentração de íons eletroativos na superfície do eletrodo diminuirá, tornando o gradiente de concentração cada vez mais acentuado. Em decorrência disso, a corrente irá também aumentar, até que a concentração no eletrodo (C_e) se reduza a zero. Nesse ponto o processo de difusão atinge sua máxima velocidade possível. A corrente não poderá ser mais aumentada, mesmo que o potencial catódico torne-se ainda mais negativo. A esse valor máximo de corrente é dado o nome de corrente de difusão limite, ou limitante, e será dada pela equação abaixo, quando $C_e = 0$.

$$I_l = \frac{nFDAC_b}{\delta} \quad (\text{III.8})$$

III.7 – Eletrodo de disco rotário

O eletrodo de disco rotário tem sido um dispositivo padrão em trabalhos eletroquímicos desde 1940 [46]. Ele permite simular as condições de fluxo para medidas eletroquímicas em condições controladas. Este eletrodo oferece muitas vantagens, dentre elas:

- Fluxo laminar estável sobre uma larga faixa de condições operacionais;

- Boa estabilidade de corrente, potencial e escoamento característico do fluido
- Densidade de corrente limite uniforme.

O eletrodo de disco rotatório (EDR) é a forma mais prática de eletrodo de trabalho para um tratamento hidrodinâmico completo e rigoroso. A teoria do EDR se aplica a uma superfície plana e lisa, tão grande em diâmetro que as extremidades podem ser desprezadas em relação à superfície total.

A teoria básica do eletrodo de disco rotatório foi publicada por Levich em 1942 e, desde então, tem se mostrado uma técnica versátil para estudo de vários processos deste eletrodo. Isto se reflete no número de trabalhos na literatura conduzidos com esta técnica. Levich estipulou condições experimentais, nas quais procurou estipular uma relação matemática entre a espessura da camada limite com variáveis experimentais como coeficiente de difusão e velocidade de rotação do eletrodo, chegando a seguinte relação:

$$\delta = 1,61\nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (\text{III.9})$$

onde: ν = viscosidade cinemática ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
 D = coeficiente de difusão ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$);
 ω = velocidade de rotação do eletrodo ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$).

Um eletrodo de disco rotatório torna a corrente limite facilmente acessível através da densidade de corrente limite, que é obtida substituindo-se a expressão (III.9) na equação (III.8) e dividindo-se os dois lados da equação pela área do eletrodo (A), obtendo-se:

$$i_1 = 0,62nFD^{2/3} c_b \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

Na corrente limite, a taxa de reação do eletrodo não mais depende dos parâmetros cinéticos, coeficiente de transferência de carga, densidade de corrente de troca; sendo a velocidade da reação controlada por transporte de massa. Isto pode ser verificado pela presença de um patamar em um gráfico corrente vs potencial de eletrodo, como pode ser observado na figura III.2:

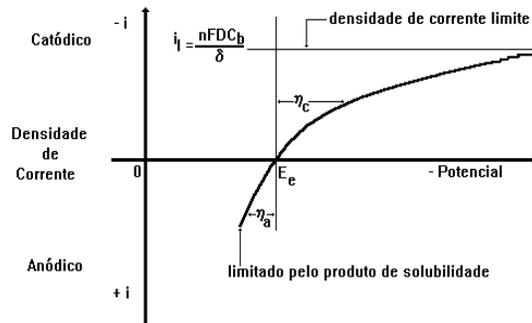
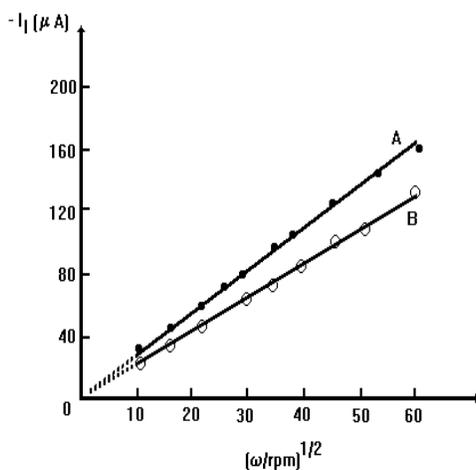


Figura III.2. – Vista do patamar que corresponde à densidade de corrente limite do cobre, obtida pelo gráfico corrente vs. potencial.

Desta forma, pode-se determinar o coeficiente de difusão efetivo, calculando o coeficiente angular da reta obtido do gráfico da densidade de corrente limite vs. a raiz quadrada da velocidade angular do eletrodo ($\omega^{1/2}$). A expressão (III.10) é denominada Equação de Levich, sendo muito útil a sua utilização quando o processo é controlado apenas por difusão. O gráfico supracitado fornece uma reta que passa pela origem. A figura III.3 mostra um caso similar, caso isso não ocorra, outros processos além da difusão podem estar envolvidos.



Fonte: WALSH, F. C. [49]

Figura III.3 – Gráfico de Levich para um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo.

(A = 12,5 mm²) em Na₂SO₄ 0,5 M; pH = 2 e T = 25°C.

A: Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu; E = -0,45 V (vs. ECS)

B: O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O₂; E = -0,85 V (vs. ECS).

É notável que muitos desses trabalhos tenham sido publicados por russos, e que pesquisadores de outros países não tenham utilizado esta técnica senão a partir de 1966. O reduzido número de trabalhos realizados por pesquisadores ocidentais, até esta data, explica-se pelas dificuldades referentes ao acesso da literatura russa e pelo fato do transporte convectivo não fazer parte do treinamento normal dos químicos.

A idéia física do fluxo em direção à superfície de um EDR baseia-se no movimento rotacional do disco, o qual é transferido ao líquido em uma fina camada adjacente ao disco. O líquido assim direcionado tem uma velocidade tangencial e , por causa da força centrífuga, também se desenvolve uma velocidade radial para fora do centro do disco.

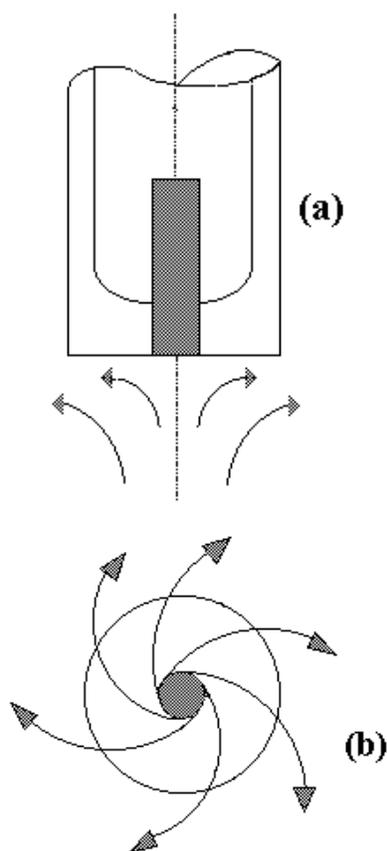


Figura III. 4 – Convecção resultante de um eletrodo de disco rotatório. [a] Vista lateral mostrando como a solução é bombeada em direção ao disco. [b] Vista inferior do fluxo da solução na superfície do eletrodo.

III.8 – Técnica cronopotenciométrica

A cronopotenciometria é a observação do comportamento em regime transitório, do potencial do eletrodo de trabalho, quando lhe é imposta uma densidade de corrente constante, capaz de polarizá-lo por concentração antes do início da eletrólise. O potencial do eletrodo de trabalho é estabelecido pelo equilíbrio [50]:



onde: O = espécie oxidada;
n = nº de elétrons envolvidos;
R = espécie reduzida.

Quando um pulso de corrente constante é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, de tal modo que o equilíbrio da reação (III.11) seja deslocado para a direita, a espécie O é consumida no eletrodo e sua concentração na interface eletrodo/eletrólito diminui. À medida que a eletrólise prossegue, há um esgotamento progressivo da espécie eletrolisada na superfície do eletrodo de trabalho. Este esgotamento se estende pela solução no decorrer da eletrólise. Assim, a concentração da espécie O é uma função de sua distância do eletrodo de trabalho e do tempo. Como resultado da variação da concentração de O na superfície do eletrodo, o potencial do eletrodo de trabalho também irá variar como o tempo. Denomina-se tempo de transição (τ) o intervalo de tempo entre o início da eletrólise até que a concentração da espécie O na superfície do eletrodo de trabalho atinja o valor zero (polarização por concentração completa).

O conhecimento do tempo de transição é importante para o estudo da cinética do mecanismo das reações eletroquímicas simples e complexas.

As equações que regem o método cronopotenciométrico podem ser deduzidas a partir da 2ª Lei de Fick. Assim, num processo controlado apenas por transporte de massa, em condições de difusão semi-infinita, a equação (III-12):

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{III.12})$$

poderá ser resolvida com as condições de contorno (III.13), (III.14) e (III.15):

$$C_o(x, t) = C^0 \quad (\text{III.13})$$

$$C_o(x, t) \rightarrow C^0, \text{ quando } : x \rightarrow \infty \quad (\text{III.14})$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} = D_o \left| \frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (\text{III.15})$$

daí para $t = \tau$ e $x = 0$, chega-se à Equação de Sand:

$$\tau^{1/2} = \frac{nF\pi^{1/2} D_o^{1/2} C_o}{2i} \quad (\text{III.16})$$

onde:

τ = tempo de transição (s);

n = nº de elétrons;

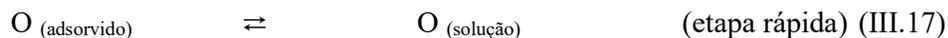
F = Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹);

D = coeficiente de difusão (m².s⁻¹);

i = intensidade de corrente (A).

Logo, para um dado sistema, supondo que o coeficiente de difusão independe da concentração, e para densidades de corrente constantes a equação (III.16), pode ser usada para determinações quantitativas da concentração do reagente no início da eletrólise, pois $\tau^{1/2}$ é uma função linear de C_o , ou para determinações do coeficiente de difusão, quando a concentração for conhecida.

Entretanto, para o caso de uma reação eletroquímica precedida por adsorção de espécies eletroativas, o mecanismo será o seguinte [51]:





Supondo-se que as reações (III.18) e (III.19) são simultâneas, e que o equilíbrio de adsorção é mantido durante a eletrólise devido à rápida taxa de adsorção e dessorção, a relação entre corrente e o tempo de transição é dado pela equação:

$$C \tau^{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{D} \right)^{1/2} \Gamma + \frac{nF(\pi D)^{1/2} C^2}{2i} \quad (\text{III.20})$$

onde: Γ = concentração superficial das espécies iônicas adsorvíveis.

Um gráfico $C \tau^{1/2}$ versus C^2/i fornecerá uma reta com coeficiente linear igual a $(\pi D)^{1/2} \Gamma/2$ e um coeficiente angular proporcional a $D^{1/2}$.

III.9 – Eletrodos Porosos

Em 1957 um eletrodo com área expandida foi descrito como sendo capaz de permitir o fluxo da solução a ser eletrolisada através de sua matriz porosa. Esse eletrodo foi preparado a partir de platina em pó com técnicas de metalo-cerâmicas, formando um material poroso, condutor e quimicamente resistente. O resultado da eletrólise nesse eletrodo foi satisfatório, tendo sido observada a completa eletrólise da solução em uma única passagem do eletrólito através do eletrodo [52].

Em 1963, pesquisadores descreveram uma célula de três segmentos de eletrodos composta de prata granulada, demonstrando a sua aplicação para a separação de íons metálicos em solução. Primeiro, os metais foram depositados sucessivamente no eletrodo segmentado em diferentes potenciais e, posteriormente, dissolvidos eletroliticamente, um a um, em uma solução eletrolítica.

Nesse mesmo período foram propostas várias outras aplicações analíticas, como por exemplo, colunas de grafita granulada para separação de íons metálicos, eletrodos porosos compostos de pequenos pedaços de fio de platina utilizados para purificação de íons de metais pesados e radioisótopos, entre outros modelos de eletrodos.

A classificação dos reatores químicos que utilizam eletrodos tridimensionais encontra-se na tabela a seguir:

Tabela III.1 – Classificação dos reatores eletroquímicos de acordo com o tipo de eletrodo.

Reatores eletroquímicos			
Eletrodos bidimensionais		Eletrodos tridimensionais	
Eletrodos estáticos	Eletrodos móveis	Eletrodos porosos	Leito fluidizado
Placa em tanque	Movim. pistonado	Telas	Partículas metálicas
Filtro prensa	Movim. vibratório	Feltro	Partículas de carbono
Placas empilhadas		Esponjas	
Cilindros concêntricos	Eletrodos rotatórios	Leito compacto	Leito móvel
Tanque com barras	Eletrodo de cilindro rotatório	Grãos/flocos	Lamas
Fluxo interno	Eletrodo de disco rotatório	Fibras/lã metálica	Leitos inclinados
		Esferóides	Leitos móveis
		Barras	Leitos com partículas rotatórias

Fonte: RAJESHWAR e IBANEZ, apud LEMOS [53]

Os eletrodos porosos estão sendo utilizados de modo crescente em processos eletroquímicos devido a sua grande área por unidade de volume do eletrodo, A_e , e elevada taxa de transporte de massa. As soluções dos problemas para sistemas que utilizam eletrodos porosos têm sido baseadas em experimentos eletroquímicos, ou seja, nas leis de transporte de massa em soluções diluídas e num entendimento das cinéticas das reações eletroquímicas.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados neste trabalho foram divididos em 4 etapas distintas e tiveram os seguintes objetivos:

- Comparar a degradação eletrolítica de cianeto com o processo de degradação natural com e sem aeração.
- Testar diferentes materiais para serem utilizados como anodo.
- Efetuar estudos eletrolíticos para aquisição de parâmetros na confecção de célula eletrolítica.
- Testar em célula eletrolítica a degradação de cianeto e recuperação de cobre.

IV.1 – Comparação de testes de degradação de cianeto

Inicialmente foi efetuada uma comparação entre as formas de degradação de cianeto, à saber: degradação natural, degradação sob aeração intensa e degradação sob aplicação de uma corrente arbitrária fixa a $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$. Foram utilizadas soluções sintéticas de cianeto de concentração inicial de, aproximadamente, 150 ppm, pela mistura de KCN (PA, Vetec, 96% de KCN) e KOH (PA, Reagen), em água bi-destilada, sendo o KOH utilizado para manter o $\text{pH} = 12$, evitando, com isso, a formação de HCN.

Para os testes com aeração, utilizou-se uma bomba eletromagnética para borbulhar ar na solução de cianeto a uma vazão moderada.

Para a determinação e acompanhamento das concentrações de cianeto foi utilizada a técnica do eletrodo de íon-seletivo, à qual incluem-se a adição padrão, para determinação da concentração das soluções; e a interpolação em uma curva de calibração. Para acompanhamento da variação das concentrações das soluções nos testes de degradação foi utilizado o eletrodo de íon seletivo Orion, modelo 90-02 (dupla junção com eletrodo de referência), sendo a escolha de uma ou outra das técnicas citadas, determinada pelos limites de aplicação das mesmas de acordo com Marins [54].

IV.2 – Testes de degradação de cianeto em anodos de diferentes materiais

Para a escolha do material mais compatível a ser utilizado como anodo, foram efetuados testes preliminares com quatro materiais: aço inoxidável AISI 304, chumbo, titânio revestido com RuO_2 e titânio revestido com IrO_2 .

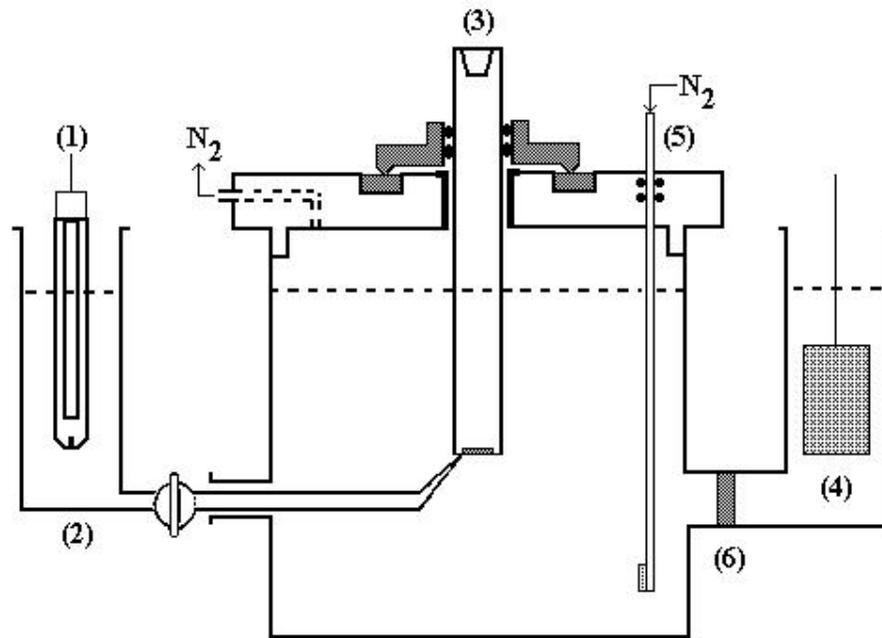
Os procedimentos de preparo de soluções e análise da concentração de cianeto foram realizados de maneira análoga ao ítem anterior.

IV.3 – Ensaios voltamétricos para aquisição de dados eletroquímicos

Para a realização destes testes foi utilizado um potenciostato/galvanostato modelo 273A da marca: EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, conectado a um microcomputador com o software M270. Nos testes de voltametria de varredura linear foram utilizados como eletrodos de trabalho, eletrodos de disco rotatório (EDR) confeccionados em aço inox com área de $1,021 \text{ cm}^2$ e eletrodo de platina com área de $0,1256 \text{ cm}^2$, a uma taxa de varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os valores de potencial aplicados e medidos neste trabalho têm como referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS). Como contra-eletródo utilizou-se um fio de platina em espiral.

Os experimentos desse trabalho foram efetuados em uma célula eletrolítica, a qual consiste em um recipiente de vidro tipo bécher cuja capacidade é de 600 mL. Esta célula contém dois compartimentos acoplados lateralmente: o primeiro é utilizado como reservatório do eletrodo de referência, e apresenta uma parte de vidro alongada até o centro do recipiente maior, para permitir a medida do potencial no eletrodo de trabalho e desta forma minimizar efeitos de resistividade que possam ser apresentados pela solução. O segundo reservatório é um compartimento anódico acoplado através de um vidro sinterizado que funciona como um separador mecânico, evitando a mistura das soluções entre os compartimentos, além de receber o contra-eletródo. A figura IV.1 apresenta uma visão esquemática da célula eletrolítica utilizada para os estudos com eletrodo de disco rotatório.

Nessa etapa de experimentos, todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando-se os reagentes KCN (PA, Vetec, 96% de KCN), KOH (PA, Reagen) e K_2SO_4 (PA, Vetec) dissolvidos em água bi-destilada. Os dois últimos reagentes utilizados para manter o pH entre 11 e 12 e a força iônica do eletrólito, respectivamente. Todos os reagentes foram devidamente pesados em balança analítica AB 204 marca: Mettler Toledo.



Fonte: SOBRAL [46], pp. 22, adaptado.

Figura IV.1 - Eletrodo de disco rotatório. (1) Eletrodo de Referência, (2) Capilar de Luggin, (3) Eletrodo de Trabalho, (4) Contra-eletródo de Platina, (5) Borbulhador de Nitrogênio e (6) Vidro sinterizado.

IV.4 – Testes em célula eletrolítica

A célula eletroquímica proposta é mostrada na figura IV.2, e foi confeccionada em acrílico com dois compartimentos, um anódico e outro catódico, dispostos lado a lado e separados por uma membrana catiônica; com a entrada da solução ocorrendo pela parte inferior da célula. A parte superior da célula apresenta dois orifícios aos quais são adaptados capilares de Luggin, que receberam os eletrodos de calomelano saturado, utilizados para a medida dos potenciais catódico e anódico, respectivamente.

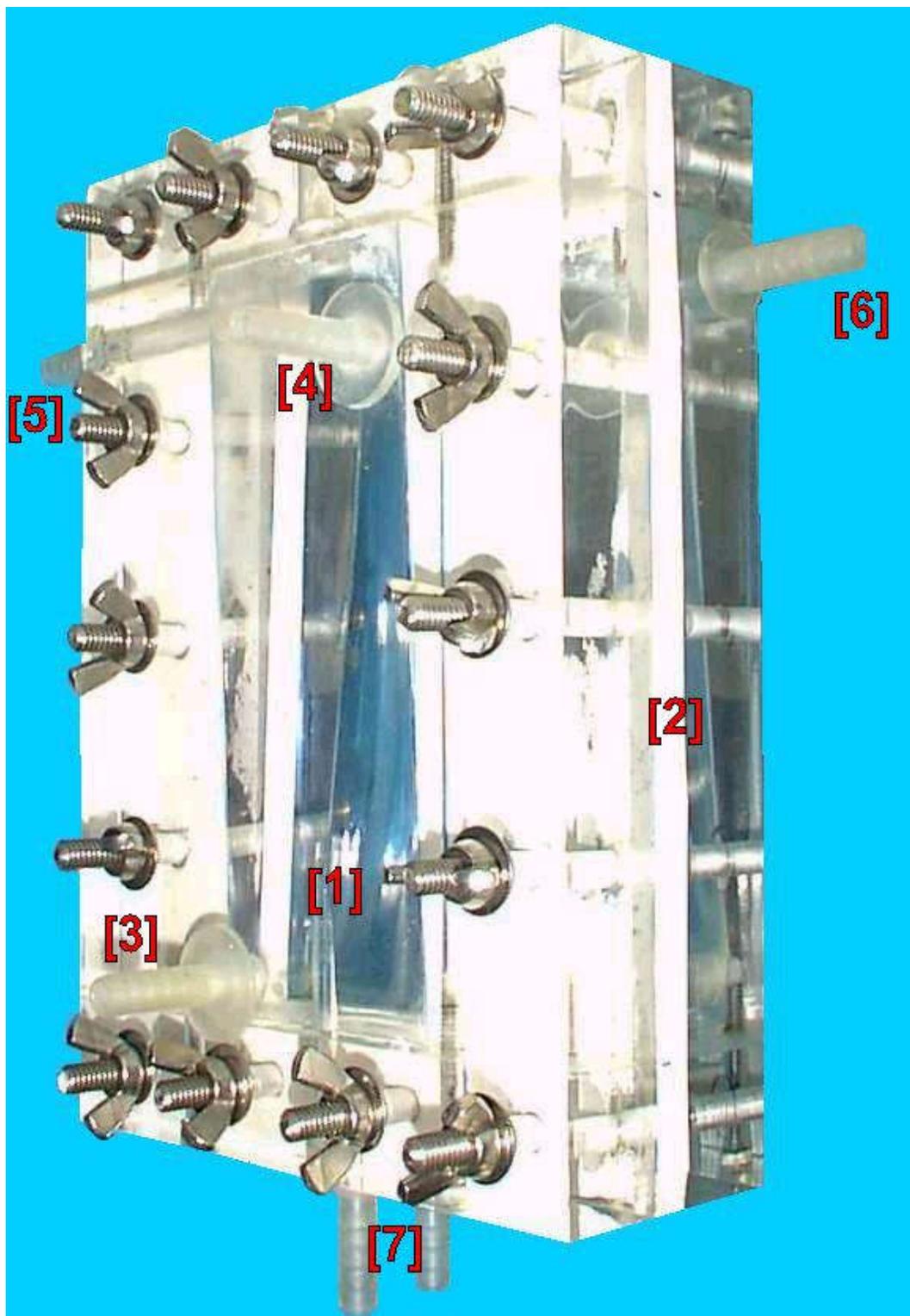


Figura IV.2 – Fotografia da célula de fluxo. (1) compartimentos catódico e anódico, (2) borracha de silicone, (3) e (4) dispositivos de recirculação do eletrólito nos compartimentos, (5) e (6) saídas do eletrólito, (7) entrada do eletrólito.

Os compartimentos supracitados foram projetados de modo a compensar o decréscimo da concentração das espécies eletroativas em solução, a partir da entrada de eletrólito nos compartimentos catódico e anódico até a saída desses compartimentos. Como na entrada dos compartimentos da célula a concentração das espécies eletroativas de interesse (cobre no catodo e cianeto no anodo) é elevada, em relação à concentração dessas espécies nas saídas dos compartimentos supracitados, a área superficial aumenta da entrada até a saída de eletrólito, ao longo do comprimento do eletrodo. A Figura IV.3 mostra, de forma esquemática, uma seção transversal da célula eletrolítica utilizada nos testes de tratamento eletrolítico do efluente em estudo.

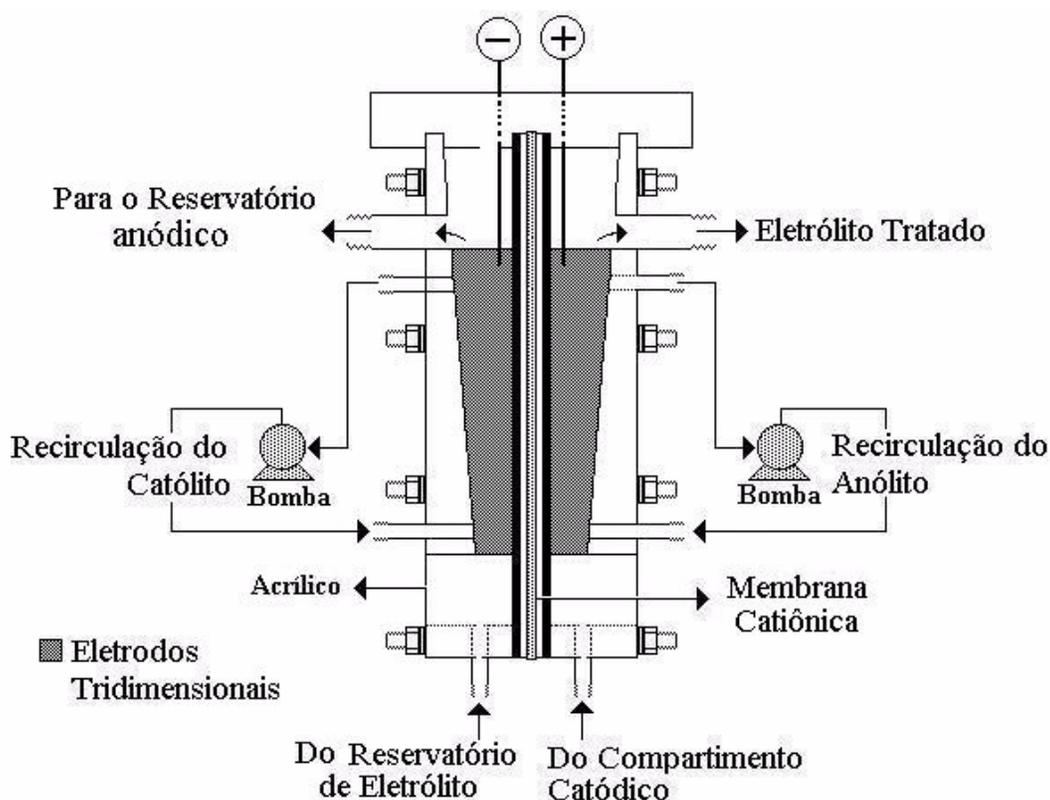


Figura IV.3 – Seção transversal do sistema reacional enfatizando os dispositivos de recirculação dos eletrólitos (anólito e católito)

O potencial aplicado à célula foi efetuado utilizando-se uma fonte de alimentação MCE modelo 1399 RS 30V/50A. O potencial catódico foi medido com um voltímetro Hewlett Packard HP 3465B Digitalmeter, conectado a um eletrodo de referência de

calomelano saturado (ECS) inserido num capilar de Luggin acoplado na parte superior da célula.

A entrada da solução era feita pela parte inferior da célula, sendo bombeada através de uma bomba peristáltica Masterflex da Cole – Parmer Instrumental CO model nº 7521-00, utilizando-se vazões variáveis. As conexões foram efetuadas com mangueiras da marca Tygon impermeáveis a O_2 e a vedação da célula com borracha de silicone e fechada com parafusos de aço inoxidável.

A escolha da lâ de aço comercial como material catódico foi devido a sua elevada área superficial específica e baixo custo. Como anodo utilizou-se uma grade de titânio revestido com IrO_2 . As soluções foram preparadas com água bi-destilada e os reagentes KCN (PA, Vetec, 96% de KCN), KOH (PA, Reagen) e CuCN pesados em balança analítica Sartorius 1216 MP.

A Figura IV.4 mostra o sistema reacional com circuito hidráulico e dispositivos para o monitoramento e controle dos potenciais do catodo e anodo.

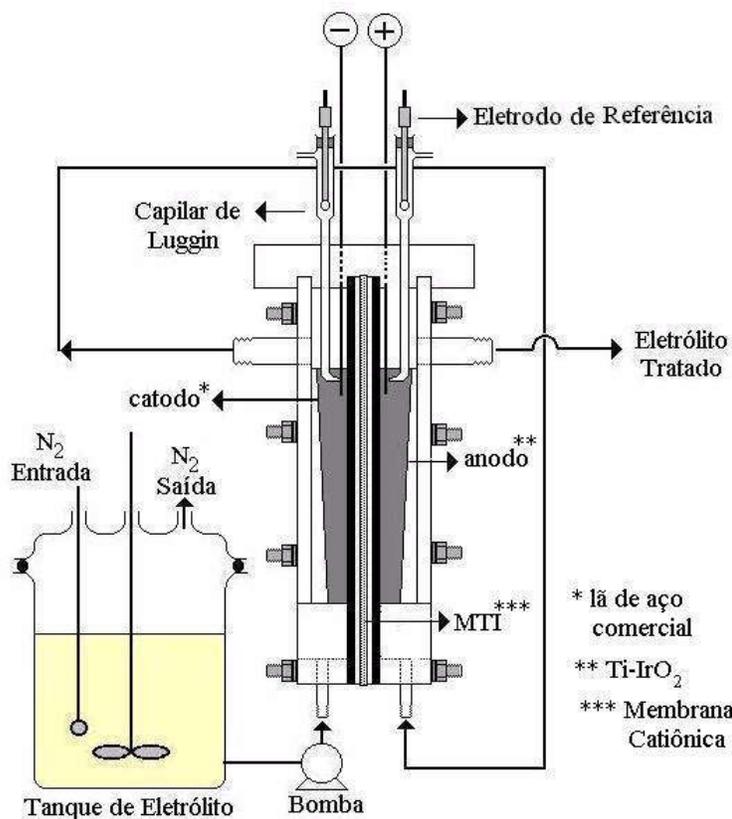


Figura IV.4 – Seção transversal do sistema reacional enfatizando os dispositivos de medida e controle de potencial (capilares de Luggin e eletrodo de referência).

A Figura IV.5 apresenta uma fotografia do sistema reacional, bem como a aparelhagem utilizada para monitoramento e controle dos potenciais do catodo e anodo além do circuito hidráulico.



Figura IV.5 – Fotografia do sistema reacional. (1) célula eletrolítica, (2) capilar de Luggin, (3) eletrodo de referência, (4) voltímetro digital, (5) fonte de tensão, (6) bomba peristáltica, (7) controlador da vazão da bomba peristáltica, (8) recipiente de solução para tratamento, (9) recipiente de solução tratada.

IV.5 – Determinação da massa específica do material catódico

Foi utilizado como cátodo na célula eletrolítica, lâ de aço comercial cuja análise da massa específica foi determinada através da técnica de picnometria por deslocamento de gás em um aparelho Micromeritics 1330, no Setor de Caracterização Mineralógica subordinado à Coordenação de Análises Minerais (COAM) no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). A massa utilizada para análise foi de 1,3420g do material, previamente seco por uma noite a 50°C, em estufa a vácuo. As condições empregadas foram: gás Hélio (He), 10 purgas, 19,5 psig de pressão de enchimento para purga, 10 análises, 19,5 psig de pressão de enchimento para análise, taxa de equilíbrio = 0,005 psig/min., precisão de medidas de volume = 0,05%.

IV.6 – Análise das concentrações de cobre total

As análises de cobre foram efetuadas pela Coordenação de Análises Mineraias do CETEM, por absorção atômica em espectrofotômetro de chama Varian modelo SpectrAA-2200 utilizando-se padrões de mesma matriz para construção de curvas de calibração.

IV.7 - Análise das concentrações de cianeto

As análises de cianeto foram efetuadas pela Coordenação de Análises Mineraias do CETEM, por potenciometria direta, utilizando-se um eletrodo de íon seletivo específico para CN⁻.

IV.8 – Determinação da viscosidade

A viscosidade das soluções foram determinadas no Laboratório de Química de Interface de Sistemas Coloidais da COPPE, utilizando-se viscosímetro digital Brookfield modelo DV – II+ Version 3.23.

IV.9 –Eficiência de corrente

A eficiência de corrente (E_C) foi calculada utilizando-se a equação (IV.1) deduzida através da lei de Faraday, obtendo-se o percentual (%) de energia utilizada efetivamente no processo em estudo.

$$E_C = \frac{nFV(C_i - C_f)}{\int_0^t I(t)dt} 100 \quad (IV.1)$$

onde: V: volume da solução tratada (L);
C_i: concentração inicial da espécie eletroativa (mol.L⁻¹);
C_f: concentração final da espécie eletroativa (mol.L⁻¹);
F: constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹);
n: número de elétrons envolvidos na reação;
I (t): intensidade da corrente elétrica com o tempo (A);
t = tempo (s).

IV.10 – Consumo energético específico

O consumo energético específico (C_E) foi calculado através da equação (IV.2) e fornece a quantidade de energia necessária por massa, em kg, para a substância recuperada (cobre) ou oxidada (cianeto). Sua unidade é dada em kWh.kg⁻¹.

$$C_E = E \frac{nF}{ME_C} \frac{100}{3600} \quad (\text{IV.2})$$

onde: E: tensão da célula (V);
M: massa molar (g.mol⁻¹);
n: número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica de interesse;
F: constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹);
E_C: eficiência de corrente (%).

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 – Comparação de testes de degradação de cianeto

A influencia da técnica de oxidação do cianeto com o tempo é apresentada na figura V.1. A degradação natural de cianeto (curva 1) ocorre como resultado da interação de muitos processos como volatilização, hidrólise, fotodegradação etc. Em soluções aquosas, o íon cianeto existe em equilíbrio com a forma molecular HCN, cujas quantidades são dependentes do pH da solução. Para o valor de $\text{pH} = 8$, aproximadamente, a maior parte do cianeto livre (99,5%) existe sob a forma de HCN. Essa espécie apresenta uma pressão de vapor relativamente alta podendo facilmente se volatilizar para a atmosfera. Em tanques de armazenamento, o pH, usualmente elevado, decresce como resultado do contato do CO_2 atmosférico, acarretando a conversão do íon cianeto a HCN, que por sua vez se volatiliza.

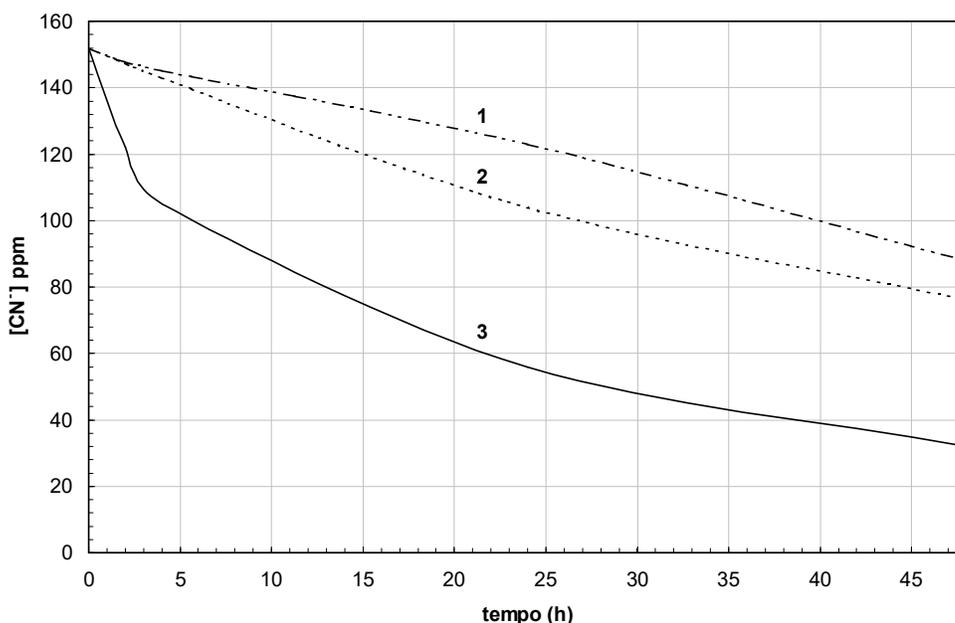


Figura V. 1 – Acompanhamento da degradação de cianeto sob situações distintas: (1) degradação sem aeração, (2) degradação com aeração e (3) degradação com aplicação de potencial.

A aeração (curva 2) apresenta um efeito significativo na degradação do cianeto, porém, pode ser observado que quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos (curva 3), a taxa de degradação é consideravelmente elevada. Portanto, guardadas as devidas otimizações que o processo exige, a aplicação da mesma mostra-se como uma técnica interessante para este tipo de tratamento.

V.2 – Testes de degradação eletrolítica de cianeto na superfície de anodos de diferentes materiais

A escolha de um anodo eficiente é fundamental em um processo eletrolítico, pois influencia fatores importantes como a eficiência de corrente do processo e na própria degradação das espécies eletroativas [45]. Em virtude disso, foram efetuados estudos preliminares visando à escolha de um material adequado para a degradação de cianeto e a comparação entre as formas de degradação de cianeto. Foram comparados eletrodos de aço inoxidável, chumbo, Ti-RuO₂ e Ti-IrO₂ e, como pode ser observado na figura V.2, os melhores resultados de degradação foram obtidos com os eletrodos de titânio e chumbo.

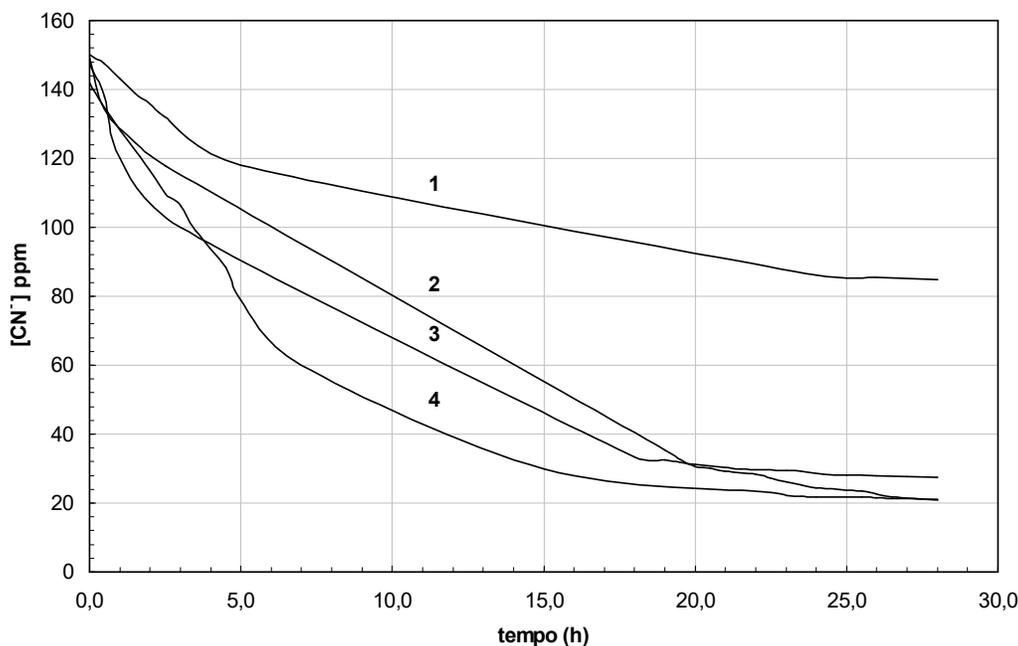


Figura V. 2 – Degradação de cianeto sob anodos de diferentes materiais: (1) aço inox, (2) Ti – IrO₂, (3) chumbo e (4) Ti – RuO₂.

Nesses testes também foram medidas as perdas de massa por corrosão sofridas pelos materiais, cujos resultados são apresentados na tabela V.1.

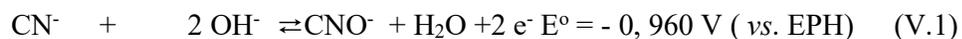
Tabela V.1 – Perda de massa dos eletrodos utilizados na degradação de cianeto.

Eletrodo	Perda de massa (%)
Aço inoxidável	0,1632
Chumbo	0,0014
Ti – RuO ₂	0,0080
Ti – IrO ₂	0,0065

O eletrodo de aço inoxidável apresentou a maior taxa de corrosão dentre os eletrodos testados, tendo sido observada a formação de precipitado de coloração marrom, indicando a formação de hidróxido ferroso. Dentre os eletrodos testados, o de chumbo apresentou a menor taxa de corrosão; entretanto, os eletrodos de Ti oxidaram de forma mais eficiente o cianeto, como pode ser observado na figura V.2. E dentre os dois, o eletrodo de Ti-IrO₂, foi escolhido para ser utilizado na célula eletrolítica por ter apresentado menor perda de massa em relação ao Ti-RuO₂.

V.3 – Testes voltamétricos

O processo anódico de interesse é a oxidação eletroquímica de cianeto, que é representada pela reação a seguir, cujo potencial reversível é dado pela equação:



Como foram utilizadas soluções com diversas concentrações de cianeto, os respectivos potenciais redox foram então determinados pela equação de Nernst (III.4) e apresentados na tabela V.2:

Tabela V. 2 – Valores de potencial de oxidação de cianeto para diversas concentrações.

Concentração (mol.m ⁻³)	Potencial (mV)
100	-1150 (vs. ECS)
25,64	-1121 (vs. ECS)
13,61	-1489 (vs. ECS)

Efetuada-se uma voltametria de varredura linear com eletrodo rotatório de aço inoxidável, numa solução contendo 25,64 mol.m⁻³ de cianeto, confirmam-se os cálculos efetuados com o auxílio da equação de Nernst, e que são apresentados na Tabela V.2. Como pode ser observado na figura V.3 partir do potencial de -1121 mV verifica-se um crescimento da densidade de corrente associado à reação de oxidação do cianeto a cianato em uma varredura linear efetuada no sentido catódico.

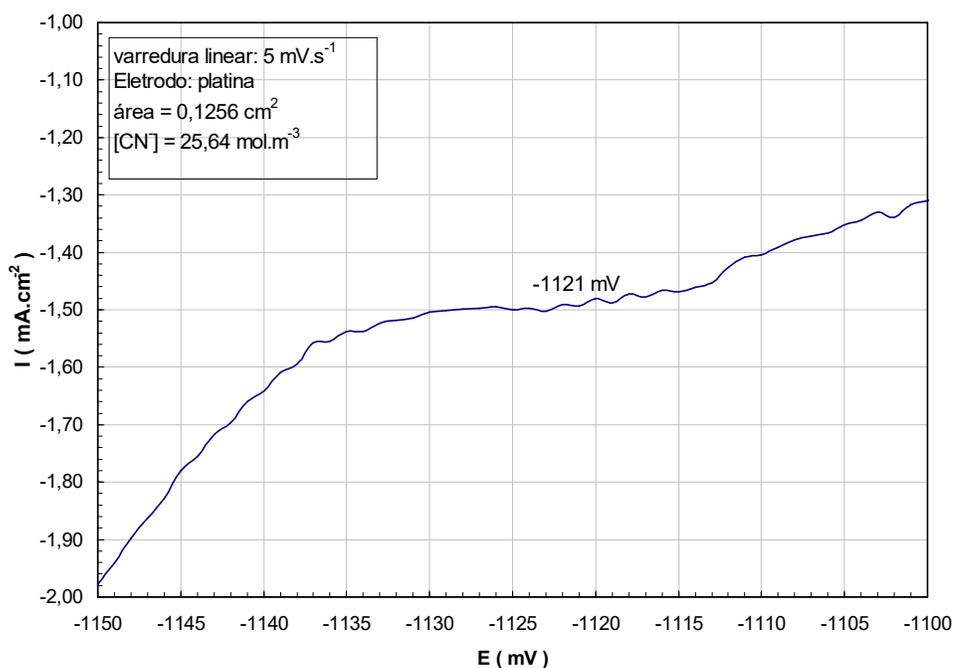
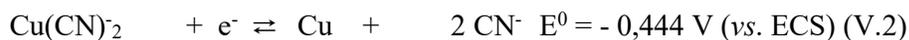


Figura V.3 – Voltametria de varredura linear efetuada em eletrodo de disco rotatório de platina de área 0,1256 cm² contendo 25,64 mol.m⁻³ de CN⁻, 150 mol.m⁻³ de K₂SO₄ e 500 mol.m⁻³ de KOH.

Como o processo eletrolítico a ser estudado compreenderá, também, a redução dos ciano-complexos com a conseqüente deposição dos metais na superfície catódica utilizada, considerando um efluente contendo um ciano-complexo de cobre e cianeto livre, as reações catódicas do processo eletrolítico em questão são [55]:



Os potenciais das equações (V.2), (V.3) e (V.4) foram também determinados pela equação de Nernst (III.4) em todas as soluções utilizadas. Procurou-se utilizar a mesma quantidade de cobre em torno de $4,72 \text{ mol.m}^{-3}$, porém a concentração de cianeto foi alterada em decorrência da espécie ciano-complexa de cobre desejada. Os valores de potencial corrigidos para tais espécies são apresentados na tabela a seguir:

Tabela V. 3 – Valores de potencial para as espécies ciano-complexas corrigidos pela equação de Nernst.

Espécies ciano-complexa	Potencial (mV)
Cu(CN)_2^-	-544 (vs. ECS)
Cu(CN)_3^{2-}	-1150 (vs. ECS)
Cu(CN)_4^{3-}	-1251 (vs. ECS)

A figura a seguir foi obtida efetuando-se varreduras lineares das soluções ciano-complexas e pode se observar que a redução ocorre em valores de potenciais bem próximos aos valores calculados e mostrados na tabela anterior.

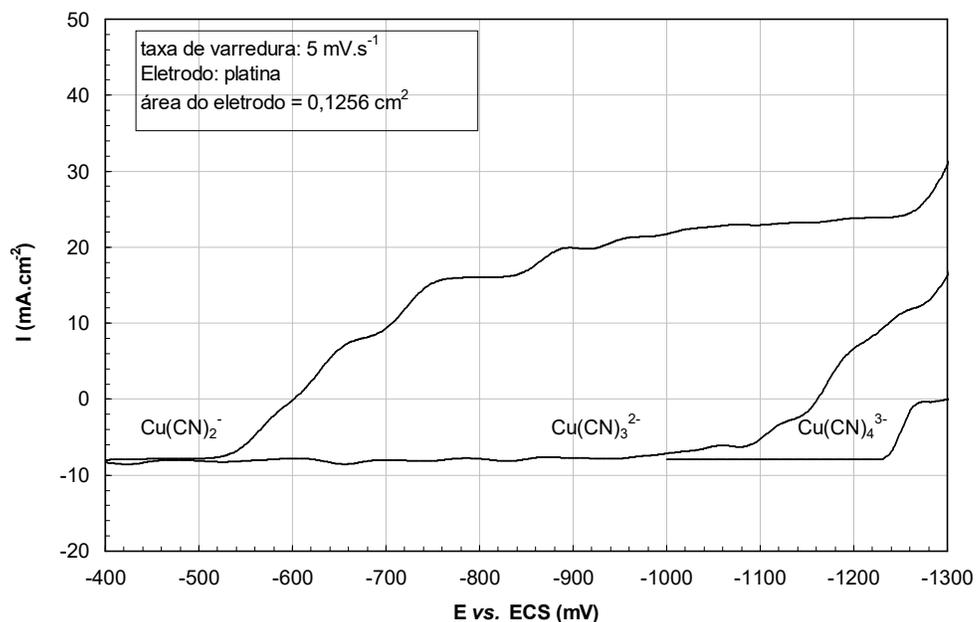


Figura V.4 – Voltametria linear efetuada em eletrodo de disco rotatório de platina com área de $0,1256 \text{ cm}^2$, a uma taxa de varredura de 5 mV.s^{-1} para as espécies ciano-complexas em 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 e 500 mol.m^{-3} de KOH .

De acordo com os resultados obtidos a partir da figura V.4 procurou-se trabalhar na célula eletrolítica com potenciais mais catódicos que -1200 mV , de modo a reduzir o cobre de todas as espécies complexas presentes em solução.

V.3.1 – Determinação dos coeficientes de difusão

Soluções contendo concentrações distintas de CN^- foram submetidas a voltametria de varredura linear, sob diferentes velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório (EDR), obtendo-se as correntes limite correspondentes. A partir dessas densidades de corrente limite foi obtido o gráfico de i_l vs. $\omega^{1/2}$ apresentado na figura V.5.

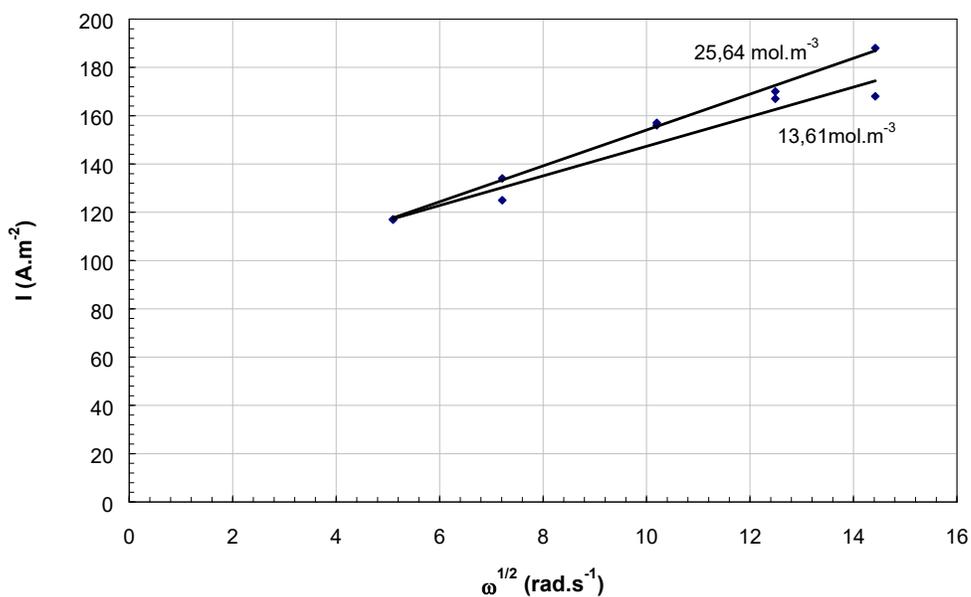


Figura V.5- Gráfico de Levich em um eletrodo de disco rotatório confeccionado em aço inoxidável. (área do eletrodo = 1,021 cm²) em 150 mol.m⁻³ de K₂SO₄ e KOH a pH = 12,00; concentrações de cianeto: 13,61 mol.m⁻³ e 25,64 mol.m⁻³.

Como pode ser observado, a reta não passa pela origem, caracterizando a presença de outros processos envolvidos, além de uma simples difusão. Esse comportamento provavelmente é devido à adsorção das espécies envolvidas na superfície do eletrodo, o que pode alterar a densidade de corrente limite; ou ainda, devido à presença das espécies oxidadas que podem permanecer próximas à superfície do eletrodo, impedindo a chegada de nova espécie para que sofram oxidação. Foram efetuados cálculos utilizando a Equação de Levich (III.10), para se obter valores aproximados dos coeficientes de difusão para as respectivas concentrações de CN⁻. Tais valores encontram-se na tabela V.4.

Tabela V.4 – Valores de coeficiente de difusão obtidos para duas soluções de KCN em concentrações distintas.

Soluções	D (coeficiente de difusão)
13,61 mol.cm ⁻³	2,40 x10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹
25,64 mol.cm ⁻³	1,24 x10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹

Como o presente trabalho visa o estudo de um efluente oriundo da casa da moeda do Brasil, procurou-se trabalhar próximo à composição do mesmo, que é de 4,72 mol.m⁻³ de Cu⁺ e 18,3 mol.m⁻³ de CN⁻ total. Pela figura V.6 observa-se que nessas condições as espécies ciano-complexas de cobre predominantes são os complexos Cu(CN)₃²⁻ contendo cerca de 60%, e o Cu(CN)₄³⁻ contendo cerca de 40% do total. Como essa última espécie ciano-complexa apresenta um potencial catódico mais elevado, irá apresentar a condição mais crítica para recuperação do cobre, motivo pelo qual procurou-se calcular apenas o seu coeficiente de difusão.

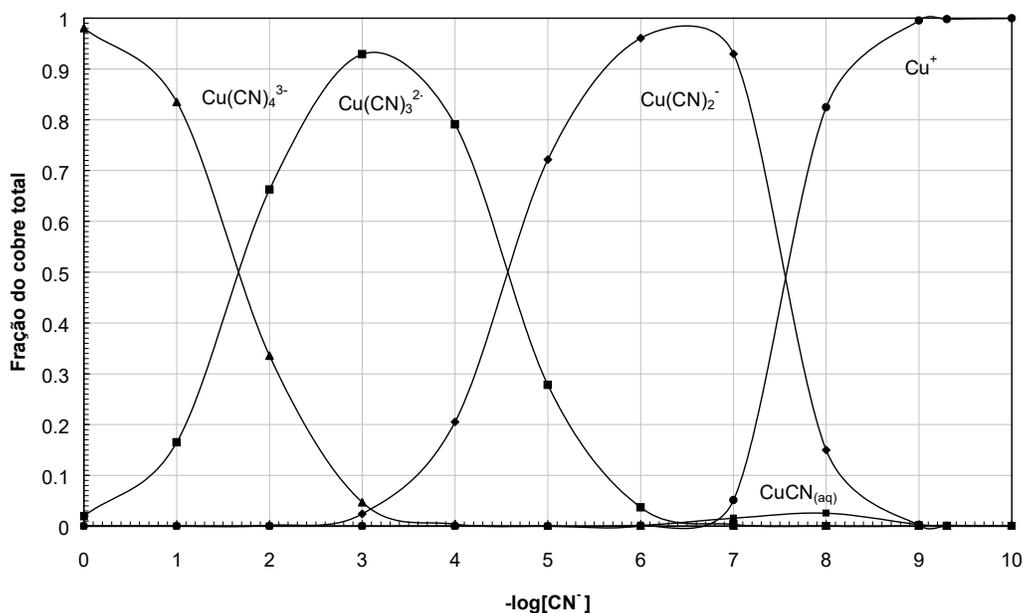


Figura V.6- Diagrama de distribuição dos ciano-complexos de cobre como função da concentração logarítmica de cianeto.

A estimativa do coeficiente de difusão da espécie ciano-complexa foi efetuado de maneira similar àquela efetuada para o cianeto, ou seja, através de voltametria de varredura linear a uma taxa de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando-se eletrodo de disco rotatório (EDR) confeccionado em platina para uma solução contendo as espécies de interesse. Na figura V.7 pode ser observado o gráfico obtido para aquisição do coeficiente de difusão do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, onde pode ser observado que o aumento da velocidade de rotação aplicada ao EDR aumenta a densidade de corrente limite para a espécie a ser considerada.

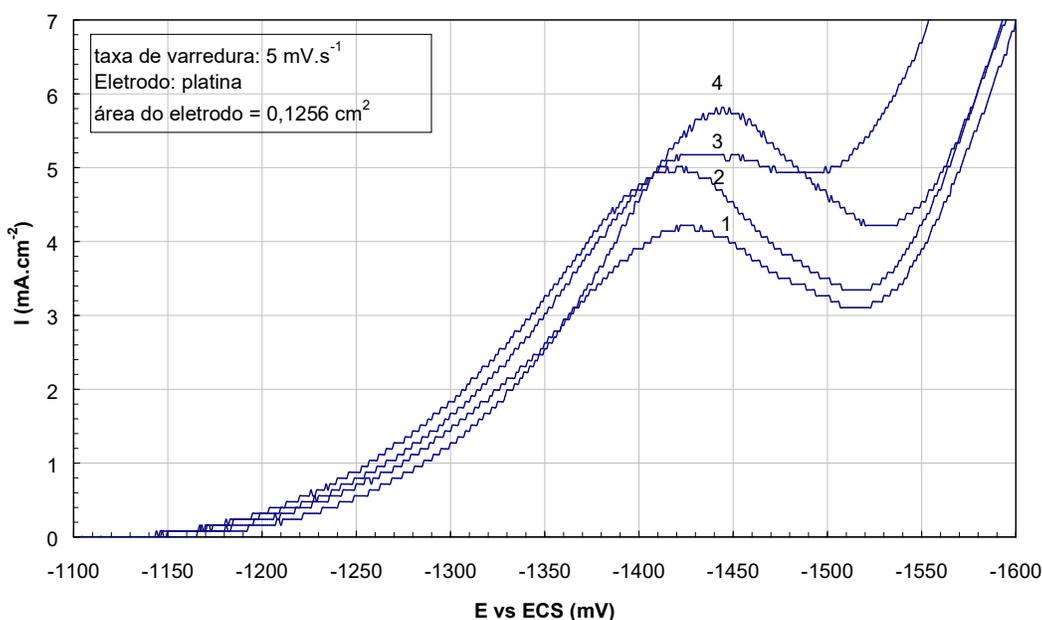


Figura V.7- Voltametria de varredura linear para redução de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ em eletrodo de disco rotatório confeccionado em platina com área de $0,1256\text{ cm}^2$, sob diversas velocidades de rotação: (1) 250 rpm, (2) 500 rpm, (3) 1000 rpm e (4) 2000 rpm. Composição da solução: $4,72\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de Cu^+ , $5,53\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de CN^- e $150\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de K_2SO_4 e KOH suficiente para $\text{pH} = 12$.

De posse dos dados coletados da figura acima, foi obtido o gráfico de i_l vs $\omega^{1/2}$ apresentado na figura V.8.

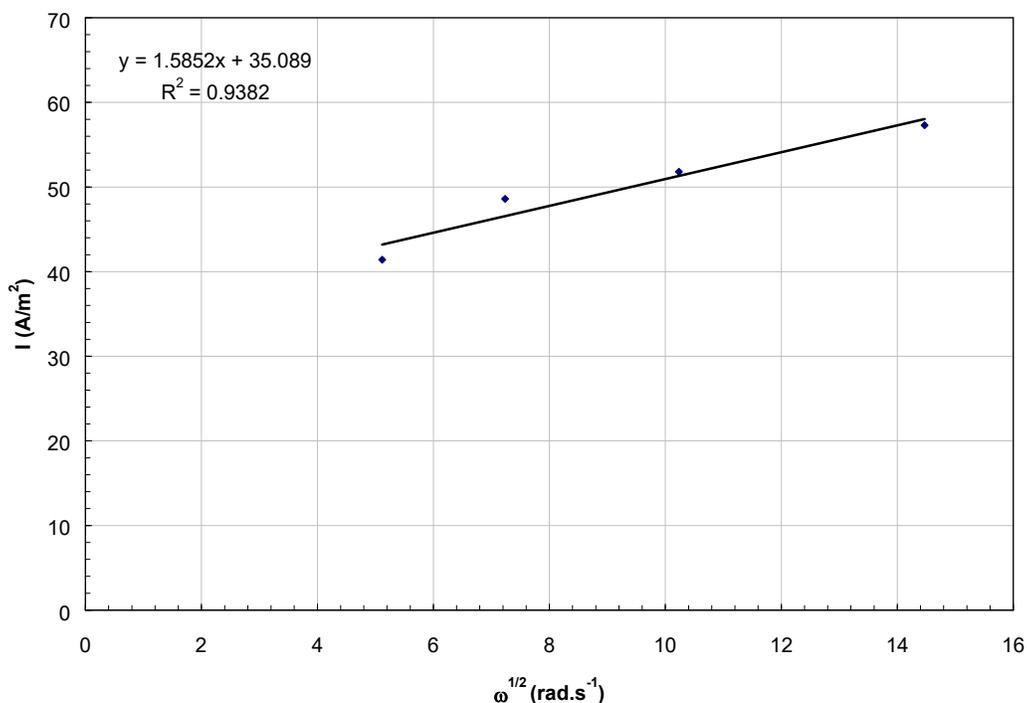


Figura V.8- Gráfico de Levich em um eletrodo de disco rotatório confeccionado em platina (área do eletrodo = 0,1256 cm²) em 150 mol.m⁻³ de K₂SO₄, 500 mol.m⁻³ de KOH; 16,5 mol.m⁻³ de KCN e 4,72 mol.m⁻³ de Cu⁺.

Como foi observado no caso do cianeto livre, para a espécie ciano-complexa a reta também não passa pela origem em um gráfico de i_l vs. $\omega^{1/2}$, caracterizando a presença de outros processos envolvidos, além da difusão. Provavelmente devido aos mesmos fatores discutidos anteriormente no caso do cianeto. De acordo com o coeficiente linear da reta obtida na figura (V.8), foram efetuados cálculos utilizando a Equação de Levich (III.10), para se obter uma estimativa dos coeficientes de difusão para o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, tendo sido obtido como resultado $4,36 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

V.3.2 – Determinação da espessura da camada difusiva

Através da equação (III.9) foram estimados os valores de espessura da camada difusiva com os coeficientes de difusão obtidos para as soluções de cianeto. Os resultados obtidos encontram-se na tabela V.5.

Tabela V.5 – Espessura da camada difusiva obtidos para duas soluções com concentrações distintas de cianeto.

ω (rad.s ⁻¹)	Camada difusiva (mm)	
	13,61 mol.m ⁻³	25,64 mol.m ⁻³
5,10	0,046	0,037
7,21	0,038	0,031
10,20	0,032	0,026
12,49	0,029	0,023
14,42	0,027	0,022

O aumento da velocidade de rotação do eletrodo torna a camada difusiva menos espessa e os resultados obtidos são coerentes com os previstos por PRENTICE [56], o qual afirma que a espessura da camada difusiva (δ) varia de 0,5 mm para eletrólitos estagnados até 0,01 mm para eletrólitos agitados.

Os valores da espessura da camada difusiva para a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ também foram determinados, utilizando-se o coeficiente de difusão obtido no item anterior; os resultado encontram-se na tabela V.6.

Tabela V.6 – Espessura da camada difusiva obtidos para a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

ω (rad.s ⁻¹)	Camada difusiva (mm)
5,10	0,0020
7,21	0,0017
10,20	0,0014
12,49	0,0013

V.4 – Testes cronopotenciométricos

Como os resultados obtidos para o coeficiente de difusão do cianeto estão sujeitos a erros, devido a complicações cinéticas, novos cálculos foram efetuados utilizando-se a técnica cronopotenciométrica, visto que esta técnica permite a obtenção de dados relativos ao mecanismo do processo eletrolítico em questão. Na figura V.7 pode ser observada a variação do potencial com o tempo para diversas densidades de corrente, cujo valor é mantido constante durante o teste.

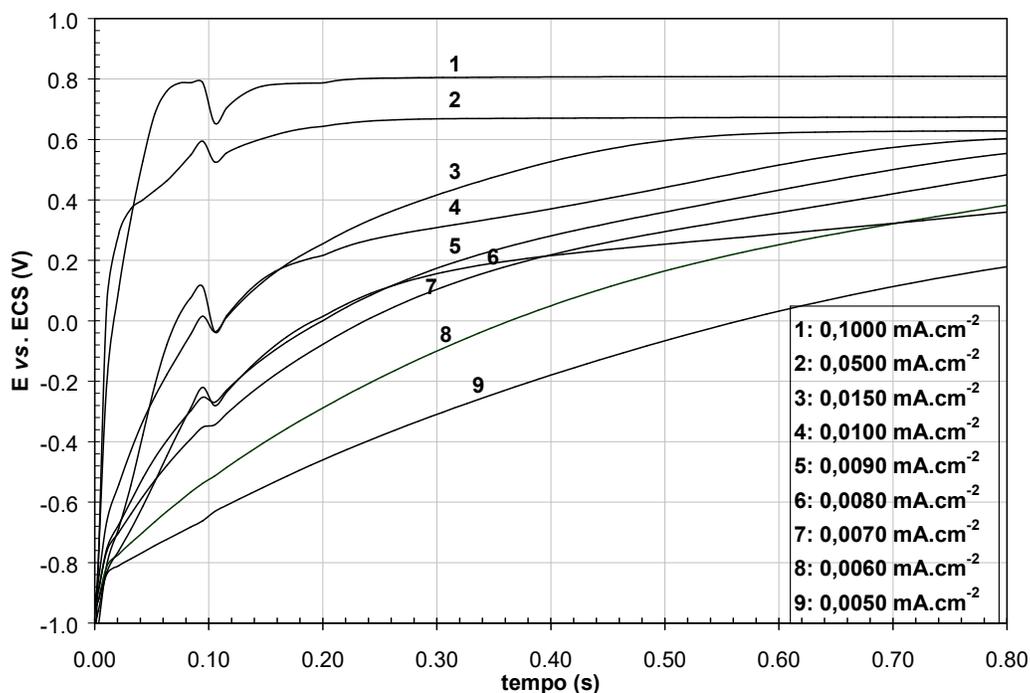


Figura V.9- Variação do potencial do eletrodo de trabalho durante eletrólise para densidades de corrente mantidas a um valor constante em eletrodo de disco rotatório de aço inox de 1,021 cm² de área e solução contendo 100 mol.m⁻³ de CN⁻, 500 mol.m⁻³ de KOH e 150 mol.m⁻³ de K₂SO₄.

A partir da figura V.9 podem ser obtidos dados relativos a variação do tempo de transição (τ) com a densidade de corrente (i), cujos dados são apresentados na tabela V.7, onde pode ser observado um decréscimo de τ com o aumento da densidade de corrente.

Tabela V.7 – Variação do tempo de transição (τ) com a densidade de corrente (i).

τ (s)	i (A.cm ⁻²)
0,0990	0,1000
0,1126	0,0500
0,3327	0,0150
0,4588	0,0100
0,5997	0,0090
0,6625	0,0080
0,8388	0,0070
1,0055	0,0060
1,0893	0,0050

Para se verificar qual é o mecanismo de oxidação do cianeto, foram testados diversos critérios diagnósticos propostos por PAUNOVIC [51]. Esses critérios são baseados em relações do tempo de transição com densidade de corrente, e fornecem informações a respeito do mecanismo de uma reação eletroquímica. O critério que melhor descreveu o mecanismo em questão foi o de reação eletroquímica precedida por adsorção das espécies eletroativas, comprovado pelo gráfico de $C\tau^{1/2}$ vs C^2/i apresentado na figura V.10.

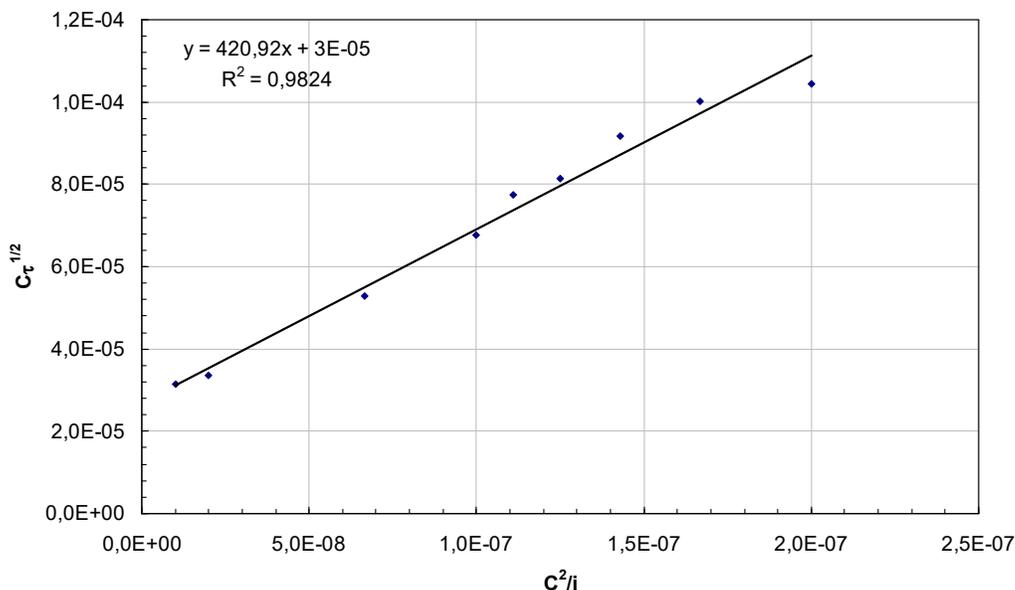


Figura V.10- Gráfico de $C\tau^{1/2}$ vs C^2/i para obtenção do coeficiente de difusão de CN^- em uma solução contendo 100 mol.m^{-3} de CN^- , 500 mol.m^{-3} de KOH e 150 mol.m^{-3} de K_2SO_4 .

A partir do coeficiente da reta obtida na figura V.10, e utilizando a equação (III.20), obteve-se um novo valor para o coeficiente de difusão, que foi de $2,42 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor é compatível com o valor de $2,08 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, determinado para o coeficiente desta espécie a partir de dados de condutividade [57], confirmando que a reação química é precedida por uma etapa de adsorção como citado anteriormente.

V.5 – Testes em célula eletrolítica para degradação de cianeto e recuperação de cobre

Nos testes efetuados na célula eletrolítica procurou-se avaliar parâmetros que possam influenciar no processo eletródico, tais como: o potencial catódico aplicado, área do material catódico e a vazão do eletrólito. Nos testes potencioestáticos foram avaliados os seguintes valores nos potenciais catódicos: -1200 mV , -1300 mV , -1400 mV e -1500 mV , para as vazões foram utilizados $23,49 \text{ mL.min}^{-1}$, $37,04 \text{ mL.min}^{-1}$, $58,57 \text{ mL.min}^{-1}$ e as áreas de lã de aço utilizadas como catodo foram: $7,45 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e $14,09 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

V.5.1 – Testes Preliminares

Testes iniciais com potencial catódico de -1200 mV foram realizados com $7,45 \times 10^{-4}$ m² de área catódica a uma vazão de 58,57 mL.min⁻¹. Porém, devido aos valores muito baixos para recuperação de cobre, da ordem de 6,0 %, este potencial foi descartado, não sendo mais utilizado para testes posteriores.

Preliminarmente, a vazão do eletrólito e a área do material catódico foram fixadas em 58,57 mL.min⁻¹ e $14,90 \times 10^{-4}$ m², respectivamente, e testes em ciclo foram efetuados para se verificar o decaimento das espécies eletroativas em solução. Os potenciais aplicados (*vs.* ECS) foram de -1300mV, -1400 mV e -1500 mV. Após cada passagem da solução pela célula uma alíquota era retirada e enviada para análise os resultados obtidos podem ser observados no gráfico abaixo.

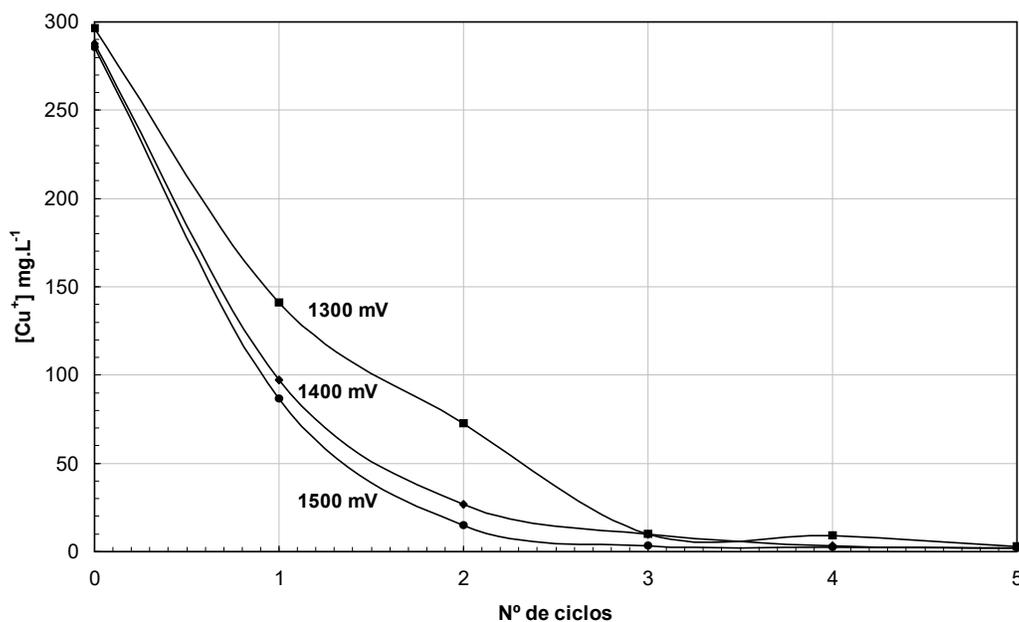


Figura V.11 – Decaimento da concentração de cobre após cada ciclo efetuado.

Pode ser observado que a recuperação de cobre foi superior a 99% após 5 ciclos em todos os testes efetuados, sendo o melhor resultado obtido para o potencial catódico de -1500 mV.

V.5.2 – Influência da área do material catódico

Foram realizados testes para se verificar a influência da área superficial específica do material catódico com a vazão do eletrólito e o potencial catódico fixados. Os resultados de recuperação do cobre e degradação de cianeto, bem como a eficiência de corrente (E_C) e o consumo energético específico (C_E) obtidos, podem ser observados na tabela V.8.

Tabela V.8 – Influência da área do material catódico na recuperação de cobre e degradação de cianeto.

Potencial / Vazão	Área (m ²)	Recup. cobre (%)	Degrad. CN ⁻ (%)	E _C (%)		C _E (kWh.kg ⁻¹)	
				Cu ⁺	CN ⁻	Cu ⁺	CN ⁻
-1300 mV	7,45x10 ⁻⁴	37,06	17,46	0,97	1,62	112,6	330,9
58,57 mL.min ⁻¹	14,9 x10 ⁻⁴	52,41	26,06	1,00	1,92	117,0	299,7
-1400 mV	7,45 x10 ⁻⁴	77,13	74,91	1,27	0,84	81,0	602,4
23,49 mL.min ⁻¹	14,9 x10 ⁻⁴	92,07	79,25	0,16	0,42	970,3	1775,0

Pode-se verificar que o aumento da área catódica eleva a recuperação do cobre e também a degradação do cianeto, pois favorece o contato da superfície do catodo com as espécies eletroativas em solução. Na figura V.10 pode ser observada uma lã de aço antes e depois da realização do teste de deposição.

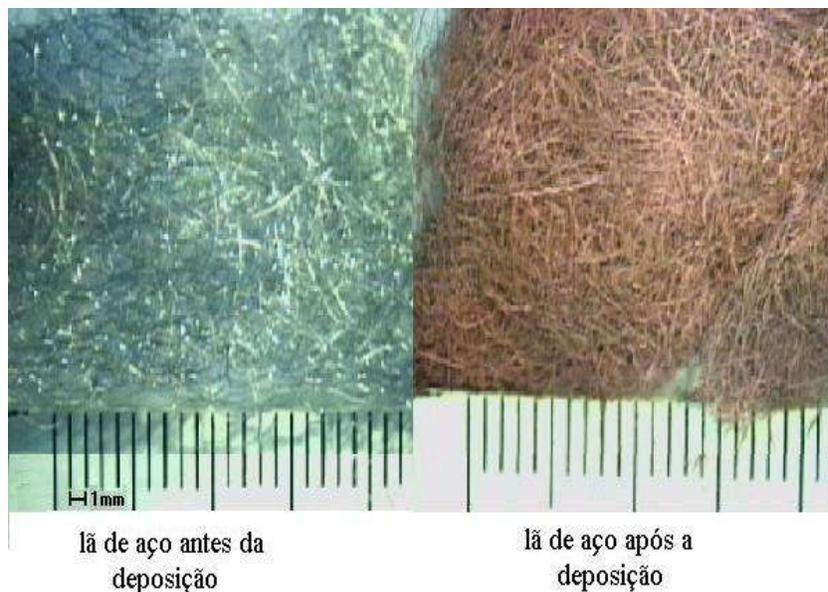


Figura V.12 – Macrofotografia da lã de aço antes e após os testes eletrolíticos.

Como pode ser visto na figura anterior, a coloração avermelhada característica do cobre metálico é evidente na lã de aço quando os testes eletrolíticos são finalizados.

V.5.3 – Influência da vazão do eletrólito

Para este tipo de avaliação foi fixado o potencial catódico, além da área superficial específica do mesmo. Os resultados obtidos podem ser observados na tabela V.9.

Tabela V.9 – Influência da vazão do eletrólito na degradação de cianeto e recuperação de cobre.

Potencial / Área catódica	Vazão (mL.min ⁻¹)	Recup. cobre (%)	Degrad. CN ⁻ (%)	E _C (%)		C _E (kWh.kg ⁻¹)	
				Cu ⁺	CN ⁻	Cu ⁺	CN ⁻
-1400 mV 7,45 x 10 ⁻⁴ m ²	37,04	51,97	47,72	0,95	2,77	124,3	208,3
	23,49	77,13	74,91	1,28	0,84	80,8	602,4
-1400 mV 14,90 x 10 ⁻⁴ m ²	58,57	68,26	37,28	1,52	3,15	86,3	202,7
	23,49	92,07	79,25	0,16	0,42	970,3	1775,0
-1500 mV 14,90 x 10 ⁻⁴ m ²	58,57	69,76	46,38	1,06	2,73	126,8	240,9
	23,49	94,79	83,33	0,41	0,42	393,0	1848,4

Observa-se que o aumento da vazão acarreta numa diminuição da eficiência de oxidação em decorrência de um menor tempo de contato das espécies eletroativas com as superfícies catódica e anódica, independente da intensificação do transporte de massa que o aumento da velocidade de fluxo possa ter causado. Esse comportamento indica que a reação de oxidação do cianeto, nessas condições, não é controlada por transporte de massa, o que corrobora o mecanismo proposto anteriormente, a partir de testes cronopotenciométricos.

V.5.4 – Influência do potencial catódico

Para este tipo de avaliação foram aplicados três valores de potencial catódico, -1300 mV, -1400 mV e -1500 mV vs. ECS, fixando-se a área do material catódico e a vazão do eletrólito. Acrescenta-se que esse tipo de avaliação considera o potencial catódico, em lugar do anódico, visto que a real concentração de cianeto livre que segue em direção ao compartimento anódico, depende, exclusivamente, da eficiência de redução do ciano-complexo de cobre e, conseqüentemente, do potencial catódico que é controlado pelo potenciostato. Os resultados obtidos podem ser visualizados na tabela V.10.

Tabela V.10 – Influência do potencial catódico na degradação de cianeto e recuperação de cobre.

Vazão / Área catódica	Potencial Catódico (mV)	Recup. cobre (%)	Degrad. CN ⁻ (%)	EC (%)		C _E (kWh.kg ⁻¹)	
				Cu ⁺	CN ⁻	Cu ⁺	CN ⁻
58,57 mL.min ⁻¹ 14,90 x 10 ⁻⁴ m ²	-1300	52,41	26,06	1,00	1,92	117,0	299,7
	-1400	66,20	45,95	1,02	2,92	124,0	211,8
	-1500	69,38	46,38	1,06	2,73	126,8	240,9
58,57 mL.min ⁻¹ 14,90 x 10 ⁻⁴ m ²	-1300	58,33	35,66	0,17	0,52	668,8	1116,7
	-1400	92,07	79,25	0,16	0,42	970,3	1775,0
	-1500	94,79	83,33	0,41	0,42	393,0	1848,4

Almeja-se que todo o cobre seja reduzido, visando não sobrecarregar os processos anódicos que seriam acrescidos de mais uma reação anódica, ou seja, a oxidação do ciano-complexo de cobre com formação de cianato (CNO^-) e íons Cu^+ que seria liberado no efluente final. Como pôde ser observado na tabela V.10, quanto mais negativo é o potencial catódico, mais eficiente é o processo de oxidação de cianeto, visto que isto favorece o processo de redução do ciano-complexo de cobre, diminuindo, por conseguinte, o envio dessas espécies para o compartimento anódico, que se encarrega, tão somente, da oxidação dos íons cianeto e da evolução de oxigênio, reação concorrente para o consumo de energia.

Na figura V.13 é apresentada uma curva característica da taxa de degradação do cianeto e da recuperação de cobre para um teste efetuado a $14,90 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de área catódica vazão de $23,49 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e potencial catódico de -1500 mV .

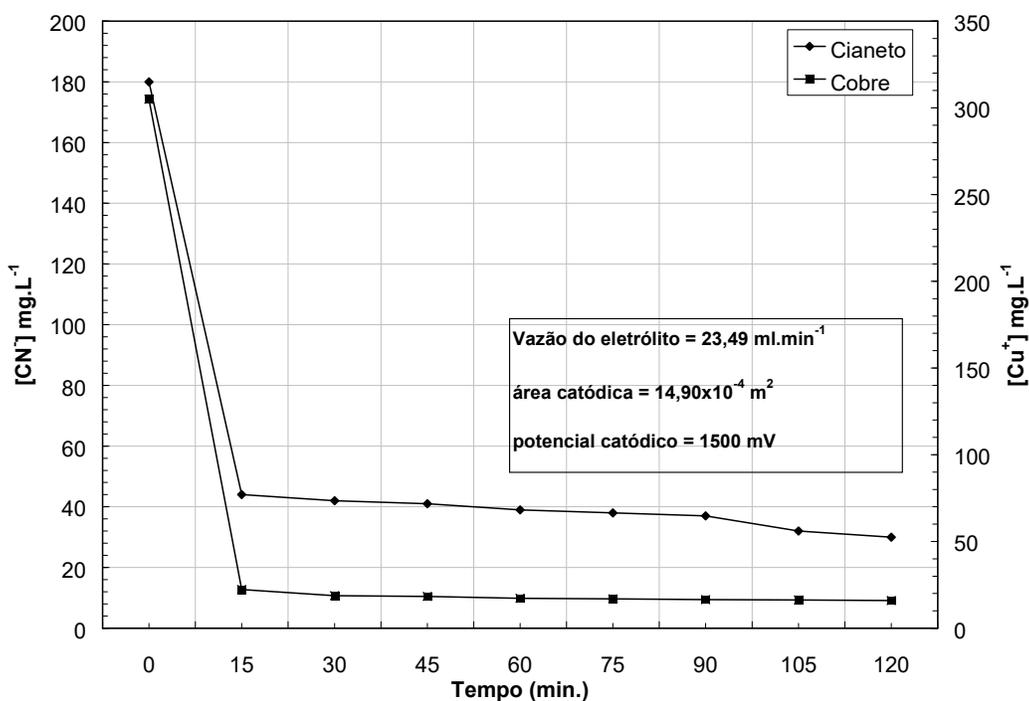


Figura V.13 – Degradação de cianeto e recuperação de cobre a uma vazão de $23,49 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $14,90 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de área catódica e potencial catódico de -1500 mV .

Como pode ser visualizado na figura V.13, os testes efetuados não forneceram uma curva logarítmica, provavelmente devido ao processo não ser regido por um regime de

difusão, havendo a ocorrência de outros fenômenos, como a adsorção, previsto nos testes eletroquímicos e discutido anteriormente, o que não permitiu uma análise acurada a respeito da cinética da reação das espécies, na célula construída.

VI - CONCLUSÕES

O mecanismo proposto para a oxidação eletroquímica do cianeto envolve uma etapa rápida de adsorção do cianeto livre, seguida da oxidação simultânea tanto das espécies adsorvidas como das espécies em solução.

O coeficiente de difusão obtido com técnicas cronopotenciométricas para o íon cianeto foi de $2,42 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

O coeficiente de difusão estimado para a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ foi de $4,36 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, obtido pela utilização da Equação de Levich.

A maior taxa de degradação de cianeto obtida foi de 83,33% e a maior taxa de recuperação de cobre obtida foi de 94,79%, para testes com uma única passagem da solução pela célula, com uma vazão do eletrólito de $23,49 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, potencial catódico de -1500 mV e área do material catódico de $14,90 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Conseguiu-se valores superiores a 99% de recuperação de cobre, após se passar a solução 5 vezes pela célula eletrolítica.

Os melhores resultados de eficiência de corrente no processo em estudo foram 1,28% para o cobre e de 3,15 % para o cianeto.

Os melhores resultados para consumo energético específico no processo em estudo foram $80,8 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ para o cobre recuperado e de $211,8 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ de cianeto degradado.

VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Inicialmente este trabalho procurou verificar a viabilidade da recuperação do cobre presente em efluentes aquosos que o contém, bem como a degradação eletrolítica do CN^- presente no mesmo, ficando para uma etapa posterior as otimizações (célula, distribuição do eletrólito, área anódica, etc.) exigidas pelo processo.

Utilização de dispositivos mecânicos para melhoria do transporte de massa das espécies de interesse no processo eletrolítico.

Realizar testes de eletrorrecovery em efluentes que contenham outros metais em solução.

VIII - BIBLIOGRAFIA

1. HAWKES, S. J., “Wath is a ‘Heavy Metal’?”, *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 11, pp 1374, 1997.
2. DUTRA, A. J. B., ESPÍNOLA, A., BORGES, P. P.; “Cadmium Removal from Diluted Aqueous Solutions by Electrowinning in a Flow-by Cell”, *Minerals Engineering*, v. 13, n. 10-11, pp. 1139-1148, 2000.
3. VALENZUELA, J.; *Tratamento de Efluentes em Indústrias Galvanotécnicas*, São Paulo, Páginas e Letras - Editora e Gráfica, 1999.
4. AGUAONLINE REVISTA DIGITAL DA ÁGUA, DO SANEAMENTO E DO MEIO AMBIENTE. nº 14 - 05/07 a 11//07/2000. Disponível na internet. www.aguaonline.com.br. 10 de julho de 2000.
5. COSMO ON LINE. Disponível na Internet. www.cosmo.com.br/redação/web/especiais.
6. Jornal “O Estado de São Paulo” - "Tambores Abandonados Ainda Exalam Cheiro - 13 de dezembro de 1998.
7. Jornal “O Globo”, 24 de junho de 2000.
8. DUTRA, A. J. B., SOBRAL, L. G. S., LEMOS, F. L., *et al.*, “O Processo Eletroquímico como Alternativa para o Tratamento de Efluentes Cianídricos”, *REM: R. Esc. Minas*, v. 55 (4), pp. 272-272, out.dez. 2002.
9. SCHWARTZ, L. H.; “Sustainability: The Materials Role”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 30B, pp. 157-170, April 1999.

10. CHMIELEWSKI, A. G., URBANSKI, T. S., MIGDAT, W.; “Separation Technologies for Metals Recovery from Industrial Wastes”, *Hydrometallurgy*, v. 45, pp. 333-344, 1997.
11. Legislação Ambiental do Estado de Minas Gerais Fieng - Cema – Feam – Copam. Deliberação Normativa 010/8.
12. Legislação do Estado de São Paulo Artigos 18 e 19A do Decreto 8.468.
13. Legislação Federal do Brasil; Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) – Resolução 20, de 18 de junho de 1986.
14. Critérios e Padrões para lançamentos Efluentes Líquidos, FEEMA, NT-202, R-10 de 04 de dezembro de 1986. Publicada no Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro, de 12 de dezembro de 1986.
15. HATFIELD, T. L., KLEVEN, T. L., PIERCE, D. T.; “Electrochemical Remediation of Metal-bearing Wastewaters Part I: Copper Removal from Simulated Mine Drainage Waters”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 26, pp. 567-574, 1996.
16. VOLESKI, B. et al.; “Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 62, pp. 279-288, 1995.
17. ESPÍNOLA, A., ADAMIAN, R, GOMES, L. M. B.; “An Innovative Technology: Natural Coconut Fiber as Adsorptive Medium in Industrial Wastewater Cleanup”, *In: Anais do XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, São Paulo, agosto 1998.
18. FORD-SMITH, M. , *The Chemistry of Complex Cyanides: a Literature Survey*, London, Her Majesty’s Stationery Office, 1964.
19. SMITH, A., MUDDER, T.; *The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, London, Mining Journal Books Limited, 1991.

20. COSTA, A. C. A.; “Degradação de Cianetos por Hipoclorito de Sódio”, *In: Série Tecnologia Mineral*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1991.
21. HUIATT, L. J. *et al.*, “Control and Treatment of Cyanide Mining Wastes”, *In: Proceedings of a Workshop on Cyanide from Mineral Processing*, Chapter 2, p.2-5, Utah, February, 1982.
22. GRANATO, M.; “Utilização do Agupé no Tratamento de Efluentes com Cianetos”; *In: Série de Tecnologia ambiental*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1995.
23. HARPER, C., Goldhaber, S., *Toxicological profile for cyanide*, U. S. Department of health and human services, Public Health Service, Agency of Toxic Substances and Disease Registry, September, 1997.
24. MANAHAN, S. E., *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Michigan, 1993.
25. RUSSEL, J. B., *Química Geral*, São Paulo, Editora McGraw-Hill do Brasil Ltda, 1982.
26. LEE, J. D., *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5ª edição, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.
27. VIARENGO, A. & CANESI, L., “Biochemical Effects of Trace Metals”, *Marine Pollution Bulletin*, v. 16, n. 4, pp. 153-158, 1985.
28. CETESB. Disponível na internet. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/parametros>. 22 de janeiro de 2003.
29. MACKIE A. D., “Cyanide Leaching Interrupted”, *In: Proceedings of the Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp. 51–60, New Orleans, February, 2001.

30. SCOTT, J. S., INGLES, J. C., "Removal of cyanide from gold mill effluents", *Canadian Mining Journal*, v. 102, n. 3, pp. 57-61, 1981.
31. MARSDEN, J., HOUSE, L., *The Chemistry of Gold Extraction*, England, Ellis Horwood Series in Metals and Associated Materials, 1992.
32. ZEEVALKINK, J. A., *et al.*, "Mechanism and Kinetics of Cyanide Ozonation in Water", *Water Research*, v. 14, pp. 1375-1385, 1980.
33. PEDROZA, F. R., AGUILAR, M. J. S. , "Destruction of Cyanide by Ozone in two gas-liquid Contacting Systems", *The European Journal of Mineral and Enviromental Protection*, v. 1, pp. 55-63, 2001.
34. JIA, Y, F. *et al.*, "Mechanism of Adsorption of Gold and Silver Species on activated carbons", *Carbon*, v. 36, n. 9, pp. 1299-1308, 1998.
35. REES, K. L., *et al.*; "Gold Process Modeling I. Batch Modeling of the Processes of Leaching, Preg-robbing and Adsorption onto Activated Carbon", *Minerals Engineering*, v. 14, n. 7, pp. 753-773, 2001.
36. CONRADIE, P. J., JOHNS, M. W., FOWLES, R. J.; "Elution and Electrowinning of Gold-selective Strong-base Resins", *Hydrometallurgy*, v. 37, pp 349-366, 1995.
37. MILTZAREK, G. L., TRINDADE, E. D., SAMPAIO, C. H.; "Alternativa para Reutilização dos Cianetos Presentes em Efluentes do Tratamento de Minérios Auríferos", *In: Anais do 55º Congresso Anual da ABM*, Rio de Janeiro, 2000.
38. RIVEROS, P. A., KOREN, D., MCNAMARA, V. M., BINVIGNAT, J.; "Cyanide Recovery a Gold Mill Barren Solution Containing High Levels of Copper", *Mineral Processing, CIM Bulletin*, v. 91, n. 1025, pp. 73-80, 1998.
39. FEDURCO, M., SARTORETTI, C. J., AUGUSTYNSKI, J., "Electrochemical Reduction of Cyanides at Metallic Cathodes a Comparison with Biological HCN

- Reduction", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 3, pp. D19-D23, 2001.
40. HOFSET, C. S., CHAPMAN, T. W., "Electrochemical Destruction of Dilute Cyanide by Copper-catalyzed Oxidation in a Flow-through Porous Electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146, n. 1, pp. 199-207, 1999.
41. FOCKEDEY, E., STAVART, A., VAN LIERDE, A., "Electrochemical Destruction of Free Cyanide on a Cobalt Oxide Doped Electrode", *In: Proceedings of the Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp. 401-411, New Orleans, February, 2001.
42. EASTON, J. K., Electrolytic Decomposition of Concentrated Cyanide Plating Wastes, *Journal WPCF*, v. 39, n. 10, Part I, pp. 1621-1625, 1967.
43. ZOU, C. D., CHIN, D. T.; "Copper Recovery and Cyanide Destruction with a Plating Barrel Cathode and Packed-Bed Anode", *Plating and Surface Finishing*, v. 80, n. 6, pp. 69-78, 1993.
44. SZPYRKOWICZ, L., Zilio-Grandi, F., Kaul, S.N., *et al.*, "Copper Electrodeposition and Oxidation of Complex Cyanide from Wasterwater in an Electrochemical Reactor with a Ti/Pt Anode", *American Chemical Society*, v. 39, pp. 2132-2139, 2000.
45. HINE, F., YASUDA, M., IIDA, T., *et al.*, "On the Oxidation of Cyanides Solutions with Lead Dioxide Coated Anode", *Electrochimica Acta*, v. 31, n. 11, pp. 1389-1395, 1986.
46. SOBRAL, L. G. S., "Rotating Disk Technique Applied to an Environmentally Sound Extraction Metallurgy", *In: Universidade Industrial de Satander, CETEM/CNPq*, Colombia, 1995.
47. DENARO, A. R., *Fundamentos de Eletroquímica*, São Paulo, tradução: Juergen Heinrich Maar, Edgard Blücher, Editora da Universidade de São Paulo, 1974.

48. DAMASKÍN, B. B., PETRI, O. A., *Fundamentos de la Electroquímica Teórica*, traduzido do russo por: RODRIGUEZ, L. A., Editorial MIR, Moscú, 1981.
49. WALSH, F. C., *A First Course in Electrochemical Engineering*, the Electrochemical Consultancy, 1993.
50. DUTRA, A. J. B., *Extração Eletrolítica de Tântalo em Fluoretos Fundidos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1989.
51. PAUNOVIC, M., “Chronopotentiometry”, *J. Electroanal. Chem.*, v.14, pp. 447-474, 1967.
52. PAK, D. *et al.*, *Design Parameters for an Electrochemical Cell with Porous Electrode to Treat Metal-Ion Solution*, Pergamon, 2000.
53. LEMOS, F. A., *Remoção Eletrolítica de Cobre de Efluentes Aquosos com Reciclagem de Cianeto*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
54. MARINS, R. V., “Determinação Potenciométrica de Cianetos em Efluentes de Mineração”, *In: Série Tecnologia Ambiental*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1996.
55. BARD, A. J., PARSONS, R., JORDAN, J., *Standard Potentials in Aqueous Solution*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
56. PRENTICE, G., *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.
57. LIDE, D. R., FREDERIKSE, H. P. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th edition, CRC Press Inc, 1994.