

ELETRORECUPERAÇÃO DE COBRE E OXIDAÇÃO DE CIANETO
DE EFLUENTES CIANÍDRICOS DILUÍDOS

Felipe Ramalho Pombo

DISSERTAÇÃO 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.

Aprovada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Júlio Carlos Afonso, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2006

POMBO, FELIPE RAMALHO

Eletrorrecuperação de Cobre e
Oxidação de Cianeto de Efluentes
Cianídricos Diluídos [Rio de Janeiro] 2006

XIII, 69 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, 2006)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Eletrorrecuperação de Cobre

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Achilles Junqueira Bourdot Dutra, por me ajudar nos momentos em que precisei durante esta dissertação e por contribuir bastante em minha formação.

À Professora Alessandra Magrini, do Programa de Planejamento Energético da COPPE, pela colaboração na execução de um trabalho.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida ao autor.

Aos amigos Carlos Falcão, Iranildes Daniel, Maria Diaz, Milena Gouveia, Genilda Pressato, Mariana Brum, André Cirne e Flávio Lemos, todos foram importantes em minha trajetória até aqui.

À minha mãe, Heloisa Celia Teixeira Ramalho, pelos esforços na formação dos filhos.

Ao meu pai, Dinamérico Pereira Pombo Júnior, o maior incentivador de minhas atividades acadêmicas.

À minha irmã Marcela Pombo de Souza e à minha sobrinha Clarinha, pela compreensão e carinho nos momentos difíceis.

À minha avó, Eny Lima Pereira Pombo, por ter me acolhido com carinho no período de execução desta dissertação.

Aos demais membros de minha família e à todos que acreditaram em meu trabalho.

Dedico este trabalho aos segmentos
mais humildes da sociedade brasileira,
que não tiveram a oportunidade de um bom ensino.

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

ELETORRECUPERAÇÃO DE COBRE E OXIDAÇÃO DE CIANETO DE EFLUENTES CIANÍDRICOS DILUÍDOS

Felipe Ramalho Pombo

Dezembro/2006

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Vários processos industriais, particularmente aqueles existentes nas minerações de ouro e nas galvanoplastias, utilizam o cianeto como reagente, gerando grandes quantidades de efluente industrial contendo cianeto e metais pesados em solução.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma célula eletrolítica, com o intuito de recuperar o cobre e simultaneamente oxidar o cianeto livre existentes em soluções diluídas, simulando o efluente gerado pela lavagem dos discos recobertos de cobre (moedas) na Casa da Moeda do Brasil. Foi verificada, através de estudos termodinâmicos e voltamétricos, a influência de algumas variáveis, sendo as mais importantes, em termos de controle do processo, a vazão da solução, que quando aumentada eleva a taxa de recuperação de cobre, porém causando um aumento no consumo energético; e a temperatura, que apresenta influência marcante, diminuindo o potencial do par Cu(I)/Cu e aumentando a velocidade de deposição do cobre.

A meta almejada foi atingir os padrões para descarte estabelecidos pelo CONAMA (1,0 mg/L de cobre e 0,2 mg/L de cianeto total). Os melhores resultados foram alcançados para uma temperatura de 50°C, vazão igual a 0,37 mL/s e após 3 horas de eletrólise, quando os teores de cobre e cianeto livre foram, respectivamente, 0,7 mg/L e 0,08 mg/L, para uma corrente de 1,5A, e, respectivamente, menor que 0,5 mg/L e 0,08 mg/L, para uma corrente de 2A.

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

COPPER ELECTROWINNING AND CYANIDE OXIDATION FROM DILUTED CYANIDE WASTEWATERS

Felipe Ramalho Pombo

December/2006

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Material Engineering

Several industrial processes, especially those employed in gold mining and metal electroplating, use cyanide as reagent. As a result of these practices, large amounts of industrial wastewaters containing cyanide and heavy metals are generated.

This work aims to develop an electrolytic cell in order to recover the copper and to oxidize the free cyanide of diluted solutions at the same time, simulating the wastewaters from the rinsing of copper electroplated disks, for coins manufactured in the Brazilian Mint. The influence of some process variables were evaluated by thermodynamic and voltammetric studies. The most important in terms of process control are solution flow rate and temperature, whose increase favor copper deposition. However, the increase of solution flow rate causes an increase in energy consumption for copper deposition. The temperature presents a dramatic influence in the process, decreasing the potential of the couple Cu(I)/Cu and increasing the rate of copper deposition.

The desired goal was to reach the CONAMA standards for effluents discarding (1.0 mg/L for copper and 0.2 mg/L for total cyanide). The best results were obtained for a temperature of 50°C, a solution flow rate of 0.37 mL/s and after a three-hour electrolysis, when the copper and cyanide free concentrations were, respectively, 0.7 mg/L and 0.08 mg/L, for an electric current of 1.5 A, and, respectively, less than 0.5 mg/L and 0.08 mg/L, for an electric current of 2.0 A.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| I INTRODUÇÃO | 1 |
| II FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 5 |
| II.1. Fundamentos básicos | 5 |
| II.1.1. Eficiência de corrente de reações eletroquímicas | 5 |
| II.1.2. Consumo energético de processos eletrolíticos | 6 |
| II.1.3. Controle de reações eletroquímicas por transporte de elétrons e por transporte de massa | 6 |
| II.2. Reações eletroquímicas | 8 |
| II.2.1. Reações catódicas | 8 |
| II.2.2. Reações anódicas | 10 |
| II.3. Modelagem de reatores eletroquímicos | 10 |
| III REVISÃO DA LITERATURA | 14 |
| III.1. Prevenção da poluição e recuperação de metais em indústrias de acabamento metálico | 14 |
| III.2. A toxicidade do cianeto | 16 |
| III.3. Oxidação do cianeto através de processos eletrolíticos | 18 |
| III.3.1. Técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes cianídricos | 18 |
| III.3.2. Mecanismos de oxidação eletroquímica do cianeto | 20 |
| III.4. Termodinâmica do sistema cobre-cianeto | 25 |
| III.5. Fatores que influenciam a distribuição dos complexos ciano-cuprosos | 28 |
| III.6. Eletrorrecuperação de metais de soluções cianídricas diluídas | 31 |
| IV METODOLOGIA | 34 |
| IV.1. Ensaio voltamétricos | 34 |
| IV.2. Testes na célula eletrolítica de bancada | 35 |
| IV.3. Análises químicas de cianeto livre e de cobre | 37 |

| | |
|--|----|
| IV.4. Microscopia Eletrônica de Varredura | 37 |
| IV.5. Reagentes | 37 |
| V RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| V.1. Estudo termodinâmico do sistema cobre-cianeto em diferentes temperaturas | 38 |
| V.2. Testes voltamétricos | 42 |
| V.3. Ensaio na célula eletrolítica de bancada | 49 |
| VI CONCLUSÕES | 64 |
| VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 66 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura I.1. Variação do preço do cobre no ano de 2006 (LONDON METAL EXCHANGE, 2006). | 3 |
| Figura I.2. Esquema mostrando dois reatores eletroquímicos, um primário projetado para tratar soluções concentradas e um secundário para tratar soluções diluídas (WALSH, 1994). | 4 |
| Figura II.1. Perfil de uma curva de polarização de um processo controlado por transporte de massa (DUTRA, 2004a). | 8 |
| Figura II.2. Modos de operação para os três modelos de reatores eletroquímicos: (A) batelada simples; (B) batelada com reciclo em torno de um reator; (C) passe único através de um reator (WALSH, 1994). | 12 |
| Figura III.1. Voltamogramas cíclicos realizados com um eletrodo de aço inoxidável em soluções contendo: (A) somente o eletrólito suporte (0,01 mol/L de NaClO ₄ + 0,1 mol/L de NaOH); (B) eletrólito suporte + 0,0156 mol/L de CuCN; (C) eletrólito suporte + 0,0156 mol/L de CuCN + 0,012 mol/L de KCN; (D) eletrólito suporte + 0,0156 mol/L de CuCN + 0,023 mol/L de KCN; taxa de varredura: 0,1 V/s (SZPYRKOWICK <i>et al.</i> , 2005a). | 23 |
| Figura III.2. Influência da temperatura na taxa da reação de destruição de cianeto, para uma solução composta por 7,25 mol de CuCN e 9,61 mol NaCN por m ³ de solução e potencial anódico de 0,7 V vs. ECS (SZPYRKOWICK <i>et al.</i> , 2005b). | 24 |
| Figura III.3. Voltametrias de uma solução de 6,8 x 10 ⁻³ mol/L de cianeto com um eletrodo de carbono vítreo em 2500 rpm, 2 mV/s e 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ . (A) com 10 ⁻³ mol/L de NaOH; (B) com 1,7 x 10 ⁻³ mol/L de Cu(I) e 10 ⁻³ mol/L de NaOH; (C) com 1,7 x 10 ⁻³ mol/L de Cu(I) e 1,6 x 10 ⁻² mol/L de NaOH (CHENG <i>et al.</i> , 2002). | 25 |
| Figura III.4. Diagrama de distribuição dos ciano-complexos de cobre em função da concentração de cianeto. No gráfico, α_2 significa Cu(CN) ₂ ⁻ , α_3 se refere ao Cu(CN) ₃ ²⁻ e α_4 ao Cu(CN) ₄ ³⁻ . | 29 |
| Figura III.5. Diagrama de dissociação do ácido cianídrico. | 30 |

- Figura III.6.** Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-CN-H₂O a 25°C, considerando-se as atividades de todas as espécies solúveis iguais a 10⁻⁴ mol/L e Cu(OH)₂ como uma espécie estável (LU *et al.*, 2002a). 31
- Figura IV.1.** A célula de vidro empregada nas voltametrias. CE = contra-eletródo; ET = eletródo de trabalho e ER = eletródo de referência. 34
- Figura IV.2.** Esquema da montagem experimental. 35
- Figura IV.3.** Sistema para o tratamento eletrolítico do efluente cianídrico diluído. A = célula eletrolítica; B = fonte de corrente contínua da bomba peristáltica; C = reservatórios; D = bomba peristáltica e E = multímetro digital. 36
- Figura V.1.** Diagramas de predominância da fração das espécies presentes em função do logaritmo da concentração de cianeto livre. Linha contínua: 25°C; linha tracejada: 50°C. 39
- Figura V.2.** Voltametria de varredura linear para solução contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄, 10⁻³ mol/L de NaOH, 10⁻³ mol/L de CN⁻ como NaCN e 3,15 x 10⁻³ mol/L de Cu como CuCN, efetuada com um eletródo de disco rotatório de aço inoxidável com 1,0 cm² de área. 42
- Figura V.3.** Voltametria cíclica, para solução contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄, 10⁻³ mol/L de NaOH, 10⁻³ mol/L de CN⁻ como NaCN e 3,15 x 10⁻³ mol/L de Cu como CuCN, efetuada com um eletródo de disco rotatório de aço inoxidável com 1,0 cm² de área. 43
- Figura V.4.** Influência da concentração de cobre na voltametria de varredura linear catódica, para soluções contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄, 10⁻³ mol/L de NaOH e 10⁻³ mol/L de CN⁻ como NaCN, efetuada com um eletródo de disco rotatório de aço inoxidável com 1,0 cm² de área. (A) 200 ppm de Cu e (B) 15 ppm de Cu. 44
- Figura V.5.** Influência da concentração de CN⁻ na voltametria de varredura linear catódica, para soluções contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄, 10⁻³ mol/L de NaOH e 3,15 x 10⁻³ mol/L de Cu como CuCN, efetuada com um eletródo de disco rotatório de aço inoxidável com 1,0 cm² de área. (A) 26 ppm de CN⁻ e (B) 130 ppm de CN⁻. 45

Figura V.6. Influência da velocidade de rotação do eletrodo nas curvas de polarização catódicas, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH, 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área.. (A) 1700 rpm; (B) 1500 rpm; (C) 1300 rpm. 45

Figura V.7. Influência da temperatura nas curvas de polarização catódicas, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH, 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área. (A) 50°C e (B) 25°C . 46

Figura V.8. Voltametrias de varredura linear, para solução contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH e 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área. (A) sem cobre e (B) com $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN. 47

Figura V.9. Voltametrias de varredura linear anódicas, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de Ti revestido com RuO_2 com $0,55 \text{ cm}^2$ de área, para soluções contendo: (A) 0,2 mol/L de K_2SO_4 e 10^{-3} mol/L de NaOH; (B) o mesmo de (A) adicionando-se 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN; (C) o mesmo de (B) adicionando-se $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN. 48

Figura V.10. A influência da concentração de cianeto livre nas taxas de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN nas seguintes condições: 3,5 A, 0,54 mL/s e 25°C . (A) 26 ppm de CN^- e (B) 130 ppm de CN^- . 50

Figura V.11. A influência do pH nas taxas de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 5×10^{-3} mol/L de CN^- com NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, nas seguintes condições: 3,5 A, 0,54 mL/s e 25°C . (A) pH 11, 10^{-3} mol/L de NaOH e (B) pH 12, 10^{-2} mol/L de NaOH. 51

Figura V.12. Influência da vazão da solução nas eficiências de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH, 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, nas seguintes condições: 3,5 A, 0,54 mL/s e 25°C . Linha tracejada: 0,54 mL/s; linha contínua: 0,28 mL/s. No gráfico, C significa a concentração no tempo t, e C_0 no tempo $t = 0$. 51

- Figura V.13.** Influência da vazão da solução nas eficiências de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-2} mol/L de NaOH, 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN nas seguintes condições: 3A e 50°C. Linha tracejada: 0,50 mL/s; linha contínua: 0,37 mL/s. No gráfico, C significa a concentração no tempo t, e C_0 no tempo $t = 0$. 52
- Figura V.14.** Variações do potencial catódico com o tempo de eletrólise em diferentes vazões, nos testes apresentados na Figura V.13. (A) 0,50 mL/s e (B) 0,37 mL/s. 52
- Figura V.15.** A influência da temperatura nas taxas de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-2} mol/L de NaOH, 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, nas seguintes condições e: 2A, 0,37 mL/s. (A) 50°C e (B) 25°C. 53
- Figura V.16.** Variação de $-\ln(c(t)/c(0))$ em função do tempo, utilizando os dados da curva V.15B. 54
- Figura V.17.** Variação de $-\ln(c(t)/c(0))$ em função do tempo, utilizando os dados da curva V.15B. 55
- Figura V.18.** A influência da corrente nas taxas de remoção de cobre, para os testes apresentados na Tabela V.III: 0,50 mL/s e 50°C. (A) 3A e (B) 2A. 56
- Figura V.19.** A influência da corrente nas taxas de remoção de cobre, para os testes apresentados na Figura V.IV: 0,37 mL/s e 50°C. (A) 2A; (B) 1,5A; (C) 1A. 58
- Figura V.20.** Variações do potencial catódico com o tempo de eletrólise, para os testes apresentados na Figura V.17. (A) 1A (curva V.17C) e (B) 1,5A (curva V.17B). 59
- Figura V.21.** Variações do potencial anódico com o tempo de eletrólise, para os testes apresentados na Figura V.17. (A) 1A (Figura V.17C) e (B) 1,5A (Figura V.17B). 59
- Figura V.22.** Micrografias eletrônicas de varredura. (A) aspecto do anodo (Ti-RuO₂) e (B) óxidos de cobre encontrados no anodo, após uma eletrólise nas seguintes condições: 2A, 0,37 mL/s e 50°C (curva V.17A). 60

- Figura V.23.** Espectro do anodo da Figura V.22B, obtido com sistema de microanálise por energia dispersiva. 60
- Figura V.24.** Variação da eficiência de corrente com o tempo de eletrólise, nas seguintes condições: 0,37 mL/s e 50°C. (A) 1,5A (curva V.17B) e (B) 2A (curva V.17A). 61
- Figura V.25.** Variação do consumo energético específico, com o tempo de eletrólise, nas seguintes condições: 0,37 mL/s e 50°C. (A) 1,5A (curva V.17B) e (B) 2A (curva V.17A). 62
- Figura V.26.** Aspectos da tela de aço inoxidável. (A) antes do processo de eletrorecuperação de cobre e (B) após o referido processo. 63
- Figura V.27.** Voltametrias de varredura linear anódicas para solução contendo 1 mol/L de CuSO_4 e 180 g/L de H_2SO_4 . Eletrodo de trabalho: aço inoxidável AISI 304, com depósito de cobre eletrolítico (A) e sem o depósito (B). 63

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela II.1. Expressões para conversão fracional sob controle completo por transporte de massa (WALSH, 1994). | 13 |
| Tabela III.1. Classificação da toxicidade das substâncias, tendo como base a DL_{50} (MANAHAN, 1993). | 17 |
| Tabela III.2. Processos usuais de tratamento de efluentes cianídricos (COSTA, 1991 e MACKIE, 2001 <i>apud</i> SANTOS, 2003). | 19 |
| Tabela III.3. Energias livre e potenciais de eletrodo padrão para as reações possíveis envolvendo a redução de cobre (LEMOS <i>et al.</i> , 2006). | 26 |
| Tabela III.4. Constantes de equilíbrio para o sistema cobre-cianeto (LU <i>et al.</i> , 2002a). | 27 |
| Tabela V.1. Constantes termodinâmicas do sistema cobre-cianeto a 25 e a 50°C. | 38 |
| Tabela V.2. Variações da remoção de cobre e da tensão da célula, com o tempo de eletrólise, nas condições 3,5 A, 0,54 mL/s, pH 11 e 25°C, porém com diferentes concentrações de cianeto livre. | 49 |
| Tabela V.3. Influência da corrente no processo de eletrorrecuperação de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-2} mol/L de NaOH, 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN. Condições: 0,50 mL/s e 50°C. | 56 |
| Tabela V.4. Influência da corrente no processo de eletrorrecuperação de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-2} mol/L de NaOH, 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN. Condições: 0,37 mL/s e 50°C. | 57 |

I INTRODUÇÃO

Inúmeros processos industriais, particularmente os existentes na indústria mínero-metalúrgica, geram efluentes tóxicos contendo teores de metais pesados elevados, acarretando na necessidade de um tratamento prévio antes de seu descarte. Este tratamento se justifica não só por exigências legais, para que o efluente se adeque aos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais locais, mas também por razões econômicas, quando for possível a reciclagem de reagentes e a recuperação de metais.

A cianetação de minérios auríferos foi descoberta em 1887 revolucionando a extração do ouro, e até os dias de hoje, apesar de inúmeras tentativas, nunca se encontrou um substituto a altura que obtivesse o mesmo sucesso comercial. No Brasil, todas as minerações de ouro se utilizam do cianeto como agente lixiviante para o ouro e a prata, e em termos mundiais, pode ser afirmado que as tentativas de substituir o cianeto por outro agente lixiviante para o ouro não lograram êxito.

Entretanto, a cianetação de minérios de ouro contendo minerais de cobre resulta na solubilização deste metal como complexos ciano-cuprosos. No processamento convencional do ouro, o cianeto livre e o cobre complexado residuais não são recuperados depois que o ouro é removido da solução lixiviada, conseqüentemente gerando um efluente cianídrico que contém cobre (em pequena quantidade, da ordem de centenas de ppm, dependendo do teor do minério), prata (da ordem de alguns ppm) e ainda ouro (da ordem de décimos de ppm).

A degradação ou reciclagem do cianeto e a recuperação dos metais cobre e ouro tem sido realizada de diversas formas. No caso do cianeto, as principais são acidificação – volatilização - regeneração (AVR) e troca iônica, que propiciam a reciclagem do íon CN^- a partir de soluções aquosas, além de métodos que fazem uso de oxidantes (por exemplo, $NaClO$ e H_2O_2), os quais degradam o cianeto; já a eletrólise apresenta-se como um método bastante interessante para a recuperação de metais (LU *et al.*, 2002a). Em alguns casos, a eletrorrecuperação direta de cobre a partir de solução diluída, com degradação ou reciclagem simultânea de cianeto, apresenta-se como um método bastante eficiente e viável (LU *et al.*, 2002b; REYES-CRUZ, 2002 e 2004; STAVART, 1999 e HUDSON, 2005).

No caso das indústrias de galvanoplastia, efluentes concentrados contendo cobre e cianeto são gerados na sangria de eletrólitos contaminados, enquanto que efluentes diluídos são gerados pela lavagem de peças (moedas) eletrorrecobertas de cobre em

meio cianídrico, sendo o primeiro um efluente com cerca de 26 g/L de cobre e cerca de 13 g/L de KCN, o que pode vir a ser uma fonte de cobre para reciclagem interna. Já o segundo tipo de efluente possui algumas centenas de mg/L de cianeto e Cu(I).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua Resolução de N.º 357 de 2005, estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos receptores, direta ou indiretamente, se o pH estiver na faixa de 5 a 9, a temperatura for inferior a 40°C, e as concentrações de cianetos total e cobre não excederem 0,2 e 1,0 mg/L, respectivamente.

Existe na literatura a descrição de vários processos para o tratamento de soluções contendo cianeto. Eles podem ser classificados em processos de degradação e de regeneração. No primeiro caso, a destruição do cianeto ligado a metais é acompanhada pela geração de lamas contendo metais pesados (resíduo sólido perigoso, classe I, segundo a ABNT); já no segundo, são produzidas soluções concentradas, que se não puderem ser aproveitadas se tornarão um outro passivo ambiental.

Os processos eletrolíticos de tratamento de efluentes apresentam a vantagem de serem mais limpos, por não utilizarem reagentes químicos e por possibilitarem a recuperação dos metais em solução diretamente na forma metálica, sem a geração de lamas que também podem gerar problemas ambientais.

Assim, se parte do(s) metal(is) puderem ser recuperados na forma metálica, isso representaria um ganho financeiro e ambiental, no sentido de aproveitar de modo mais eficiente a matéria-prima mineral, diminuir a quantidade de metais pesados a ser descartada e também destruir parte do cianeto descartado em bacias de rejeito. No caso de soluções mais concentradas, como nas sangrias de galvanoplastias, a recuperação do cobre permitirá sua reciclagem interna e a destruição, ainda que parcial, do cianeto, levará a uma economia substancial de reagentes na estação de tratamento de efluentes, e sua viabilidade foi confirmada em escala de laboratório (DUTRA *et al.*, 2006).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e testar em escala de bancada uma célula eletrolítica com catodo de aço inoxidável AISI 304 e anodos de titânio revestido com óxido de rutênio para a recuperação do cobre de efluentes aquosos diluídos contendo cianeto (baixa concentração de cianeto livre, da ordem de 200 ppm), possibilitando não só a recuperação do metal mencionado como também a oxidação do cianeto livre, evitando assim o descarte de efluentes altamente tóxicos no meio ambiente. O efluente foi preparado em laboratório, simulando aqueles gerados pela lavagem das moedas na Casa da Moeda do Brasil.

A célula foi projetada sem membrana separando o anodo do catodo, por possuir a vantagem de uma maior simplicidade e menor consumo energético em relação a uma célula construída com membrana, favorecendo desse modo a aplicação industrial. A meta almejada foi a de adequar os teores de cobre e cianeto aos padrões ambientais brasileiros, estipulados pelo CONAMA, e com um consumo energético que tornasse o processo economicamente vantajoso, tendo em vista a cotação do preço do cobre. A Figura I.1 apresenta a variação do preço do cobre no ano de 2006 (LONDON METAL EXCHANGE, 2006).

A célula eletrolítica utilizada neste trabalho poderia também funcionar como um reator secundário, onde o reator primário seria usado para tratar soluções concentradas, como os efluentes gerados pela sangria de eletrólitos contaminados de indústrias de galvanoplastia (DUTRA *et al.*, 2006). A Figura I.2 ilustra um esquema com dois reatores, sendo o primário alimentado com um efluente concentrado e o secundário alimentado com um efluente diluído.

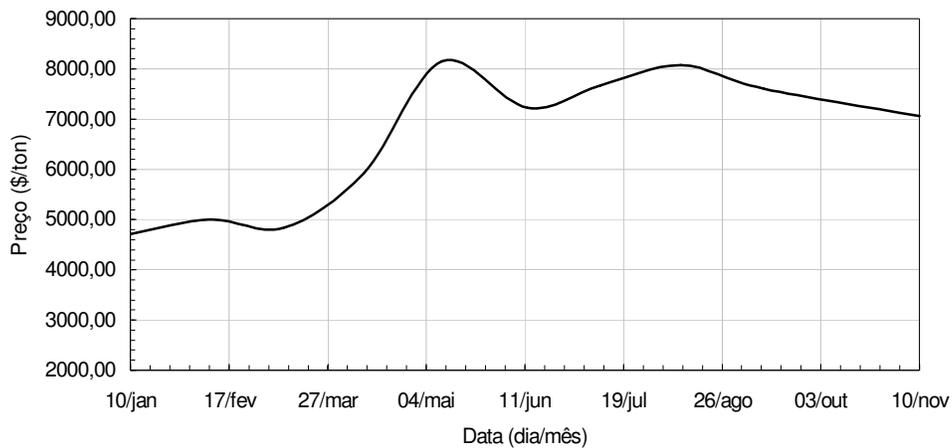


Figura I.1 – Variação do preço do cobre no ano de 2006 (LONDON METAL EXCHANGE, 2006).

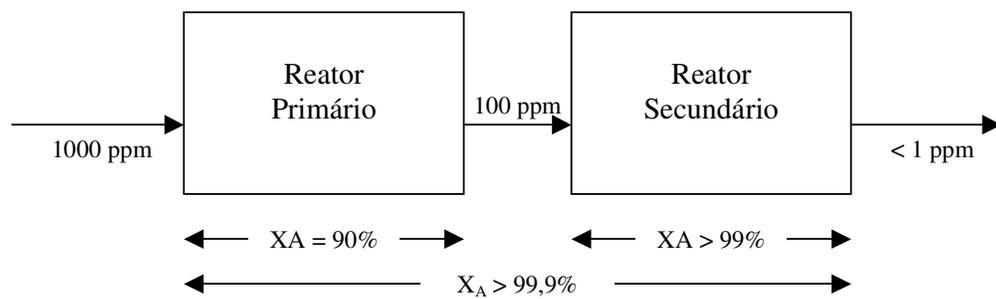


Figura I.2 – Esquema mostrando dois reatores eletroquímicos, um primário projetado para tratar soluções concentradas e um secundário para tratar soluções diluídas (WALSH, 1994).

II FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1. Fundamentos básicos

II.1.1. Eficiência de corrente de reações eletroquímicas

A Lei de Faraday

A relação entre a corrente elétrica e a quantidade de substância oxidada ou reduzida num eletrodo foi quantificada pela primeira vez por Michael Faraday. Ele estabeleceu dois princípios básicos (DUTRA, 2004a):

1. a massa de produto formada numa reação eletroquímica é diretamente proporcional à carga elétrica que passou na célula;
2. para uma determinada quantidade de carga, as massas dos produtos formados são proporcionais ao equivalente-eletroquímico dos produtos.

Equivalente eletroquímico de uma substância ou íon é a massa transformada pela passagem de 1 Coulomb, durante uma eletrólise. Esses dois princípios podem ser resumidos em uma só equação:

$$m = MI t/nF, \quad (I)$$

onde m é a massa de substância, I a corrente elétrica, t o tempo, n o número de elétrons envolvidos na reação e F a constante de Faraday, que vale 96487 C/mol ou 26,8 A.h, que expressa a Lei de Faraday.

Na prática, a lei de Faraday é importante no cálculo da eficiência de corrente de uma determinada reação eletroquímica. Esta, por sua vez, influi na determinação do consumo energético específico de um determinado processo.

A eficiência de corrente (E_c) de uma reação nos diz a fração da corrente elétrica total que é consumida em uma reação. Ela é calculada pela relação entre a massa de substância produzida no processo e a massa teórica que deveria ter sido obtida através da lei de Faraday:

$$E_c = \frac{m_{obtida}}{m_{teórica}} \quad (II)$$

II.1.2. Consumo energético de processos eletrolíticos

O consumo energético específico da célula (CE) pode ser calculado pela equação:

$$CE = \frac{VIt}{E_c}, \quad (III)$$

onde V é a tensão aplicada entre os eletrodos, I a corrente elétrica que passa pela célula, t o tempo e E_c a eficiência de corrente.

O produto $I.t$ está associado à produtividade da célula pela Lei de Faraday. Por exemplo, se 1 eq.g de cobre é teoricamente depositado por uma carga correspondente a 26,8 A.h, tem-se que:

$$\begin{array}{rcl} 63,54 / 1 \text{ g} & - & 26,8 \text{ A.h} \\ 1000 \text{ g} & - & x \end{array}$$

onde $x = 421,78 \text{ A.h}$, isto é, a carga necessária para a deposição de 1 kg de cobre, a partir de uma solução de Cu(I). Substituindo este valor na Equação (III), a equação se tornará específica para o caso do cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + e^- \rightarrow \text{Cu} + 3\text{CN}^-$).

Logo:

$$CE_{\text{Cu}} = 0,422 \frac{V}{E_c} \text{ (em kWh/kg)} \quad (IV)$$

II.1.3. Controle de reações eletroquímicas por transporte de elétrons e por transporte de massa

Para uma espécie oxidada reagir na superfície de um eletrodo se transformando numa espécie reduzida, segundo a Reação (1),



ela deve passar por uma série de etapas. Para a deposição de um metal a partir de um íon em solução, em geral, existem quatro etapas:

- i. migração do íon, do seio da solução até a camada difusiva;
- ii. transporte do íon através da camada difusiva, até a superfície do eletrodo;
- iii. transferência de elétrons na superfície do eletrodo;
- iv. difusão da espécie reduzida (átomo metálico) na superfície do eletrodo até um sítio energeticamente favorável onde os cristais metálicos começam a crescer.

Como as quatro etapas acima ocorrem em série, a mais lenta limitará o processo global e será a etapa controladora da reação. Geralmente as etapas ii e iii são as mais importantes no que diz respeito ao controle da reação.

É importante lembrar que, para que ocorra uma reação eletroquímica irreversível tal como a Reação (1), é necessário um deslocamento do equilíbrio, ou seja, uma polarização do eletrodo, cuja medida é a sobretensão ($\eta = E - E_c$, onde η é a sobretensão, E o potencial de eletrodo e E_c o potencial de eletrodo reversível, ambos medidos contra o mesmo eletrodo de referência). Qualquer etapa lenta na reação global de um eletrodo pode causar sua própria contribuição para a polarização total do eletrodo.

Portanto, quando a etapa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo (etapa iii) é a mais lenta, o processo é controlado pelo transporte de carga, e quando a etapa mais lenta é a de transporte dos íons (que podem estar na forma de complexos) através da camada difusiva (etapa ii), o processo é controlado pelo transporte de massa.

Para um processo controlado por transporte de carga, tem-se uma equação muito importante e útil para a eletroquímica experimental e aplicada, conhecida como Equação de Butler-Volmer:

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{at}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_{at}\right) \right\}, \quad (V)$$

onde R é a constante dos gases ideais, T a temperatura, F a constante de Faraday, η_{at} a polarização por ativação, $\alpha_a = (1-\beta)n$ o coeficiente de transferência anódico, $\alpha_c = \beta n$ o coeficiente de transferência catódico e i_o a densidade de corrente de troca.

Entretanto, a Equação (V) pode ser simplificada, resultando em uma equação mais operacional, conhecida como Equação de Tafel, que considera a sobretensão positiva e suficientemente grande (usualmente $> 0,05$ V):

$$i = i_o \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{at}\right) \quad (VI)$$

Quando o processo é controlado por transporte de massa, caso do presente trabalho, existe uma densidade de corrente máxima atingida pelas reações eletroquímicas de interesse, conhecida como densidade de corrente limite, que é dada pela equação abaixo:

$$i_l = \frac{nFD C_b}{\delta}, \quad (\text{VII})$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão, C_b a concentração no seio da solução (no presente caso a concentração de cobre) e δ a espessura da camada limite.

Ao se atingir a densidade de corrente limite (i_l), a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo é zero, e a densidade de corrente não varia mais com o potencial do eletrodo. Um caso particular da Equação (VII) é a Equação de Levich, que exige a utilização de um eletrodo de disco rotatório e é expressa da seguinte forma (BARD & FAULKNER, 1980):

$$i_l = 0,620nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*, \quad (\text{VIII})$$

onde A é a área do eletrodo, D_0 o coeficiente de difusão, ω a velocidade de rotação do eletrodo, ν a viscosidade cinemática do eletrólito e C_0^* a concentração inicial no seio da solução (no nosso caso, a concentração inicial de cobre).

A Figura II.1 mostra a forma de uma curva polarização de um processo controlado por transporte de massa, mostrando o *plateau* de corrente limite.

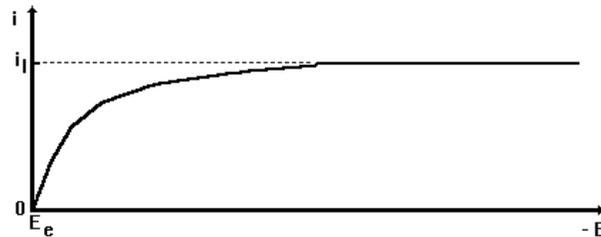


Figura II.1 - Perfil de uma curva de polarização catódica de um processo controlado por transporte de massa (DUTRA, 2004a).

II.2. Reações eletroquímicas

II.2.1. Reações catódicas

O método mais útil de remoção de íons metálicos é a deposição catódica do metal que pode ser representada por (WALSH, 1994):



como por exemplo:



Em muitos casos, o íon metálico está na forma de um complexo, como no caso do cobre em meio cianídrico:



A reação desejada (ou primária) pode ser acompanhada por reações secundárias indesejadas, resultando numa diminuição da eficiência de corrente catódica. Exemplos típicos incluem a geração de hidrogênio:



Outro exemplo importante envolve a redução do oxigênio dissolvido:



As reações acima tornam-se mais importantes em níveis muito baixos do íon metálico (<10 ppm), já que a solubilidade do oxigênio molecular é tipicamente ≈ 8 ppm em soluções aquosas a temperatura ambiente.

As reações (7) a (10) resultam em um aumento de pH, sendo mais marcante em regiões próximas à superfície do eletrodo. Esse aumento local da concentração de íons hidroxila pode ser suficiente para codepositar hidróxidos ou óxidos metálicos através de reações eletroquímicas do tipo:



como por exemplo:



Tais reações podem resultar em um produto metálico menos puro ou uma tendência de passivação da superfície do catodo.

II.2.2. Reações anódicas

Comumente, o processo anódico preferencial em soluções aquosas é a geração de oxigênio em uma superfície inerte (WALSH, 1994):



Outros processos anódicos incluem:

a) Dissolução do metal do anodo:



b) Dissolução do metal de interesse através do contato do depósito com o anodo:



c) Evolução de cloro tóxico em soluções contendo cloretos:



d) Oxidação de espécies em solução tais como íons ferrosos ou tiosulfato:



Novamente, é importante ter atenção na seleção dos materiais, nos fatores de projeto da célula e no controle das condições de reação para evitar problemas com reações anódicas indesejadas.

II.3. Modelagem de reatores eletroquímicos

Segundo WALSH (1993), a modelagem é muito importante para prever o comportamento de um reator eletroquímico. As reações em reatores eletroquímicos são heterogêneas, pois ocorrem preferencialmente na interface eletrodo/eletrólito. O modo de operação do reator pode ser batelada, contínuo ou intermediário (semi-batelada). Dependendo das condições de fluxo dentro do reator, os modelos que podem ser considerados são: *reator em batelada simples*, *reator de fluxo pistonado* ou *reator de tanque com agitação contínua*. Na prática, os reatores eletroquímicos sempre mostram desvio a partir desses modelos, porém, eles são muito úteis para prever o comportamento do reator. Os modelos acima considerados serão melhor explicados abaixo.

Reator em batelada simples: Esse tipo de reator é amplamente usado devido a sua simplicidade e à possibilidade de estudar taxas de reação de uma ampla faixa de concentração de reagente e de produto. Supondo-se que o eletrólito é “bem misturado”, tal que não exista gradiente de concentração dentro do seio do eletrólito, que tem um volume constante V_R , a concentração do reagente decairá a partir de um valor inicial $c(0)$ até um valor $c(t)$ no tempo t .

Reator de fluxo pistonado (PFC): É um reator de fluxo contínuo do eletrólito e opera com concentrações do estado estacionário. As concentrações de reagentes e produtos são uma função da distância entre a entrada e a saída do eletrólito e o tempo de residência é o mesmo para todas as espécies.

Reator de tanque com agitação contínua (CSTR): É um reator de fluxo contínuo do eletrólito através de um tanque perfeitamente agitado. O reagente é adicionado continuamente na entrada e o produto é removido continuamente na saída. Devido à perfeita mistura dentro do reator, a concentração das espécies na saída é idêntica àquela de dentro do reator.

A condição de eletrólito perfeitamente agitado dentro de um CSTR requer vigoroso movimento relativo entre o eletrodo e o eletrólito. Na prática, isso pode ser aproximado tanto por movimento do eletrodo como por agitação do eletrólito, que pode ser conseguida por fluxo induzido, agitação gas/ar ou um agitador mecânico.

A Figura II.2 apresenta um esquema mostrando os modos de operação desses três modelos de reatores eletroquímicos.

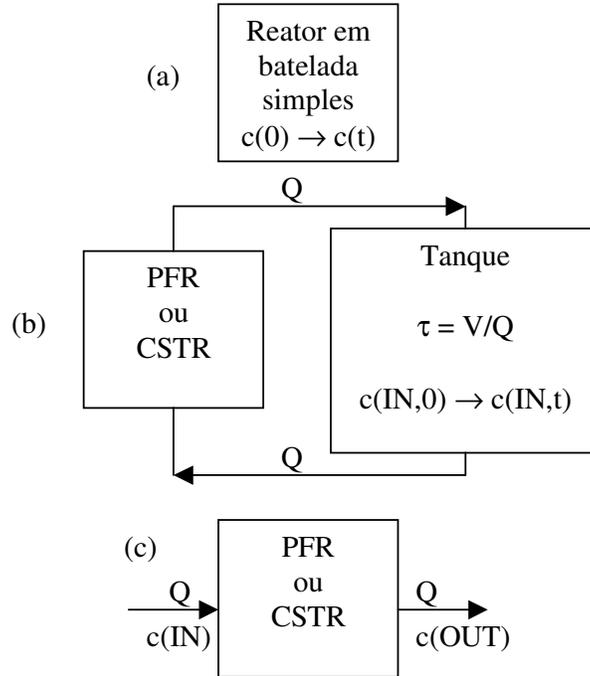


Figura II.2 – Modos de operação para os três modelos de reatores eletroquímicos: (A) batelada simples; (B) batelada com reciclo em torno de um reator; (C) passe único através de um reator (WALSH, 1994).

O desempenho de um reator eletroquímico pode ser expresso em termos da mudança de concentração que ocorre dentro do reator (no caso de um reator em batelada) ou através dele (no caso de um reator de fluxo contínuo). A conversão fracional (X_A) é a fração da quantidade inicial de reagente que foi removida no tempo t . Considerando constante o volume do eletrólito, a expressão para X_A pode ser escrita como:

$$X_A = \frac{c(0) - c(t)}{c(0)} = 1 - \frac{c(t)}{c(0)}, \quad (\text{IX})$$

onde $c(0)$ é a concentração do reagente no tempo zero e $c(t)$ é a concentração do reagente no tempo t .

Para um reator de fluxo contínuo, a expressão correspondente é:

$$X_A = \frac{c(IN) - c(OUT)}{c(IN)} = 1 - \frac{c(OUT)}{c(IN)}, \quad (\text{X})$$

onde $c(IN)$ e $c(OUT)$ são as concentrações do reagente na entrada e na saída do reator, respectivamente.

As expressões para a conversão fracional do reagente para os três modelos apresentados, em função do modo de operação do reator e assumindo controle completo por transporte de massa, são resumidas na Tabela II.1.

Tabela II.1 – Expressões para conversão fracional sob controle completo por transporte de massa (WALSH, 1994).

| Modelo do reator | Modo de operação | Expressão para X_A |
|---|---------------------------------|---|
| Reator em batelada simples | batelada | $1 - \exp\left\{-t\left(\frac{k_m A}{V}\right)\right\}$ |
| Reator de fluxo pistonado (PFC) | batelada com reciclo | $1 - \left\{\exp\left[-\frac{t}{\tau}\left[1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q}\right)\right]\right]\right\}$ |
| Reator de tanque com agitação contínua (CSTR) | batelada com reciclo | $1 - \left\{\exp\left[-\frac{t}{\tau}\left[1 - \frac{1}{1 + (k_m A/Q)}\right]\right]\right\}$ |
| PFR | passé único | $1 - \left[\exp\left(-\frac{k_m A}{Q}\right)\right]$ |
| CSTR | passé único | $1 - \frac{1}{1 + (k_m A/Q)}$ |
| PFR | cascata de n reatores idênticos | $1 - \exp\left[-n(k_m A/Q)\right]$ |
| CSTR | cascata de n reatores idênticos | $1 - \frac{1}{1 + (k_m A/Q)^n}$ |

Nota: significado das constantes acima: k_m = coeficiente de transporte de massa médio; A = área do eletrodo; V = volume do reator; Q = taxa de fluxo volumétrica; τ = tempo de residência, calculado pela divisão do volume do reator pela vazão da solução.

III REVISÃO DA LITERATURA

III.1. Prevenção da poluição e recuperação de metais em indústrias de acabamento metálico

A indústria de acabamento metálico utiliza uma ampla variedade de reagentes químicos. Somente uma parcela de muito pequena destes reagentes usados nos banhos de processo são agregados aos produtos finais, sendo a maioria então acumulados na forma de rejeitos (HAMID & IDRIS, 1996).

Após a Segunda Grande Guerra Mundial até os anos setenta, o gerenciamento dos rejeitos da indústria de acabamento metálico focava nas técnicas para remover os poluentes mais tóxicos de seus efluentes. Os produtos finais dessa “destoxificação” eram principalmente sais solúveis no efluente e resíduos insolúveis, que consistiam em lamas de compostos metálicos.

Entretanto, após a década de setenta, foram surgindo regulamentações com o intuito de controlar o lançamento de poluentes no meio ambiente, as quais foram se tornando cada vez mais restritivas e com um número cada vez maior de contaminantes a ser controlados. Esse fato mudou o gerenciamento de resíduos na indústria de acabamento metálico, que passou a utilizar técnicas para o controle de sua poluição, além de buscar mais intensamente a recuperação de alguns metais de interesse, quando possível.

A técnica comumente empregada no tratamento de efluentes com fins de controle da poluição é a precipitação química. Esta possui algumas etapas, que são, em geral: pré-tratamento, precipitação propriamente dita, floculação e clarificação (NATIONAL METAL FINISHING CENTER, 2006).

O pré-tratamento é realizado com o intuito de remover substâncias que requerem tratamento especial ou que interferem em tratamentos subsequentes. Cloreto de cálcio e sulfato de alumínio são os reagentes mais utilizados. Eles são usados juntos porque os seus resultados combinados são melhores do que e de cada um em separado, sendo muito úteis na remoção de fluoretos, fosfatos, silicatos e/ou óleo emulsificado.

A etapa de precipitação propriamente dita consiste em tornar os metais solúveis no efluente em insolúveis como hidróxidos (em geral), com a adição de reagentes alcalinos, ajustando-se o pH do efluente. Os reagentes mais utilizados são o hidróxido de sódio (soda cáustica) e o hidróxido de cálcio, pois são os mais baratos, além de

hidróxido de magnésio, cloreto de cálcio e carbonato de sódio, podendo também ser uma mistura deles. Além da adição dos reagentes mencionados, usa-se também aditivos de precipitação, entre os quais podemos incluir sulfato ferroso e sulfato de alumínio.

Uma outra técnica consiste na precipitação de sulfetos, que apesar de ser capaz de atingir baixos níveis de solubilidade do metal, são usados apenas como um complemento da técnica com hidróxidos devido a uma geração de lamas bem maior do que no caso anterior e ao fato do íon S^{2-} ser altamente tóxico.

A etapa seguinte consiste na floculação, que são realizadas em “reatores de mistura lenta” e com a adição de coagulantes/floculantes (alguns exemplos são sulfato de alumínio, sulfato ferroso e principalmente polieletrólitos orgânicos); ela tem por objetivo aumentar a velocidade de sedimentação das partículas (hidróxidos e sulfetos metálicos, principalmente). Segue-se, por fim, a separação da lama por sedimentação das partículas, utilizando-se como fundamentos principais a diferença de densidade entre as mesmas e a água além da gravidade, processo conhecido como clarificação.

Portanto, o processo convencional descrito possui uma série de limitações, dentre as quais podemos citar:

- O processo não pode precipitar metais de baixa solubilidade na presença de compostos quelantes, sem o uso de reagentes adicionais que aumentariam o volume de lama gerada;
- O processo não consegue remover sólidos em suspensão abaixo de aproximadamente 5 a 10 mg/L sem que um sistema sofisticado de filtração seja empregado. Isso compromete o atendimento dos padrões de descarte para os metais;
- Quando se tem uma variedade de metais, o ajuste de pH deve levar em conta todos eles e portanto a solubilidade mínima dos metais em geral não é atingida, comprometendo o atendimento dos padrões de descarte para os metais;
- A lama resultante é classificada como um resíduo sólido perigoso (resíduo classe I, segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004), necessitando de cuidados especiais em sua estocagem, transporte e disposição final (ABNT, 2004).

Portanto, o método usual de tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias de acabamento metálico é insatisfatório do ponto de vista ambiental. Uma “solução” passível de ser utilizada é a eletrorrecuperação de metais, com a possibilidade ainda de oxidar o cianeto simultaneamente. Este processo é realizado com os seguintes objetivos: (1) reduzir a massa de metais baratos regulados pelos órgãos ambientais (cobre, zinco e chumbo, por exemplo) e cianeto, reduzindo a quantidade de reagentes de tratamento e o volume de lama gerada; e (2) recuperar metais comuns mais caros (níquel e cádmio, por exemplo) e metais preciosos (prata e ouro, por exemplo) para reciclagem interna, reduzindo custos operacionais (NATIONAL METAL FINISHING CENTER, 2006).

III.2. A toxicidade do cianeto

O peixe é o grupo de organismos aquáticos mais sensível ao cianeto. Efeitos adversos no nado e na reprodução geralmente ocorrem entre 0,005 e 0,007 mg de cianeto livre/L. Concentrações de cianeto livre entre 0,05 e 0,2 mg/L são fatais para a maioria das espécies de peixe (EDUMINE, 2006).

A característica tóxica do cianeto afeta todas as espécies animais, variando de uma espécie a outra. A medida comum e tradicional da toxicidade do cianeto é efetuada através da CL_{50} , que significa a concentração letal que irá causar a morte de 50% dos animais em um tempo especificado, que em geral é de 96 horas. A concentração letal de cianeto livre para o homem é de 50 a 200 mg/L, com a morte acontecendo em uma hora. A exposição ao cianeto de hidrogênio (HCN), em concentrações de 100 a 300 mg/L, pode causar a morte entre 10 e 60 minutos. 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 médios dos exemplares e comprometendo o ciclo reprodutivo, podendo, portanto, afetar toda a cadeia alimentar de uma determinada região (SANTOS, 2004).

Uma outra forma utilizada para a medida de toxicidade é a DL_{50} , chamada de *dose letal*, que é a quantidade de uma substância por kg de massa corporal ao dia capaz de matar 50% de uma população. O homem entra em estado de coma com uma dose de 15 mg/kg/dia, o que classifica o cianeto como uma substância extremamente tóxica, como podemos observar na classificação mostrada na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Classificação da toxicidade das substâncias, tendo como base a DL₅₀ (MANAHAN, 1993).

| 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 | Extraordinariamente tóxico |

O cianeto é destoxificado por uma enzima chamada rodanase. Ele se transforma o cianeto em tiocianato (CNS), que é bem menos tóxico do que CN⁻. Nos animais, a maior rota de eliminação de cianeto é por excreção urinária de tiocianato. Algumas plantas, tais como a cassava e o bambu, podem conter acima de 2000 mg/kg de cianeto total. Nesse nível de contaminação, ingestão de 170 g da planta pode ser letal a um homem de 80 kg (EDUMINE, 2006).

A intoxicação com cianeto de hidrogênio ou com soluções contendo cianeto ocorre na medida em que eles atuam como venenos protoplasmáticos, restringindo a oxidação dos tecidos (NAUTILUS, 2006). Como consequência direta, o oxigênio não pode ser utilizado pelos tecidos e a morte resulta da depressão do sistema nervoso central.

O cianeto pode estar presente no meio ambiente ou em soluções aquosas de três modos distintos:

- **Cianeto livre:** HCN, CN⁻, e sais simples de cianeto (NaCN, KCN), que são dissolvidos em água para formar CN⁻.
- **Complexos de cianeto fracamente ou moderadamente ligados:** alguns exemplos incluem: Zn(CN)₄²⁻, Cd(CN)₃⁻, Cd(CN)₄²⁻, Cu(CN)₂⁻, Cu(CN)₃²⁻, Ni(CN)₄²⁻ e Ag(CN)₂⁻. Os sais de cianeto que geram tais complexos são conhecidos como cianetos dissociáveis em ácido fraco (em inglês, *Weak Acid Dissociable – WAD*), ou seja, cianetos que se decompõem em ácido fraco.
- **Complexos de cianeto fortemente ligados:** alguns exemplos incluem: Co(CN)₆⁴⁻, Au(CN)₂⁻ e Fe(CN)₆⁴⁻. Estes são estáveis sob condições ambientes de pH e temperatura.

III.3. Oxidação do cianeto através de processos eletrolíticos

III.3.1. Técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes cianídricos

As técnicas para o tratamento de efluentes contendo cianeto podem ser agrupadas, genericamente, em duas grandes classes: aquelas que degradam o cianeto (e removem o metal) e aquelas que promovem a reciclagem do cianeto além da remoção do metal da solução.

Os métodos de degradação de espécies cianídricas podem ser, em geral, divididos em três grupos (DUTRA, 2004b):

- 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 III.2 apresenta um resumo dos principais processos de tratamento de efluentes cianídricos.

Tabela III.2 – Processos usuais de tratamento de efluentes cianídricos (COSTA, 1991 e MACKIE, 2001 *apud* SANTOS, 2003).

| Degradação de cianetos | | |
|--|--|---|
| Degradação natural | Processos Oxidativos | Outros processos |
| Diluição | Cloração alcalina | Tratamento biológico |
| Volatilização | Cloro Hipoclorito Geração eletrolítica de cobre (<i>in situ</i>) | Conversão em formas menos tóxicas (tiocianato e ferrocianeto) |
| Biodegradação | Ozônio | Processos eletrolíticos |
| | Peróxido de hidrogênio | Carvão ativado |
| | Processo Inco (SO ₂ /ar) | |
| Processos de reciclagem de cianeto | | |
| Processo de acidificação, volatilização e reneutralização (AVR). | | |
| Resinas de troca iônica. | | |
| Processo eletrolítico. | | |
| Resina quelante vitrokele®. | | |

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:

- 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 do 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; e
- 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.

Os processos eletrolíticos apresentam algumas vantagens importantes entre os processos para o tratamento de efluentes cianídricos, dentre as quais podemos citar:

- risco mínimo de emissões tóxicas ou reações violentas;
- não envolve adição de reagentes químicos tóxicos;
- os metais podem ser recuperados na forma pura;
- evita a estocagem temporária do efluente para tratamento;
- não se restringe a tratamento de espécies inorgânicas, sendo empregado também para oxidação de espécies orgânicas; e
- custo operacional competitivo, quando comparado com o de outros processos com a mesma finalidade.

Como desvantagem, podemos citar:

- a aplicação deste processo na recuperação de metais é uma técnica relativamente nova cujos mecanismos não estão totalmente esclarecidos.

III.3.2 Mecanismos de oxidação eletroquímica do cianeto

Os processos eletrolíticos são eficientes para o tratamento de efluentes industriais que contêm ciano-complexos metálicos, pois permitem a redução dos metais no catodo a partir desses compostos além de, simultaneamente, oxidar o cianeto no anodo.

Apesar da eletroquímica requerer um custo de capital mais elevado que outros processos, tem-se a vantagem de evitar o consumo de reagentes químicos, portanto sendo capaz de oferecer um custo operacional mais baixo (CHENG *et al.*, 2002), além de gerar muito menos resíduos finais de processo.

O mecanismo de oxidação de cianeto a cianato é o seguinte (SZPYRKOWICK *et al.*, 2005a):



onde $(\text{CN})_2$ é um intermediário gasoso conhecido como cianogênio, que é extremamente tóxico.

A Reação (20) é seguida pela hidrólise do cianogênio para formar cianato e cianeto livre:



tal que a reação global é:



Tais oxidações químicas e eletroquímicas são normalmente conduzidas em $\text{pH} > \text{pka}(\text{HCN}) = 9,31$ para minimizar a produção do gás HCN, que é extremamente tóxico.

Os complexos de Cu(I) podem ser oxidados a CuO formando um revestimento anódico na forma de um filme preto, o qual funciona como um catalisador heterogêneo do processo:



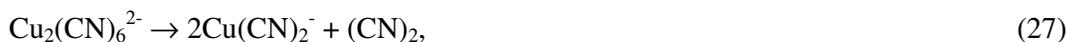
Em condições fortemente oxidantes e quando o potencial de eletrodo não é controlado, partículas de CuO podem sair do anodo indo para o eletrólito, criando outro mecanismo de oxidação do cianeto a cianato através da Reação (24):



Os ciano-complexos de cobre catalisam a oxidação de cianeto a cianato. O mecanismo para a oxidação do cianeto na presença de cobre tem sido sugerido na literatura da seguinte forma (CHENG *et al.*, 2002):



O complexo $\text{Cu}_2(\text{CN})_6^{2-}$ formado se decompõem em $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e cianogênio:



onde o $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ pode se combinar com cianeto livre para regenerar o $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ através da Reação (28):

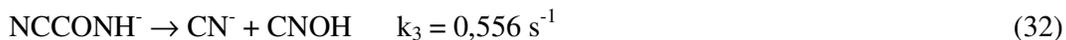
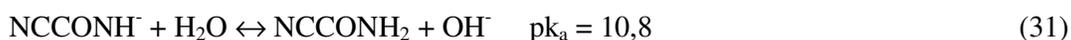
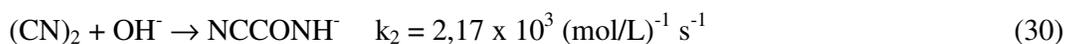
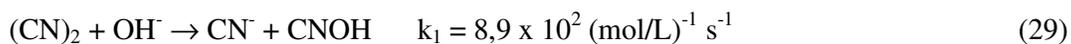


recomeçando o mecanismo a partir da Reação (25).

As reações (27) e (28) ocorrem na superfície do eletrodo coberta pelos óxidos de cobre (CuO/Cu₂O). O efeito eletrocatalítico observado durante a eletrólise de soluções de cianeto de cobre foi atribuído por Wels & Johnson em 1990 a uma conversão anódica de Cu(II) a Cu(III), a qual forneceria sítios eletrocatalíticos para a

transferência de oxigênio, ocorrendo concomitantemente com a transferência de elétrons durante a oxidação de poluentes. A etapa de transferência de oxigênio ocorre via geração de radical hidroxila (OH^\bullet)_{ads} no sítio de Cu(III) durante a descarga anódica de H_2O .

O cianogênio produzido pela Reação (27) reage então com hidróxido para produzir cianato. Essa reação foi estudada por Wang *et al.* em 1987, e é reportada como ocorrendo em duas rotas paralelas (CHENG *et al.*, 2002). Uma rota é uma reação em etapa única, através da Reação (21), enquanto a outra envolve a formação de compostos intermediários:



Essas reações podem ocorrer tanto próximo ao eletrodo ou, se houver hidroxila insuficiente, depois da difusão das espécies para o seio da solução.

As reações envolvidas na oxidação de cianeto em baixas (da ordem de 10^{-3} mol/L) e altas (da ordem de 10^{-2} mol/L) concentrações de hidróxido são muito diferentes. Em baixas concentrações de hidróxido, não observou-se depósito anódico de óxidos de cobre. Em altas concentrações de hidróxido observou-se o depósito, catalisando a oxidação de cianeto através das espécies adsorvidas na superfície (principalmente $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$).

A formação do filme anódico de óxidos de cobre depende significativamente do tipo de agitação utilizada e da hidrodinâmica, a qual também desempenha papel fundamental nas características químicas e morfológicas do depósito.

A Figura III.1 apresenta uma voltametria cíclica realizada com um eletrodo de aço inoxidável, com eletrólito suporte de NaClO_4 e NaOH e com eletrólitos contendo cianeto de cobre. Como pode ser observado, na varredura de potencial direta na presença de cianeto de cobre um pico de corrente de oxidação ocorreu na faixa de potencial de 0,6-0,8 V (curvas (B), (C) e (D)), enquanto a varredura direta sem a presença de cobre (curva (A)) não apresentou tal pico de corrente. Na varredura reversa, as densidades de corrente foram maiores do que na varredura direta para

potenciais menores que 0,7 V, quando eletrólitos contendo cobre foram utilizados. Tal aumento de corrente, em potenciais menores que 0,7 V (*vs.* Ag/AgCl) e nas condições utilizadas pelos autores, está associado ao fenômeno de nucleação de óxidos de cobre, nos quais a oxidação de cianeto foi catalisada, causando um aumento nas densidades de corrente. A partir desse resultado, conclui-se que, nessas condições, um potencial anódico maior que 0,7 V produziu filmes de óxidos de Cu(I)/Cu(II), fato confirmado pelos autores através de análise por raios-X.

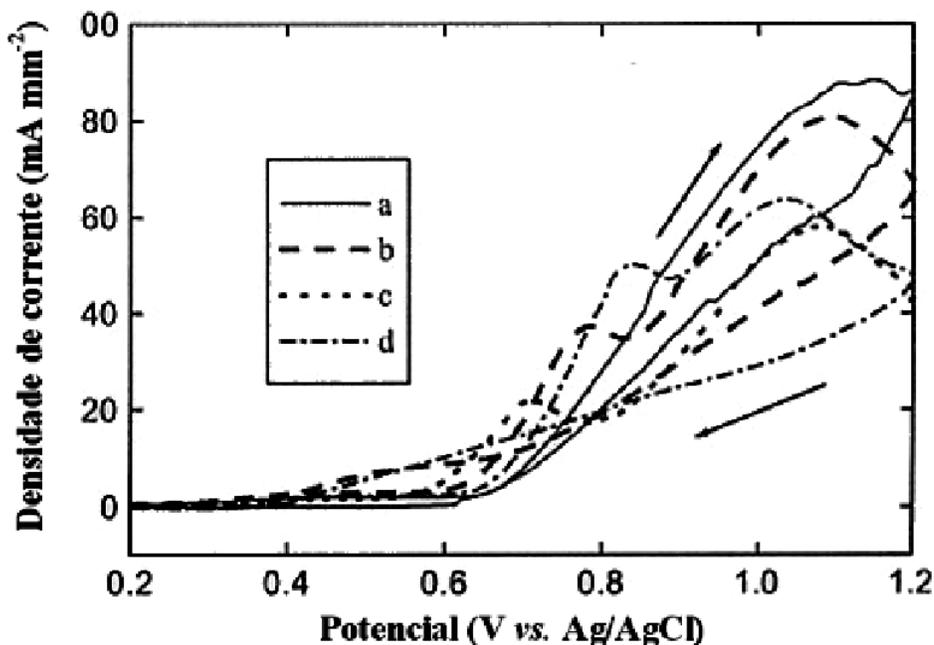


Figura III.1 – Voltamogramas cíclicos realizados com um eletrodo de aço inoxidável em soluções contendo: (A) somente o eletrólito suporte (0,01 mol/L de NaClO₄ + 0,1 mol/L de NaOH); (B) eletrólito suporte + 0,0156 mol/L de CuCN; (C) eletrólito suporte + 0,0156 mol/L de CuCN + 0,012 mol/L de KCN; (D) eletrólito suporte + 0,0156 mol/L de CuCN + 0,023 mol/L de KCN; taxa de varredura: 0,1 V/s (SZPYRKOWICK *et al.*, 2005a).

A temperatura é um parâmetro importante no tratamento eletrolítico de efluentes contendo cianeto de cobre. A Figura III.2 mostra a influência da temperatura (o eixo das abscissas representa o seu inverso) na taxa da reação de destruição de cianeto, para uma solução composta por 7,25 mol de CuCN e 9,61 mol NaCN por m³ de solução e potencial anódico de 0,7 V *vs.* ECS, em uma eletrólise realizada em um reator em batelada com reciclo e eletrodos de aço inoxidável (SZPYRKOWICK *et al.*, 2005b). A temperatura foi variada de 10 a 40°C. Observa-se que, nas condições utilizadas pelos autores, um aumento de temperatura acarreta num aumento do

coeficiente de transporte de massa (k_m) do cianeto livre, sugerindo uma maior taxa de oxidação em temperaturas mais elevadas.

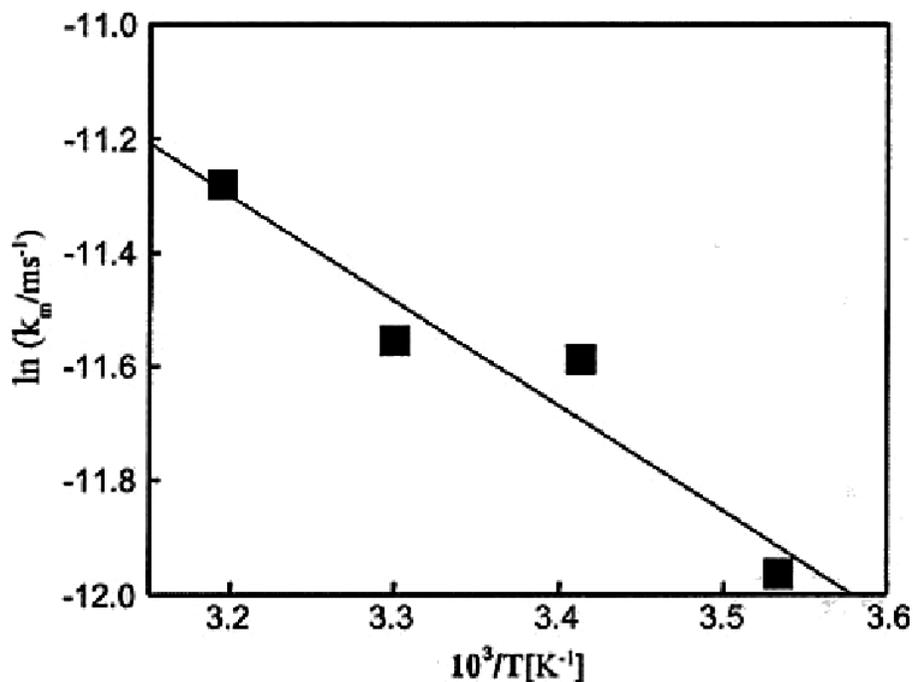


Figura III.2 - Influência da temperatura na taxa da reação de destruição de cianeto, para uma solução composta por 7,25 mol de CuCN e 9,61 mol NaCN por m^3 de solução e potencial anódico de 0,7 V vs. ECS (SZPYRKOWICK *et al.*, 2005b).

A Figura III.3 apresenta voltametrias mostrando os efeitos da concentração de cobre e de hidróxido na oxidação de cianeto (CHENG *et al.*, 2002). Com uma solução cianídrica com 10^{-3} mol/L de NaOH (curva (A)) nenhuma onda de oxidação é vista no anodo de carbono vítreo. Porém, com $1,7 \times 10^{-3}$ mol/L de cobre em solução, uma onda de oxidação torna-se visível, começando em torno de 0,3 V vs. Hg/HgO e alcançando o *plateau* em aproximadamente 5 mAcm^{-2} (curva (B)). Uma outra voltametria foi realizada com a mesma concentração de cobre utilizada na curva (B), porém com uma maior concentração de hidróxido ($1,6 \times 10^{-2}$ mol/L). Observa-se (curva (C)) um aumento na onda de oxidação, começando em torno de 0,62 V vs. Hg/HgO, comprovando a grande influência da concentração de hidróxido na oxidação de cianeto. Ou seja, o aumento na concentração de hidróxido resultou em um grande aumento nas densidades de corrente para a oxidação de cianeto.

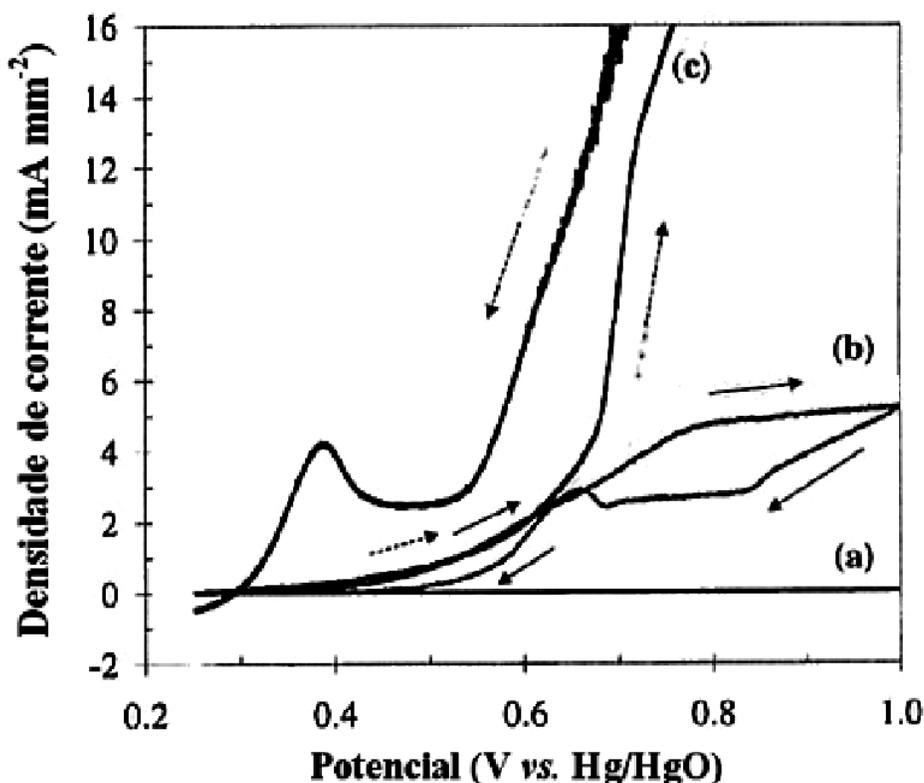


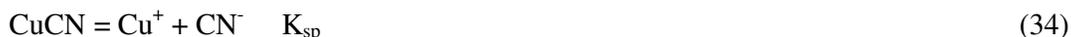
Figura III.3 – Voltametrias de uma solução de $6,8 \times 10^{-3}$ mol/L de cianeto com um eletrodo de carbono vítreo em 2500 rpm, 2 mV/s e 0,1 mol/L de Na_2SO_4 . (A) com 10^{-3} mol/L de NaOH; (B) com $1,7 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu(I) e 10^{-3} mol/L de NaOH; (C) com $1,7 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu(I) e $1,6 \times 10^{-2}$ mol/L de NaOH (CHENG *et al.*, 2002).

III.4. Termodinâmica do sistema cobre-cianeto

A termodinâmica dos complexos ciano-cuprosos aquosos é muito útil para resolver problemas fundamentais e aplicados em processos que envolvem cianeto de cobre, pois através das constantes de equilíbrio e de formação pode-se analisar a estabilidade dos complexos formados a partir do cianeto de cobre e estimar a distribuição de concentração das espécies presentes sob determinadas condições. Porém, as constantes de estabilidade para estas espécies diferem entre os diversos autores, conduzindo a diferentes resultados de distribuição de concentração das espécies e de estabilidade dos complexos ciano-cuprosos. Portanto, uma tarefa muito importante seria a seleção de constantes termodinâmicas confiáveis, obtida através de uma pesquisa crítica da literatura, o que foi realizado em um trabalho recente (LU *et al.*, 2002a).

Na presença de excesso de cianeto, o cianeto de cobre pode ser dissolvido para formar íons ciano-cuprosos $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Essas espécies são

formadas a partir das reações seguintes, e cada uma delas possui uma constante termodinâmica associada:



onde a constante K é denominada de constante de equilíbrio, a constante β de constante de formação global, K_{sp} é o produto de solubilidade do CuCN e K_a a constante de dissociação do HCN.

A Tabela III.3 mostra as energias livres de Gibbs e os potenciais de eletrodo padrão para as diversas espécies de cianeto de cobre (LEMOS *et al.*, 2006).

Tabela III.3 – Energias livre e potenciais de eletrodo padrão para as reações possíveis envolvendo a redução de cobre (LEMOS *et al.*, 2006).

| Reação | ΔG^0 (kJ mol ⁻¹) | E^0 (V) |
|--|--------------------------------------|-----------|
| $\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$ | 42,80 | -0,444 |
| $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + e^- \rightarrow \text{Cu} + 3\text{CN}^-$ | 116,2 | -1,205 |
| $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} + e^- \rightarrow \text{Cu} + 4\text{CN}^-$ | 124,6 | -1,292 |

A seguir, serão relatados os valores tidos como mais confiáveis dessas constantes, a partir de uma pesquisa criteriosa da literatura.

Existe uma concordância perfeita para o valor da constante de dissociação de HCN (K_a) entre os dados publicados. *O valor recomendado para K_a é $10^{-9,31}$ a 25 °C.*

As constantes de equilíbrio e de formação para os complexos de cianeto de cobre (β_2 , K_3 e K_4) diferem entre os autores devido a diferentes métodos de medida e de processamento dos dados. Segundo os autores do estudo (LU *et al.*, 2002a), *o valor mais confiável para β_2 é 10^{24} .* As diferenças entre os valores reportados de K_3 e K_4 são relativamente pequenas. Os valores mais confiáveis para K_3 e K_4 são aqueles reportados por Izatt *et al.* em 1967. Eles foram obtidos sob condições bem definidas usando medidas de pH, calorimetria e a equação de Debye-Huckel. *Esses valores são: $K_3 = 10^{5,3}$ e $K_4 = 10^{1,5}$.*

O produto de solubilidade (K_{sp}) de cianeto cuproso a 25 °C é $10^{-19,5}$, obtido por Vladimirova & Kakovsky em 1950.

Íons cúpricos (Cu(II)) reagem com CN^- e formam complexos cúpricos, que são instáveis e decompõem-se rapidamente. Foi reportado que quando a razão molar CN:Cu não é alta, íons cúpricos reagem com cianeto em solução aquosa para dar o íon diciano-cúprico como um precipitado marrom-amarelado, que se decompõe em cianeto e cianogênio. Quando a razão molar CN:Cu é alta, o íon tetraciano-cúprico é formado, que rapidamente se decompõem em cianogênio e espécies de cobre.

Tendo em vista que os processos de eletrodeposição de cobre em geral são realizados em temperaturas maiores que a ambiente, torna-se importante saber as constantes termodinâmicas em temperaturas mais elevadas, de modo a conhecer a distribuição das espécies de cianeto de cobre e os potenciais de equilíbrio para Cu(I)/Cu, compreendendo dessa forma a deposição de cobre e a oxidação de cianeto nessas condições.

Esses dados são gerados por cálculo através da equação:

$$d\ln K/dT = \Delta H^\circ/RT^2, \quad (XI)$$

onde K é a constante de interesse, T a temperatura, ΔH° a variação de entalpia e R a constante dos gases perfeitos, e só pode ser utilizada supondo-se que ΔH° é aproximadamente constante na faixa de 25 a 60°C (isso pode ser admitido quando $|\Delta H^\circ| > 40$ kJ/mol).

A Tabela III.4 apresenta as constantes termodinâmicas selecionadas a partir da revisão da literatura a 25°C, e as mesmas constantes em temperaturas mais elevadas.

Tabela III.4 – Constantes de equilíbrio para o sistema cobre-cianeto (LU *et al.*, 2002a).

| Temperatura (°C) | log K_a | log K_{sp} | log β_2 | log K_3 | log K_4 |
|------------------|-----------|--------------|---------------|-----------|-----------|
| 25 | - 9,21 | - 20 | 24 | 5,3 | 1,5 |
| 40 | -8,84 | - 19,1 | 22,98 | 4,91 | 1,11 |
| 50 | -8,60 | -18,33 | 22,35 | 4,67 | 0,86 |
| 60 | -8,41 | -17,6 | 21,75 | 4,45 | 0,64 |

Utilizando-se as constantes da Tabela III.4, a distribuição dos ciano-complexos de cobre pode ser verificada em diferentes temperaturas, com a utilização das relações para a formação dos complexos e do balanço de massa para as espécies de cobre,

$[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = \beta_2[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^2$, onde β_2 é a constante de formação global do complexo com dois ligantes,

$[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] = \beta_3[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^3$, onde β_3 é a constante de formação global do complexo com três ligantes,

$[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] = \beta_4[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4$, onde β_4 é a constante de formação global do complexo com quatro ligantes,

$[\text{Cu}(\text{I})]_{\text{Total}} = [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + [\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$ (balanço de massa),

como por exemplo:

$[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = \beta_2[\text{CN}^-]^2 / D$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] = \beta_3[\text{CN}^-]^3 / D$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] = \beta_4[\text{CN}^-]^4 / D$,

onde $D = \beta_2[\text{CN}^-]^2 + \beta_3[\text{CN}^-]^3 + \beta_4[\text{CN}^-]^4$.

III.5. Fatores que influenciam a distribuição dos complexos ciano-cuprosos

A distribuição das espécies de cianeto de cobre depende da razão molar CN:Cu, da concentração total de cobre, da concentração de cianeto livre, do pH e da temperatura. Abaixo será analisada a forma que cada um desses fatores influencia na distribuição dos complexos ciano-cuprosos.

a. Razão molar CN:Cu

Na medida em que diminui-se a razão molar CN:Cu, a distribuição dos complexos ciano-cuprosos é deslocada em direção às espécies de menor número de coordenação, que são reduzidas em um potencial menos catódico. Isso ocorre por causa de uma menor concentração de cianeto livre em solução, em relação à concentração de cobre, para complexar o último. Como resultado, temos um menor potencial de equilíbrio do par Cu(I)/Cu em soluções com uma baixa razão molar CN:Cu do que em soluções com uma alta razão molar CN:Cu.

b. Concentração total de cobre

A concentração total de cobre apresenta uma influência mais marcante quando tem-se uma razão molar CN:Cu alta, acima de 3 (LU *et al.*, 2002a). Entretanto, de

uma maneira geral, a concentração de cobre influencia a distribuição das espécies ciano-cuprosas, na medida em que o seu aumento, para uma mesma concentração de cianeto livre, tende a diminuir o número de coordenação das espécies de cianeto de cobre, consequentemente aumentando o potencial de equilíbrio do par Cu(I)/Cu.

c. Concentração de cianeto livre

O aumento da concentração de CN^- causa uma mudança na predominância dos ciano-complexos em direção às espécies de maior número de coordenação ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$), elevando o potencial de equilíbrio (em valor absoluto) do par Cu(I)/Cu, dificultando, portanto, a deposição de cobre a partir de seus complexos.

A Figura III.3 representa um diagrama de predominância onde podemos observar a influência da concentração de cianeto livre na distribuição dos complexos ciano-cuprosos (LEMOS *et al.*, 2006).

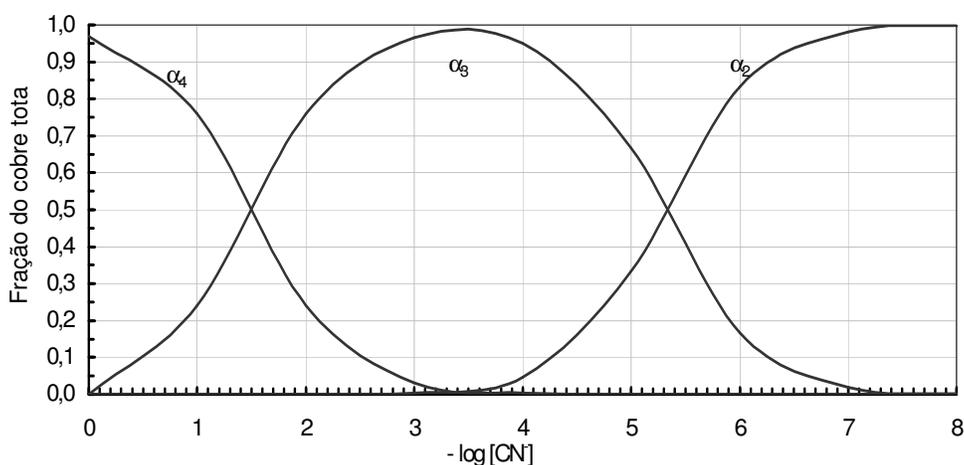


Figura III.4 - Diagrama de distribuição dos ciano-complexos de cobre em função da concentração de cianeto a 25°C. No gráfico, α_2 significa $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, α_3 se refere ao $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e α_4 ao $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (LEMOS *et al.*, 2006).

d. pH

O aumento do pH é similar ao aumento da concentração de CN^- , ou seja, acarreta na diminuição do potencial de equilíbrio para Cu(I)/Cu. Isso ocorre devido à dissociação do ácido cianídrico, que depende do pH. Conseqüentemente, o aumento de pH, na faixa compreendida entre aproximadamente 6,5 e 11,5, conduz a um aumento na quantidade de cianeto livre presente no meio, levando a um aumento de predominância dos complexos com maior número de ligantes ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$), que são

depositados em uma potencial mais negativo. A Figura III.4 apresenta o diagrama de dissociação do ácido cianídrico.

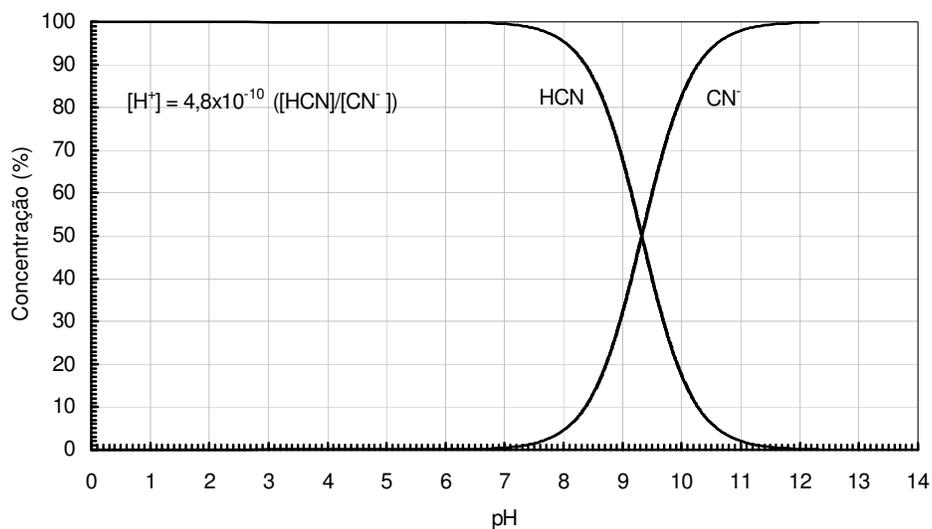


Figura III.5 - Diagrama de dissociação do ácido cianídrico.

Esta tendência de diminuição do potencial de equilíbrio para Cu(I)/Cu com o aumento do pH é confirmada após uma análise de um diagrama Eh-pH do sistema Cu-CN-H₂O. A Figura III.5 mostra um diagrama Eh-pH para o sistema Cu-CN-H₂O (LU *et al.*, 2002a). Observa-se que um aumento de pH ocasiona uma mudança na predominância das espécies em direção àquelas de maior número de coordenação, tornando o potencial de equilíbrio do par Cu(I)/Cu mais negativo.

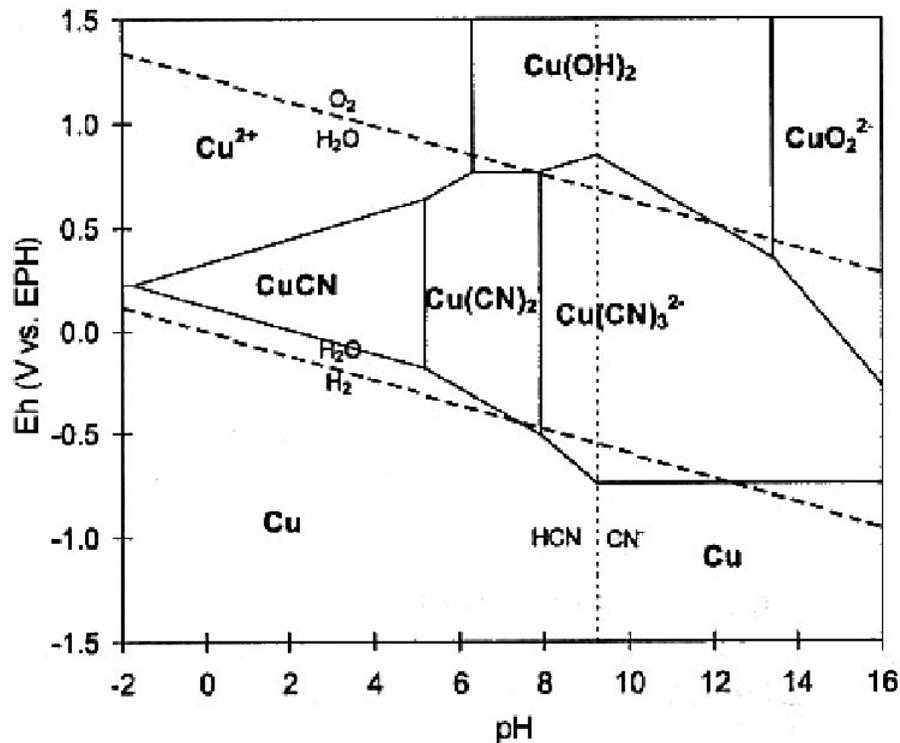


Figura III.6 – Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-CN-H₂O a 25°C, considerando-se as atividades de todas as espécies solúveis iguais a 10⁻⁴ mol/L e Cu(OH)₂ como uma espécie estável (LU *et al.*, 2002a).

e. Temperatura

O aumento de temperatura acarreta na diminuição das constantes de estabilidade dos complexos (LU *et al.*, 2002a), e portanto deslocando a predominância das espécies em direção aos complexos de menor número de coordenação. Como consequência, temos o aumento do potencial de equilíbrio do par Cu(I)/Cu.

III.6. Eletrorecuperação de metais de soluções cianídricas diluídas

Muitos autores estudaram a eletrorecuperação de cobre, prata e ouro de soluções cianídricas diluídas (LEMOS *et al.*, 2006). Alguns deles trataram com soluções provenientes de mineração de ouro, contendo décimos de mg/L de ouro e prata e centenas de mg/L de cobre (STAVART *et al.*, 1999; REYES-CRUZ *et al.*, 2004), enquanto outros estudaram os efluentes da indústria de eletrodeposição (HUNSOM *et al.*, 2005). A recuperação desses metais, a partir de soluções cianídricas diluídas, é uma questão tecnológica importante e, até o momento, não tem sido dada

muita atenção para o ponto de vista da eletroquímica, e seus mecanismos ainda não estão totalmente esclarecidos.

Os processos eletrolíticos surgem como atrativo para tratar soluções cianídricas diluídas provenientes de indústrias de galvanoplastia, com o objetivo de se recuperar metais para reciclagem interna, reduzindo os custos operacionais da indústria, ou como fonte de renda extra.

LU *et al.* (2002b) utilizaram uma célula eletrolítica com membrana e feltro de grafita como catodo, para a eletrorrecuperação de metais de soluções cianídricas diluídas e reciclagem de cianeto. Em seu estudo, observaram que a acumulação de depósito de cobre no feltro aumentou a área superficial específica do catodo, contribuindo para a deposição de cobre. Além disso, conseguiram remover cerca de 40% do cobre de uma solução cianídrica diluída com concentrações de cobre de 1-2 g/L e razão molar CN:Cu de 3-9, obtendo uma eficiência de corrente de 50-80%.

SZPYRKOWICK *et al.* (2005a,b) desenvolveram um reator eletroquímico em batelada com reciclo, com eletrodos de aço inoxidável, e demonstraram a viabilidade da destruição anódica dos ciano-complexos cuprosos e recuperação simultânea de cobre, com um potencial anódico de 0,7 V vs. ECS.

HUDSOM *et al.* (2005) testaram um reator eletroquímico com membrana para o tratamento de efluentes industriais provenientes de indústrias de galvanoplastia, com o objetivo de remover os metais pesados Cu(II), Cr(IV) e Ni(II). Utilizaram placas de aço inoxidável de 0,011 m² de área como catodo e titânio revestido com óxido de rutênio como anodo, e as densidades de corrente aplicadas foram de 10 e 90 A/m². O estudo mostrou-se bastante viável na remoção de metais pesados, obtendo um consumo de 42,30 kWh/kg de metal recuperado e um baixo custo de operação, de \$5,43/m³. Ainda, mais do que 99% de todos os metais mencionados foram removidos do efluente, adequando-os aos padrões do órgão ambiental local, no caso a Tailândia.

Ainda de acordo com o estudo acima, foi verificado que o abrillantador, substância usada pela indústria para dar brilho em suas peças eletrodepositadas, não interferiu na recuperação dos metais. Entretanto a presença de cromo hexavalente (Cr(IV)) no efluente retardou a reação de redução de cobre por causa de seu alto potencial de eletrodo padrão.

REYES-CRUZ *et al.* (2002) estudaram, com análises termodinâmicas e voltamétricas, a deposição eletroquímica de ouro e prata de soluções cianídricas provenientes de lixiviações de ouro, e verificaram que Au(I) e Ag(I) foram reduzidos

apesar da alta concentração de íons Cu(I) em solução, que não interferiu na deposição de ouro e prata. Ainda observou-se, a partir dos estudos termodinâmicos dos autores que, a deposição de ouro e prata se iniciam antes da deposição de cobre, a menos que o ciano-complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ esteja presente em quantidades significativas, pois este é o único complexo cuproso cujo potencial de deposição é maior que o dos ciano-complexos de ouro e prata. Cabe aqui deixar claro que a eletrorrecuperação de cobre é o foco principal deste trabalho, e que o mencionado acima serve apenas para se verificar que recuperando-se o cobre de soluções cianídricas provenientes de mineração de ouro, o ouro e a prata já teriam sido recuperados anteriormente, a menos que exista quantidade significativa de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.

IV METODOLOGIA

IV.1. Ensaio voltamétricos

Os testes voltamétricos foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273-A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e aquisição de dados pelo programa Research Electrochemistry Software 4.00 (1992) modelo 270/250 da EG&G Instruments.

A célula de vidro empregada nas voltametrias era composta de duas partes, sendo que uma continha o capilar de Luggin e nela se encontrava o eletrodo de referência de calomelano saturado. Na outra parte se encontravam as entradas para o eletrodo de trabalho, borbulhador de nitrogênio e contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho foi um disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área, nos ensaios catódicos, e um disco de titânio revestido com óxido de rutênio com $0,55 \text{ cm}^2$ de área, nos ensaios anódicos. Como contra-eletrodo foi usado um fio de platina. A célula de vidro, com o eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho, é mostrada na Figura IV.1.



Figura IV.1 – A célula de vidro empregada nas voltametrias. CE = contra-eletrodo; ET = eletrodo de trabalho e ER = eletrodo de referência.

IV.2. Testes na célula eletrolítica de bancada

A célula eletrolítica utilizada consistiu em uma célula de fluxo sem membrana separando o anodo do catodo, onde o eletrólito passava paralelamente aos eletrodos porosos, ou seja, a vazão do eletrólito possui direção perpendicular à corrente aplicada. A Figura IV.2 apresenta o esquema da montagem experimental.

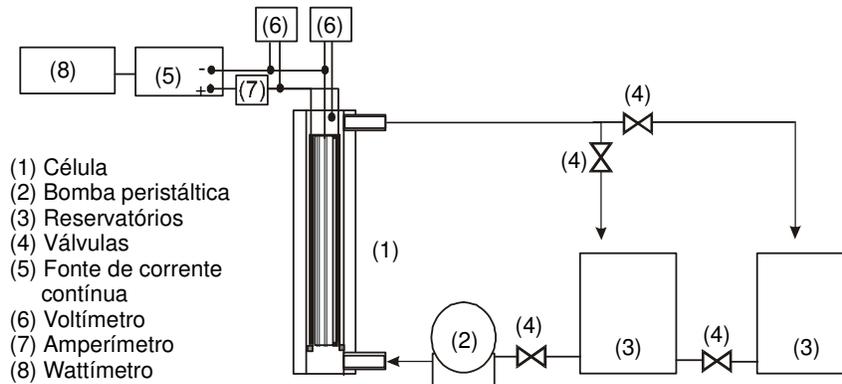


Figura IV.2 – Esquema da montagem experimental.

Na célula eletrolítica utilizaram-se dois anodos e um catodo, de modo que o último ficasse com seus dois lados ativos. Os anodos consistiram em telas de titânio revestidas com óxido de rutênio (RuO_2), com dimensões de 25 cm por 5 cm. Como catodo foi utilizado uma tela de aço inoxidável, dobrada em algumas vezes de modo a aumentar a área catódica, resultando em uma área igual a $599,8 \text{ cm}^2$. A Figura IV.3 apresenta o sistema experimental para o tratamento do efluente cianídrico diluído.

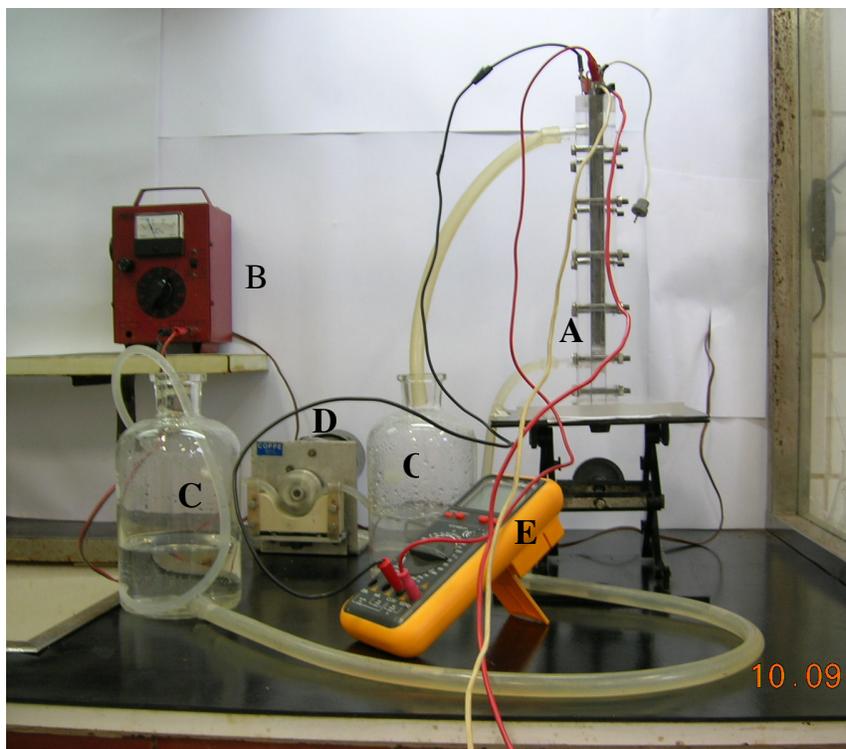


Figura IV.3 – Sistema para o tratamento eletrolítico do efluente cianídrico diluído.
A = célula eletrolítica; B = fonte de corrente contínua da bomba peristáltica;
C = reservatórios; D = bomba peristáltica e E = multímetro digital.

Nos testes de remoção de cobre na célula eletrolítica foi avaliada a influência das seguintes variáveis, mudando a de interesse e mantendo todas as outras constantes: concentração de CN^- , 26 e 130 ppm; pH, 11 e 12; vazão, de 0,28 mL/s a 0,54 mL/s; temperatura, 25 e 50°C; e corrente, de 1 a 3A. Nos testes com a temperatura de 50°C utilizou-se uma placa de aquecimento convencional e uma manta de couro, que teve a função de evitar a perda de calor pelas paredes do reservatório.

As variações nas condições dos testes na célula eletrolítica tiveram dois objetivos: um científico, com o intuito de verificar a influência de diversas variáveis no processo proposto; e ajustar as condições do processo, a fim de adequar os teores de cobre e cianeto nos padrões para descarte do CONAMA, com um consumo de energia vantajoso.

IV.3. Análises químicas de cianeto livre e de cobre

A *concentração dos metais* foi monitorada pela técnica de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro modelo AA 6800 Shimadzu, localizado no laboratório de Análises Químicas do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, e o massa final de cobre recuperada também foi verificada pela pesagem dos catodos antes e após a eletrodeposição.

O *teor de cianeto livre* foi monitorado pela técnica de titulação com nitrato de prata, com a utilização de hidróxido de amônio para ajuste de pH e de iodeto de potássio como indicador. Foi realizada pelo Lada – Laboratório de Desenvolvimento Analítico, localizado no Instituto de Química da UFRJ.

IV.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Microfotografias foram feitas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE.

IV.5. Reagentes

No preparo das soluções sintéticas, foram utilizados os reagentes K_2SO_4 , como eletrólito suporte, NaOH, para ajuste de pH, e NaCN e CuCN, para resultar nas concentrações de cianeto livre e cobre complexado desejadas. Todos os reagentes foram de grau analítico, as soluções foram preparadas com água bidestilada e os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: 1º) K_2SO_4 ; 2º) NaOH; 3º) NaCN; 4º) CuCN.

Para a dissolução do depósito de cobre formado após cada eletrólise, foi utilizado 1 mol/L de hidróxido de amônio (NH_4OH), resultando, após a remoção do depósito, numa solução azul marinho, cuja cor provavelmente estava associada à formação do complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

V RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. Estudo termodinâmico do sistema cobre-cianeto em diferentes temperaturas

A termodinâmica do sistema cobre-cianeto, em diferentes temperaturas, é muito importante, na medida em que define as condições nas quais o cobre se reduz, a partir de seus complexos, tanto na temperatura ambiente quanto em temperaturas mais elevadas.

LU *et al.* (2002a) realizaram um estudo, avaliando as constantes termodinâmicas do sistema cobre-cianeto que consideraram mais confiáveis, visto que as mesmas, com o passar dos anos, foram determinadas a partir de condições e técnicas distintas, resultando em diferentes resultados. A Tabela V.1 mostra essas constantes a 25 e a 50°C, sendo as últimas calculadas pelos autores com o auxílio da Equação (XI).

Tabela V.1 – Constantes termodinâmicas do sistema cobre-cianeto a 25 e a 50°C.

| Temperatura (°C) | log K _a | log K _{sp} | log β ₂ | log K ₃ | log K ₄ |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 25 | - 9,21 | - 20 | 24 | 5,3 | 1,5 |
| 50 | -8,60 | -18,33 | 22,35 | 4,67 | 0,86 |

Nota: constantes termodinâmicas extraídas do artigo de Lu *et al.* (2002a).

A Figura V.1 apresenta dois diagramas de predominância, traçados a 25 e a 50°C. Como pode ser observado, um aumento de temperatura conduz a um deslocamento da predominância das espécies ciano-complexas de cobre em direção às espécies de menor número de coordenação, o que é explicado pela diminuição das constantes termodinâmicas do sistema cobre-cianeto.

Cabe aqui mencionar que, para traçar os diagramas apresentados na Figura V.1 utilizou-se as constantes de formação global β dos complexos, e β₃ e β₄ foram calculadas a partir das relações β₃ = β₂ K₃ e β₄ = β₂ K₃ K₄.

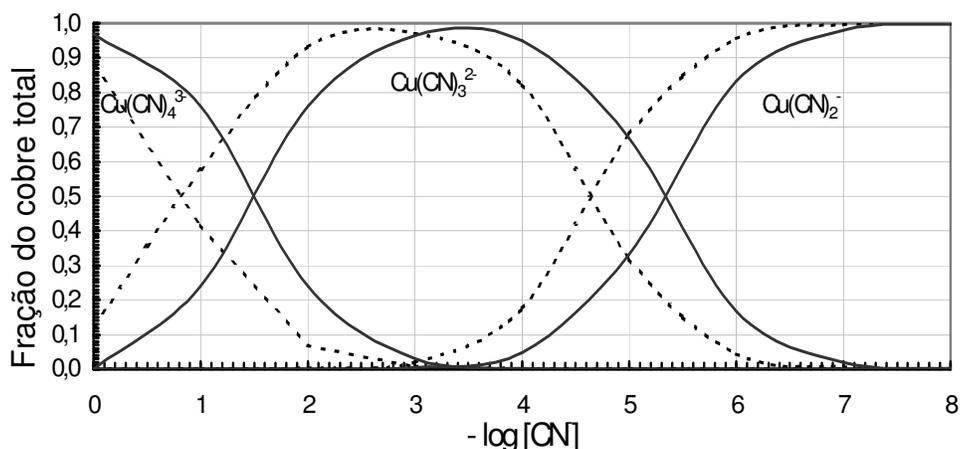


Figura V.1 – Diagramas de predominância da fração das espécies presentes em função do logaritmo da concentração de cianeto livre. Linha contínua: 25°C; linha tracejada: 50°C.

Com a utilização dos diagramas apresentados na Figura V.1, a influência da temperatura nos potenciais de deposição dos complexos de cobre pôde ser verificada, usando-se a Equação de Nernst. A seguir são apresentados os cálculos e a diferença nos potenciais de deposição dos complexos em diferentes temperaturas, para uma concentração de cianeto livre de 130 ppm (5×10^{-3} mol/L) e de cobre de 200 ppm ($3,15 \times 10^{-3}$ mol/L).

$$[\text{CN}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L (130 ppm)}$$

$$[\text{Cu}] = 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L (200 ppm)}$$

a) 25°C

Utilizando-se a Figura V.1, temos que:

$$[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] = 85\% = 0,85 \times 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 2,68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] = 15\% = 0,15 \times 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 4,73 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

A partir das concentrações calculadas acima, os potenciais de deposição de cobre a partir dos dois complexos de maior número de coordenação puderam ser calculados a 25°C:

* $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$

$$E = E^\circ - 0,026 \log \left(\frac{[\text{CN}]^3}{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]} \right) =$$

$$= - 1,205 - 0,026 \log \left[\frac{(5 \times 10^{-3})^3}{(2,68 \times 10^{-3})} \right]$$

$$\text{EPH} = - 1,205 + 0,133 = - 1,092 \text{ V}$$



$$E = E^\circ - 0,026 \log \left(\frac{[\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]} \right) =$$

$$= -1,292 - 0,026 \log \left[\frac{(5 \times 10^{-3})^4}{(4,73 \times 10^{-4})} \right]$$

$$\text{EPH} = -1,292 + 0,153 = -1,139 \text{ V}$$

a) **50°C**

Utilizando-se a Figura V.1, temos:

$$[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] = 97\% = 0,97 \times 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 3,06 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] = 3\% = 0,03 \times 3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 9,45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

A partir das concentrações calculadas acima, os potenciais de deposição dos dois complexos de maior número de coordenação puderam ser calculados a 50°C:



$$E = E^\circ - 0,0278 \log \left(\frac{[\text{CN}^-]^3}{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]} \right) =$$

$$= -1,205 - 0,0278 \log \left[\frac{(5 \times 10^{-3})^3}{(3,06 \times 10^{-3})} \right]$$

$$\text{EPH} = -1,205 + 0,122 = -1,083 \text{ V}$$



$$E = E^\circ - 0,0278 \log \left(\frac{[\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]} \right) =$$

$$= -1,292 - 0,0278 \log \left[\frac{(5 \times 10^{-3})^4}{(9,45 \times 10^{-5})} \right]$$

$$\text{EPH} = -1,292 + 0,144 = -1,148 \text{ V}$$

Portanto, os potenciais de deposição contra eletrodo de calomelano saturado, a 25°C e a 50°C, são:

a) **25°C**

* $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$: $E = -1,334 \text{ V vs. ECS}$

* $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$: $E = -1,381 \text{ V vs. ECS}$

a) **50°C**

* $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$: $E = -1,325 \text{ V vs. ECS}$

* $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$: $E = -1,390 \text{ V vs. ECS}$

Nota-se, assim, um aumento do potencial de deposição do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ quando se aumenta a temperatura, sendo este o complexo predominante. Já a diminuição no potencial de deposição do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ deve-se ao fato de sua quase inexistência na temperatura de 50°C. Ainda, o aumento de temperatura favorece

uma maior formação do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, o qual reduz-se em um potencial maior em relação aos complexos $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Esses dois fatos (aumento do potencial de deposição do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e aumento da concentração do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$) sugerem um aumento do potencial do par $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}$ quando se aumenta a temperatura, resultando num favorecimento ao processo de deposição de cobre.

Uma análise do diagrama Eh-pH para o sistema $\text{Cu-CN-H}_2\text{O}$ a 25°C foi realizada, para concentrações de cobre e cianeto bem próximas das utilizadas nas análises acima (Figura III.6). Nota-se que foi considerada presente a espécie $\text{Cu}(\text{OH})_2$, e não a espécie CuO , mas a diferença entre os diagramas com estas duas espécies é mínima (LU *et al.*, 2002a). Podemos observar que nessas condições e em um pH maior que 8, o ciano-complexo cuproso predominante é o $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, existindo uma pequena quantidade de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Entretanto, com um aumento de temperatura, sugere-se o aumento da região de estabilidade do $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ em relação à região de estabilidade do $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, já que, como foi visto na Figura V.I, uma temperatura mais elevada favorece o deslocamento da predominância dos ciano-complexos de cobre em direção àqueles de menor número de coordenação.

V.2. Testes voltamétricos

Os testes voltamétricos tiveram como objetivo principal a análise das condições de potencial onde ocorrem tanto a deposição de cobre, a partir de seus ciano-complexos, como a oxidação do cianeto. Além disso, a influência das concentrações de cobre e cianeto livre, da temperatura e da agitação no processo de recuperação eletrolítica de cobre foi verificada, dando subsídios e informações importantes aos ensaios para o tratamento do efluente já mencionado.

A Figura V.2 apresenta uma voltametria de varredura linear catódica. Esta foi realizada com o intuito de verificar a faixa de potencial catódico na qual ocorre a deposição do cobre, em uma solução contendo 200 ppm de cobre ($3,15 \times 10^{-3}$ mol/L) e 26 ppm do íon CN^- (10^{-3} mol/L).

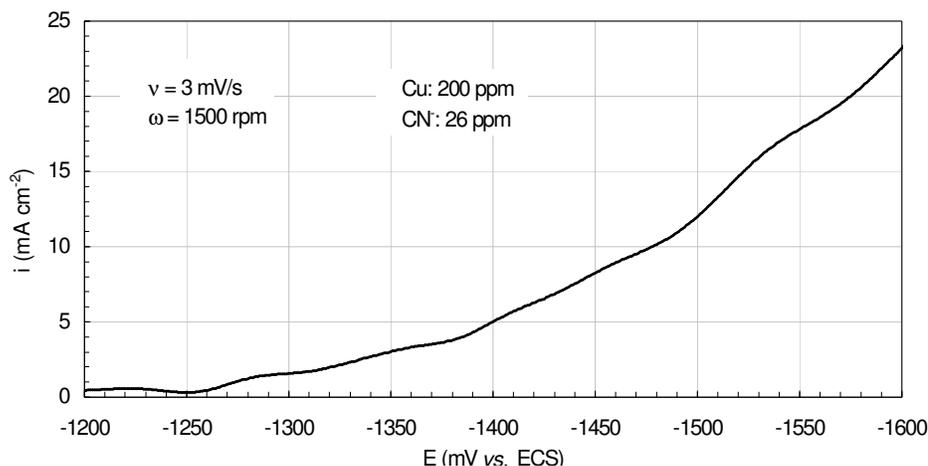


Figura V.2 – Voltametria de varredura linear para solução contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH, 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área.

Pode ser observado que a deposição de cobre, nessas condições, é iniciada em um potencial de aproximadamente -1260 mV , atingindo um *plateau* de corrente limite que se inicia em -1290 mV e provavelmente está associado à redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Em cerca de -1300 mV uma leve inflexão pode ser observada, indicando o início da redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, até um *plateau* de corrente limite em torno de -1350 mV . Tais valores de potencial foram bem próximos dos calculados através da Equação de Nernst, com a utilização dos valores de energia livre de Gibbs das espécies (ΔG_f°) apresentados no livro de Bard *et al.* (1985).

A Figura V.3 mostra uma voltametria cíclica de um eletrólito com a mesma composição utilizada na curva da Figura V.2, com o intuito de confirmar os valores de potencial verificados na figura anterior. Observa-se dois cruzamentos, ou seja, interseções das curvas direta e reversa, que estão associados aos potenciais de deposição do cobre a partir de seus dois complexos de maior número de coordenação, o $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Uma interseção acontece no potencial de -1230mV , correspondendo ao valor aproximado do potencial de equilíbrio do par $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}$, enquanto outra interseção é observada em um potencial de -1270 mV , correspondendo ao valor aproximado do potencial de equilíbrio do par $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Cu}$.

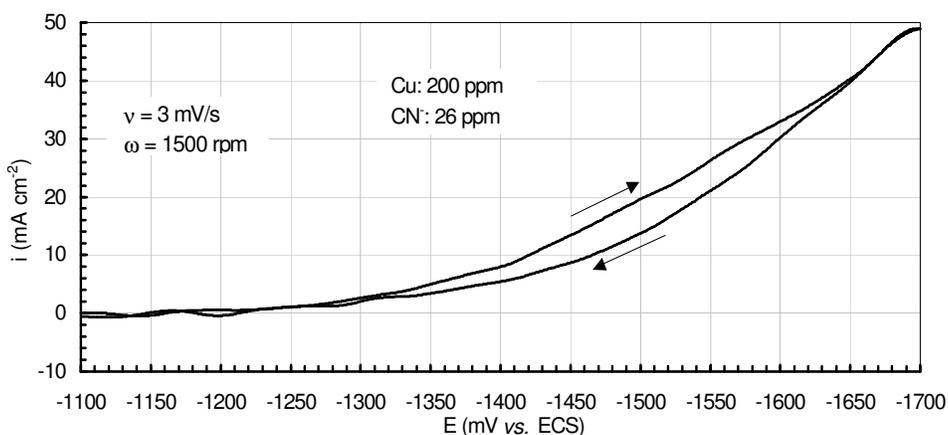


Figura V.3 - Voltametria cíclica, para solução contendo $0,2\text{ mol/L}$ de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH , 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ de Cu como CuCN , efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0\text{ cm}^2$ de área.

A influência da concentração de cobre na voltametria de varredura linear catódica é apresentada na Figura V.4. Observa-se que o aumento da concentração de cobre acarreta num aumento na altura do *plateau* de corrente limite, o que pode ser explicado pela Equação (VII). Além disso, quanto maior a concentração de cobre, para uma mesma concentração de cianeto livre, menor será o número de coordenação do sistema cobre-cianeto, acarretando, portanto, num aumento do potencial de deposição do par $(\text{Cu(I)}/\text{Cu})$. Ou seja, o aumento da concentração de cobre facilita a sua deposição por dois diferentes mecanismos.

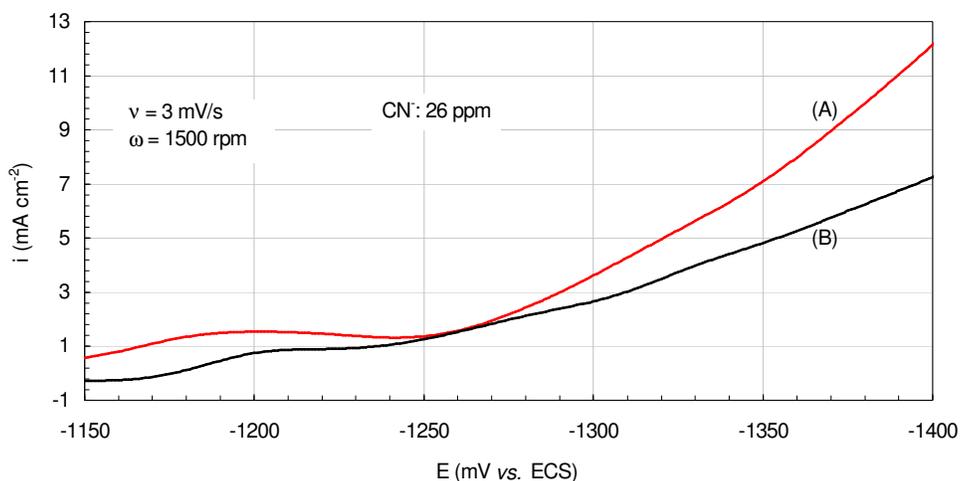


Figura V.4 – Influência da concentração de cobre na voltametria de varredura linear catódica, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH e 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN, efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0\text{ cm}^2$ de área. (A) 200 ppm de Cu e (B) 15 ppm de Cu.

A concentração de cianeto livre tem uma influência marcante na predominância dos ciano-complexos de cobre, fato confirmado através dos diagramas apresentados na Figura V.1. A Figura V.5 mostra duas voltametrias de varredura linear catódicas, com diferentes concentrações de cianeto livre e a mesma concentração de cobre. Observa-se que, à medida que diminuimos a concentração de cianeto livre (curva (A), 26 ppm de CN^-), a deposição de cobre, a partir de seus complexos, é facilitada, ou seja, inicia-se em um valor de potencial menos catódico, o que é atribuído à uma mudança na predominância dos ciano-complexos em direção às espécies de menor número de coordenação, que possui maior potencial de equilíbrio para o par $Cu(CN)_x^{1-x}/Cu$. Ou seja, quanto menor for x maior será o potencial do par $Cu(I)/Cu$.

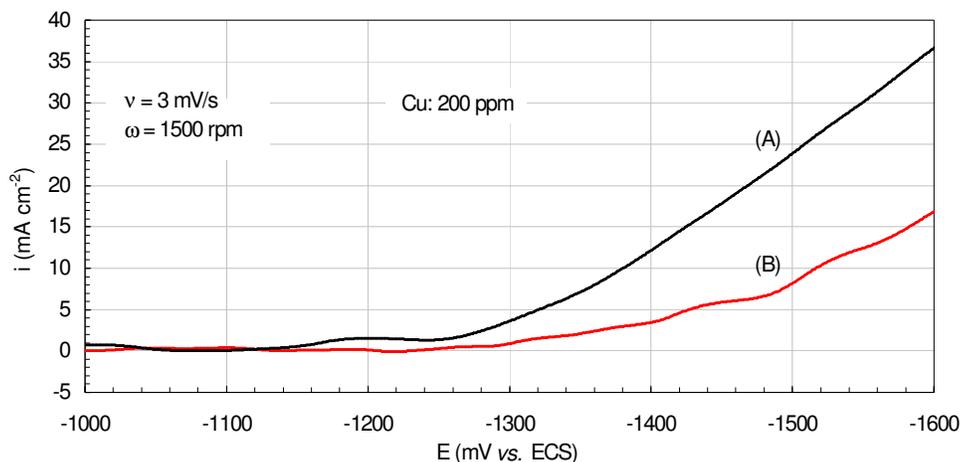


Figura V.5 – Influência da concentração de CN^- na voltametria de varredura linear catódica, para soluções contendo $0,2 \text{ mol/L}$ de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH e $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Cu como CuCN , efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área. (A) 26 ppm de CN^- e (B) 130 ppm de CN^- .

A Figura V.6 apresenta a influência da velocidade de rotação do eletrodo nas curvas de polarização catódica. Nota-se que o aumento da velocidade de rotação conduz à um aumento na altura do *plateau* de corrente limite (Equação (VII)), pois acarreta numa diminuição na espessura da camada limite. Isso sugere que um aumento de vazão nos ensaios na célula eletrolítica de bancada resultaria em um aumento da eficiência de corrente catódica, ocorrendo uma melhoria no processo de eletrorrecuperação de cobre.

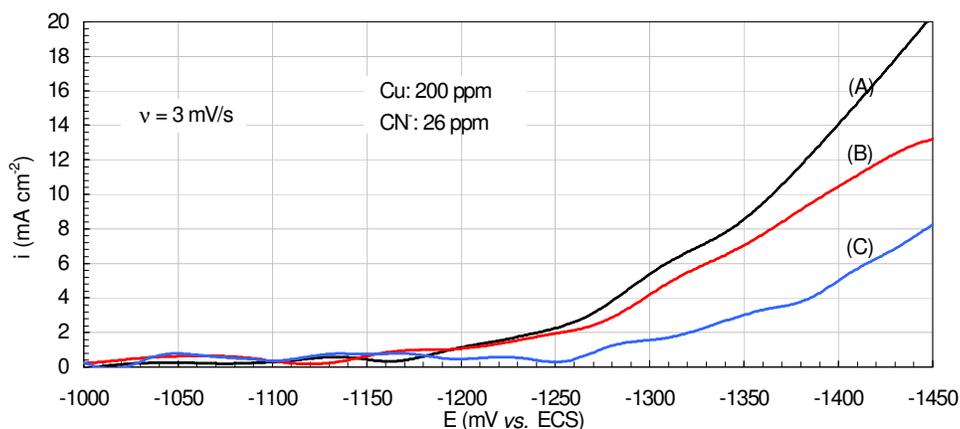


Figura V.6 – Influência da velocidade de rotação do eletrodo nas curvas de polarização catódicas, para soluções contendo $0,2 \text{ mol/L}$ de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH , 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Cu como CuCN , efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área. (A) 1700 rpm ; (B) 1500 rpm ; (C) 1300 rpm .

A Figura V.7 apresenta duas curvas de polarização catódicas, realizadas a 25 e a 50°C, mostrando que o aumento de temperatura facilita a deposição de cobre a partir de seus complexos, devido à um deslocamento na predominância dos complexos em direção àqueles de menor número de coordenação (ver item V.1), causando um menor potencial de equilíbrio da reação de redução (par Cu(I)/Cu). Isso faz com que a deposição de cobre se inicie em potenciais menos catódicos para a temperatura mais elevada.

Além disso, na medida em que aumentamos a temperatura aumentamos também a altura do *plateau* de corrente limite (Equação (VII)), ocorrendo portanto um aproveitamento maior da corrente catódica, implicando numa elevação de eficiência de corrente.

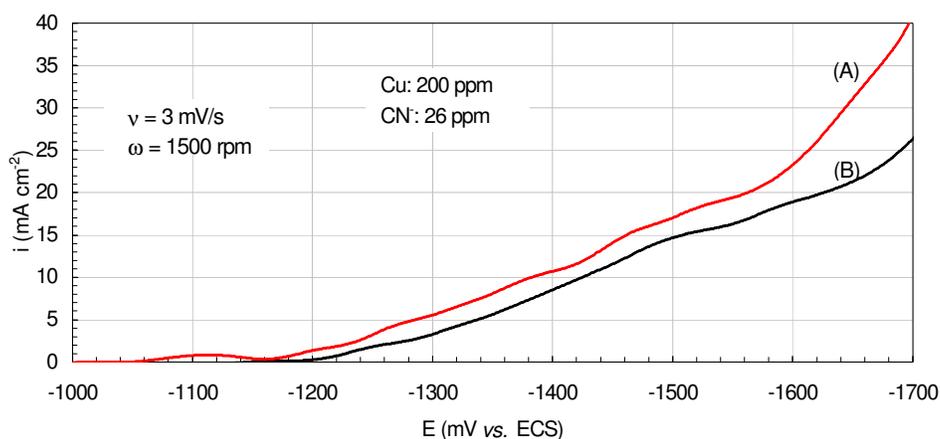


Figura V.7 – Influência da temperatura nas curvas de polarização catódicas, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH, 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, efetuada com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0 \text{ cm}^2$ de área. (A) 50°C e (B) 25°C.

Uma voltametria de varredura linear foi realizada com o objetivo de estudar os potenciais de deposição do cobre, em uma solução contendo 200 ppm de cobre ($3,15 \times 10^{-3}$ mol/L) e 130 ppm de CN^- (5×10^{-3} mol/L). A partir do voltamograma mencionado (Figura V.8B), nota-se que, nessas condições, a deposição do cobre, a partir do complexo $Cu(CN)_3^{2-}$, inicia-se em um potencial ligeiramente inferior a -1350 mV, alcançando um *plateau* de corrente limite em torno de -1380 mV. E a deposição do cobre, a partir do complexo $Cu(CN)_4^{3-}$, começa em um potencial igual a aproximadamente -1400 mV, alcançando um *plateau* de corrente limite em torno de -1450 mV.

Após um potencial de cerca de -1490 mV, o acréscimo de corrente está associado a uma intensa geração de hidrogênio, fato confirmado com a superposição da voltametria da Figura V.8B com outra realizada com a mesma concentração de cianeto livre, porém sem o cobre (Figura V.8A).

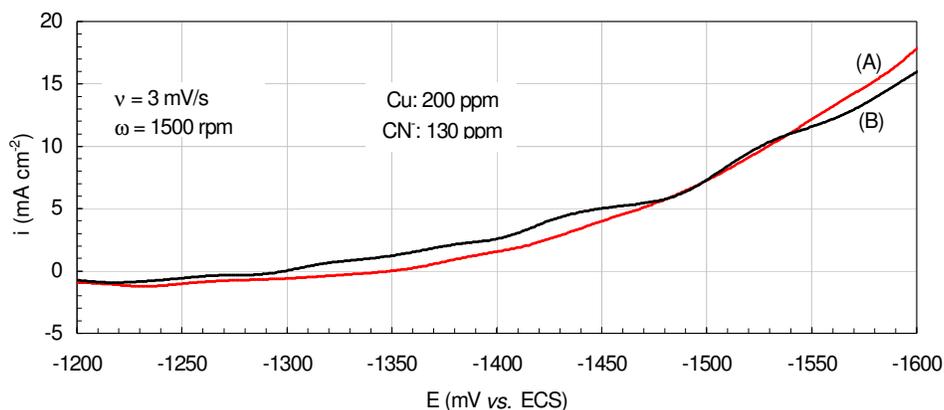


Figura V.8 - Voltametrias de varredura linear, para soluções contendo $0,2$ mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH e 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável com $1,0$ cm² de área. (A) sem cobre e (B) com $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN.

Com o objetivo de estudar a oxidação de cianeto na presença de cobre, nas concentrações utilizadas nos ensaios para o tratamento do efluente na célula eletrolítica de bancada, foram realizadas voltametrias de varredura linear anódicas, utilizando-se um eletrodo de disco rotatório de titânio revestido com óxido de rutênio, com as seguintes soluções: (A) $0,2$ mol/L de K_2SO_4 e 10^{-3} mol/L de NaOH; (B) o mesmo de (A) adicionando-se 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN; e (C) o mesmo de (B) adicionando-se $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN (Figura V.10).

Observa-se, na Figura V.10, que a evolução anódica de oxigênio (curva (A)) se inicia em um potencial aproximado de 720 mV vs. ECS, ocorrendo porém de forma mais intensa em potenciais superiores a 1200 mV. Ainda é observado que a oxidação de cianeto acontece em um potencial anódico de 940 mV vs. ECS, posto que tem-se um pico de oxidação anódica neste potencial na curva de polarização (B), onde temos apenas cianeto livre, sem a presença de cobre. Nota-se, também, que na presença de cobre (curva (C)) a oxidação de cianeto é catalisada, pois tem-se a ocorrência de deposição de óxidos de cobre no anodo, os quais funcionam como catalisadores do processo (SZPYRKOWICK *et al.*, 2005). Observa-se também que o potencial de formação dos óxidos de cobre sugerido pela curva (C), de aproximadamente $0,85$ V

vs. ECS ou 0,61 V vs. EPH, é muito próximo ao potencial predito pelo diagrama Eh-pH (Figura III.6), de aproximadamente 0,65 V vs. EPH, considerando que a diferença entre um diagrama considerando a espécie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e um considerando a espécie CuO é muito pequena.

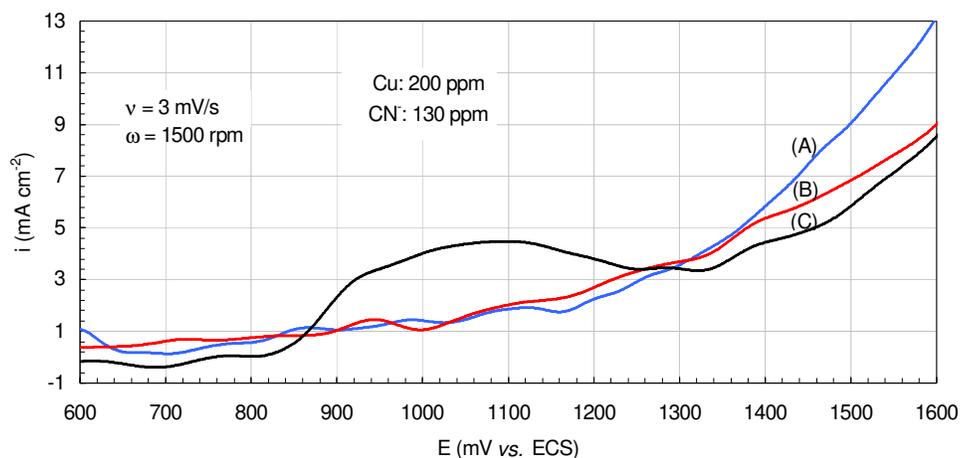


Figura V.9 – Voltamtrias de varredura linear anódicas, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de Ti revestido com RuO_2 com $0,55 \text{ cm}^2$ de área, para soluções contendo: (A) $0,2 \text{ mol/L}$ de K_2SO_4 e 10^{-3} mol/L de NaOH ; (B) o mesmo de (A) adicionando-se 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN ; (C) o mesmo de (B) adicionando-se $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Cu como CuCN .

V.3. Ensaio na célula eletrolítica de bancada

Os ensaios na célula eletrolítica de bancada tiveram como objetivo a recuperação da maior parte do cobre e a degradação do cianeto livre, de efluentes sintéticos, simulando aqueles gerados pela lavagem dos discos cobreados na Casa da Moeda do Brasil. A meta estabelecida ao tratar este efluente foi colocá-lo nos padrões ambientais brasileiros, estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua Resolução de N.º 357 de 2005.

A Tabela V.2 apresenta variações da remoção de cobre e da tensão da célula com o tempo de eletrólise, para se avaliar a influência da concentração de cianeto livre.

Tabela V.2 – Variações da remoção de cobre e da tensão da célula, com o tempo de eletrólise, nas condições 3,5 A, 0,54 mL/s, pH 11 e 25°C, porém com diferentes concentrações de cianeto livre.

| 26 ppm de CN⁻ | Tempo (h) | Remoção de Cu (%) | Tensão cél. (V) |
|--------------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------------|
| | 0,0 | 0,0 | 3,18 |
| | 0,5 | 38,7 | 3,24 |
| | 1,0 | 66,0 | 3,19 |
| | 1,5 | 80,4 | 3,20 |
| | 2,0 | 88,7 | 3,26 |
| | 2,5 | 93,8 | 3,29 |
| | 3,0 | 96,4 | 3,41 |
| | 3,5 | 97,4 | 3,48 |
| | 4,0 | 98,5 | 3,58 |
| 130 ppm de CN⁻ | Tempo (h) | Remoção de Cu (%) | Tensão cél. (V) |
| | 0,0 | 0,0 | 2,95 |
| | 0,5 | 7,6 | 3,11 |
| | 1,0 | 25,9 | 3,12 |
| | 1,5 | 39,6 | 3,13 |
| | 2,0 | 53,3 | 3,14 |
| | 2,5 | 66,0 | 3,15 |
| | 3,0 | 75,1 | 3,15 |
| | 3,5 | 81,2 | 3,15 |
| | 4,0 | 82,7 | 3,07 |

Observa-se que a taxa de remoção de cobre e a tensão da célula foram maiores para uma concentração de cianeto livre mais baixa (26 ppm de CN⁻). A taxa de recuperação de cobre foi mais alta porque uma diminuição da concentração de cianeto livre acarreta um deslocamento na distribuição dos complexos em direção àqueles de menor número de coordenação, que são depositados em um potencial menos catódico; entretanto, o potencial da célula foi mais alto devido à uma menor condutividade da solução em relação àquela com 130 ppm de CN⁻, conduzindo a uma maior polarização

de catodo. A Figura V.10 mostra a variação da remoção de cobre em função do tempo, para as soluções com 26 e 130 ppm de CN^- em pH 11 com uma corrente elétrica de 3,5A, a 25°C e uma vazão de solução de 0,54 mL/s.

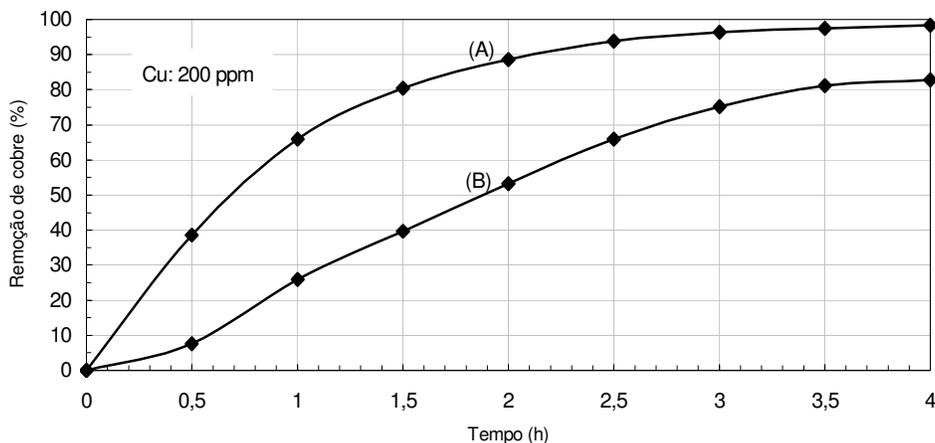


Figura V.10 – A influência da concentração de cianeto livre nas taxas de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN nas seguintes condições: 3,5 A, 0,54 mL/s e 25°C. (A) 26 ppm de CN^- e (B) 130 ppm de CN^- .

A Figura V.11 mostra a influência do pH nas taxas de remoção de cobre. A solução com maior pH (curva (B)) apresentou menor taxa de remoção de cobre, devido a um pequeno aumento da concentração das espécies de maior número de coordenação, dificultando a sua deposição.

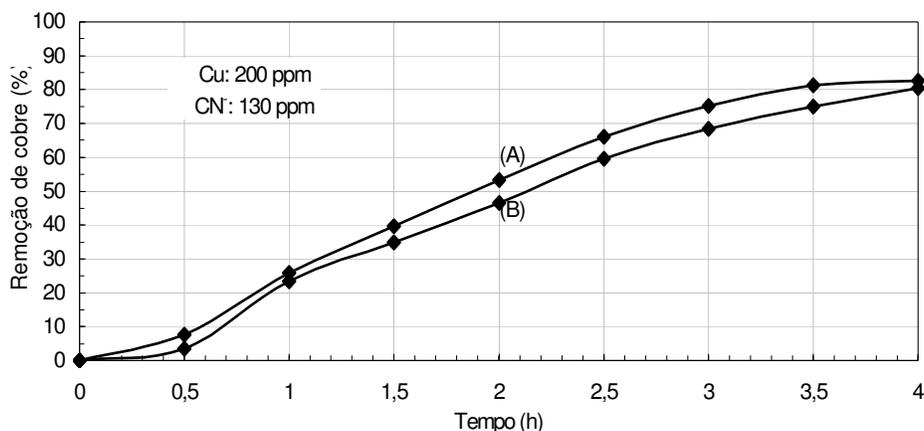


Figura V.11 – A influência do pH nas taxas de remoção de cobre, para soluções contendo $0,2 \text{ mol/L}$ de K_2SO_4 , $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de CN^- com NaCN e $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Cu como CuCN, nas seguintes condições: $3,5 \text{ A}$, $0,54 \text{ mL/s}$ e 25°C . (A) pH 11, 10^{-3} mol/L de NaOH e (B) pH 12, 10^{-2} mol/L de NaOH.

Um aumento na vazão acarreta uma maior taxa de remoção de cobre nos processos de eletrorrecuperação eletrolítica desse metal, a partir de soluções cianídricas diluídas, como mostram as figuras V.12 e V.13, obtidas em diferentes condições de corrente e de temperatura. Isso já era esperado, pois, como foi visto na Figura V.6, o aumento na rotação do eletrodo de trabalho conduz a um pequeno aumento na altura do patamar de corrente limite, favorecendo uma maior eficiência de corrente catódica.

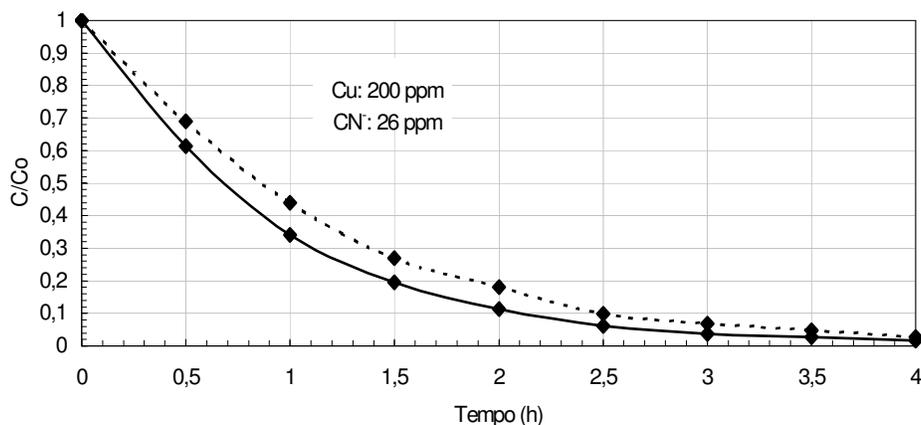


Figura V.12 – Influência da vazão da solução nas eficiências de remoção de cobre, para soluções contendo $0,2 \text{ mol/L}$ de K_2SO_4 , 10^{-3} mol/L de NaOH, 10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Cu como CuCN, nas seguintes condições: $3,5 \text{ A}$, $0,54 \text{ mL/s}$ e 25°C . Linha tracejada: $0,54 \text{ mL/s}$; linha contínua: $0,28 \text{ mL/s}$. No gráfico, C significa a concentração no tempo t , e C_0 no tempo $t = 0$.

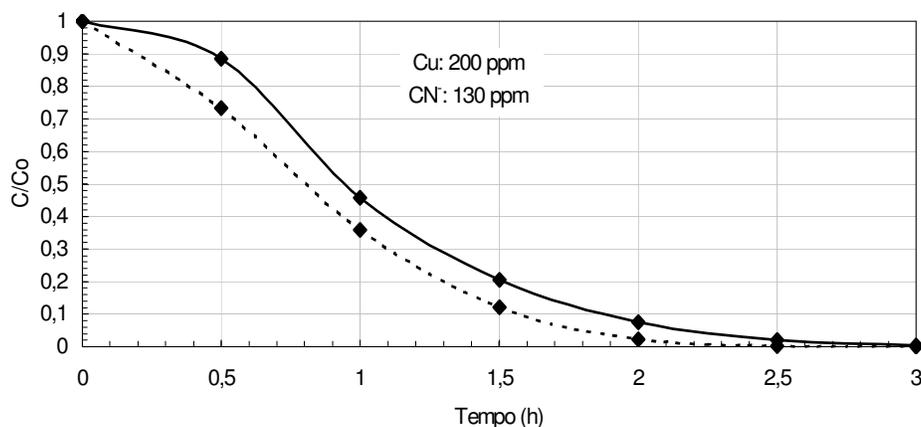


Figura V.13 – Influência da vazão da solução nas eficiências de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-2} mol/L de NaOH, 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN nas seguintes condições: 3A e $50^\circ C$. Linha tracejada: 0,50 mL/s; linha contínua: 0,37 mL/s. No gráfico, C significa a concentração no tempo t, e Co no tempo $t = 0$.

A Figura V.14 mostra variações do potencial catódico com o tempo de eletrólise, no teste apresentado na Figura V.13. Observa-se que o aumento na vazão acarreta numa maior polarização do catodo, provavelmente devido a uma maior turbulência entre os eletrodos, causada por uma maior geração de gases (hidrogênio no catodo e oxigênio no anodo) e por um aumento na geração de CN^- na superfície do catodo, ocasionada por uma maior taxa na remoção de cobre. Esse fato possui implicação direta na tensão da célula, e conseqüentemente no consumo energético do processo. Ou seja, se por um lado o aumento da vazão melhora a taxa de remoção de cobre, por outro resulta num maior consumo energético do processo.

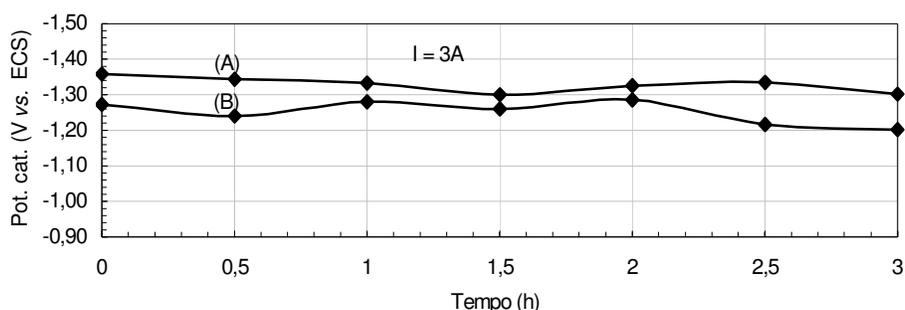


Figura V.14 – Variações do potencial catódico com o tempo de eletrólise em diferentes vazões, nos testes apresentados na Figura V.13. (A) 0,50 mL/s e (B) 0,37 mL/s.

A temperatura apresenta influência muito marcante na remoção de cobre a partir de soluções cianídricas diluídas, como pode ser observado na Figura V.15. Essa melhoria extraordinária na remoção de cobre, quando aumentamos a temperatura, deve-

se a uma diminuição nos potenciais de deposição dos complexos (ver item V.1), a um aumento na condutividade da solução e na mobilidade das espécies eletroativas, a um aumento na altura do patamar de corrente limite, e principalmente devido à despolarização da deposição do cobre, como mostrou a Figura V.7.

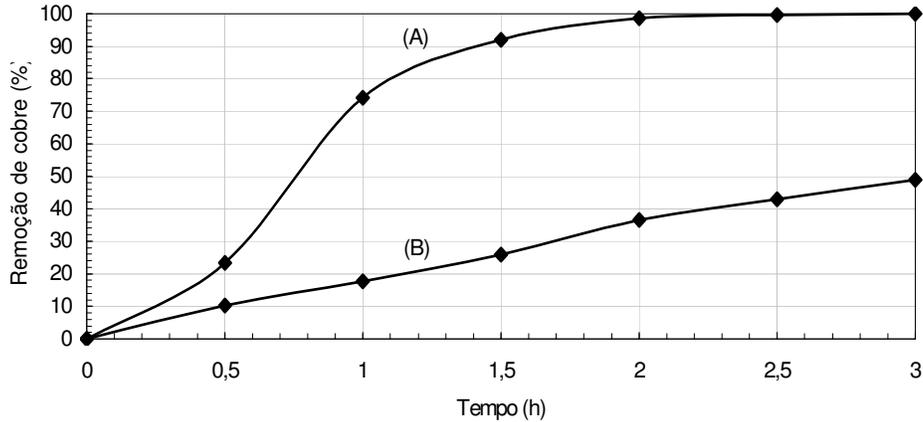


Figura V.15 – A influência da temperatura nas taxas de remoção de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-2} mol/L de NaOH, 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN, nas seguintes condições e: 2A, 0,37 mL/s. (A) 50°C e (B) 25°C.

Igualando-se as Equações para a conversão fracional de um reator de fluxo pistonado em batelada com reciclo (Equação (IX) e Tabela II.1), modelo que se adequa ao presente trabalho, uma análise da validade do mesmo pôde ser verificada com a utilização dos dados das curvas V.15B e V.15A, ou seja, com a temperatura ambiente e com a temperatura de 50°C.

$$\Leftrightarrow X_{A,t}^{PFR} = 1 - \frac{c(t)}{c(0)} = 1 - \exp\left\{\frac{-t}{\tau} \left[1 - \exp\left(\frac{-k_m A}{Q}\right)\right]\right\}$$

$$\Leftrightarrow \frac{c(t)}{c(0)} = \exp\left\{\frac{-t}{\tau} \left[1 - \exp\left(\frac{-k_m A}{Q}\right)\right]\right\}$$

Aplicando logaritmo nos dois lados da equação acima, temos que:

$$\ln\left(\frac{c(t)}{c(0)}\right) = \frac{-t}{\tau} \left[1 - \exp\left(\frac{-k_m A}{Q}\right)\right]$$

Portanto, chega-se ao resultado:

$$-\ln\left(\frac{c(t)}{c(0)}\right) = t \cdot \left(\frac{d}{\tau}\right), \quad (XII)$$

onde d é uma constante e vale $1 - \exp\left(\frac{-k_m A}{Q}\right)$.

Analisando-se a Equação (XII), conclui-se que um gráfico de $-\ln(c(t)/c(0))$ em função do tempo teria que resultar em uma reta passando na origem (coeficiente linear igual a 0), se o processo for controlado por transporte de massa. As Figuras V.16 e V.17 apresentam os gráficos de $-\ln(c(t)/c(0))$ versus tempo para os ensaios com a temperatura ambiente e com a temperatura de 50°C, respectivamente. Como pode ser observado, o gráfico com a temperatura ambiente resulta em uma reta passando na origem, comprovando que, neste caso o processo possui controle por transporte de massa. Já no caso do gráfico com a temperatura de 50°C isso não aconteceu, ocorrendo uma mudança no formato da curva até 0,5 h, e se uma reta fosse traçada com os pontos obtidos neste ensaio resultaria em uma reta com coeficiente linear negativo. Isso pode estar relacionado à uma mudança no mecanismo de controle da reação eletroquímica de interesse neste caso.

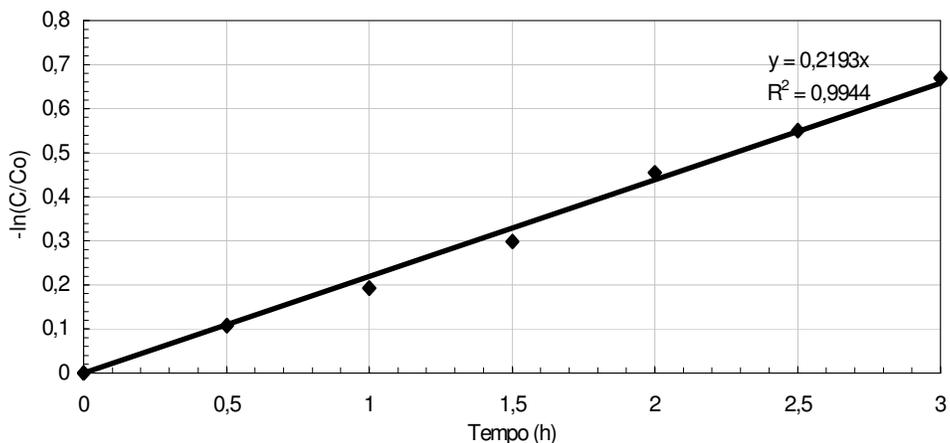


Figura V.16 – Variação de $-\ln(c(t)/c(0))$ em função do tempo, utilizando os dados da curva V.15B.

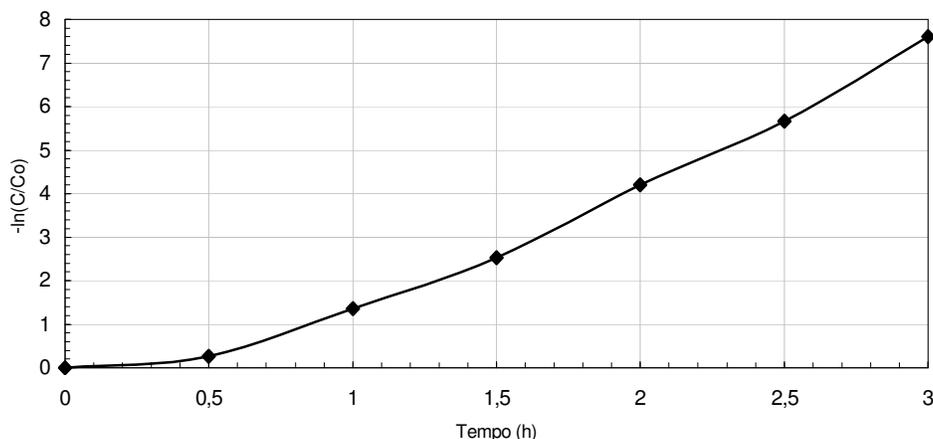


Figura V.17 - Variação de $-\ln(c(t)/c(0))$ em função do tempo, utilizando os dados da curva V.15B.

Utilizando-se a equação resultante do modelamento matemático acima (Equação (XII)), o coeficiente de transporte de massa (k_m) pôde ser evidenciado, resultando na Equação (XIII):

$$k_m = -\frac{Q}{A} \cdot \ln(1 - a \cdot \tau), \quad (\text{XIII})$$

onde a é o coeficiente angular da reta.

Utilizando-se o coeficiente angular da reta obtida na Figura V.16 ($a = 0,2193 \text{ h}^{-1}$) e os valores da vazão utilizada no ensaio ($Q = 0,37 \text{ mL/s}$), do tempo de residência ($\tau = 0,089 \text{ h}$) e da área do eletrodo ($599,8 \text{ cm}^2$), o valor de k_m pôde ser encontrado usando-se a Equação (XIII), chegando-se ao valor de $k_m = 1,23 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$. Deve ser ressaltado que este é um valor médio das espécies presentes, lembrando que a espécie predominante é o $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

Como foi explicado nas figuras anteriores, o aumento de temperatura contribui bastante para a melhoria da remoção de cobre de efluentes diluídos, enquanto o aumento de vazão contribui, porém de forma não muito marcante, mas com o inconveniente de resultar num maior consumo de energia do processo.

Uma estimativa do consumo energético que tornasse o processo economicamente vantajoso foi realizada, considerando-se a cotação do preço do cobre na bolsa de metais de Londres (LONDON METAL EXCHANGE, 2006), \$7060,00/ton, o valor do dolar comercial no último dia útil de outubro (O GLOBO ONLINE, 2006), \$1,00 = R\$2,14, e o preço do kWh cobrado pela Light (LIGHT, 2006), R\$ 0,2013, chegando-se ao resultado de 75,12 kWh/kg de cobre recuperado.

É importante observar que, como se trata de soluções diluídas, um ajuste cuidadoso das variáveis (tempo, corrente, temperatura e vazão) faz-se necessário devido à baixa eficiência de corrente do processo, causada pela intensa geração de hidrogênio no catodo.

Ensaio com a temperatura de 50°C e com uma vazão de 0,50 mL/s foram realizados, variando-se a corrente. Os resultados são mostrados na Tabela V.3 e na Figura V.18.

Tabela V.3 – Influência da corrente no processo de eletrorecuperação de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄, 10⁻² mol/L de NaOH, 5 x 10⁻³ mol/L de CN⁻ como NaCN e 3,15 x 10⁻³ mol/L de Cu como CuCN. Condições: 0,50 mL/s e 50°C.

| 2A | Tempo (h) | Tensão cél. (V) | Eficiência de corrente (%) | Consumo energético esp. (kWh/kg) | Concentração de cobre (mg/L) |
|-----|-----------|-----------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| | 0,0 | 2,45 | 0,00 | 0,00 | 194 |
| 0,5 | 2,57 | 1,39 | 76,06 | 161 | |
| 1,0 | 2,58 | 2,07 | 52,55 | 96 | |
| 1,5 | 2,68 | 2,09 | 52,95 | 45 | |
| 2,0 | 2,69 | 1,90 | 59,67 | 14 | |
| 2,5 | 2,65 | 1,60 | 70,26 | 4 | |
| 3,0 | 2,67 | 1,36 | 82,52 | 0,6 | |

| 3A | Tempo (h) | Tensão cél. (V) | Eficiência de corrente (%) | Consumo energético esp. (kWh/kg) | Concentração de cobre (mg/L) |
|-----|-----------|-----------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| | 0,0 | 2,82 | 0,00 | 0 | 198 |
| 0,5 | 2,98 | 1,49 | 82,08 | 145 | |
| 1,0 | 3,01 | 1,78 | 69,37 | 71 | |
| 1,5 | 2,98 | 1,63 | 76,23 | 24 | |
| 2,0 | 2,98 | 1,36 | 91,65 | 4,6 | |
| 2,5 | 3,01 | 1,11 | 112,48 | 0,4 | |
| 3,0 | 2,90 | 0,93 | 134,36 | < 0,5 | |

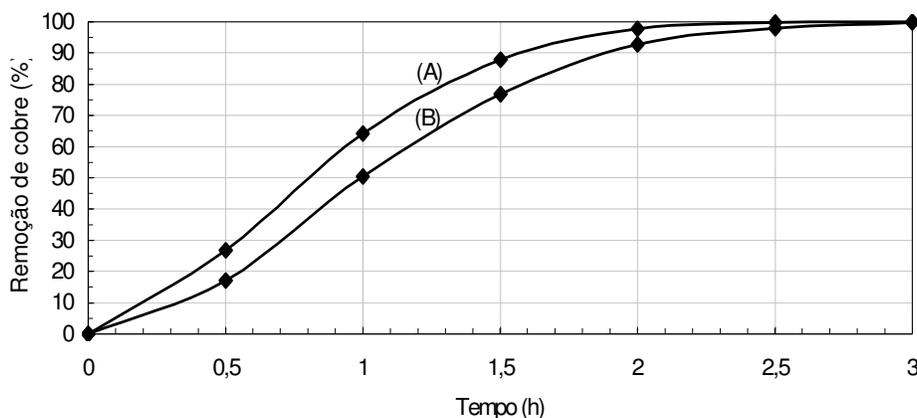


Figura V.18 – A influência da corrente nas taxas de remoção de cobre, para os testes apresentados na Tabela V.III: 0,50 mL/s e 50°C. (A) 3A e (B) 2A.

Como foi observado, o aumento de corrente resulta num aumento da taxa de remoção de cobre, porém as custas de uma diminuição na eficiência de corrente e aumento no consumo energético. Os resultados alcançados nos ensaios da Figura V.17 foram significativos, tendo alcançado os padrões do CONAMA para o cobre. Foram analisados também os teores de cianeto livre existentes ao final de 3 horas, chegando-se aos resultados de 0,14 mg/L e 0,07 mg/L para as correntes de 2 e 3A, respectivamente.

Novos testes foram realizados variando-se a corrente, porém com uma vazão menor, com o objetivo de alcançar os padrões do CONAMA e obter um menor consumo energético em relação aos testes anteriores. Os resultados estão apresentados na Tabela V.4 e na Figura V.19.

Tabela V.4 – Influência da corrente no processo de eletrorrecuperação de cobre, para soluções contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 , 10^{-2} mol/L de NaOH, 5×10^{-3} mol/L de CN^- como NaCN e $3,15 \times 10^{-3}$ mol/L de Cu como CuCN. Condições: 0,37 mL/s e 50°C.

| | | | | | |
|-------------|------------------|------------------------|---|---|-------------------------------------|
| 1A | Tempo (h) | Tensão cél. (V) | Eficiência de corrente após 3h (%) | Consumo energético esp. após 3h (kWh/kg) | Concentração de cobre (mg/L) |
| | 0,0 | 2,03 | 1,00 | 66,68 | 203 |
| | 0,5 | 2,41 | | | 174 |
| | 1,0 | 1,27 | | | 104 |
| | 1,5 | 1,38 | | | 80 |
| | 2,0 | 1,33 | | | 51 |
| | 2,5 | 1,31 | | | 28 |
| | 3,0 | 1,32 | | | 15 |
| 1,5A | Tempo (h) | Tensão cél. (V) | | | Eficiência de corrente (%) |
| | 0,0 | 2,15 | 0,00 | 0,00 | 201 |
| | 0,5 | 2,47 | 2,19 | 44,42 | 162 |
| | 1,0 | 2,50 | 3,65 | 27,38 | 71 |
| | 1,5 | 2,48 | 3,34 | 30,34 | 23 |
| | 2,0 | 2,48 | 2,70 | 37,75 | 9 |
| | 2,5 | 2,45 | 2,24 | 45,63 | 2 |
| | 3,0 | 2,48 | 1,88 | 54,59 | 0,7 |
| 2A | Tempo (h) | Tensão cél. (V) | Eficiência de corrente (%) | Consumo energético esp. (kWh/kg) | Tensão cél. (V) |
| | 0,0 | 2,32 | 0,00 | 0,00 | 201 |
| | 0,5 | 2,54 | 1,98 | 51,70 | 154 |
| | 1,0 | 2,57 | 3,14 | 33,24 | 52 |
| | 1,5 | 2,58 | 2,60 | 40,58 | 16 |
| | 2,0 | 2,53 | 2,09 | 50,67 | 3 |
| | 2,5 | 2,49 | 1,69 | 62,53 | 0,7 |
| | 3,0 | 2,53 | 1,41 | 74,92 | < 0,5 |

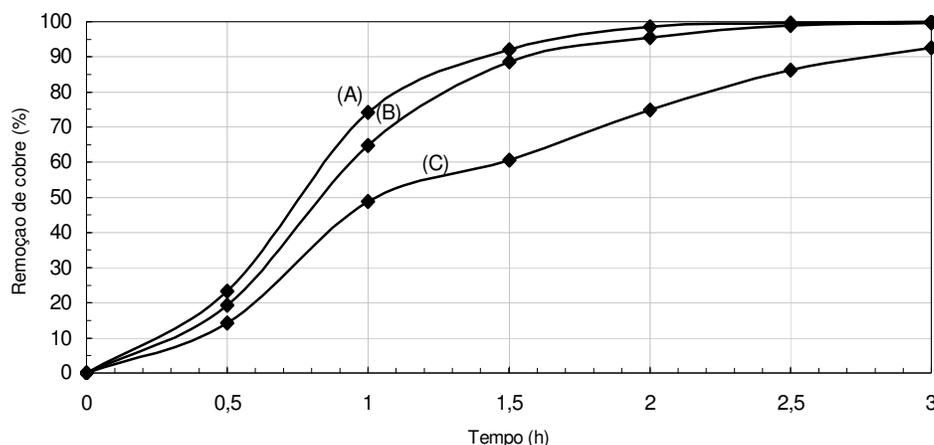


Figura V.19 – A influência da corrente nas taxas de remoção de cobre, para os testes apresentados na Tabela V.IV: 0,37 mL/s e 50°C. (A) 2A; (B) 1,5A; (C) 1A.

Nas condições dos ensaios apresentados na Figura V.19 alcançou-se o padrão de descarte estabelecido pelo CONAMA para o cobre, nas correntes de 1,5 e 2A, após 3 horas de eletrólise. Cabe aqui mencionar que no caso do ensaio com 2A, o padrão de descarte foi atingido após 2,5 h de teste ($[Cu] = 0,7 \text{ mg/L}$), sendo o consumo energético específico após este tempo igual a 62,53 kWh/kg.

Já os teores de cianeto livre ao final dos processos foram iguais a 0,08 mg/L, em todos os casos (1, 1,5 e 2A). No caso do ensaio com 1A, isso aconteceu devido à uma intensa geração de óxidos de cobre no anodo (estimados em 115 mg, após pesagem do catodo antes e após o processo de eletrorecuperação), na forma de um revestimento preto, os quais foram observados ao final do processo, catalisando a oxidação de cianeto livre. Como a maior parte do cobre foi depositada no anodo no ensaio com 1A, a eficiência de corrente e o consumo energético específico deste teste só puderam ser calculados após as 3 horas de eletrólise, considerando-se a massa depositada no catodo ao final do processo (71 mg). Nos ensaios com 1,5 e 2A também observou-se a geração de óxidos de cobre no anodo, porém em pequena quantidade (estimados em 25 mg, em ambos os casos).

As variações dos potenciais catódico e anódico nos ensaios com 1 e 1,5A foram analisadas, e seus resultados mostrados nas figuras V.20 e V.21. Como pode ser observado, os potenciais catódico e anódico permaneceram praticamente constantes durante toda a eletrólise no ensaio com 1,5A, enquanto houve uma queda brusca no potencial anódico e uma pequena diminuição no potencial catódico entre 0,5 e 1 h, no ensaio com 1A.

A queda brusca no potencial anódico deveu-se à formação de grande quantidade de óxidos de cobre no anodo entre 0,5 e 1 h, responsáveis por uma catálise na oxidação do cianeto livre (ver Figura V.9). E a diminuição no potencial catódico deveu-se à uma menor concentração de cianeto livre em relação ao teste com 1,5A, ocasionada por uma destruição de cianeto livre bem mais rápida com 1A.

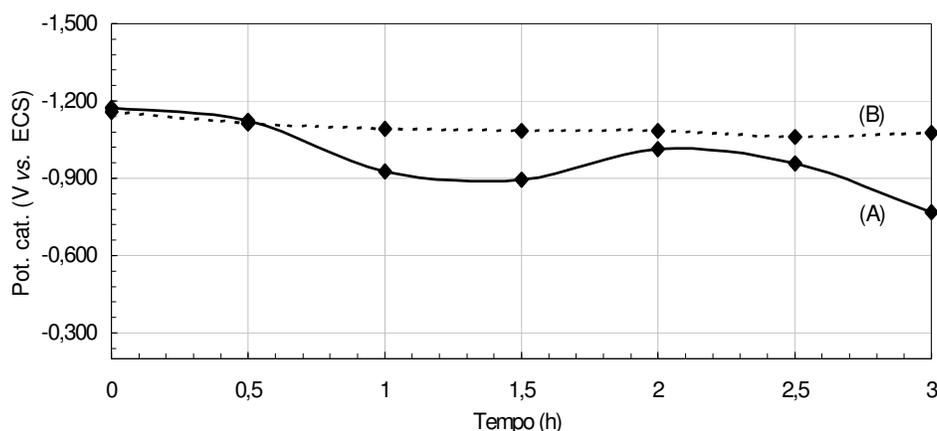


Figura V.20 – Variações do potencial catódico com o tempo de eletrólise, para os testes apresentados na Figura V.19. (A) 1A (curva V.19C) e (B) 1,5A (curva V.19B).

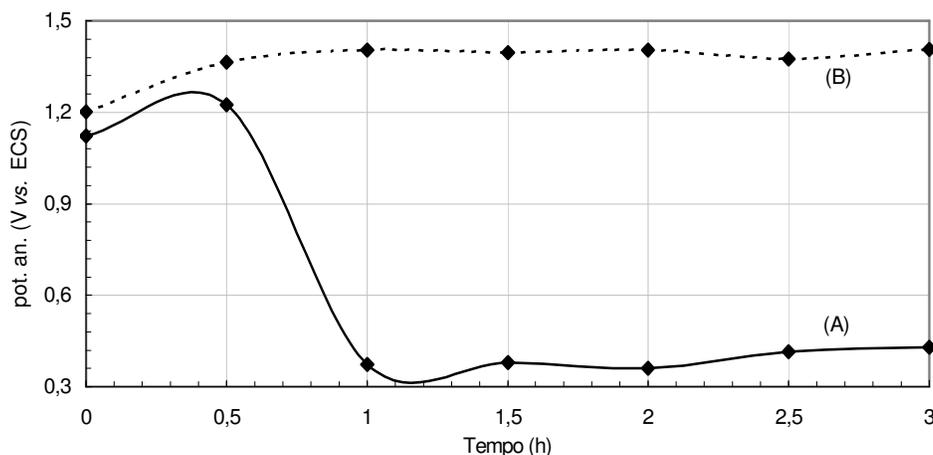


Figura V.21 – Variações do potencial anódico com o tempo de eletrólise, para os testes apresentados na Figura V.19. (A) 1A (curva V.19C) e (B) 1,5A (curva V.19B).

A Figura V.22 apresenta duas microfotografias. A primeira (Figura V.22A) mostra o aspecto do anodo (titânio revestido com óxidos de rutênio) antes de sua utilização na célula eletrolítica; e a segunda (Figura V.22B) representando óxidos de cobre encontrados no anodo, após o ensaio com 2A, 0,37 mL/s e 50°C. A Figura V.23 mostra o espectro do anodo da Figura V.22B, obtido com sistema de microanálise por energia dispersiva.

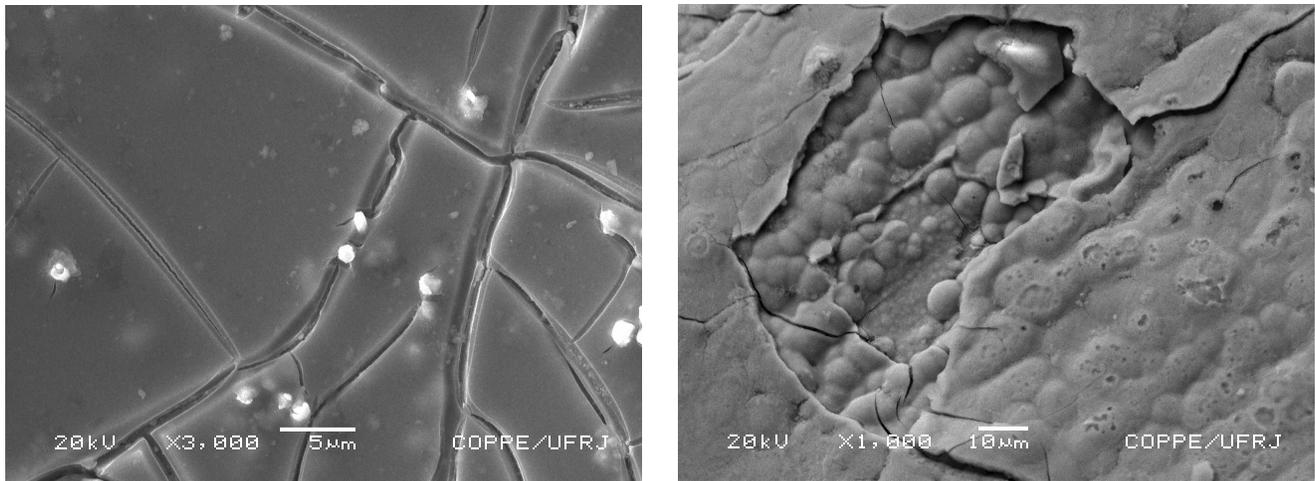


Figura V.22 – Micrografias eletrônicas de varredura. (A) aspecto do anodo (Ti-RuO₂) e (B) óxidos de cobre encontrados no anodo, após uma eletrólise nas seguintes condições: 2A, 0,37 mL/s e 50°C (curva V.19A).

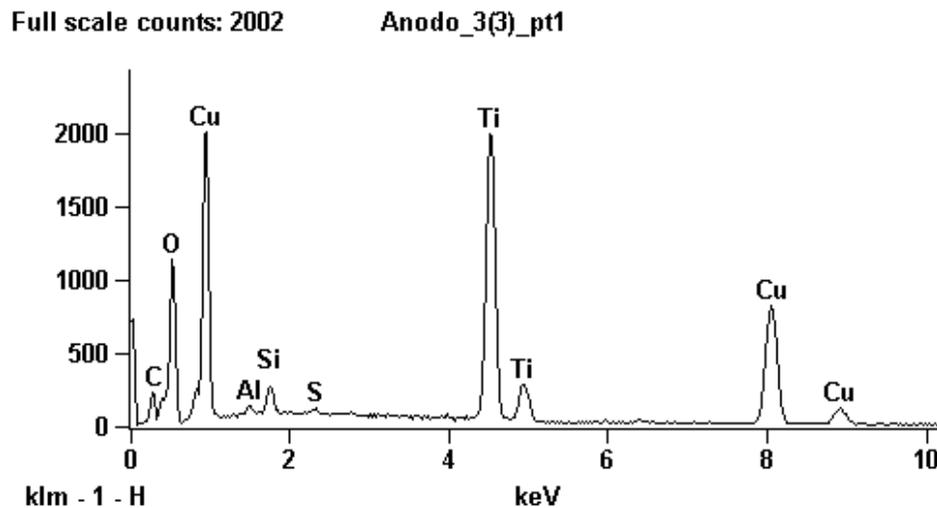


Figura V.23 – Espectro do anodo da Figura V.22B, obtido com sistema de microanálise por energia dispersiva.

Como foi visto nas curvas de variação de remoção de cobre em função do tempo, a taxa de recuperação de cobre vai diminuindo ao longo da eletrólise, ocorrendo, portanto, uma tendência em diminuir a eficiência de corrente no decorrer do processo. A Figura V.24 apresenta a variação da eficiência de corrente em função do tempo, nos ensaios com 0,37 mL/s e 50°C e correntes de 1,5 e 2A. Este tipo de estudo foi apresentado em um trabalho anterior (KUHN & MASON, 1995).

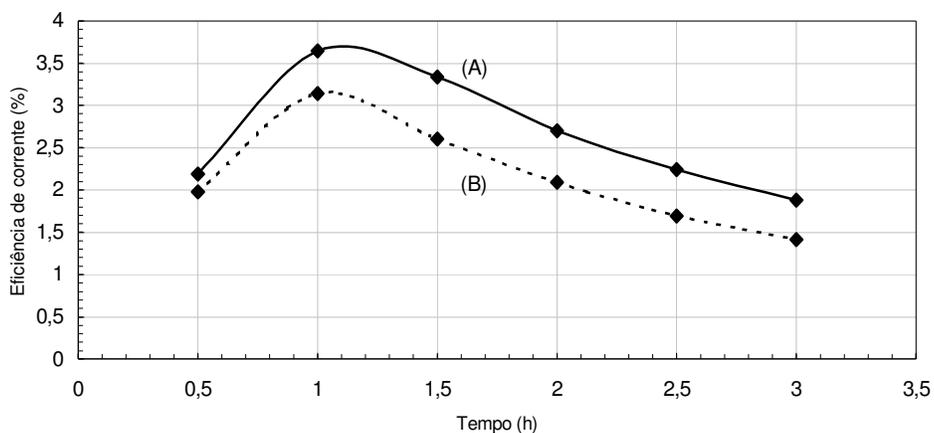


Figura V.24 – Variação da eficiência de corrente com o tempo de eletrólise, nas seguintes condições: 0,37 mL/s e 50°C. (A) 1,5A (curva V.19B) e (B) 2A (curva V.19A).

Nota-se que eficiência de corrente apresentou uma elevação na primeira hora, fato confirmado pelas curvas V.19A e V.19B, de onde infere-se que a taxa de recuperação de cobre aumentou até o tempo de 1 h (derivada crescente na curva de remoção de cobre contra o tempo, fato visualizado em todos os testes com a temperatura de 50°C). Este fato possui implicação na curva de variação do consumo energético com o tempo (Figura V.25), onde podemos observar uma diminuição do consumo energético na primeira hora. Este aumento inicial na taxa de recuperação de cobre deve-se ao fato de ser mais fácil depositar cobre sobre o próprio cobre, pois a superfície de seu depósito é rugosa, aumentando a área do catodo; e após 1 hora de teste, a diminuição na concentração de cobre em solução passa a ser o fator limitante, conseqüentemente ocorrendo uma diminuição na taxa de recuperação de cobre.

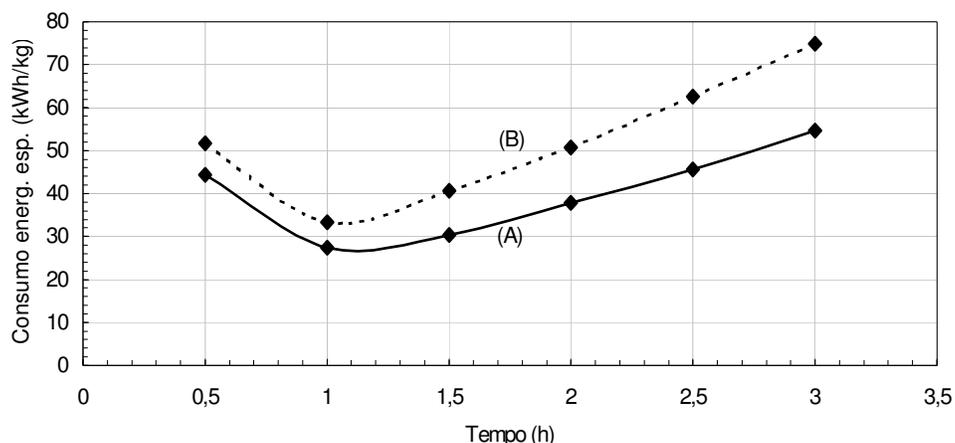


Figura V.25 – Variação do consumo energético específico, com o tempo de eletrólise, nas seguintes condições: 0,37 mL/s e 50°C. (A) 1,5A (curva V.19B) e (B) 2A (curva V.19A).

Os padrões de descarte estabelecidos pelo CONAMA foram alcançados para o metal cobre, com um consumo energético que torne o processo aplicável, tendo em consideração o preço desse metal. Além disso, praticamente todo o cianeto livre presente foi oxidado. Porém, o padrão de descarte de cianeto (cianeto total), não foi alcançado na maioria dos casos devido à existência de cobre residual complexado, ficando o teor de cianeto total um pouco acima do permitido pela legislação. Entretanto deve ser ressaltado que, mesmo estes limites não tendo sido atingidos, o processo é vantajoso pela economia substancial de reagentes usados na degradação do cianeto e também pela eliminação de lamas metálicas tóxicas.

A Figura V.26 mostra o aspecto da tela de aço inoxidável, antes e após o processo de eletrorrecuperação de cobre. O depósito apresentado pode ser removido, anodicamente, em uma solução de ácido sulfúrico, como mostra a Figura V.27. Observa-se que este metal pode ser totalmente extraído do substrato de aço inoxidável em potenciais superiores a 600 mV vs. ECS, sem que haja corrosão do substrato, que só é iniciada em potenciais superiores a 950 mV vs. ECS.

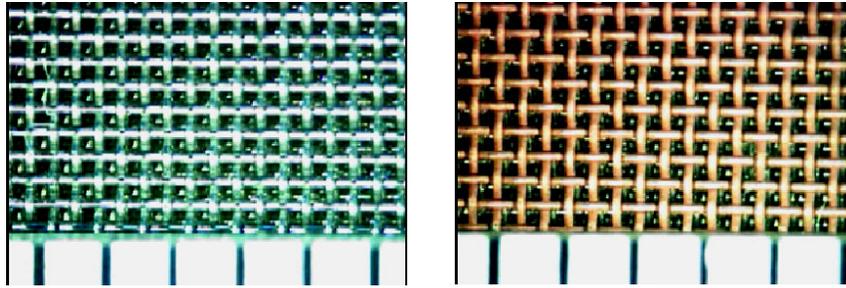


Figura V. 26 – Aspectos da tela de aço inoxidável. (A) antes do processo de eletrorecuperação de cobre e (B) após o referido processo.

Nota: escala em milímetros.

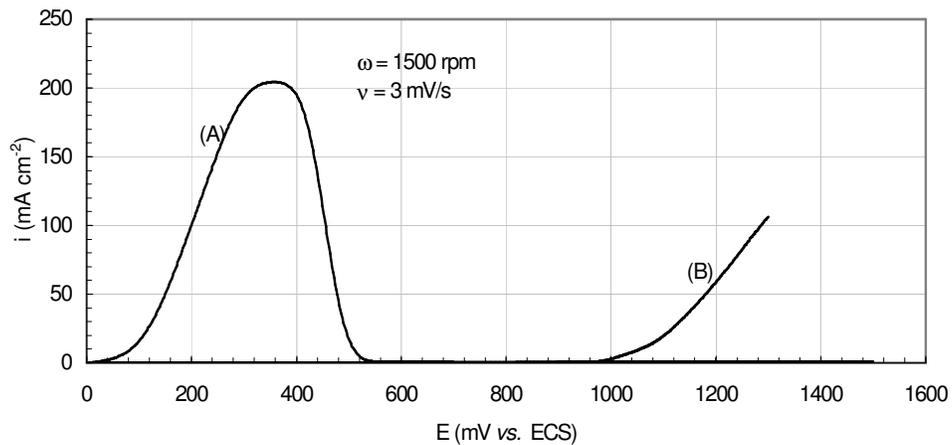


Figura V.27 - Voltametrias de varredura linear anódicas para solução contendo 1 mol/L de CuSO_4 e 180 g/L de H_2SO_4 . Eletrodo de trabalho: aço inoxidável AISI 304, com depósito de cobre eletrolítico (A) e sem o depósito (B).

VI CONCLUSÕES

O processo proposto mostrou-se interessante para o tratamento de efluentes cianídricos, obtendo-se bons resultados para os teores finais de cobre e cianeto livre, sendo vantajoso economicamente. Além do processo ser viável, tendo em vista o preço do cobre, a empresa não precisaria de nenhum outro tratamento adicional, o que consistiria em outro custo.

O cobre se deposita, nas condições utilizadas nos ensaios na célula eletrolítica (200 ppm de Cu e 130 ppm de CN^-), num potencial ligeiramente inferior a -1350 mV *vs.* ECS, a partir do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, e num potencial igual a aproximadamente -1400 mV *vs.* ECS, a partir do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

O aumento de temperatura possui influência marcante na deposição do cobre a partir de seus complexos, pois diminui o valor das constantes termodinâmicas destes, deslocando a predominância dos ciano-complexos em direção àqueles de menor número de coordenação, tendo como resultado principal a diminuição do potencial de equilíbrio do par Cu(I)/Cu , além de aumentar a velocidade de deposição de cobre.

Uma diminuição na concentração de cianeto livre e um aumento na concentração de cobre facilitam a deposição deste metal a partir de seus complexos.

Um aumento na vazão da solução acarreta uma maior taxa de remoção de cobre, porém resulta num maior consumo energético na célula eletrolítica, pois polariza o catodo.

A oxidação de cianeto livre, nas condições utilizadas neste trabalho, acontece em um potencial anódico de $0,94$ V *vs.* ECS.

A formação de óxidos de cobre no anodo acontece em um potencial anódico de aproximadamente $0,85$ V *vs.* ECS, e foi comprovado seu efeito de catalisador da reação de oxidação do cianeto livre.

A eficiência de corrente tende a diminuir com o passar do tempo de eletrólise, enquanto o consumo energético tende a aumentar. Por isso, uma avaliação econômica deve ser realizada, ou seja, uma avaliação da remoção alcançada e do consumo energético do processo, no sentido de se obter uma boa recuperação de cobre e com um consumo energético razoável.

Os principais resultados alcançados, em termos de teores finais de cobre e cianeto livre e de consumo energético do processo, foram $0,7$ mg/L de cobre e

0,08 mg/L de cianeto livre, com um consumo energético específico de 54,59 kWh/kg, para uma corrente de 1,5A, e menor que 0,5 mg/L de cobre e 0,08 mg/L de cianeto livre, com um consumo energético específico de 74,92 kWh/kg, para uma corrente de 2A, a 50°C e com uma vazão de 0,37 mL/s, após três horas de eletrólise.

A técnica apresentada mostrou-se promissora para o tratamento de efluentes cianídricos diluídos contendo cobre, de águas de lavagem provenientes de indústrias de eletrodeposição, podendo eventualmente ser aplicado em efluentes de minerações de ouro.

VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, **Norma ABNT NBR 10004**. ABNT, Rio de Janeiro, 2004.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Application**. John Wiley & Sons, New York, 1980.

BARD, A. J., PARSONS, R., JORDAN, J. (Eds.), **Standard Potentials in Aqueous Solution**. Marcel Dekker, New York, 1985.

CHENG, S. C., GATTREL, M., GUENA, T., MACDOUGALL, B., “The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions”, **Electrochimica Acta**, v. 47, pp. 3245-3256, 2002.

COSTA, A. C. A., “Degradação de cianetos por hipoclorito de sódio”. In: **Série Tecnologia Mineral**, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1991 *apud* SANTOS, 2003.

DUTRA, A. J. B., apostila: **Fundamentos de Eletrometalurgia**. Rio de Janeiro, 2004a.

DUTRA, A. J. B., ROCHA, G. P., POMBO, F. R., “Copper electrowinning from a cyanide copper plating bleed stream”. In: **Proceedings of Materials, Metals and Minerals Ecology 06**, Cape Town, 2006.

DUTRA, A. J. B., SOBRAL, L. G. S., LEMOS, F. L., “O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos”, **Revista Escola Minas**, v. 55, pp. 272-282, 2004b.

EDUMINE. Disponível em <<http://www.edumine.com>>. Visitado em 7/10/2005.

HAMID, N. H. A., IDRIS, A., “Towards a sludgeless heavy metal finishing industry for a cleaner environment”, **Desalination**, v. 106, pp. 411-413, 1996.

HUDSOM, M., PRUKSATHORN, K., DAMRONGLERD, S., VERGNES, H., Duverneuil, P, “Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{+6} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction”, **Water Research**, v.39, pp. 610-616, 2005.

KUHN, A., MASON, R., “Using a spreadsheet to characterize the performance of electrolytic metal recovery cells”, **Metal Finishing**, pp. 57-58, 1995.

LEMOS, F. A., SOBRAL, L. G., DUTRA, A. J. B., “Copper electrowinning from gold plant waste streams”, **Minerals Engineering**, v. 19, pp. 388-398, 2005.

LIGHT. Disponível em <<http://lightempresas.com.br>>. Visitado em 18/11/2006.

LONDON METAL EXCHANGE. Disponível em <<http://www.lme.co.uk>>. Visitado em 12/11/2006.

LU, J., DREISINGER, D. B., COOPER, W. C., “Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system”, **Hydrometallurgy**, v. 66, pp. 23-36, 2002a.

LU, J., DREISINGER, D. B., COOPER, W. C., “Copper electrowinning from dilute cyanide solution in a membrane cell using graphite felt”, **Hydrometallurgy**, v. 64, pp. 1-11, 2002b.

MACKIE, A. D., “Cyanide Leaching, Interrupted”. In: **Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects**, Courtney A. Young, Larry G. Tidwell e Corby G. Anderson, TMS, pp. 51-60, New Orleans, 2001 *apud* SANTOS, 2003.

MANAHAN, S. E., **Fundamentals of Environmental Chemistry**. Lewis Publishers, Michigan, 1993.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA N.º 357**, de 17 de março de 2005.

NATIONAL METAL FINISHING CENTER. Disponível em <<http://www.nmfr.org.br>>. Visitado em 12/7/2006.

NAUTILUS. Disponível em <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e00640.html>>. Visitado em 11/12/2006.

O GLOBO ONLINE. Disponível em <<http://www.oglobo.globo.com>>. Visitado em 18/11/2006

REYES-CRUZ, V., GONZÁLES, I., OROPEZA, M. T., “Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor”, **Electrochimica Acta**, v.49, pp. 4417-4423, 2004.

REYES-CRUZ, V., PONCE-DE-LEÓN, C., GONZÁLES, I., OROPEZA, M. T., “Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions”, **Hydrometallurgy**, v.65, pp. 187-203, 2002.

SANTOS, F. H. S. **Desenvolvimento de Célula Eletrolítica como uma Alternativa Ambiental na Recuperação de Metais e Destruição Simultânea de Cianeto**. Dissertação (mestrado em Engenharia), Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

STAVART, A., LEROY, C., VAN LIERDE, A., “Potential use of carbon felt in gold hydrometallurgy”, **Minerals Engineering**, v. 12, pp. 545-558, 1999.

SZPYRKOWICK, L., KELSALL, G. H., SOUTO, R. M., RICCI, F., KAUL, S. N., “Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide – Part I: in situ formation of the electrocatalytic film”, **Chemical Engineering Science**, v. 60, pp. 523-533, 2005a.

SZPYRKOWICK, L., KELSALL, G. H., SOUTO, R. M., RICCI, F., KAUL, S. N., “Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide – Part 2: reactor kinetics and current efficiencies”, **Chemical Engineering Science**, v. 60, pp. 535-543, 2005b.

WALSH, F. C., **A First Course in Electrochemical Engineering**. The Electrochemical Consultancy, Chicago, 1993.

WALSH, F. C., READE, G. W., “Electrochemical techniques for the treatment of dilute metal-ion solutions”. In: **Environmental Oriented Electrochemistry**, Elsevier, pp. 3-44, 1994.