



ELETRO-OXIDAÇÃO DE CIANETO SOBRE ELETRODO DE TITÂNIO REVESTIDO COM ÓXIDO DE RUTÊNIO E DE COBRE REVESTIDO COM ÓXIDO DE COBRE

Paula Franco Cabral do Nascimento

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Rio de Janeiro

Março de 2016

ELETRO-OXIDAÇÃO DE CIANETO SOBRE ELETRODO DE TITÂNIO
REVESTIDO COM ÓXIDO DE RUTÊNIO E DE COBRE REVESTIDO COM
ÓXIDO DE COBRE

Paula Franco Cabral do Nascimento

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) 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.

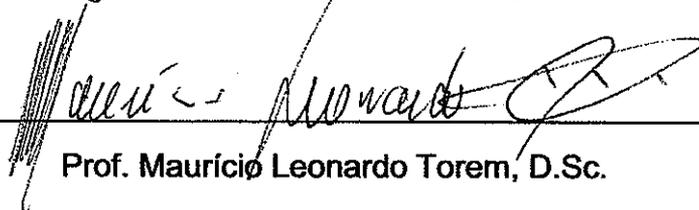
Examinada por:



Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.



Prof. Júlio Carlos Afonso, D.Sc.



Prof. Maurício Leonardo Torem, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2016

Nascimento, Paula Franco Cabral do

Eletro-oxidação de cianeto sobre eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio e de cobre revestido com óxido de cobre/ Paula Franco Cabral do Nascimento. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIV, 65 p.: il.; 29,7 cm

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 60-65.

1. Tratamento Eletroquímico 2. Material de Eletrodo 3. Eletro-oxidação de Cianeto I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Nenhum homem realmente produtivo pensa como se estivesse escrevendo uma dissertação”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus por me amparar nos momentos mais difíceis da minha vida, por me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades e pelas oportunidades a mim concedida ao longo da minha jornada.

A toda minha família, em especial ao meu esposo Bruno Nascimento pelo incentivo e por me ensinar que um sonho nunca é grande demais. Basta ter força de vontade e fé que os sonhos se realizarão.

A Abilde Nascimento, Mauro Nascimento e Flávia Nascimento pela preocupação constante, e por contribuir na minha formação pessoal e profissional.

A minha amiga Priscila Rocha pela amizade e companheirismo.

Não poderia deixar de registrar meu agradecimento ao meu orientador Prof. Dr. Achilles Dutra pela orientação, pelo incentivo, por acreditar em mim e me mostrar o caminho da ciência.

A todos os professores do programa de pós-graduação do PEMM que contribuíram com seus ensinamentos.

Ao técnico Alecir Zenaide de Oliveira do laboratório de corrosão que sempre esteve pronto a me ajudar.

Aos técnicos do laboratório Multiusuário de microscopia eletrônica e microanálise pelo apoio técnico excepcional.

Aos colegas de laboratório: Samantha Grisol e Gustavo Kurnheim.

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

ELETRO-OXIDAÇÃO DE CIANETO SOBRE ELETRODO DE TITÂNIO
REVESTIDO COM ÓXIDO DE RUTÊNIO E DE COBRE REVESTIDO COM
ÓXIDO DE COBRE

Paula Franco Cabral do Nascimento

Março/2016

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As indústrias de mineração de ouro empregam por ano cerca de 600 mil toneladas de cianeto em seus processos, sendo que 95% destes são usados na lixiviação de ouro e prata. Assim, a lixiviação de minérios auríferos gera uma quantidade substancial de efluentes cianídricos, além de ouro e prata residuais, metais pesados, entre eles o cobre e outros íons metálicos em menor proporção. O processo eletrolítico se mostra uma alternativa que não envolve o emprego de reagentes químicos e a geração de grandes quantidades de resíduos sólidos contendo substâncias tóxicas.

Neste trabalho foi investigada a eficiência do eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂) e cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO) para a oxidação de cianeto livre e total em efluentes sintéticos. Foram obtidas remoções de cianeto livre de 99,90%, após 60 minutos de eletrólise, mostrando que a concentração limite estabelecida pela resolução 357/05 do CONAMA para descarte de cianeto livre e total foram atendidas. Os resultados também mostraram que os eletrodos de Ti/RuO₂ e Cu/CuO apresentaram boa resistência a corrosão durante as eletrólises.

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

CYANIDE ELETROOXIDATION ON TITANIUM ELECTRODE COATED
WITH RUTHENIUM OXIDE AND COPPER COATED WITH AND COPPER
OXIDE

Paula Franco Cabral do Nascimento

March /2016

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The gold mining industries employ about 600 thousand tons per year of cyanide in their processes, and 95% of these are used in the leaching of gold and silver. Thus, the leaching of gold ores generates a substantial amount of cyanide wastewater, and residual gold, silver and heavy metals, including copper and other metal ions in smaller proportions. The electrolytic process has shown to be an alternative that does not involve the use of chemical reagents and the generation of large quantities of solid residues containing toxic substances.

In this huge, the efficiency of titanium electrode coated with ruthenium oxide (Ti / RuO₂) and copper coated with copper oxide (Cu / CuO) for free and total cyanide oxidation in synthetic wastewater was investigated. Free cyanide removal of 99.90% was obtained after 60 min of electrolysis, showing that concentration limit established by CONAMA Resolution 357/05 for both free and total cyanide discharge were achieved. The results also showed that the electrodes of Ti/RuO₂ and Cu/CuO presented good resistance to corrosion during electrolysis.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1- OBJETIVOS.....	3
1.1.1- Objetivos gerais.....	3
1.1.2- Objetivos específicos.....	3
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - Extração de Ouro.....	5
2.2 – Problemas associados ao uso de Cianeto.....	6
2.3 - Legislação Ambiental.....	8
2.4 – Tecnologia eletroquímica no tratamento de efluente cianídrico.....	10
2.4.1 – Eletrooxidação de Cianeto.....	12
2.4.2 – Fatores que influenciam a eficiência do processo de eletrooxidação de efluentes cianídricos.....	12
2.5 - Eficiência de corrente.....	15
2.6 - Consumo energético.....	16
2.7 – Materiais de eletrodos.....	16
2.8- Análise comparativa entre o desempenho de anodos de Ti/RuO ₂ e Cu/CuO.....	19
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1- Eletrodos.....	22
3.2 – Preparo de soluções sintéticas.....	22
3.3 – Pré-tratamento do substrato.....	23
3.4 – Preparação do eletrodo de Cu/CuO.....	23
3.5 – Caracterização microestrutural dos eletrodos.....	24
3.6 – Caracterização eletroquímica.....	25
3.7 – Ensaio de eletrólise.....	26
3.8 - Custo específico de energia.....	27
3.9 – Análises químicas das soluções eletrolisadas.....	27
3.10- Planejamentos experimentais para ensaios em célula eletrolítica....	28

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 – Preparação e caracterização do eletrodo de Cu/CuO	32
4.2- Ensaios Voltamétricos	34
4.3 Ensaios de voltametria cíclica – reações anódica	35
4.4- Ensaios na célula eletrolítica de bancada.....	40
4.5 - Análise comparativa entre o desempenho de anodos de Ti/RuO ₂ e Cu/CuO	42
4.6 - Custo específico de energia	56
CONCLUSÕES	58
BIBLIOGRAFIA	59

Lista de Figuras

Figura 1- Diagrama de distribuição do HCN em função do pH	6
Figura 2- Distribuição bilateral do t de Student (portal action 2014).....	21
Figura 3- Diagrama Eh-pH do sistema Cu-H ₂ O (T=25°C), (Pourbaix, 1974)....	24
Figura 4 - Montagem experimental empregada nos testes de voltametria: A- potenciostato; B- célula eletroquímica.....	25
Figura 5 - Sistema para o tratamento eletrolítico do efluente cianídrico diluído. A = fonte de corrente contínua célula eletrolítica; B = multímetro digital e C = célula eletrolítica.....	26
Figura 6 - Fotômetro para análise de cianeto total pelo método piridina- piralozona.....	28
Figura 7 - Micrografia obtidas por MEV e espectros de EDS do eletrodo de Cu/CuO e Ti/RuO ₂ . A) placa de cobre após lixar, B) após tratamento químico com ácido sulfúrico, C) após revestimento com filme de CuO, D) placa de Ti/RuO ₂ antes da eletrólise	33
Figura 8 - Voltamograma de varredura linear para anodos de Cu/CuO e Ti/RuO ₂ para solução contendo 0,2 mol/L de K ₂ SO ₄ , 0,0057 mol/L de CN ⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN, Área= 1cm ² , velocidade de varredura= 20 mV.s ⁻¹ , pH=12, temperatura: 25°C, sem agitação.....	35
Figura 9 - Voltamograma de varredura cíclica para anodos de Ti/RuO ₂ para solução contendo 0,2 mol/L de K ₂ SO ₄ como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN ⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN, Área= 1cm ² , velocidade de varredura = 20 mV.s ⁻¹ , pH=12, temperatura: 25°C, sem agitação.....	36
Figura 10 - Voltamograma de varredura cíclica para anodos de Cu/CuO para solução contendo 0,2 mol/L de K ₂ SO ₄ como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN ⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN, Área= 1cm ² , velocidade de varredura = 20 mV.s ⁻¹ , pH=12, temperatura: 25°C, sem agitação.....	38
Figura 11 - Efeito da concentração de hidroxila na densidade de corrente anódica, para eletrodo de Ti/RuO ₂ : velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹ , concentração de 0,2 mol/L de K ₂ SO ₄ como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN ⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN e temperatura de 25 °C ...	39
Figura 12 - Efeito da concentração de hidroxila na densidade de corrente anódica, para eletrodo de Cu/CuO: velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹ , concentração de 0,2 mol/L de K ₂ SO ₄ como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN ⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN e temperatura de 25 °C ...	40

Figura 13 - Imagem do eletrodo de Cu/CuO após 60 minutos de eletrólise obtido em MEV e espectro de EDS.....	44
Figura 14 - Imagem do eletrodo de Ti/RuO ₂ após 60 minutos de eletrólise obtido em MEV e espectro de EDS.....	44
Figura 15 - Espectro de EDS do eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO) ensaio 11, após 60 minutos de eletrólise a 25°C.	45
Figura 16 - Espectro de EDS do eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO) ensaio 14, após 60 minutos de eletrólise a 25°C.	45
Figura 17 - Espectro de EDS do eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO ₂), ensaio 4 após 60 minutos de eletrólise a 25°C.	46
Figura 18 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L ⁻¹ de cobre, 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , temperatura de 25°C, área anódica 15cm ²	47
Figura 19 - Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L ⁻¹ de cobre, 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , temperatura de 25°C, área anódica 15cm ²	48
Figura 20 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L ⁻¹ de cobre, 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , temperatura de 25°C, área anódica 15cm ²	49
Figura 21 - Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L ⁻¹ de cobre, 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , temperatura de 25°C, área anódica 15cm ²	50
Figura 22 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO ₂ em solução contendo 200 mg L ⁻¹ de cobre, 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , temperatura de 25°C, área anódica 15cm ²	51
Figura 23 - Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO ₂ em solução contendo 200 mg L ⁻¹ de cobre, 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , temperatura de 25°C, área anódica 15cm ²	52
Figura 24 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO ₂ em solução contendo 200 mg L ⁻¹ de cobre, 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , temperatura de 25°C, área anódica 15cm ²	53

Figura 25 Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO₂ em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm²..... 54

Figura 26 - Gráfico de normalidade dos dados para oxidação de cianeto livre e total respectivamente, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm²..... 55

Figura 27 - Gráfico de normalidade dos dados para oxidação de cianeto livre e total respectivamente, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO₂ em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm²..... 55

Lista de Tabelas

Tabela 1- Relação de ciano-complexos metálicos e suas estabilidades relativas.	8
Tabela 2- Padrões de lançamento de efluentes	9
Tabela 3- Padrões estabelecidos por outros países	9
Tabela 4 - Condições do planejamento experimental para cada ensaio, utilizadas na oxidação de cianeto livre e total para o eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO ₂).	29
Tabela 5 - Condições do planejamento experimental para cada ensaio, utilizadas na oxidação de cianeto livre e total para o eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO).	30
Tabela 6 - Variáveis independentes e níveis empregados no planejamento experimental para a oxidação de cianeto livre e total utilizando o eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO ₂).	30
Tabela 7 - Variáveis independentes e níveis empregados no planejamento experimental para a oxidação de cianeto livre e total utilizando o eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO).	31
Tabela 8 – Resultados da oxidação de cianeto livre e total, com eficiência de corrente e consumo energético específico empregando anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO ₂) após 60 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , área = 15 cm ² , conforme experimento da tabela 4.	41
Tabela 9- Resultados da oxidação de cianeto livre e total, com eficiência de corrente e consumo energético específico empregando anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO ₂) após 60 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L ⁻¹ de CN ⁻ e 231 mg L ⁻¹ de CN _T , área = 15 cm ² , conforme experimento da tabela 4.	42
Tabela 10 – Variação de massa do anodo após 60 minutos de eletrólise com eletrodo de Ti/RuO ₂ e temperatura de 25°C.	43
Tabela 11 – Variação de massa do anodo após 60 minutos de eletrólise com eletrodo de Cu/CuO e temperatura de 25°C.	43
Tabela 12 - Teste "t-Student" eficiência de corrente e consumo específico de energia para oxidação de cianeto livre e total utilizando anodos de titânio revestido com oxido de rutênio e cobre revestido com óxido de cobre, conforme resultados das tabelas 4 e 5.	46

Tabela 13 - Média da eficiência de corrente e custo energético para a degradação de cianeto livre.	56
Tabela 14 - Média da eficiência de corrente e custo energético para a degradação de cianeto total.	56
Tabela 15 - Preço de referência para o substrato de titânio revestido com óxido de rutênio e cobre.	57

1 - INTRODUÇÃO

A água é um recurso finito, essencial para o desenvolvimento da vida e do meio ambiente. Nas últimas décadas com a escassez desse recurso a comunidade científica buscou alternativas para o tratamento de efluentes. Existem diferentes tecnologias de tratamento de efluentes contendo cianeto, tais como biológicos, físicos, químicos e eletroquímicos (ACHEAMPONG; PAKSIRAJAN; LENS, 2013; COSTA et al., 2008; FOCO; TÉRAN, 2007; GAO et al., 2013; HILSON; MURCK, 2001; HUERTAS et al., 2010; KUYUCAK; AKCIL, 2013; SABA et al., 2011; SCHNEIDER, 2009).

Os compostos de cianeto são empregados em diferentes setores da indústria, sendo que 80% da produção destina-se à manufatura de plásticos tais como o náilon, tecidos para a área médica e fármacos, em processos de recobrimento de superfícies, em aplicações fotográficas e produção de borracha. Os outros 20% são utilizados, na forma de cianeto de sódio, principalmente na mineração de ouro (RIANI; PINA; LEÃO, 2007).

O cianeto vem sendo largamente empregado na mineração por mais de um século. Apesar do uso de cianeto ser o responsável por diversos acidentes ambientais, ele ainda se mostra a opção mais adequada para a indústria de mineração de ouro, um fator determinante para isso é a utilização do ar como único agente oxidante para a extração do ouro. Cerca de 600 mil toneladas de cianeto por ano, são utilizados na mineração, sendo que 95% é empregada na extração de ouro e prata (DUTRA et al., 2002). Contudo, a extração de minérios auríferos gera uma quantidade substancial de efluentes cianídricos, tornando necessário o seu tratamento. Efluentes com concentração de cianeto total na faixa de 100 a 500 mg/L e pH em torno de 10,5, além de ouro residual, metais pesados complexados entre eles o cobre e outros íons metálicos em menor proporção (REYES-CRUZ; GONZÁLEZ; OROPEZA, 2004).

Processos eletroquímicos vêm sendo estudados cada vez mais para o tratamento de efluentes aquosos. Esses processos quando comparados a outros tratamentos como os processos oxidativos, que apesar de apresentam um menor custo de instalação, quando comparado à rota eletrolítica, geram

quantidades significativas de resíduos tóxicos que demandam elevados custos para seu gerenciamento. Devido a isso a rota eletrolítica apresenta-se como um método promissor no que diz respeito à eficiência e economia, ganhando cada vez mais uma posição na indústria. Algumas das vantagens são: facilidade de operação, não faz uso de reagentes químicos, tornando-os mais limpos que os demais tratamentos (CHENG et al., 2002; LEMOS, 2008).

Através do uso de diferentes materiais de eletrodo, o processo eletroquímico tem se mostrado uma alternativa eficiente e viável do ponto de vista econômico e ambiental no tratamento de diversos tipos de efluentes (FIERRO *et al.*, 2009; DING *et al.*, 2007; KONG *et al.*, 2007). Diferentes materiais anódico (Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Pt, Ti/PbO₂, Aço inox, diamante dopado com Boro-DDB) têm sido utilizados em células eletrolíticas para tratamento de efluentes cianídricos (LANZA; BERTAZZOLI, 2002; POMBO; DUTRA, 2013; STAVART; LIERDE, 2001; VALIŪNIENĖ; ANTANAVIČIUS; MARGARIAN, 2013).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução de nº 357 de 2005, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Os lançamentos só poderão ocorrer se os efluentes forem devidamente tratados de acordo com os padrões estabelecidos pelo órgão ambiental (“Conselho Nacional do Meio Ambiente,” 2011). A concentração limite estabelecida para o descarte de cianeto é de 0,2 e 1,0 mg/L de cianeto livre e total respectivamente.

1.1- OBJETIVOS

1.1.1- Objetivos gerais

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo principal a oxidação cianeto de soluções diluídas, com composições químicas semelhantes aos efluentes gerados na indústria minero-metalúrgica de ouro, empregando uma célula eletroquímica dotado de eletrodos de trabalho de Ti/RuO₂ e de Cu/CuO, evitando o descarte de efluentes fora das condições e padrões de lançamento estabelecidos pelo CONAMA.

1.1.2- Objetivos específicos

Baseados inicialmente na realização de uma revisão bibliográfica foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar o eletrodo de Cu/CuO por deposição eletroquímica visando obter um revestimento estável com características eletrocatalíticas;
- Caracterizar a morfologia dos anodos de Ti/RuO₂ e Cu/CuO;
- Estudar as técnicas de voltametria cíclica, visando identificar a faixa de potencial de oxidação mais adequada para decomposição de cianeto, bem como a influência de variáveis tais como concentração de hidroxila e agitação do eletrólito;
- Realizar ensaios comparativos quanto ao desempenho energético entre placas de Ti/RuO₂ e de Cu/CuO, empregados como anodo, analisando a influência de hidroxila, potencial anódico e agitação da solução eletrolisada na degradação de cianeto;

- Empregar ferramentas estatísticas visando identificar as variáveis significativas no processo de oxidação do cianeto de efluentes sintéticos (diluídos).

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

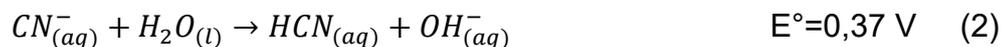
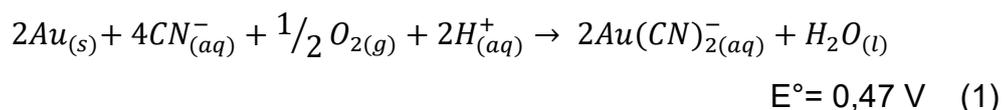
2.1 - Extração de Ouro

O Brasil ocupa a sexta posição mundial em termos de reserva de ouro, com cerca de 2 mil toneladas métricas de minério (“Departamento Nacional de Produção Mineral,” 2011; JONES, A. *et al.*). Os principais estados produtores de ouro no Brasil são Minas Gerais, Goiás, Bahia e Pará com, respectivamente 64%, 11%, 11% e 3% da produção total e as principais companhias são Anglogold, Ashanti, Yamana Gold e Kinross.

O seu beneficiamento ainda é um dos grandes desafios da mineração, uma vez que a sua ocorrência na crosta terrestre normalmente ocorre em sua forma nativa, podendo também estar incluso ou associado à matriz de sulfetos como a pirita, arsenopirita, pirrotita, calcopirita e além de outros materiais como carbonatos, silicatos, óxidos, etc., na ordem de 0,4 gramas de ouro por tonelada de rochas extraídas (NORGATE; HAQUE, 2012).

O cianeto liga-se prontamente ao ouro, prata e a outros metais, podendo possibilitar a recuperação de cerca de 90% do metal mesmo em minérios de baixo teor. Essa característica faz com que o seu uso seja viável e rentável para a extração de ouro (ACHEAMPONG; PAKSIRAJAN; LENS, 2013; LEMOS; SOBRAL; DUTRA, 2006). A extração de ouro é feita através da técnica de lixiviação na presença de um agente oxidante, como o oxigênio, com auxílio de agentes complexantes específicos, como cianeto que tem como função formar complexos estáveis solúveis com o ouro, de acordo com a reação 1 (TRINDADE; BARBOSA, 2002). Após o metal precioso ser extraído do minério e da lixívia, o cianeto e metais pesados encontrados em águas residuais são descarregadas como efluente em bacia de rejeitos, gerando um passivo ambiental. Esse efluente de mineração pode conter concentrações de cianeto total de até 215 mg L⁻¹.

O processo de extração deve ser feito de forma cautelosa, uma vez que, quando dissociado o íon cianeto forma o cianeto de hidrogênio, que é um gás altamente tóxico, de acordo com reação (2).



O cianeto de hidrogênio é um ácido fraco ($K_a = 4,89 \times 10^{-10}$) cuja dissociação em solução aquosa é dependente do pH, como pode ser visto na Figura 1. Em pH 9,3, as duas espécies envolvidas estão em concentrações iguais. Contudo, o cianeto de hidrogênio, tem uma alta pressão de vapor que prontamente se volatiliza (ponto de ebulição 25,6 °C), causando problemas ambientais e perdas de cianeto. Conseqüentemente, a maioria das operações que envolvem os íons de cianeto devem ser realizadas em pH superior a 10, onde há a predominância de espécies dissociadas CN^- .

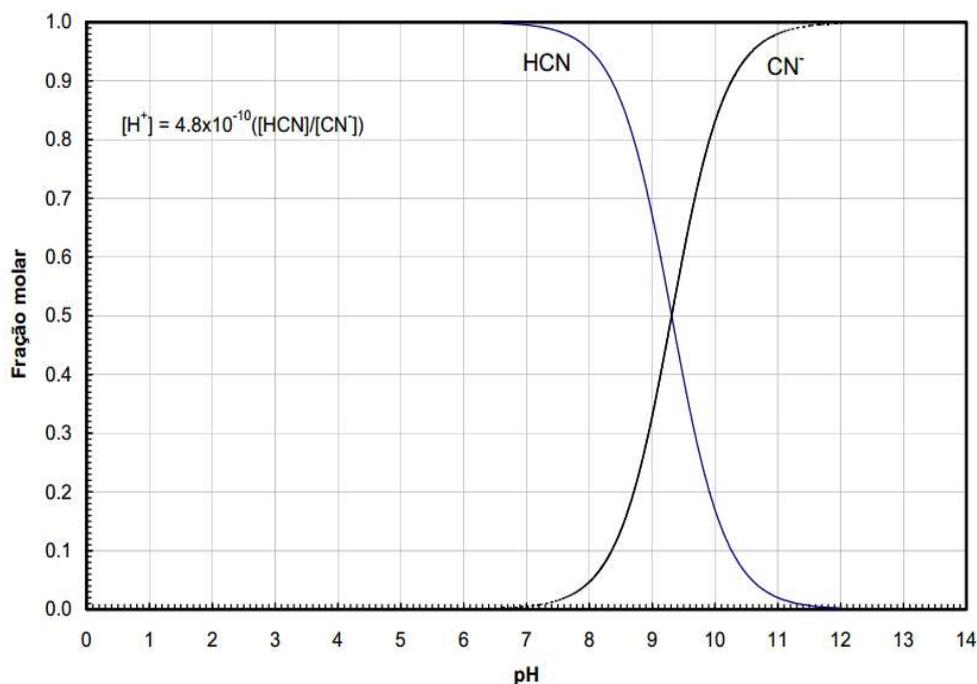


Figura 1- Diagrama de distribuição do HCN em função do pH

2.2 – Problemas associados ao uso de Cianeto

O íon cianeto (CN^-) e (HCN), que são a forma denominada livre, é uma espécie química que pode ser encontrada com frequência em efluentes

resultantes da extração do ouro e que se combina com outras espécies desse efluente, formando complexos tóxicos (MARSDEN e HOUSE, 1992).

As maiores fontes poluidoras com cianeto são: refino eletrolítico, eletrodeposição de metais, tratamento de aços, descartes dos processos de mineração, usinas siderúrgicas e metalúrgicas, indústrias químicas de compostos orgânicos e estações de tratamento de água (FUGIVARA, 1997). Estima-se que anualmente são manufaturados mundialmente cerca de 2,6 milhões de toneladas de produtos de cianetos. Aproximadamente 20% da produção mundial de cianeto, ou seja, cerca de 600 mil toneladas, é utilizada na mineração. A maior parte desta, cerca de 95% é empregada na lixiviação de ouro e prata. (LEMOS, 2008) relata os diversos acidentes que ocorreram ao longo dos anos em diferentes países envolvendo cianeto. Esses acidentes geralmente decorrem de vazamentos e derramamento de efluentes proveniente da mineração de ouro.

No Brasil também são relatados alguns acidentes envolvendo descarte de efluentes cianídricos. Bem como a poluição da baía de Babitonga localizada próxima ao pólo industrial da grande Joinville (SC), onde indústrias fazem descarte de efluentes fora dos padrões estabelecidos pelos órgãos públicos ambientais (CASAGRANDE, 2009).

A característica toxica do cianeto afeta as mais diversas formas de vida. Para o homem a concentração letal de cianeto livre (CN^-) está entre 50 e 200 mg/L; a morte pode ocorrer em apenas uma hora. Já para peixes que constituem um grupo mais sensível ao cianeto, as concentrações de cianeto livre entre 0,05 e 0,2 mg/L são fatais para a maioria das espécies de peixe. Em sua forma mais nociva o ácido cianídrico é um gás incolor, inodoro e com um típico odor amargo, lembrando amêndoas. O homem quando exposto a esse gás numa concentração entre 100 e 300 mg/L pode chegar ao óbito entre 10 e 60 minutos (MARDER, 2002; YANG et al., 2011).

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

Tabela 1- Relação de ciano-complexos metálicos e suas estabilidades relativas.

Caracterização	Principais Compostos
Cianetos livres	CN^- , HCN
Compostos simples	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> { </div> <div> <p>Prontamente solúvel</p> <p>Relativamente solúvel</p> </div> </div>
Complexos fracos	$Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_3^-$, $Cd(CN)_4^{2-}$
Complexos moderadamente fortes	$Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Ag(CN)_2^-$
Complexos fortes	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(CN)_6^{4-}$, $Au(CN)_2^-$

2.3 - Legislação Ambiental

No Brasil a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, e em vários países a legislação ambiental regula o descarte de efluentes sobre corpos d'água limitando a carga poluidora lançada de acordo com o tipo de uso estabelecido para a água do corpo receptor (classe da água).

A poluição é definida como degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população
- Criem condições adversas as atividades sociais e econômicas
- Afetem desfavoravelmente a biota
- Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente
- Lancem materiais ou emitam energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos

Assim, esta legislação, em seu Artigo 3º estabelece que: os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente, nos corpos receptores, após o devido tratamento e desde que obedecem as condições, padrões e exigências dispostas nesta resolução (“Conselho Nacional do Meio Ambiente,” 2011).

Na Tabela 2 encontram em destaque os padrões estabelecidos pela resolução Conama número 357/05 para os efluentes cianídricos possam ser lançados nos corpos receptores sem causar grandes danos ao meio ambiente. Já na Tabela 3 os padrões estabelecidos por outros países

Tabela 2- Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos
Arsênio total	0,5 mg/L
Bário total (Não se aplica para lançamentos em águas salinas)	5,0 mg/L
Bário total	5,0 mg/L
Cádmio total	0,2 mg/L
Chumbo total	0,5 mg/L
Cianeto total	1,0 mg/L
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L
Cobre dissolvido	1,0 mg/L

Tabela 3- Padrões estabelecidos por outros países

Localidade	CN⁻ Total em mg/L
África do Sul	0,5
British Columbia/Canadá	0,1 - 0,5
Chile	1
México	2
Ontário/Canadá	1
Quebec/Canadá	1,5
USA	0,2 – 2

2.4 – Tecnologia eletroquímica no tratamento de efluente cianídrico

Clevenger e Hall foram os pioneiros no estudo da oxidação eletroquímica de cianeto, que logo se mostrou uma alternativa viável para tratamento de efluentes cianídricos, pelo fato de não gerar intermediários tóxicos, permitindo tanto a reciclagem como a decomposição do cianeto (DUTRA et al., 2002).

Segundo POMBO (2006), processos eletrolíticos apresentam vantagens importantes em comparação com outros tratamentos de efluentes, tais como:

- 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;
- Custo operacional competitivo, quando comparado com o de outros processos com a mesma finalidade;
- Uso do catalisador na forma de revestimento o de eletrodos metálicos;
- Formação de espécies reativas na superfície do eletrodo,

A eletroquímica oferece diversas maneiras possíveis para remediar problemas ambientais, especialmente no caso de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Sendo que o elétron é o principal reagente na aplicação desta técnica, não sendo necessário o uso de outros compostos químicos que possam ser tóxicos e gerar subprodutos (XAVIER, 2012).

A eletrooxidação pode ocorrer de duas maneiras: oxidação direta ou indireta.

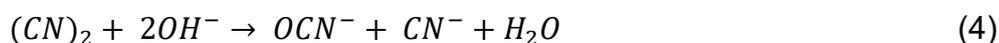
A eletrooxidação direta é indicada para soluções com concentrações de cianeto, acima de 1.000 mg/L, onde os íons cianeto são oxidados a cianato diretamente na superfície do ânodo através do radical hidroxila $[\text{OH}^\cdot]$ adsorvido

fisicamente na superfície do eletrodo, em meio fortemente alcalino, não necessitando de reagentes químicos (DUTRA e LEMOS, 2011). Os mecanismos para a oxidação direta dos íons cianeto são representados nas reações (3), (4) e (5). (LEMOS, 2008)

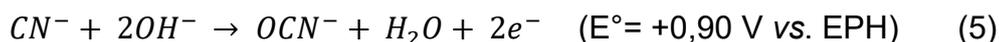


Onde, $(CN)_2$ é um intermediário gasoso conhecido como cianogênio, que é extremamente tóxico.

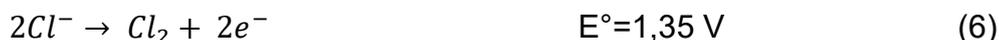
A Reação (4) é seguida pela hidrólise do cianogênio para formar cianato e cianeto livre:



Reação global:



A eletrooxidação indireta é indicada para efluentes com concentrações de cianeto inferiores a 500mg/L, o cianeto é oxidado através de agentes oxidantes gerados eletroquimicamente. Onde a adição de reagentes químicos, como o cloreto de sódio (NaCl), onde os íons Cl^{-} são oxidados a Cl_2 , produzindo íons hipoclorito ClO^{-} em meio neutro ou levemente alcalino, que oxidam o cianeto, gerando cianato (CNO^{-}) que é uma espécie menos tóxica. Os mecanismos para a oxidação indireta dos íons cianeto são representados nas reações (6), (7) e (8) propostos por Bejankiwar *et al.* (2005).



O tratamento de efluentes diluídos pode ser contornado com o auxílio de eletrodos porosos, de elevada área superficial, em volumes mais compactos,

aliados a uma maior agitação da solução (LEMOS, 2008), tornando o processo eletrolítico mais eficaz, uma vez que as espécies eletroativas são conduzidas até a interface eletrodo/eletrólito mais rapidamente, pois o transporte de massa é facilitado.

2.4.1 – Eletrooxidação de Cianeto

As pesquisas sobre a eletrooxidação no tratamento de efluentes surgiram no século XIX com as investigações da degradação eletroquímica do cianeto (CHEN, 2004).

A partir de soluções sintéticas de ciano complexos de cobre (ZHOU; CHIN,1993) baixaram a concentração de cianeto de 580 para 10 ppm. A eficiência de corrente variou de 9 a 23% e o consumo energético de 80 a 340 kWh/kg CN⁻, dependendo das condições experimentais.

(CHEN, 2004), estudou a oxidação eletroquímica de solução de cianeto de cobre, e grande parte de cianeto foi oxidada a cianato num potencial de 0,90V vs. Hg/HgO usando anodo de titânio platinizado. Com um potencial de 0,70 V vs. ECS. (SZPYRKOWICZ et al. ,2005 a,b) mostrou que o eletrodo de aço inoxidável é eficiente na degradação do cianeto. Ambos autores afirmam que o filme de óxidos de Cu(II)/Cu(I) formado na superfície do eletrodo apresenta característica eletrocatalítica na eletrooxidação de cianeto.

No trabalho realizado por (SANTOS, 2003) a degradação do cianeto foi superior a 80%. O consumo energético foi de 211,8 kWh/kg CN⁻ degradado.

2.4.2 – Fatores que influenciam a eficiência do processo de eletrooxidação de efluentes cianídricos

Vários parâmetros podem influenciar a eficiência de eletro-oxidação de cianeto. Dentre eles pode-se citar: densidade de corrente, potencial aplicado, temperatura, material de eletrodo, tempo de eletrólise, eletrólito suporte, vazão, pH, condutividade do eletrólito, distância dos eletrodos, etc., (MAZLOOMI;

SULAIMAN, 2012) Em um estudo experimental o ideal é controlar um maior número de variáveis, no entanto nem sempre é possível, devido ao tempo e custo do processo. Desta forma, o potencial anódico, concentração de hidroxila e agitação do eletrólito foram as variáveis escolhidas no processo de oxidação eletroquímica de cianeto.

2.4.2.1- Concentração de hidroxila

O radical hidroxila [OH[•]] é a segunda espécie mais oxidante conhecida, depois do flúor, reagindo rapidamente com os compostos do meio (XAVIER, 2012).

O trabalho realizado por Navarro *et al.* (2003), mostrou que o incremento da concentração de íons hidroxila de 0,001 para 0,10 M leva a um aumento na taxa de oxidação do cianeto, reduzindo o tempo de eletrólise de 65 para 18 minutos, devido à maior força iônica da solução. Já no trabalho de Lemos (2008), maiores densidade de corrente foram alcançadas com maiores concentrações de hidroxila. Lemos (2008) também relata que a reação de oxidação dos íons de cianeto depende da concentração de hidroxila do meio.

No trabalho de Cheng *et al.* (2002), foi observado que com uma maior concentração de hidroxila, resulta em um grande aumento nas densidades de corrente para a oxidação de cianeto, comprovando a grande influência da concentração de hidroxila na oxidação dos íons cianeto. Ainda foi observado que o incremento da concentração de hidroxila de 1 para 16 mM de hidróxido de sódio, o eletrodo foi coberto por uma película negra, sendo identificado como CuO.

2.4.2.2- Potencial anódico

No trabalho de recuperação eletrolítica de cobre, ouro, prata de efluentes de mineração de ouro desenvolvido por Lemos (2008), houve um aumento da taxa de remoção de íons cianeto com a elevação do potencial anódico. Os resultados obtidos indicaram que a tensão da célula teve um papel importante

na oxidação do cianeto. Assim sendo, a oxidação do cianeto ocorreu mais rapidamente quando o potencial aplicado foi de 5,0 V.

Já no trabalho de Eletrorrecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos desenvolvido por Pombo, (2006), a oxidação de cianeto livre, ocorreu em potenciais superiores a 0,94 V vs. ECS.

2.4.2.3- Agitação do eletrólito

O trabalho de recuperação de cobre eletrolítico a partir de solução gasta de cubas de eletrodeposição em meio cianídrico realizado por Dutra et al. (2007), a influência da velocidade de rotação do eletrodo pode ser observado, uma vez que o efeito do acréscimo da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho aumentou a densidade de corrente.

Pombo (2006), em seu trabalho de eletrorrecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos relatou que com 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.

Num estudo realizado por Rocha (2005) sobre remoção eletrolítica de cobre de efluentes cianídricos proveniente de unidade de eletrodeposição industrial, mostrou que a rotação de um eletrodo pode ser usada para fornecer taxas de transferência de massa elevadas. O aumento da velocidade de rotação do eletrodo, levou a uma maior taxa de remoção de cianeto.

No trabalho "Tratamento de solução sintética de efluente de galvanização através da conversão de cianeto de sódio em um complexo insolúvel" desenvolvido por Ismail et al. (2009), Os resultados mostraram que a eficiência de remoção de cianeto aumentou à medida que a velocidade de mistura foi aumentada, conseguindo alcançar uma concentração de cianeto livre de 0,095mg/L.

2.5 - Eficiência de corrente

A lei de Michael Faraday foi enunciada em 1834, correlacionando a corrente elétrica e a quantidade de substância oxidada ou reduzida num eletrodo. Ele estabeleceu dois princípios básicos

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 na equação 1:

$$m = Mit/nF \quad (1)$$

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. Abaixo na equação (2) encontra-se uma adaptação da fórmula original para oxidação de cianeto, relacionado a concentração inicial de cianeto, com a concentração final encontrada em cada ensaio.

$$E_C = \frac{\text{conc.inicial } CN^-}{\text{conc.fina}l \text{ } CN^-} \quad (2)$$

2.6 - Consumo energético

O consumo energético específico da célula (CE) pode ser calculado pela equação 3:

$$C_E = \frac{VIt}{E_C} \quad (3)$$

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 cianeto é teoricamente oxidado por uma carga correspondente a 26,8 A.h, tem-se que:

$$26/2g - 26,8 A.h$$

$$1000g - X$$

onde $x = 2061,5$ A.h, isto é, a carga necessária para a oxidar 1 kg de cianeto, a partir de uma solução de NaCN. Substituindo este valor na Equação (4), a equação se tornará específica para o caso do cianeto ($CN^- + 2OH^- \rightarrow OCN^- + H_2O + 2e^-$).

$$\text{Logo: } CE_{CN} = 2,06 \frac{V}{E_C} \text{ (em kWh/kg)} \quad (4)$$

2.7 – Materiais de eletrodos

Inúmeros trabalhos relatam a eficiência da oxidação de diversos poluentes sobre diferentes materiais de eletrodo (PARASURAMAN et al., 2013; WENG; ZHOU; ZHANG, 2013; XAVIER, 2012; YAP; MOHAMED, 2007; YUN-HAI et al., 2012). Os ânodos dimensionalmente estáveis (DSA), possuem elevada estabilidade química e física e atividade eletrocatalítica, podendo auxiliar no processo de oxidação dos poluentes encontrados em diferentes tipos de efluentes.

De acordo com Yun-Hai et al. (2012), os materiais de ânodo podem ser classificados em ativos e não ativos. Os anodos ativos, tais como carbono, grafite, platina, óxido de irídio e óxido de rutênio apresentam baixo sobrepotencial para geração de oxigênio. Já os anodos não ativos, como o dióxido de estanho, dióxido de chumbo, eletrodos de diamante dopado com boro têm maior sobrepotencial para geração de oxigênio, desta forma são mais eficientes na oxidação de espécies mais refratárias à degradação

A aplicação do processo de oxidação eletroquímica geralmente está associada a grandes quantidades de energia elétrica. A fim de aumentar a eficiência energética e diminuir o seu consumo, o material de eletrodo tem sido investigado. A geometria e os depósitos, geralmente óxidos, que se formam na superfície dos eletrodos, são parâmetros a serem investigados, pois podem apresentar atividade eletrocatalítica, diminuindo assim o consumo de energia.

A escolha do material de eletrodo na oxidação de efluentes é de grande importância, para que se tenha um processo eficiente.

2.7.1- Eletrodo de Titânio Revestido com Óxido de Rutênio

Eletrodos revestidos de óxidos metálicos tem se mostrado uma alternativa bastante promissora. A sua eficiência na degradação de efluentes, é devido à elevada atividade catalítica, maior densidade de corrente de troca, para geração de oxigênio, resistência à corrosão, estabilidade química e mecânica (COSTA et al., 2008; FORNAZARI et al., 2009).

Dentre a grande variedade de tipos de eletrodos, os do tipo (DSA) denominados como ânodos dimensionalmente estáveis, usualmente conhecidos por sua sigla em inglês DSA®-Dimensionally Stable Anodes, têm apresentado resultados promissores, pois são constituídos de um suporte metálico barato, frequentemente titânio, sobre o qual é depositado óxidos metálicos, por decomposição térmica (SANTOS, 2011).

Rocha (2005), utilizou o eletrodo de Ti/RuO₂ para a oxidação de cianeto total em efluentes industriais de galvanoplastia com concentração inicial de 27g L⁻¹, reduzindo a concentração em torno de 99% com um consumo energético e

a eficiência de corrente, após cinco horas de eletrólise, de 11,50 kWh Kg⁻¹ e 10,45% respectivamente. No trabalho desenvolvido por (LANZA; BERTAZZOLI, 2002), a oxidação de cianeto livre de efluentes de galvanoplastia com concentração inicial de 100 mg L⁻¹, o consumo energético foi de 12 kWh/kg para a oxidação de 90% de cianeto.

2.7.2- Eletrodo de Cu/CuO

Os eletrodos de cobre recobertos por óxido de cobre possuem uma superfície porosa apresentando portanto uma elevada área superficial, e conseqüentemente uma maior interface eletrodo/eletrólito mais adequada para o tratamento de soluções diluídas.

Diversos autores tem relatado a eficiência do cobre como material de eletrodo na oxidação eletroquímica de alguns compostos (KARIM-NEZHAD; JAFARLOO; DORRAJI, 2009; KARIM-NEZHAD; SEYED DORRAJI, 2010). Sua eficiência foi comprovada pela presença do óxido de cobre encontrado na superfície do metal.

Segundo Lemos; Sobral e Dutra (2006), o filme de óxido de cobre, formado na superfície do eletrodo, exibe propriedades catalíticas no processo de oxidação eletroquímica de cianeto a cianato.

Já no trabalho desenvolvido por Casetta; Gatta (2000), a atividade electrocatalítica da película de cobre foi avaliada, e bem sucedida em meio alcalino para a eletrooxidação de várias moléculas orgânicas e inorgânicas.

Pombo e Dutra (2013), mostraram que a formação da película anódica de CuO, catalisou a reação de oxidação de cianeto, alcançando concentrações de 0,08 mg/L de cianeto. A concentração de cianeto caiu de 250 para 10 mg/L com uma eficiência de corrente de 83% e o consumo de energia de cerca de 10 kWh/kg CN por (REYES-CRUZ et al, 2004).

No trabalho de POMBO (2006), A formação de óxidos de cobre no anodo aconteceu num potencial anódico de aproximadamente 0,85 V vs. ECS, e foi

comprovado seu efeito catalisador da reação de oxidação do cianeto livre em soluções de indústrias de galvanoplastia com concentração inicial de 26 ppm

2.8- Análise comparativa entre o desempenho de anodos de Ti/RuO₂ e Cu/CuO

Vários trabalhos relatam o emprego do titânio revestido com óxido de rutênio como anodos dimensionalmente estáveis (FORNAZARI et al., 2009; LANZA; BERTAZZOLI, 2002; ROCHA, 2005). Em virtude da maior densidade de corrente de troca do titânio, em comparação com outros materiais, para a reação de geração de oxigênio, espera-se obter melhores eficiências de corrente no processo de oxidação (PLETCHER e WASH, 1993). Já o emprego do cobre revestido com óxido de cobre é bastante defendido por vários autores por apresentar uma elevada atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de cianeto (CHENG; GATTRELL, 2006; SHOESMITH; SUNDER, 1983; SZPYRKOWICZ; KELSALL; SOUTO, 2005a, 2005b).

Para avaliar as diferenças nos desempenhos de material de anodo, formulou-se a “hipótese H₀” de que não existe diferença significativa entre a média da eficiência de corrente e do consumo energético específico da célula com o anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂) e cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO), ou seja as médias são iguais. E para “hipótese H₁” de que a média da eficiência de corrente e do consumo energético específico do eletrodo de Ti/RuO₂ são diferentes do eletrodo de Cu/CuO. Tais hipóteses são definidas na estatística como “hipótese nula” e “hipótese alternativa” e denotada respectivamente por H₀ e H₁ (SPIEGEL, 1977)

O teste “t de Student”, é empregado para comparar um grupo de medidas com outro, de modo a decidir se são ou não diferentes, e com um número de amostras menores que 30.

Para avaliar essa hipótese deve ser verificado se a média da eficiência de corrente e do consumo energético específico de um eletrodo são iguais ou diferentes em relação a outra média.

$$H_0: \mu_d = 0$$

$$H_1: \mu_d \neq 0$$

Onde:

$$\mu_d = \mu_{\text{eletrodo de Cu/CuO}} - \mu_{\text{eletrodo de Ti/RuO}_2}$$

Para testar a hipótese nula H_0 utilizou-se a estatística t , equação 5 e o teste de significância de 5% com ($t = \pm 2,365$) para rejeitar H_0 .

$$T = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (5)$$

Onde:

\bar{x} valor da média amostral dos eletrodo de Ti/RuO₂ e Cu/CuO

μ_0 valor da média populacional sob a hipótese nula esperada da população.

s Valor do desvio padrão amostral

n representa o tamanho da amostra

- Teste bilateral: se $T_{\text{obs}} > t_{\alpha/2}$ ou se $T_{\text{obs}} < -t_{-\alpha/2}$, rejeitamos H_0 . Caso contrário, não rejeitamos H_0 .

Cabe destacar que costuma-se adotar um nível de significância de 5% ao delinear um teste de hipótese para reduzir erros. Isto significa que existem cerca de 5 chances em 100 de se rejeitar uma hipótese quando ela deveria ter sido aceita. Essa ideia é mostrada na Figura 2, que mostra que podemos ter 95% de confiança em que o score T esteja dentro do intervalo e que os dados seguem a distribuição normal, ou seja, os dados são simétricos em torno da média populacional.

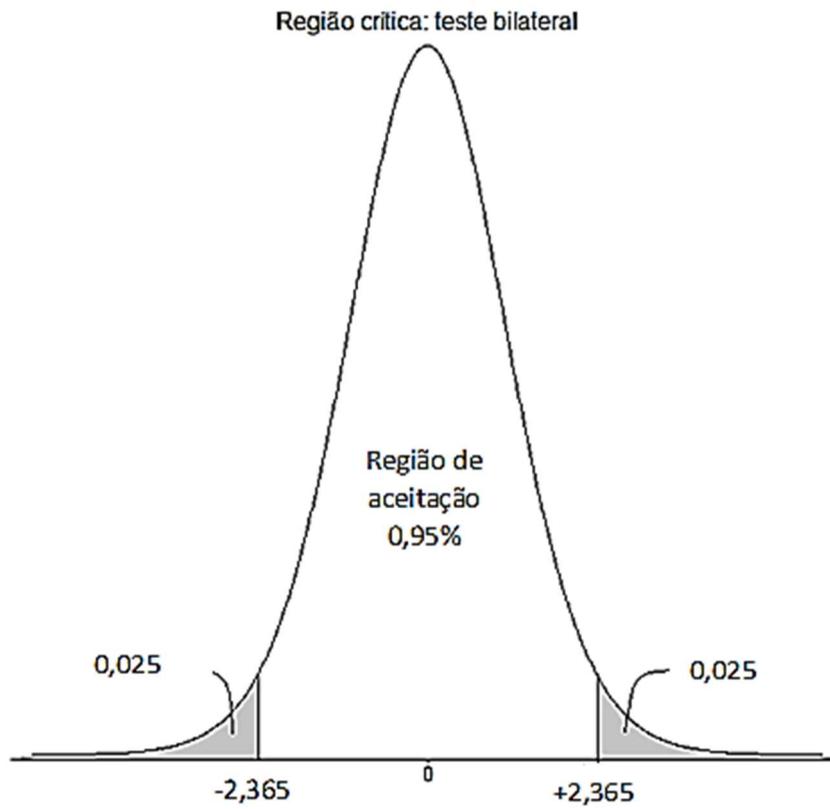


Figura 2- Distribuição bilateral do t de Student (portal action 2014)

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão abordadas a metodologia, as técnicas de caracterização, os equipamentos e os materiais utilizados para realização da presente dissertação.

3.1- Eletrodos

Os eletrodos de trabalho utilizados foram de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂), um anodo dimensionalmente estável adquirido junto a De Nora/Brasil, e cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO) preparados no laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEA (COPPE/UFRJ) pelo método de oxidação eletroquímica. Uma espiral de platina foi utilizada como contra eletrodo e o par prata/cloreto de prata (Ag/AgCl, E°=0,222 V vs. EPH-Eletrodo Padrão de Hidrogênio) em solução saturada de KCl como eletrodo de referência.

3.2 – Preparo de soluções sintéticas

Todas as soluções empregadas nos ensaios voltamétricos e eletrólises foram preparadas a partir de reagentes químicos de elevada pureza, sendo pesados em balança analítica Mettler Toledo, modelo AB 204. O cianeto de sódio (98%), hidróxido de sódio (97%) e sulfato de potássio (99%) foram adquiridos junto a Vetec Química Fina Ltda, já o sal de cianeto de cobre (98%) foi adquirido junto a Merck.

Para resultar na concentração de cianeto livre desejada 150 mg, foram dissolvidos 0,198 g de CuCN; 0,150 g de NaCN e 34,46 g de K₂SO₄ (eletrólito de suporte) em 1,0 litro de água. O uso de NaOH ocorreu no preparo das soluções utilizadas nos ensaios voltamétricos e nas eletrólises que visavam estudar a influência da concentração dos íons hidroxila (OH⁻) nas reações anódica. As soluções usadas nos ensaios de voltametria e eletrólise foram preparadas com água bidestilada.

3.3 – Pré-tratamento do substrato

Placas de cobre comercialmente puro, com dimensões de 27 cm X 5 cm foram utilizadas como substrato para obtenção do anodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO). Um pré-tratamento do substrato antes da aplicação do depósito foi realizado para melhorar a qualidade do revestimento, uma vez, que ele torna a superfície do substrato livre de gorduras e impurezas, facilitando a aderência do depósito. Na literatura existem diversas maneiras de realizar esse pré-tratamento (CASAGRANDE, 2009). Neste trabalho, optou-se por usar um método mais simples. O suporte de cobre foi tratado da seguinte maneira: antes da eletrodeposição de óxido de cobre (CuO), as placas de cobre foram cortadas com dimensões de 4 cm X 5 cm, lixadas com (lixa 400 grãos/pol²), para então serem tratadas com solução de ácido sulfúrico 10% (v/v), lavadas com água bidestilada e secas em corrente de ar.

3.4 – Preparação do eletrodo de Cu/CuO

Com o objetivo de verificar o efeito eletrocatalítico do depósito de óxido de cobre na oxidação de cianeto foram preparados eletrodos de cobre revestidos com óxido de cobre (Cu/CuO) em forma de placa.

A obtenção do eletrodo de CuO em placa de Cu foi realizada em solução 1 mol.L⁻¹ de KOH, somente com o objetivo de aumentar a condutividade do eletrólito com, potencial anódico de +0,8 V vs. Ag/AgCl por 3h. Para tal, placas de Cobre (Cu⁰) foram utilizadas como catodo e anodo. Neste processo a placa de Cu utilizada como anodo foi oxidada, sob condições controladas formando um depósito de CuO. A eletrólise foi realizada em pH 10 para garantir a formação do CuO, de acordo com o diagrama Eh vs. pH para o sistema Cu-H₂O, apresentado na Figura 3.

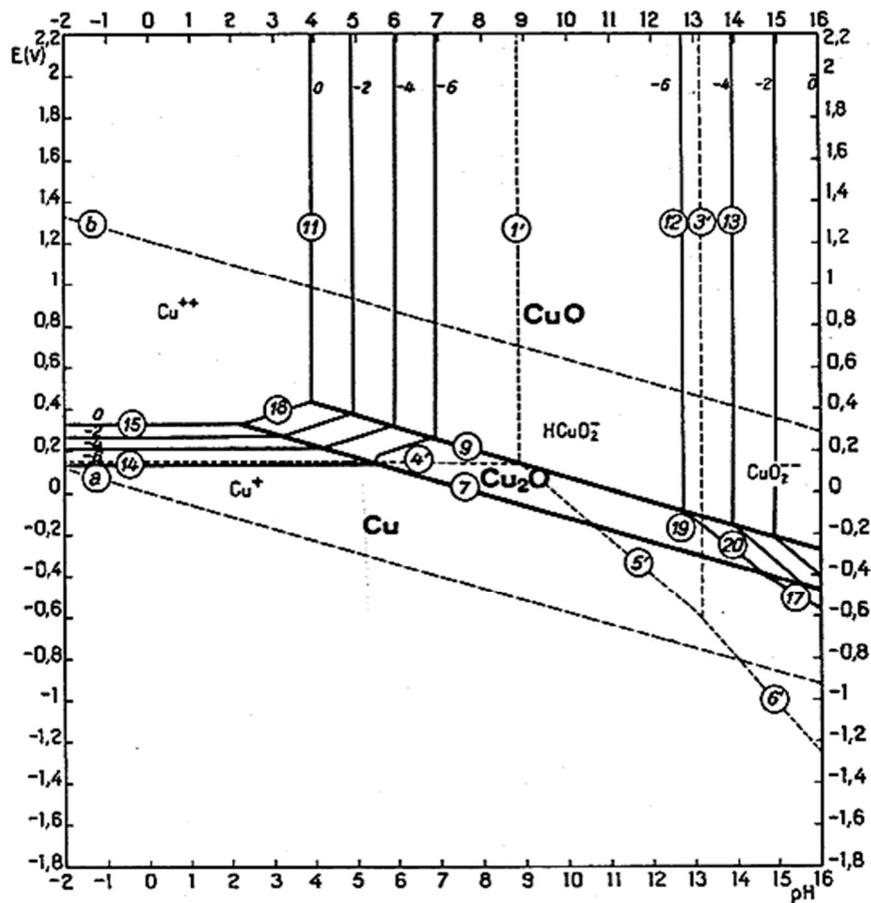


Figura 3- Diagrama Eh-pH do sistema Cu-H₂O (T=25°C), (Pourbaix, 1974)

3.5 – Caracterização microestrutural dos eletrodos

A caracterização microestrutural da superfície dos eletrodos de Cu/CuO e Ti/RuO₂ foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL - JSM 6460, acoplado a um sistema de análise espectroscópica por energia dispersiva (EDS) do Laboratório de Microscopia Eletrônica (PEMM/COPPE/UFRJ). Para obtenção das imagens, foi aplicada uma tensão de 20 kV e as imagens foram obtidas em resolução (1000x) para o eletrodo de Ti/RuO₂ e (5000x) para o eletrodo de Cu/CuO.

3.6 – Caracterização eletroquímica

Os ensaios utilizando as técnicas de voltametria cíclica foram realizados em uma célula de acrílico com capacidade de 300 ml e tampa para 3 eletrodos. A área anódica imersa foi de 1 cm². Os testes foram realizados em solução com concentração de 150 mg.L⁻¹ de CN⁻, 231 mg.L⁻¹ de CN^T e 34,46 g.L⁻¹ K₂SO₄ como eletrólito de suporte com o objetivo aumentar a condutividade da solução. Todos as voltametrias foram realizadas em temperatura ambiente (25°C) e sem agitação.

Os eletrodos utilizados neste experimento foram: titânio revestido com óxido de rutênio e cobre revestido óxido de cobre (eletrodos de trabalho), prata/cloreto de prata (eletrodo de referência) e espiral de platina (contra eletrodo).

Os ensaios de voltametria foram efetuados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE-UFRJ. A Figura 4 mostra a foto da aparelhagem empregada nestes experimentos. Os referidos ensaios foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato IVIUM, modelo CompactStart-e1030.

Em todos os testes foram empregadas velocidades de varredura de 20 mV s⁻¹. Antes do início de cada ensaio, as soluções foram desaeradas pela injeção de nitrogênio, por um período de 20 minutos.

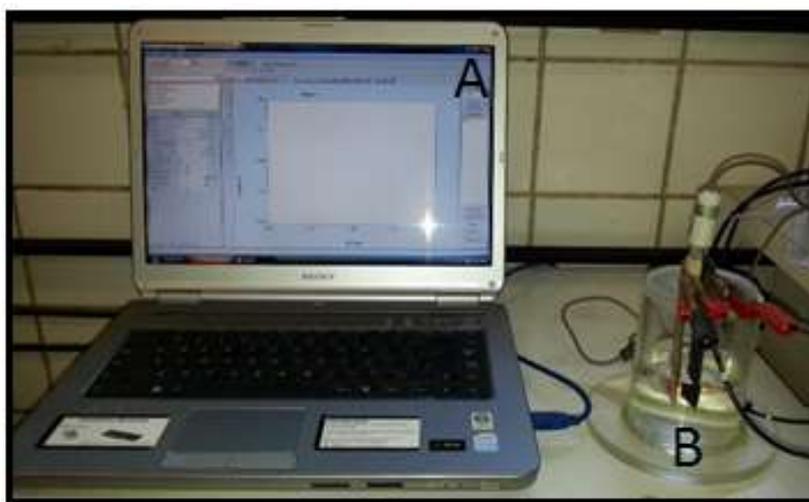


Figura 4 - Montagem experimental empregada nos testes de voltametria: A- potenciostato; B- célula eletroquímica

A meta almejada foi a de adequar o teor cianeto aos padrões ambientais brasileiros, estipulados pelo CONAMA, e (com um consumo energético que tornasse o processo economicamente vantajoso).

3.7 – Ensaio de eletrólise

Os ensaios de eletrólise foram realizados em célula de vidro Pyrex, com tampa em acrílico e capacidade de 300 mL. Para tal, foram utilizados 200 ml de efluente sintético, contendo $0,198 \text{ g.L}^{-1}$ CuCN, $0,150 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCN e $34,46 \text{ g.L}^{-1}$ K_2SO_4 como eletrólito de suporte com eletrodos (Ti/RuO₂ e Cu/CuO) com área anódica imersa de 15 cm^2 . Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C), com agitação de 500 rpm e sem agitação. O potencial anódico foi monitorado constantemente durante a eletrólise.

As eletrólises foram realizadas para se avaliar o desempenho dos eletrodos de trabalho bem como a influência dos seguintes parâmetros de eletrólise: potencial anódico, concentração de hidroxila e agitação da solução na degradação eletroquímica de cianeto livre e total. Na Figura 5 pode ser vista a aparelhagem utilizada nas eletrólises.

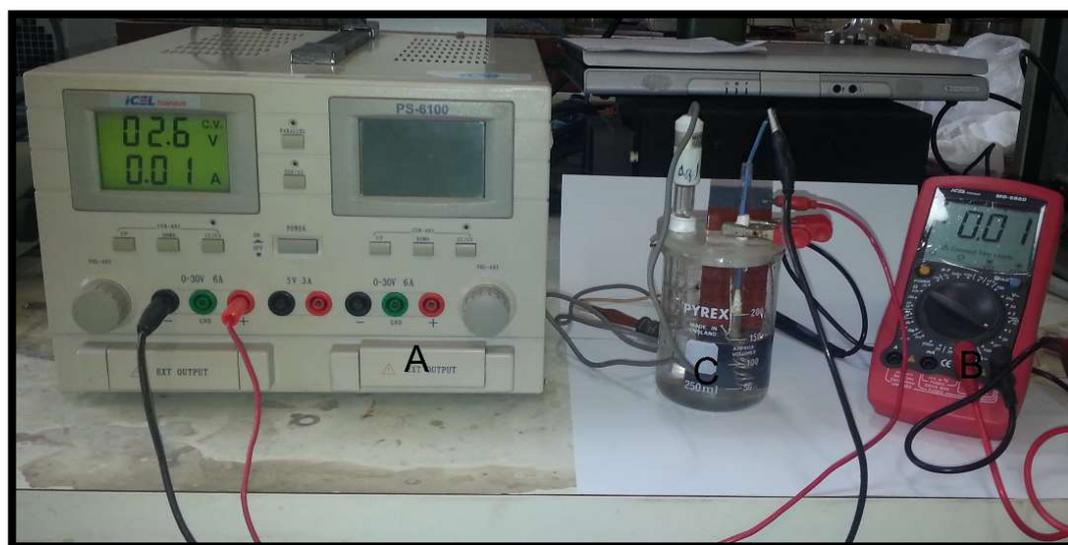


Figura 5 - Sistema para o tratamento eletrolítico do efluente cianídrico diluído. A = fonte de corrente contínua célula eletrolítica; B = multímetro digital e C = célula eletrolítica

3.8 - Custo específico de energia

Fatores importantes devem ser definidos na escolha do melhor processo a ser utilizado no tratamento de efluentes. Um deles é a melhor relação custo-benefício do processo para que seja atingida a qualidade desejada de acordo com a legislação local. Desta forma, foi realizada uma estimativa do custo do processo usando a equação (6), levando em consideração o valor do kWh industrial fornecido pela Light S.A. no Estado do Rio de Janeiro/RJ no mês de janeiro de 2016.

$$C_p = C_E \times P_{KW} \quad (6)$$

Onde, C_p é o custo de energia para oxidar 1kg de cianeto (R\$/kg); C_E é o consumo específico de energia (kWh/kg); P_{KW} é o preço do kWh industrial para janeiro/2016, que foi de R\$ 0,83958.

3.9 – Análises químicas das soluções eletrolisadas

A degradação do cianeto livre e total foi monitoradas após cada eletrólise. O teor de cianeto livre foi monitorado pela técnica de titulação com nitrato de prata, com a utilização de hidróxido de sódio para ajuste de pH e de rodamina como indicador. A quantificação de cianeto total foi pelo método fotométrico piridina-pirazona auxiliada por fotômetro modelo HI 96714 Hanna instrumentos como mostra a Figura 6. Foi realizada no laboratório de Eletroquímica Aplicada (PEMM/COPPE/UFRJ).



Figura 6 - Fotômetro para análise de cianeto total pelo método piridina-piralozona.

3.10- Planejamentos experimentais para ensaios em célula eletrolítica

O planejamento fatorial é uma técnica que permite a combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim a análise de uma variável, sujeita a todas as combinações. O planejamento fatorial é útil para medir efeitos ou influência de uma ou mais variáveis na resposta de um processo.

Assim para a determinação das variáveis significativas do processo de eletrooxidação de cianeto, bem como para o estudo comparativo do desempenho dos eletrodos de titânio revestido com óxido de rutênio e cobre revestido com óxido de cobre, utilizados como anodos, foram selecionadas três variáveis independentes em dois níveis (potencial anódico, concentração de hidroxila e agitação do eletrólito).

Optou-se por realizar um planejamento fatorial completo 2^3 com duas réplicas totalizando 16 ensaios para cada tipo de material de anodo.

As análises estatísticas do presente trabalho foram executadas com o software "Statistic" 12.0, elaborado pela empresa StatSoft Inc. Abaixo, a Tabela 4 e Tabela 5 apresentam as condições do planejamento experimental para cada ensaio, utilizadas na oxidação de cianeto livre e total para o eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂) e cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO). Já nas Tabela 6 e Tabela 7 estão as variáveis independentes e níveis

empregados no planejamento experimental para a oxidação de cianeto livre e total utilizando o eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio e cobre revestido com óxido de cobre respectivamente.

Tabela 4 - Condições do planejamento experimental para cada ensaio, utilizadas na oxidação de cianeto livre e total para o eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂).

Ensaio	Concentração [OH⁻] (mg/L)	Potencial anódico (mV vs. Ag/AgCl)	Agitação do Eletrólito
1	0,01	1000	Sem
2	0,1	1000	Sem
3	0,01	1600	Sem
4	0,1	1600	Sem
5	0,01	1000	Com
6	0,1	1000	Com
7	0,01	1600	Com
8	0,1	1600	Com
9	0,01	1000	Sem
10	0,1	1000	Sem
11	0,01	1600	Sem
12	0,1	1600	Sem
13	0,01	1000	Com
14	0,1	1000	Com
15	0,01	1600	Com
16	0,1	1600	Com

Tabela 5 - Condições do planejamento experimental para cada ensaio, utilizadas na oxidação de cianeto livre e total para o eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO).

Ensaio	Concentração [OH⁻] (mg/L)	Potencial anódico (mV vs. Ag/AgCl)	Agitação do Eletrólito
1	0,01	600	Sem
2	0,1	600	Sem
3	0,01	1000	Sem
4	0,1	1000	Sem
5	0,01	600	Com
6	0,1	600	Com
7	0,01	1000	Com
8	0,1	1000	Com
9	0,01	600	Sem
10	0,1	600	Sem
11	0,01	1000	Sem
12	0,1	1000	Sem
13	0,01	600	Com
14	0,1	600	Com
15	0,01	1000	Com
16	0,1	1000	Com

Tabela 6 - Variáveis independentes e níveis empregados no planejamento experimental para a oxidação de cianeto livre e total utilizando o eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂).

Variáveis Independentes	Nível Inferior	Nível Superior
<i>Concentração de OH⁻ (mol/L)</i>	0,01	0,1
<i>Agitação do eletrólito</i>	Sem	Com
<i>Potencial anódico (mV vs. Ag/AgCl)</i>	1000	1600

Tabela 7 - Variáveis independentes e níveis empregados no planejamento experimental para a oxidação de cianeto livre e total utilizando o eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO).

<i>Variáveis Independentes</i>	<i>Nível Inferior</i>	<i>Nível Superior</i>
<i>Concentração de OH⁻ (mol/L)</i>	0,01	0,1
<i>Agitação do eletrólito</i>	Sem	Com
<i>Potencial anódico (mV vs. Ag/AgCl)</i>	600	1000

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os seguintes resultados: a) Preparação e caracterização do eletrodo de Cu/CuO; b) Caracterização do eletrodo comercial Ti/RuO₂; c) Voltametrias cíclicas e eletrólises utilizando os eletrodos de Cu/CuO e Ti/RuO₂; d) Análise comparativa entre o desempenho de anodos de Ti/RuO₂ e Cu/CuO; e) Custo do processo levando em conta o consumo energético e eficiência de corrente.

4.1 – Preparação e caracterização do eletrodo de Cu/CuO

A Figura 7, apresenta as micrografias obtidas por MEV e respectivos espectros de EDS do substrato de cobre metálico antes e após tratamento da superfície com ácido sulfúrico e após revestimento com o filme de óxido de cobre com aumento de 5000x. A figura 7.A mostra que a superfície do substrato de cobre apresenta pequenas ranhuras superficiais provavelmente feitas no processo de lixamento. Após o tratamento químico, figura 7.B, a superfície demonstra ser mais homogênea e livre de impurezas, tornando o substrato favorável à adsorção do filme de CuO (CASAGRANDE, 2009). Após a aplicação do filme de CuO, observa-se na figura 7.C uma estrutura com elevada rugosidade devido à coalescência das partículas de óxido de cobre. Já no eletrodo comercial Ti/RuO₂, na figura 7.D, com aumento de 1000x, observa-se morfologia compacta com um aspecto característico de barro rachado na superfície, comumente encontradas em eletrodos do tipo DSA.

As análises obtidas por MEV tiveram como objetivo verificar a homogeneidade da superfície do substrato de cobre antes e depois do pré-tratamento do suporte e do substrato de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂)

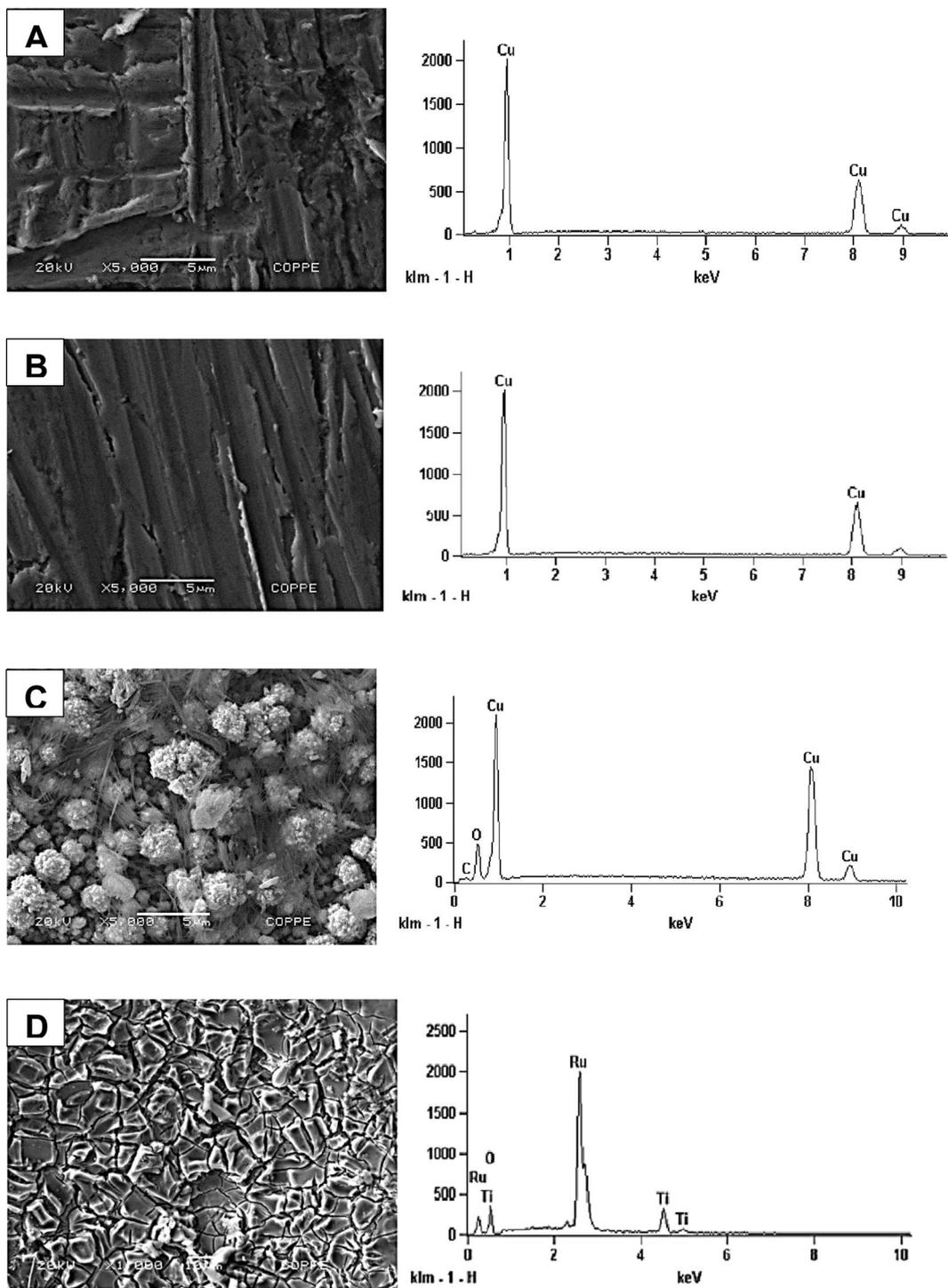


Figura 7 - Micrografia obtidas por MEV e espectros de EDS do eletrodo de Cu/CuO e Ti/RuO₂. A) placa de cobre após lixar, B) após tratamento químico com ácido sulfúrico, C) após revestimento com filme de CuO, D) placa de Ti/RuO₂ antes da eletrólise

A superfície rugosa observada no eletrodo de CuO contribui para o aumento da eficiência eletrocatalítica do material, uma vez que favorece a adsorção de radicais hidroxila na superfície do eletrodo, importante na

eletrooxidação direta de cianeto (CASELLA; GATTA, 2000; SZPYRKOWICZ et al., 2000, 2005). Entretanto, a superfície com rachaduras apresentadas no eletrodo de Ti/RuO₂, pode gerar pontos de oxidação no substrato com a redução da atividade eletrocatalítica e perda de massa do eletrodo (JIANG-TAO et al., 2007).

4.2- Ensaio Voltamétricos

Um reator eletrolítico com geometria de placas paralelas é uma escolha apropriada para diversos processos industriais, por uma série de razões, dentre elas podemos destacar sua simplicidade de construção, distribuição do potencial razoavelmente uniforme, maior transporte de massa e facilidade no aumento de escala (GONZÁLES-GARCIA et al., 2000; PLETCHER e WALSH, 1982)

Os ensaios realizados no presente estudo tiveram por finalidade determinar a faixa de potencial de oxidação mais adequado para a degradação de cianeto.

A Figura 8, apresenta os voltamogramas de varredura linear com os anodos de Cu/CuO e Ti/RuO₂ realizadas sem agitação, com velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹. Como pode ser visto a geração de oxigênio ocorreu a partir de 200 mV para o anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂) e 500 mV para o anodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO). Este dado indica que o consumo energético com o anodo de Ti/RuO₂ deve ser maior que o obtido com o anodo de Cu/CuO e que este último deve ser mais eficiente na oxidação do cianeto e de outras substâncias, devido ao maior sobrepotencial para geração de oxigênio.

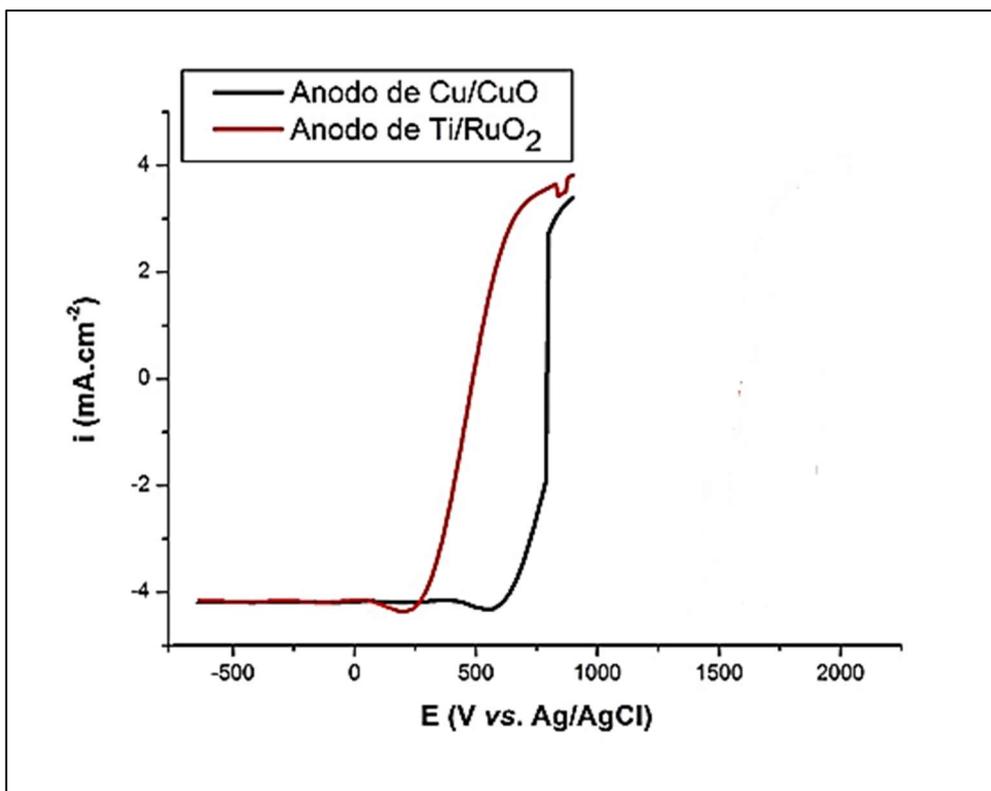


Figura 8 - Voltamograma de varredura linear para anodos de Cu/CuO e Ti/RuO₂ para solução contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄, 0,0057 mol/L de CN⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN, Área= 1cm², velocidade de varredura= 20 mV.s⁻¹, pH=12, temperatura: 25°C, sem agitação.

4.3 Ensaios de voltametria cíclica – reações anódica

Os resultados seguintes serão apresentados comparando-se o eletrodo de Ti/RuO₂ com o de Cu/CuO. O anodo de Cu/CuO foi selecionado em virtude da capacidade catalítica para acelerar a reação de oxidação de cianeto (POMBO; DUTRA, 2013; SZPYRKOWICZ et al., 2005). Já o anodo de Ti/RuO₂ por apresentar alta atividade catalítica, resistência a corrosão e excelente estabilidade mecânica (COSTA et al., 2008).

Na Figura 9 e 10 podem ser observados os voltamogramas para as reações anódica de uma solução contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄, como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN, pH em torno de 12, empregando eletrodo de trabalho de titânio revestido com óxido de rutênio Figura 9 e cobre revestido com óxido de cobre Figura 10, com área de 1,0 cm². Os formatos das curvas indicam que as reações ocorridas foram

irreversíveis e que nessas condições a liberação de oxigênio ocorreu a partir de 500 mV vs. Ag/AgCl, próximo ao descrito na reação (9).

A adição de NaCN ao eletrólito de suporte dá origem a correntes um pouco mais elevadas, devido à contribuição de um novo processo de oxidação (linha vermelha), que resulta da oxidação direta CN^- como na reação (10). Já na presença de CuCN, há um aumento significativo da corrente, isso pode ser atribuído a reação catalisada de oxidação de cianeto (linha preta)(SZPYRKOWICZ et al., 2005)

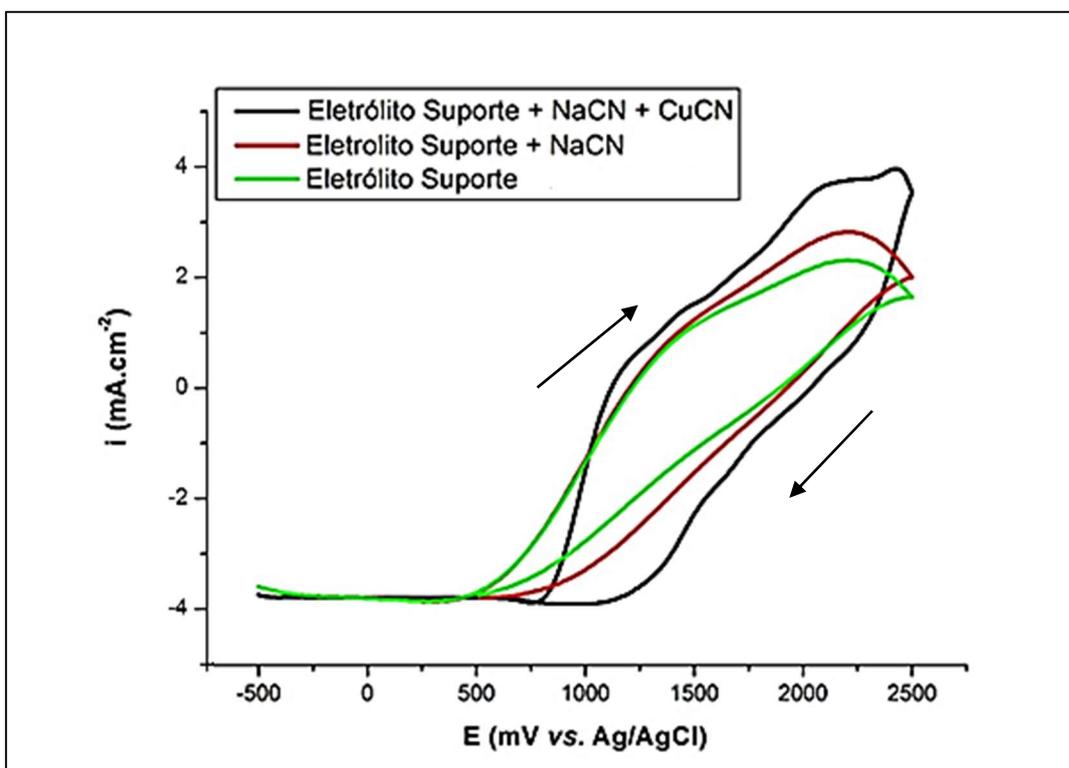
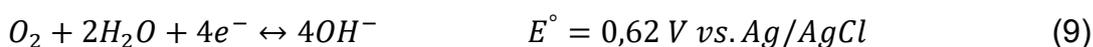
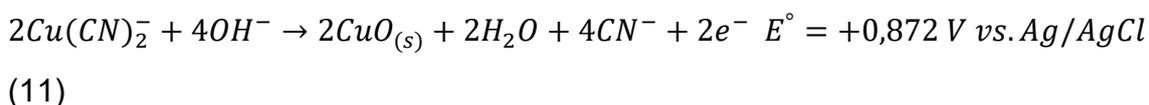


Figura 9 - Voltamograma de varredura cíclica para anodos de Ti/RuO₂ para solução contendo 0,2 mol/L de K₂SO₄ como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN^- como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN, Área= 1cm², velocidade de varredura = 20 mV.s⁻¹, pH=12, temperatura: 25°C, sem agitação



Os resultados encontrados na Figura 9, mostram uma semelhança aos obtidos por (CHENG et al., 2002), onde foram verificados aumentos das densidades de corrente com a presença de cobre no eletrólito. Este fato indicou que a reação de oxidação do cianeto foi catalisada. No sentido reverso não foi evidenciado picos próximos a 500 mV como relatado no trabalho de CHENG et al. (2002), sugerindo que não houve redução do filme de óxido de cobre.

Já os resultados apresentados na Figura 10, para o eletrodo de Cu/CuO, mostram um comportamento bem diferente do eletrodo de Ti/RuO₂ para uma mesma solução. A geração de oxigênio ocorreu a partir de 100 mV vs. Ag/AgCl e de forma mais intensa em potenciais superiores a 250 mV vs. Ag/AgCl. Também foi observado um pico em 600 mV vs. Ag/AgCl, no sentido direto, decorrente da oxidação do cianeto na superfície do filme de cobre (SZPYRKOWICZ et al., 2005), onde só temos cianeto livre (curva vermelha). O pico observado próximo a 1000 mV vs. Ag/AgCl, pode ser atribuído à deposição do óxido de cobre, conforme descrito na reação (11) (curva preta).



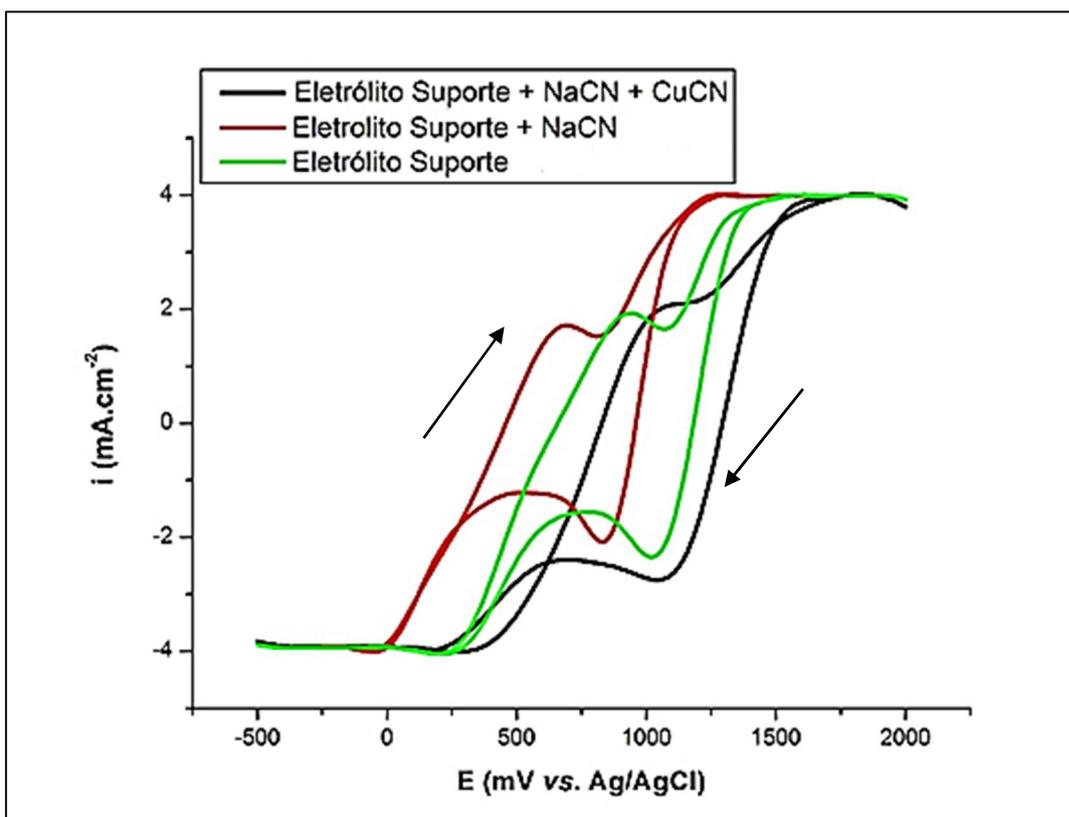


Figura 10 - Voltamograma de varredura cíclica para anodos de Cu/CuO para solução contendo 0,2 mol/L de K_2SO_4 como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN^- como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN, Área= $1cm^2$, velocidade de varredura = $20 mV.s^{-1}$, pH=12, temperatura: $25^\circ C$, sem agitação.

Os voltamogramas apresentados nas Figura 11 e Figura 12, foram realizados no intuito de se verificar a influência da concentração de hidroxila nas reações anódicas. Todas as soluções empregadas nesses ensaios apresentavam concentrações de 0,2 mol/L de K_2SO_4 como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN^- como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN com a velocidade de varredura $20 mV^{-1}$. Com diferentes quantidades de hidróxido de sódio e, conseqüentemente, distintos valores de pH, os voltamogramas cíclicos mostraram um aumento da densidade de corrente em condições mais alcalinas, o que pode indicar uma maior oxidação do ciano-complexo de cobre a óxido de cobre. Comparando os voltamogramas das Figuras 11 e 12, eles corroboram que o aumento da corrente está diretamente associado a concentração de hidroxila do meio (LEMOS, 2008; XAVIER, 2012).

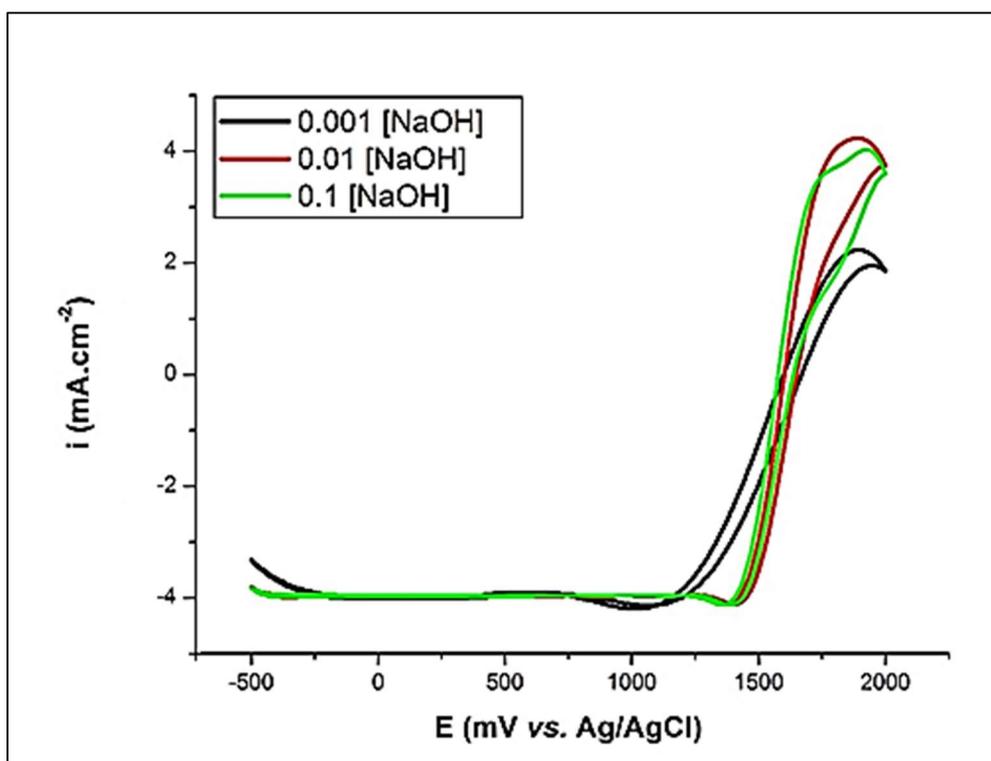


Figura 11 - Efeito da concentração de hidroxila na densidade de corrente anódica, para eletrodo de Ti/RuO_2 : velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, concentração de $0,2 \text{ mol/L}$ de K_2SO_4 como eletrólito de suporte, $0,0057 \text{ mol/L}$ de CN^- como NaCN , $0,0031 \text{ mol/L}$ de Cu como CuCN e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$

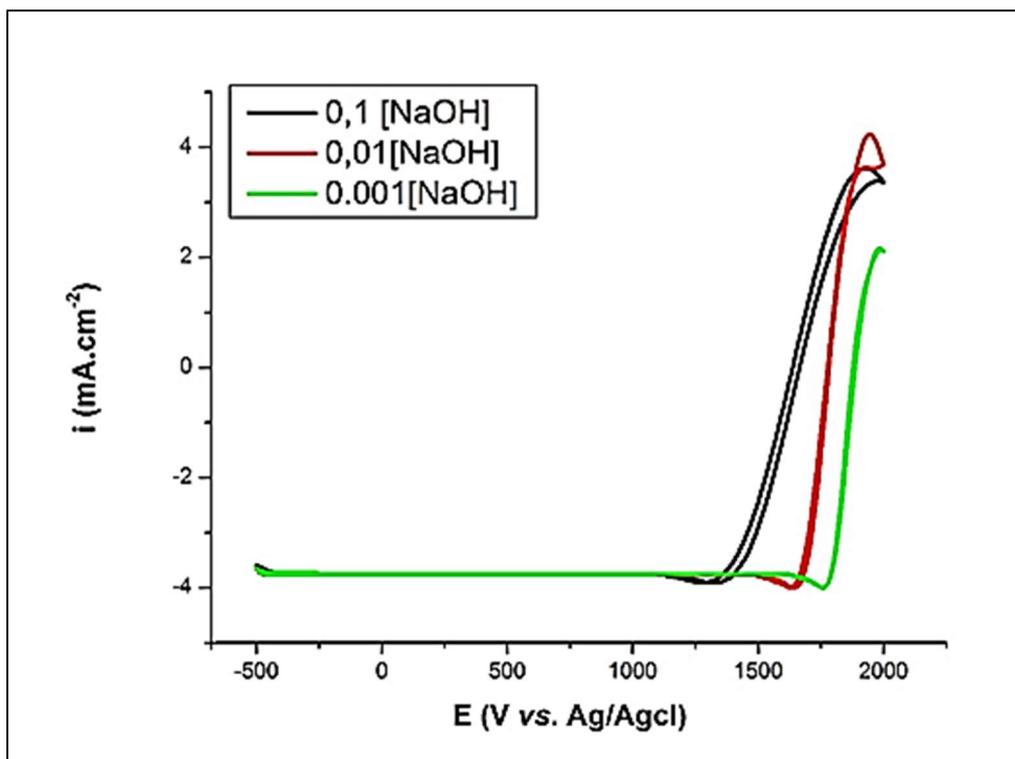


Figura 12 - Efeito da concentração de hidroxila na densidade de corrente anódica, para eletrodo de Cu/CuO: velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹, concentração de 0,2 mol/L de K₂SO₄ como eletrólito de suporte, 0,0057 mol/L de CN⁻ como NaCN, 0,0031 mol/L de Cu como CuCN e temperatura de 25 °C

4.4- Ensaios na célula eletrolítica de bancada

Os ensaios na célula eletrolítica de bancada tiveram como objetivo a degradação do cianeto livre e total, de efluentes sintéticos, simulando aqueles gerados pelas indústrias de mineração de ouro. 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 8, apresenta variações da remoção de cianeto livre e total, eficiência de corrente e consumo energético específico. Comparando os resultados contidos na Tabela 8, pode se verificar que a degradação de cianeto livre e total foram elevadas com ambos os eletrodos, porém com valores de eficiência de corrente mais baixas e com consumo energético específicos significativamente menores. Esse fato pode ser atribuído a solução sintética diluída e intensa geração intensa geração de oxigênio (POMBO, 2006).

Tabela 8 – Resultados da oxidação de cianeto livre e total, com eficiência de corrente e consumo energético específico empregando anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂) após 60 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, área = 15 cm², conforme experimento da tabela 4.

Teste	Remoção de [CN ⁻] (%)	Remoção de [CN _T] (%)	Eficiência de corrente para [CN ⁻] (%)	Eficiência de corrente para [CN _T] (%)	Consumo energético específico kWh Kg ⁻¹ [CN ⁻]	Consumo energético específico kWh Kg ⁻¹ [CN _T]
1	98,00	98,30	2,00	1,26	1,03	1,63
2	98,50	99,30	1,50	0,70	1,37	2,94
3	98,00	98,30	2,00	1,27	1,65	2,59
4	98,80	99,40	1,20	0,60	2,75	5,49
5	98,20	99,56	1,80	0,43	1,14	4,79
6	98,90	99,66	1,10	0,34	1,87	6,05
7	99,50	99,64	0,50	0,36	6,59	9,15
8	99,80	99,68	0,20	0,31	16,48	10,63
9	99,00	99,25	1,00	0,75	2,06	2,75
10	99,20	99,78	1,80	0,22	1,14	9,36
11	99,10	99,36	0,90	0,63	3,66	5,23
12	99,40	99,95	0,60	0,05	5,49	65,92
13	98,70	99,93	1,30	0,07	1,58	29,42
14	98,90	99,95	1,10	0,05	1,87	41,20
15	99,60	99,87	0,40	0,12	8,24	27,46
16	99,90	99,90	0,10	0,10	32,96	32,96

Tabela 9- Resultados da oxidação de cianeto livre e total, com eficiência de corrente e consumo energético específico empregando anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂) após 60 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, área = 15 cm², conforme experimento da tabela 4.

Teste	Remoção de [CN ⁻] (%)	Remoção de [CN _T] (%)	Eficiência de corrente para [CN ⁻] (%)	Eficiência de corrente para [CN _T] (%)	Consumo energético específico kWh Kg ⁻¹ [CN ⁻]	Consumo energético específico kWh Kg ⁻¹ [CN _T]
1	99,00	99,00	1,00	1,00	1,23	1,23
2	98,20	98,90	1,80	1,10	0,68	1,12
3	98,70	99,00	1,30	1,00	1,58	2,06
4	99,00	99,30	1,00	0,70	2,06	2,94
5	99,50	99,80	0,50	0,20	2,47	6,18
6	99,60	99,86	0,40	0,14	3,09	8,82
7	99,00	99,93	1,00	0,07	2,06	29,42
8	99,70	99,13	0,30	0,90	6,86	2,28
9	99,00	99,22	1,00	0,78	1,23	1,58
10	98,90	99,48	1,10	0,52	1,12	2,37
11	99,00	99,56	1,00	0,43	2,06	4,79
12	99,30	99,50	0,70	0,50	2,94	4,12
13	99,70	99,52	0,30	0,48	4,12	2,57
14	98,90	99,56	1,10	0,43	1,12	2,87
15	99,50	99,65	0,50	0,35	4,12	5,88
16	99,90	99,90	0,10	0,06	20,6	34,33

4.5 - Análise comparativa entre o desempenho de anodos de Ti/RuO₂ e Cu/CuO

As massas dos eletrodos foram determinadas no início e ao final de cada experimento. Após o término de cada teste de eletrólise que foi sempre de 60 minutos, as massas dos eletrodos foram aferidas como mostra as Tabela 10 e Tabela 11. Pode ser observado que a perda de massa não foi significativa em ambos os eletrodos. Já nas imagens obtidas como mostram as Figura 13 e Figura 14, em microscópio eletrônico de varredura (MEV), observa-se que algumas regiões do eletrodo de Ti/RuO₂ apresentam o revestimento com rachaduras mais

espesas e não uniformes, entretanto no eletrodo de Cu/CuO a superfície manteve-se uniforme.

Nos testes 11 e 14 com o eletrodo de Cu/CuO e no teste 4 com o eletrodo de Ti/RuO₂ podem ser observados aumentos de massa. Isso pode ser atribuído ao depósito de óxido de cobre na superfície dos eletrodos. As Figura 15, 16 e 17 mostram a microanálise semiquantitativa dos espectros de EDS para os referidos testes, entretanto essas massas foram mínimas, não sido detectadas inclusive pelas análises de EDS.

Tabela 10 – Variação de massa do anodo após 60 minutos de eletrólise com eletrodo de Ti/RuO₂ e temperatura de 25°C.

Teste	Massa do Anodo (g)		
	Inicial	Final	Δm (g)
1	32,63	32,55	-0,08
2	32,00	32,00	0,00
3	32,60	32,59	-0,01
4	32,58	32,59	+0,01
5	32,60	32,58	-0,02
6	32,59	32,57	-0,02
7	32,63	32,60	-0,03
8	32,60	32,59	-0,01
9	32,58	32,57	-0,01
10	32,58	32,58	0,00
11	32,60	32,59	-0,01
12	32,58	32,58	0,00
13	32,60	32,59	-0,01
14	32,59	32,57	-0,02
15	32,40	32,38	-0,02
16	32,00	32,00	0,00

Tabela 11 – Variação de massa do anodo após 60 minutos de eletrólise com eletrodo de Cu/CuO e temperatura de 25°C.

Teste	Massa do Anodo (g)		
	Inicial	Final	Δm (g)
1	18,90	18,90	0,00
2	18,90	18,90	0,00
3	18,85	18,83	-0,02
4	18,00	17,99	-0,01
5	18,92	18,92	0,00
6	18,90	18,89	-0,01
7	18,90	18,85	-0,05
8	18,80	18,78	-0,02
9	18,80	18,77	-0,03
10	18,91	18,88	-0,03
11	18,85	18,86	+0,01
12	18,90	18,86	-0,04
13	18,90	18,88	-0,02
14	18,91	18,93	+0,02
15	18,90	18,88	-0,02
16	18,91	18,88	-0,03

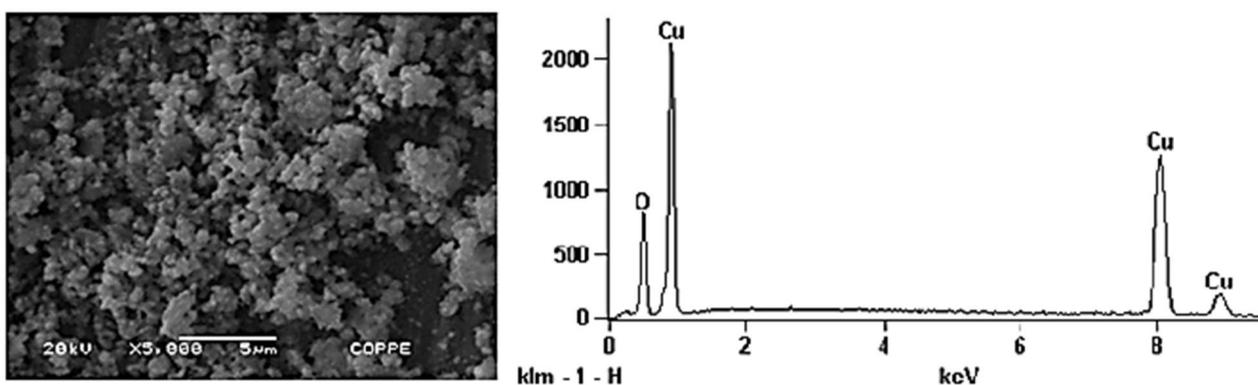


Figura 13 - Imagem do eletrodo de Cu/CuO após 60 minutos de eletrólise obtido em MEV e espectro de EDS.

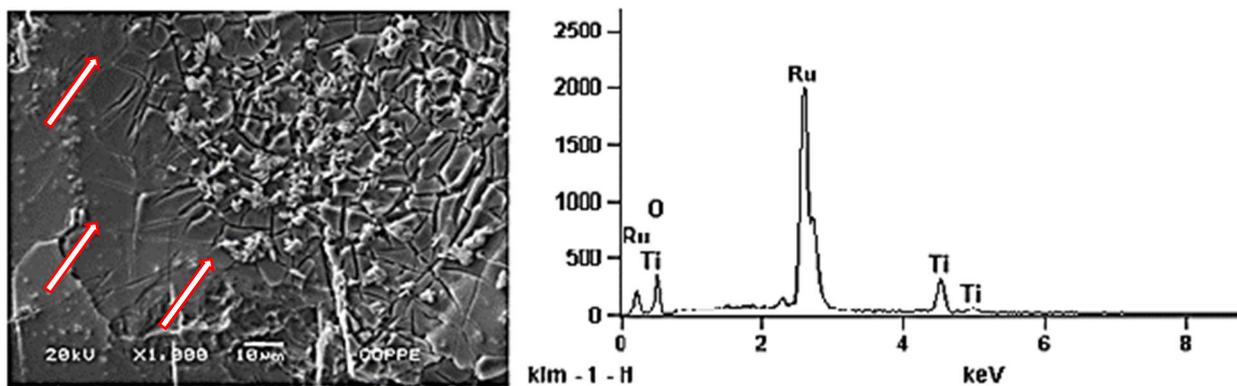


Figura 14 - Imagem do eletrodo de Ti/RuO₂ após 60 minutos de eletrólise obtido em MEV e espectro de EDS.

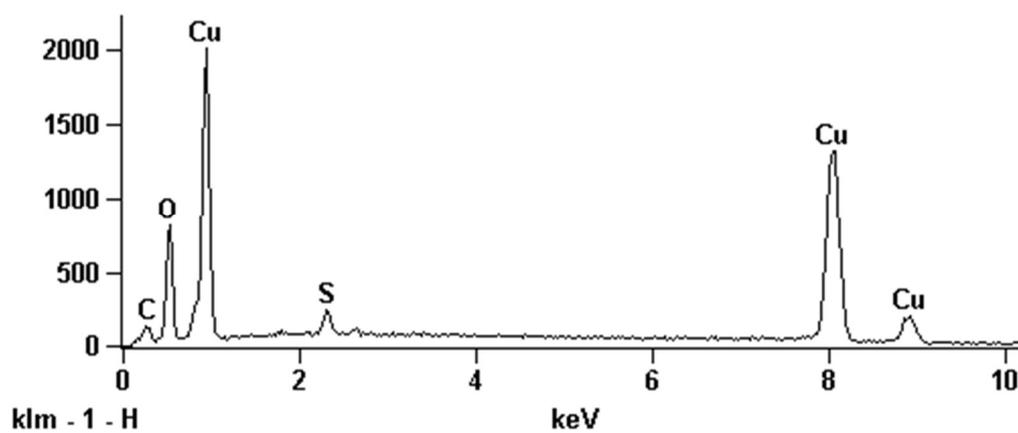


Figura 15 - Espectro de EDS do eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO) ensaio 11, após 60 minutos de eletrólise a 25°C.

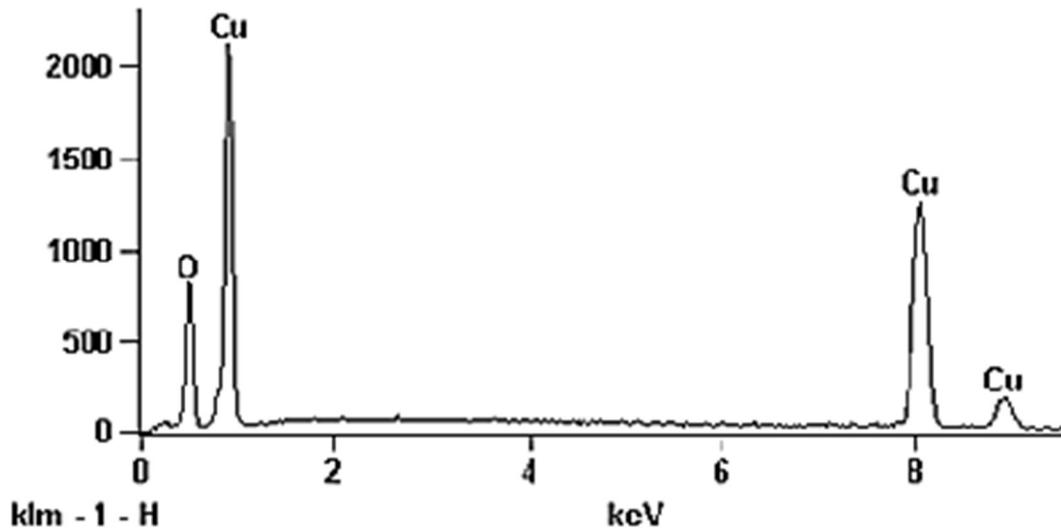


Figura 16 - Espectro de EDS do eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre (Cu/CuO) ensaio 14, após 60 minutos de eletrólise a 25°C.

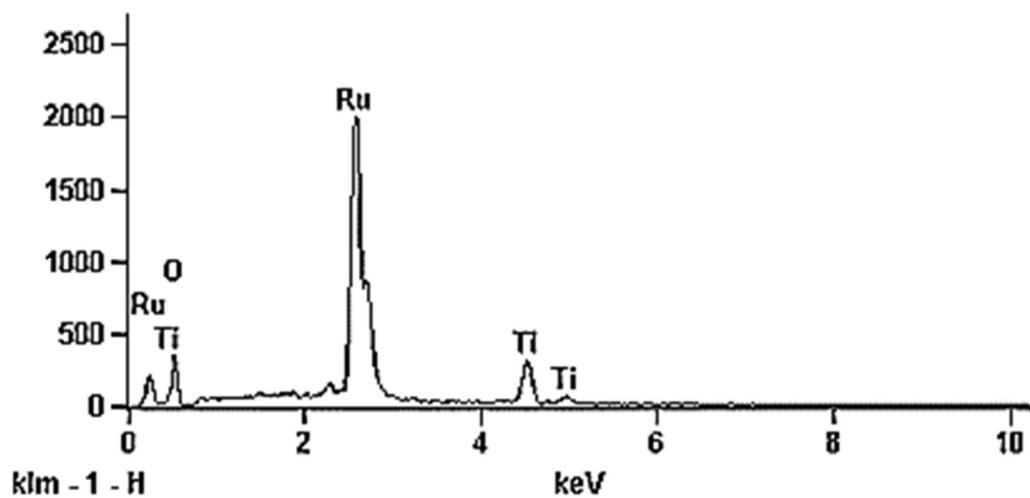


Figura 17 - Espectro de EDS do eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO₂), ensaio 4 após 60 minutos de eletrólise a 25°C.

A média da eficiência de corrente para os ensaios realizados com anodos de Ti/RuO₂ se mostrou superior para a degradação tanto para cianeto livre quanto para cianeto total. Entretanto a média de consumo energético específico

para o eletrodo de Cu/CuO se mostrou significativamente menor para a degradação de cianeto livre.

A Tabela 12, apresenta os resultados dos testes "t-Student" para a eficiência de corrente e consumo energético específico para a degradação de cianeto livre e total. Todos os valores para o $t_{\text{calculado}}$ ficaram entre o intervalo estabelecido pelo teste bilateral. Esses dados indicaram que houve uma diferença significativa entre as médias desses parâmetros quando utilizados anodos de Ti/RuO₂ e de Cu/CuO.

Tabela 12 - Teste "t-Student" eficiência de corrente e consumo específico de energia para oxidação de cianeto livre e total utilizando anodos de titânio revestido com oxido de rutênio e cobre revestido com óxido de cobre, conforme resultados das tabelas 4 e 5.

Variáveis	Ti/RuO ₂		Cu/CuO	
	[CN]	[CN ^T]	[CN]	[CN ^T]
Eficiência de corrente (%)	(1,47± 1,08)	(0,76± 0,54)	(1,05± 0,77)	(0,75± 0,50)
Consumo energético (kWh.kg ⁻¹)	(5,67± 2,55)	(6,33 ± 4,47)	(3,06 ± 1,94)	(9,56 ± 3,94)

O diagrama de Pareto mostrado na Figura 18 indica que dentro dos limites fixados para o estudo, somente a agitação e a interação potencial com concentração de hidroxila influenciam significativamente no processo de oxidação de cianeto livre. Os resultados obtidos sugerem que o processo de oxidação foi favorecido quando ocorreu em menor potencial (600 mV), com agitação do eletrólito e uma menor concentração de hidroxila (0,01mol/L).

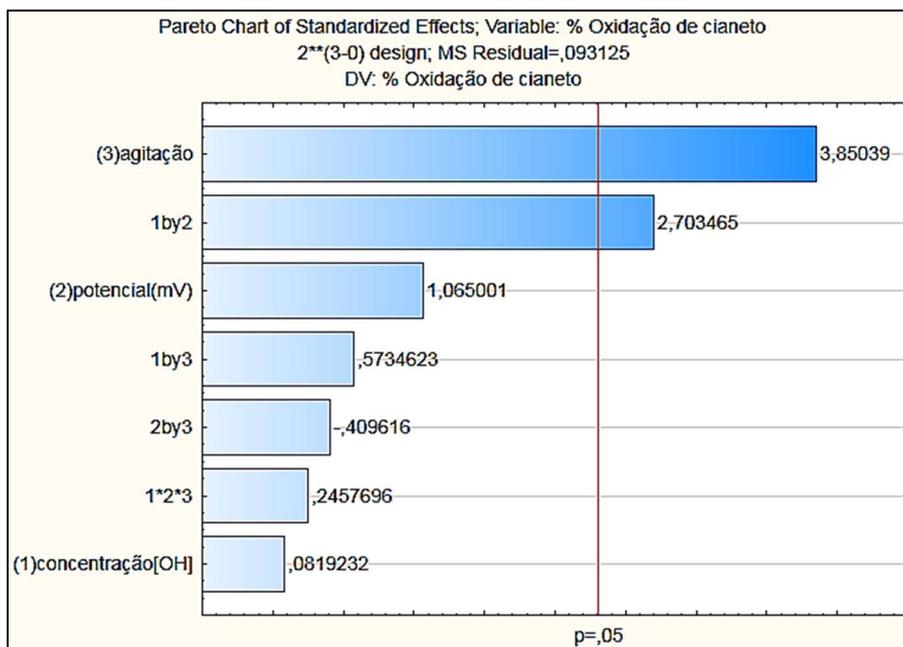


Figura 18 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

O conceito de interação citada no gráfico de Pareto pode ser observado graficamente na Figura 19. A interação ocorre, uma vez que, as retas se cruzam, como mostrado na figura, onde a agitação do eletrólito, com o nível inferior de concentração de hidroxila (0,01 mol/L) e o potencial anódico no nível mais baixo (600 mV) pode-se obter os melhores resultados na degradação de cianeto livre com o anodo de Cu/CuO.

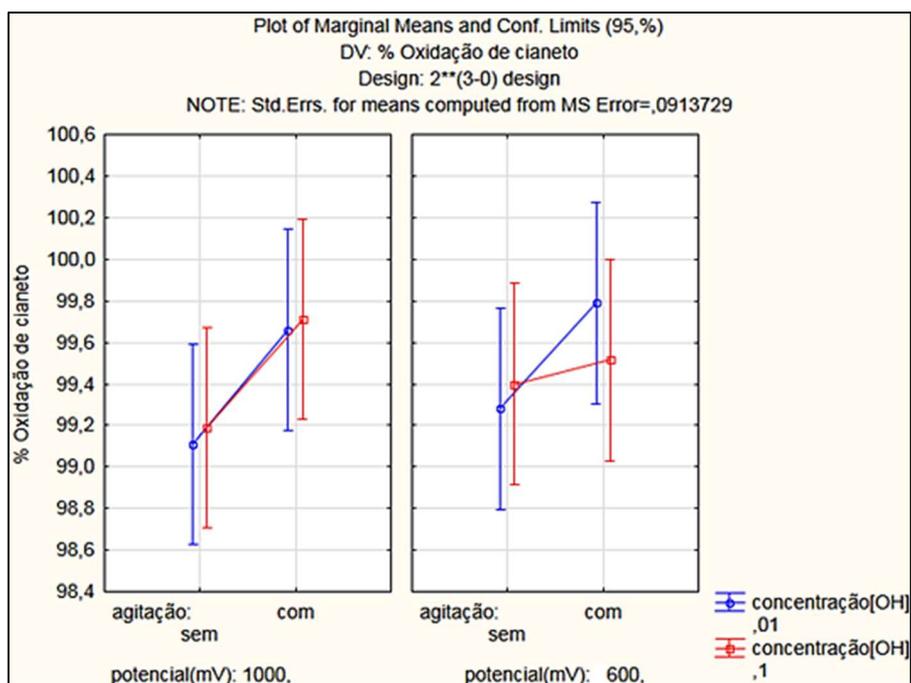


Figura 19 - Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

O diagrama de Pareto da Figura 20 indica que dentro dos limites fixados para o estudo, somente a agitação influenciou significativamente no processo de oxidação de cianeto total. Isso pode ser devido ao fato da agitação do eletrólito fornecer taxas de transporte de massa mais elevadas.

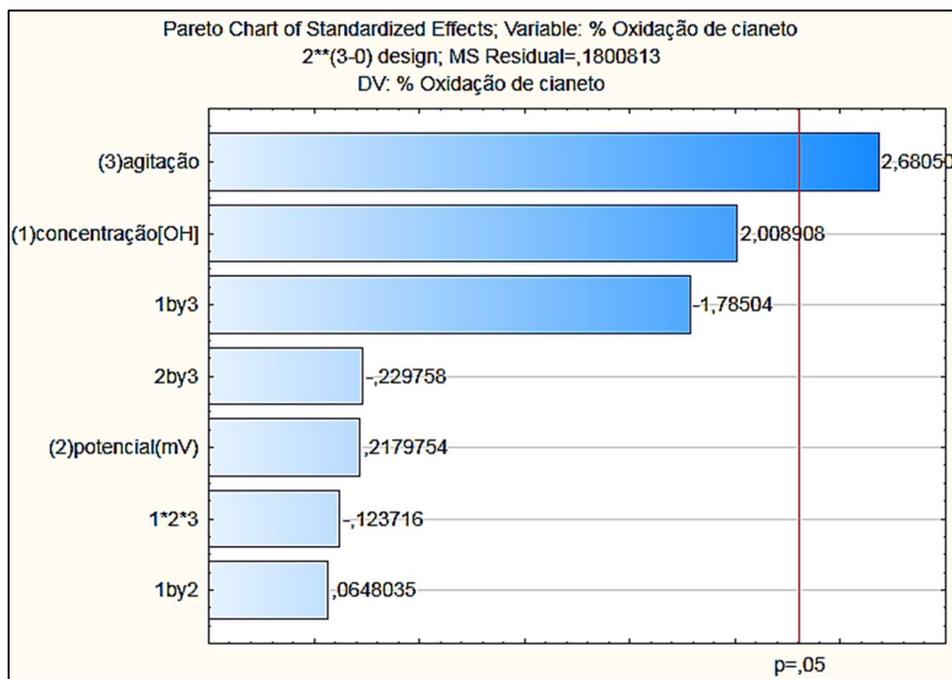


Figura 20 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

A Figura 21 corrobora com o gráfico de Pareto apresentado na figura 20. Uma vez que não se pode observar a interseção das retas, mostrando que em qualquer potencial aplicado a agitação foi o fator de maior relevância para a degradação de cianeto total com o eletrodo de Cu/CuO. Isso pode ser atribuído ao transporte de massa facilitado.

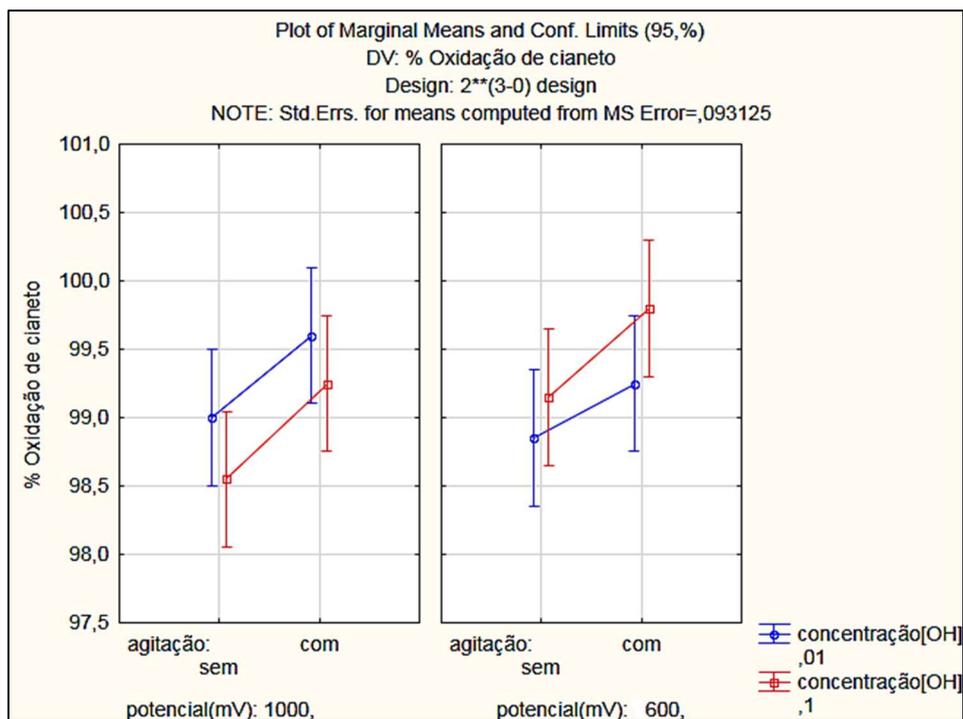


Figura 21 - Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

O diagrama de Pareto Figura 22, indica que dentro dos limites fixados para o estudo, somente o potencial influenciou significativamente o processo de oxidação de cianeto livre sobre o eletrodo de Ti/RuO₂.

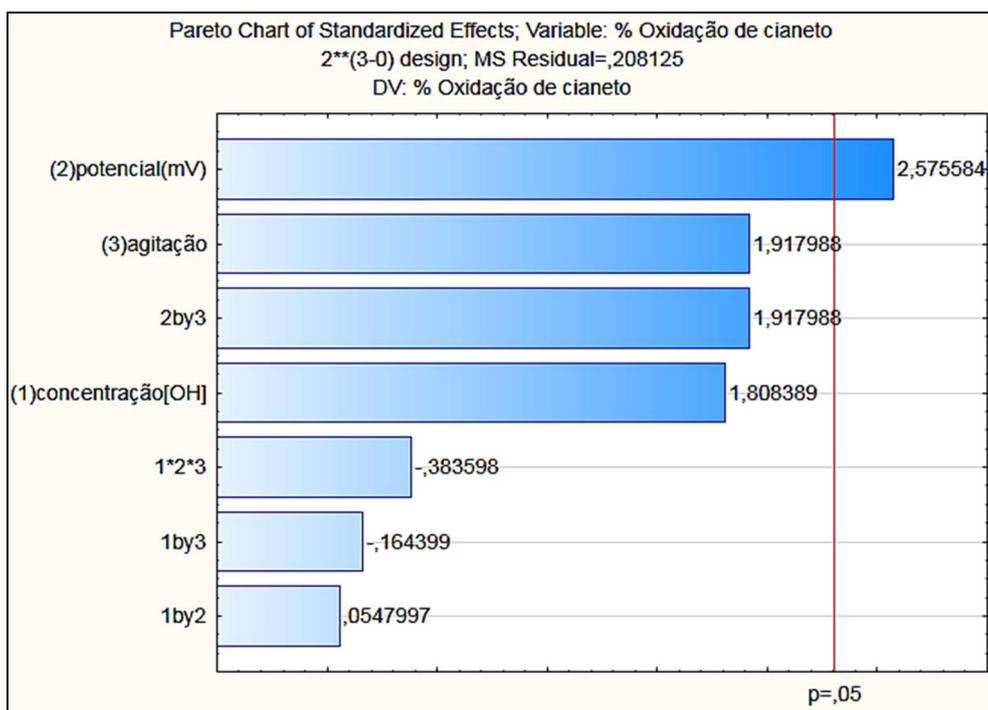


Figura 22 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO₂ em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

A Figura 23 corrobora com o diagrama de Pareto na figura 22, mostrando que o aumento do potencial de 1000 para 1600 mV foi o fator de maior relevância para a oxidação de cianeto livre. Tal aumento de potencial pode estar associado ao aumento da turbulência entre os eletrodos, causado pela geração mais intensa de gases (hidrogênio no catodo e oxigênio no anodo) e naturalmente à maior energia favorecida para a oxidação.

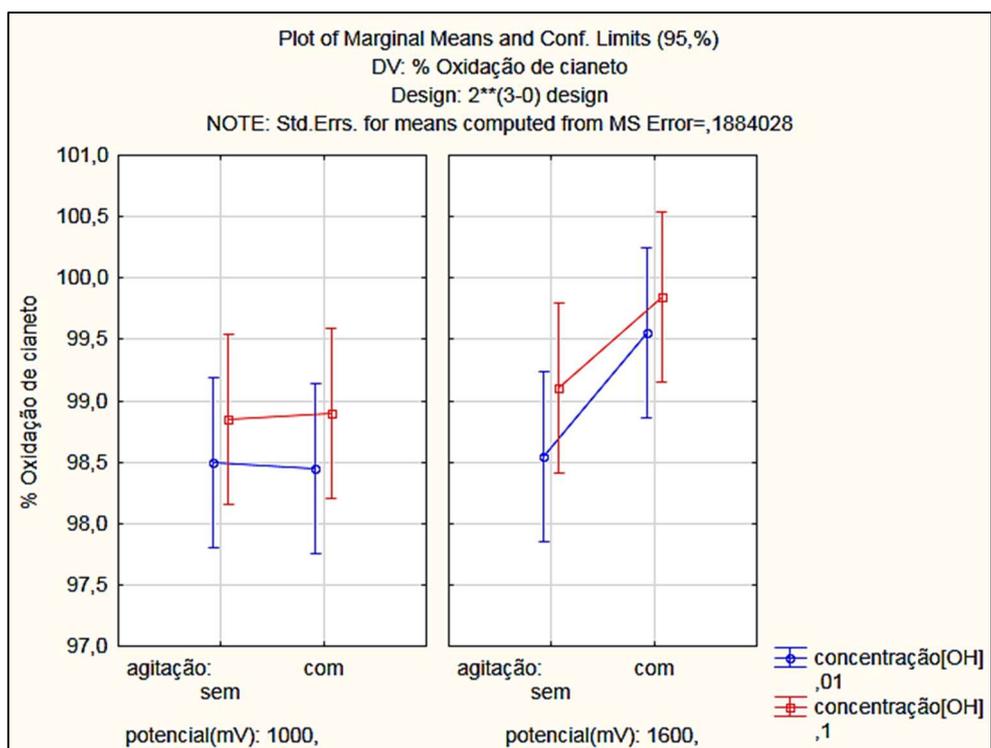


Figura 23 - Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto livre, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO₂ em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

O diagrama de Pareto Figura 24, indica que dentro dos limites fixados para o estudo, somente a agitação influenciou significativamente no processo de oxidação de cianeto total para o eletrodo de Ti/RuO₂. Mostrando que o transporte de massa pode ser favorecido com a agitação do eletrólito.

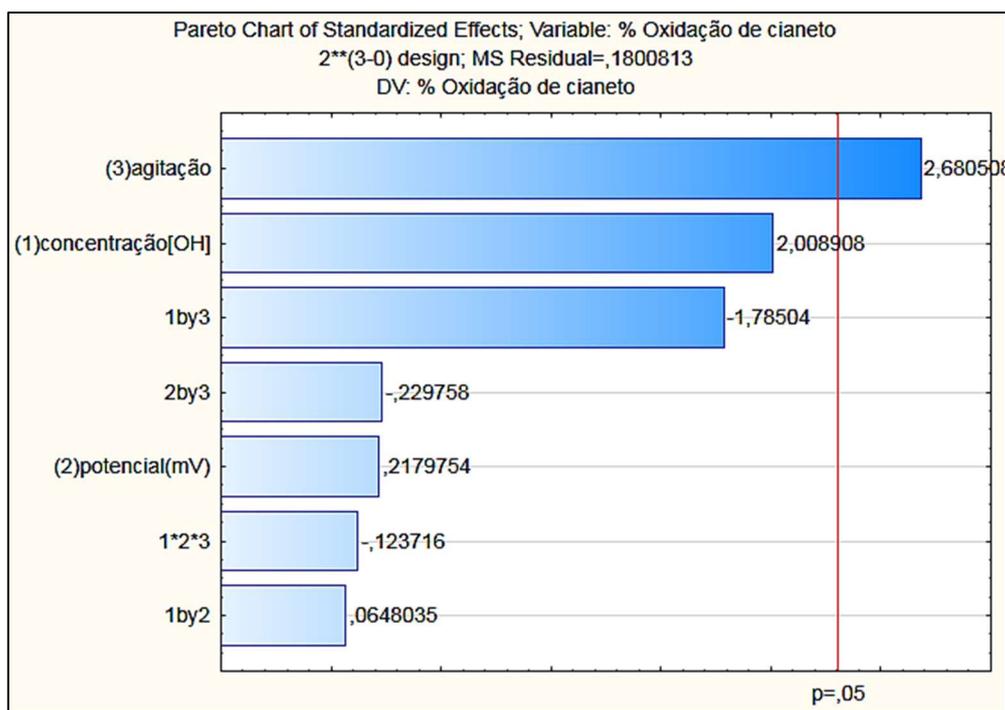


Figura 24 - Diagrama de Pareto para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO₂ em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

A Figura 25 corrobora com os dados do gráfico de Pareto Figura 24, mostrando que independentemente do potencial aplicado, a agitação foi o fator de maior relevância para a degradação de cianeto total com o eletrodo de Ti/RuO₂. Fato que pode ser atribuído ao transporte de massa facilitado com o aumento da agitação do eletrólito.

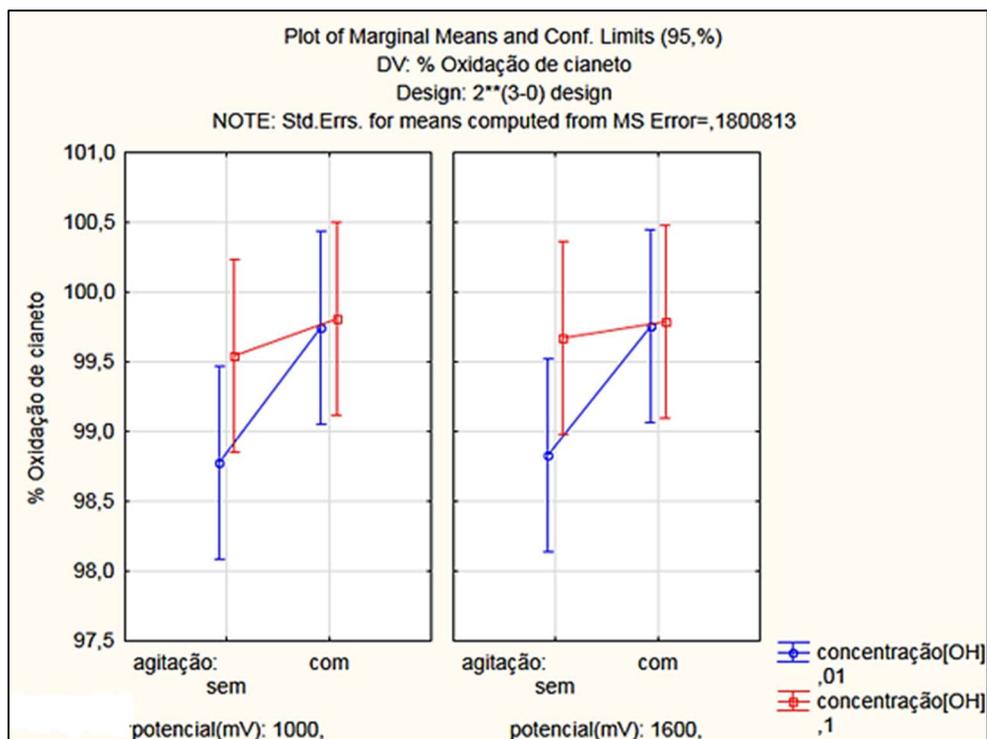


Figura 25 Gráfico de efeito de interação das variáveis independentes para a oxidação de cianeto total, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO₂ em solução contendo 200 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 231 mg L⁻¹ de CN_T, temperatura de 25°C, área anódica 15cm².

A normalidade dos dados significa que os valores estão concentrados simetricamente em torno da média, tornando o método mais confiável. Observa-se nas Figura 26Figura 27 que é válida a suposição de normalidade dos dados, uma vez que os pontos estão próximos da linha para todos os testes.

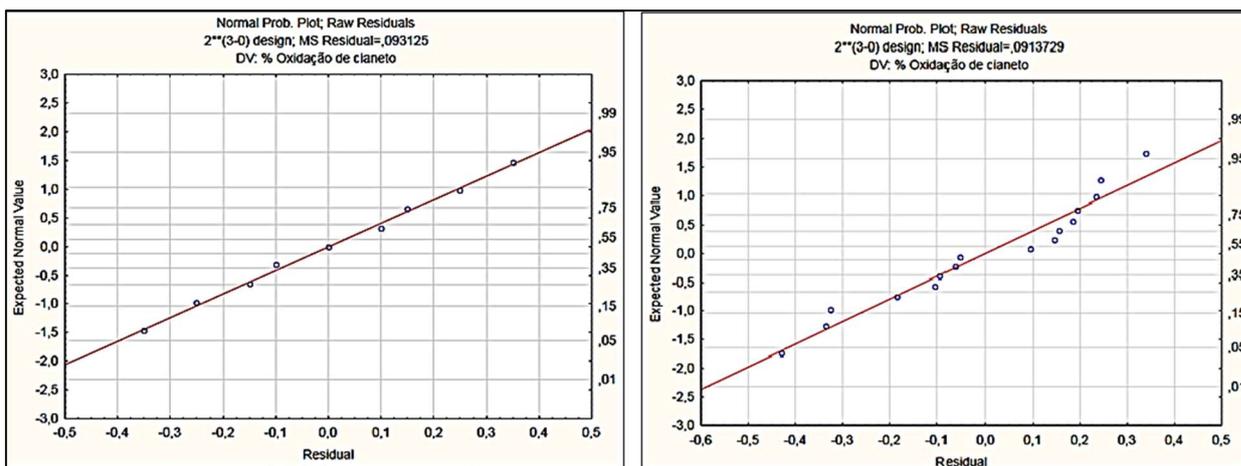


Figura 26 - Gráfico de normalidade dos dados para oxidação de cianeto livre e total respectivamente, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Cu/CuO em solução contendo 200 mg L^{-1} de cobre, 150 mg L^{-1} de CN^- e 231 mg L^{-1} de CN_T , temperatura de 25°C , área anódica 15cm^2 .

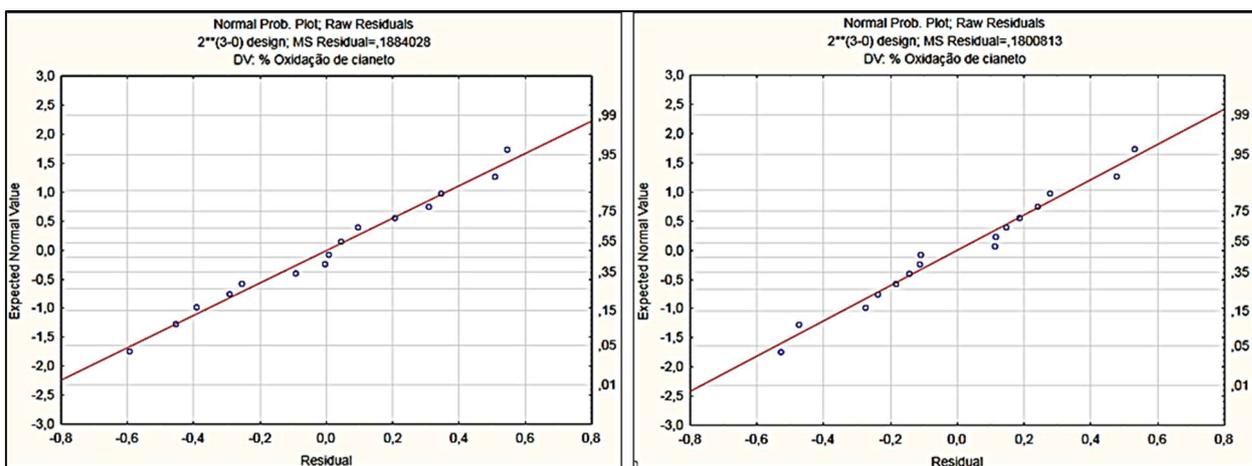


Figura 27 - Gráfico de normalidade dos dados para oxidação de cianeto livre e total respectivamente, após 60 minutos de eletrólise empregando anodo de Ti/RuO₂ em solução contendo 200 mg L^{-1} de cobre, 150 mg L^{-1} de CN^- e 231 mg L^{-1} de CN_T , temperatura de 25°C , área anódica 15cm^2 .

4.6 - Custo específico de energia

As Tabela 13 e Tabela 14, apresentam a média do custo energético do processo (CEP), levando em consideração apenas a energia consumida para oxidar cianeto. O cálculo foi realizado utilizando a equação 6 e o preço (0,83958 R\$/kWh) fornecido pela Light S.A. no Estado do Rio de Janeiro/RJ no mês de janeiro de 2016 para estabelecimentos industriais com consumo superior a 300 kWh.

Observa-se que o custo para degradação de cianeto livre e total com o eletrodo de Cu/CuO foi menor do que usando eletrodo de Ti/RuO₂. Esse resultado pode ser explicado pelo fato da película de óxido de cobre ser eletrocatalítica, acelerando a degradação de cianeto. Além disso a figura 8, corrobora com esse fato.

Tabela 13 - Média da eficiência de corrente e custo energético para a degradação de cianeto livre.

Material de anodo	CE (kWh/kg)	Custo (R\$/kg)
Eletrodo de Ti/RuO ₂	1,47	1,22
Cu/CuO	1,05	0,87

Tabela 14 - Média da eficiência de corrente e custo energético para a degradação de cianeto total.

Material de anodo	CE (kWh/kg)	Custo (R\$/kg)
Eletrodo de Ti/RuO ₂	0,76	0,63
Cu/CuO	0,75	0,62

Cabe ressaltar, que a utilização do eletrodo de Cu/CuO apesar de apresentar uma menor eficiência de corrente para a degradação de cianeto do

que do eletrodo de Ti/RuO₂, o custo do processo foi mais baixo. A seguir na Tabela 15, pode ser visto os preços dos metais em estudo com as respectivas referências. O preço da chapa de titânio inclui preço do metal recoberto com óxido de rutênio. Em relação ao custo benefício, pode-se afirmar que o eletrodo de cobre revestido com óxido de cobre construído em laboratório é mais vantajoso que o titânio revestido com óxido de rutênio, pelo fato do substrato apresentar um menor valor agregado.

Tabela 15 - Preço de referência para o substrato de titânio revestido com óxido de rutênio e cobre.

Material	Preço (R\$)	Referência
Cobre *	17,88	www.lme.com
Chapa titânio revestida com RuO ₂ **	40,00	Denora do Brasil

* Custo do cobre puro + revestimento de CuO

** Preço por m² de área.

CONCLUSÕES

O processo proposto mostrou-se interessante para o tratamento de efluentes cianídricos, obtendo-se bons resultados para os teores finais de cianeto livre e total, alcançando 99,9% de degradação.

Os dois eletrodos propostos obtiveram bons resultados, entretanto o eletrodo de Cu/CuO feito em laboratório se mostra uma boa alternativa em relação ao seu custo, apresentando boa atividade eletrocatalítica, facilitando a reação de oxidação de cianeto.

Os ensaios de voltametria cíclica demonstraram que com a presença ciano-complexos de cobre, ocasionou a elevação de corrente anódica, que pode ser atribuída a propriedade eletrocatalítica óxido de cobre no anodo.

Os resultados de voltametria cíclica e eletrólise mostraram que o eletrodo de Ti/RuO₂ e Cu/CuO, não perderam suas propriedades eletrocatalíticas e eficiência para a degradação de cianeto, mesmo o eletrodo de Ti/RuO₂ apresentando algumas falhas em seu depósito.

A concentração limite estabelecida pela resolução 357/05 do CONAMA para descarte de cianeto livre e total foi obtida com 60 minutos de eletrólise para ambos os eletrodos.

A oxidação de cianeto livre e total, nas condições utilizadas neste trabalho, acontece em um potencial anódico de 600 mv vs. Ag/AgCl, com agitação de 500 rpm e concentração de 0,01 mol/L⁻¹.

BIBLIOGRAFIA

ADAMS, D. J., KOMEN, VAN J., PICKETT, T. M., In: YOUNG, C. S., TIDWELL, L.G., ANDERSON, C. G., "**Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects**", pp.203-213, Estados Unidos, *TMS*, 2001.

ACHEAMPONG, M. A; PAKSIRAJAN, K.; LENS, P. N. L. "Assessment of the effluent quality from a gold mining industry in Ghana". **Environmental science and pollution research international**, v. 20, n. 6, p. 3799–811, jun. 2013.

BENJANKIWAR, R., LALMAN, J. A., SETH, R., et al.,"Electrochemical Degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a Synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes", **Water Research**, v.39, pp.4715-4724, 2005.

CASAGRANDE, D. F. M. "**Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto**".Centro Universitário Feevale, 2009.

CASELLA, I. G.; GATTA, M. Anodic electrodeposition of copper oxide/hydroxide films by alkaline solutions containing cuprous cyanide ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 494, n. 1, p. 12–20, dez. 2000.

CHEN, G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, jul. 2004.

CHENG, S. . et al. "The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions". **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 20, p. 3245–3256, ago. 2002.

CHENG, S.; GATTRELL, M. "Electrochemical studies of gold ore processing wastewater containing cyanide, copper, and sulfur compounds". **Journal of applied ...**, v. 36, n. 12, p. 1317–1326, 5 set. 2006.

Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Ministério do Meio Ambiente, Resolução 357/2005, Diário Oficial da União n. 53, 18 de março de 2005, Seção 1, pp. 58-63.

COSTA, C. et al. "Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes". **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 616–27, 1 maio 2008.

Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/default.asp>> Acesso em 10 de agosto de 2014.

DING, H., FENG, Y., LIU, J.,"Preparation and Properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₃ electrodes by eletrodeposition", **Materials Letters**, v.61, pp. 4920-4923, 2007.

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

DUTRA, A. et al. "O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos". **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 4, p. 267–272, 2002.

DUTRA, A. J. B.; LEMOS, F. D. A. "Recuperação De Metais De Efluentes De Cianídricos De Mineração De Ouro Com Catodos De Aço Inoxidável Aisi 304 E Titânio". **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 3, p. 191–196, 2011.

DUTRA, J. B. et al. "Recuperação de Cobre Eletrolítico a partir de Solução Gasta de Cubas de Eletrodeposição em meio Cianídrico" **Revista Matéria**, v.12, n.1, pp. 237–244, 2007.

FIERRO, S., OUTTARA, L., CALDERON, E. H. et al., "Electrodes passivation caused by polymerization of different phenolic compounds", **Electrochimica Acta**, v.52, pp.434-442, 2006.

FOCO, M. L. R.; TÉRAN, F. J. C. "Avaliação do efeito da condutividade na eletrocoagulação-flotação aplicada ao tratamento físico-químico de águas residuárias", **Seminário: Ciências exatas e tecnológicas**, vol. 28, p. 99-106, 2007.

FORNAZARI, A. et al. "Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol-Formaldeído", **2nd International Workshop:Advances in cleaner production**, 2009.

FORNAZARI, A. L. T., "Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, SP, 2009.

FUGIVARA, C. S. "Comportamento Eletroquímico de Eletrodos a Base de Dióxido de Estanho e Sua Aplicação na Oxidação do Cianeto", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, SP, 1997.

GAO, Y. et al. "Simultaneous Silver Recovery and Cyanide Removal from Electroplating Wastewater by Pulse Current Electrolysis Using Static Cylinder Electrodes", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 17, p. 5871–5879, maio 2013.

GONZÁLEZ-GARCIA, J., FRIAS, A., EXPÓSITO, E., MONTIEL, V., ALDAZ, A., "Characterization of Electrochemical Pilot-plant Filter-press Reactor by Hydrodynamic and Mass Transport Studies", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.39, pp. 1132-1142.

HILSON, G.; MURCK, B. "Progress toward pollution prevention and waste minimization in the North American gold mining industry", **Journal of Cleaner Production**, v. 9, n. 5, p. 405–415, out. 2001.

HUERTAS, M. J. et al. "Alkaline cyanide degradation by Pseudomonas pseudoalcaligenes CECT5344 in a batch reactor. Influence of pH", **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 72–8, 15 jul. 2010.

ISMAIL, I. et al. "Treatment of a synthetic solution of galvanization effluent via the conversion of sodium cyanide into an insoluble safe complex", **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 978–83, 30 jul. 2009.

JIANG-TAO, K. et al. "Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti / Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol", **Journal of Environmental Science**, v. 19, p. 1380–1386, 2007.

JONES, A., FALCO, M.B., MEREGUETTI, M., STERN, C., "A Mineração Brasileira", **Engineering and Mining Journal**, p. 1 - 47.

KARIM-NEZHAD, G.; JAFARLOO, R.; DORRAJI, P. S. "Copper (hydr)oxide modified copper electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media", **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5721–5726, out. 2009.

KARIM-NEZHAD, G.; SEYED DORRAJI, P. "Copper chloride modified copper electrode: Application to electrocatalytic oxidation of methanol", **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 9, p. 3414–3420, mar. 2010.

KONG, J., SHI, S., ZHU, X., et al.,"Effect of Sb dopant amount on the Structure and Electrocatalytic Capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol", **Journal of Environmental Sciences**, v.19, 1380-1386, 2007.

KUYUCAK, N.; AKCIL, A. "Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes", **Minerals Engineering**, v. 50-51, p. 13–29, set. 2013.

LANZA, M. R. V; BERTAZZOLI, R. "Cyanide Oxidation from Wastewater in a Flow Electrochemical Reactor", **Ind. Engenharia Chemistry**, n. 2, p. 22–26, 2002.

LEMOS, F. A.; SOBRAL, L. G. S.; DUTRA, A. J. B. "Copper electrowinning from gold plant waste streams", **Minerals Engineering**, v. 19, n. 5, p. 388–398, abr. 2006.

LEMOS, F. A. "**Recuperação Eletrolítica de Cobre , Ouro, Prata de Efluentes de Mineração de Ouro**", Tese de Doutorado, Universidade Fderal do Rio de Janeiro,RJ, 2008.

LIGHT S.A., Rio de Janeiro, RJ, BR, Disponível em<<http://www.ligth.com.br>>, Acesso em: 20 de setembro de 2014.

MARDER, L. "**Emprego da Técnica de Eletrodialise no Tratamento de Solução Aquosas Contendo Cádmio e Cianeto**", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

MARSDEN, J., HOUSE, I. "**The Chemistry of Gold Extraction**". Ellis Harwood, London, 1992.

MAZLOOMI, S. K.; SULAIMAN, N. "Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 4257–4263, ago. 2012.

NAVARRO-FELIX, R. M., LIN, S. W., CASTRO-CECENÃ, A. B., CASCO-CARRETE, J. A., "Cyanide Destruction and Simultaneous Recovery of Copper with na Electrochemical Reactor", **Jounal of the Electrochemical Society**, v.150, pp. 49-154, 2003.

NORGATE, T.; HAQUE, N. "Using life cycle assessment to evaluate some environmental impacts of gold production", **Journal of Cleaner Production**, v. 29-30, p. 53–63, jul. 2012.

PARASURAMAN, A. et al. "Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications", **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 27–40, jul. 2013.

PLETCHER, D., WASH, F. C., "**Industrial Electrochemistry**", 2 ed., London Champman and Hall, 1982.

POMBO, F. "**Eletrorrecuperação de Cobre e Oxidação de Cianeto de Efluentes Cianídricos Diluídos**", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.

PORTAL ACTION. Disponível em:<<http://www.portalaction.com.br>>, Acesso em: 10 de novembro de 2014.

POURBAIX, M., "**Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions**", 2 ed., New York, Pergamon, 1966.

POMBO, F. R.; DUTRA, A. J. B. "Copper Removal from Diluted Cyanide Wastewater by Electrolysis", v. 32, n. 1, p. 52–59, 2013.

REYES-CRUZ, V.; GONZÁLEZ, I.; OROPEZA, M. . "Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor", **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 25, p. 4417–4423, out. 2004.

RIANI, J.; PINA, P.; LEÃO, V. "Tecnologia limpa para redução de impacto ambiental do cianeto na mineração de ouro", **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 21–28, 2007.

ROCHA, G. P. DA. "**Remoção Eletrolítica de Cobre de Efluentes Cianídricos Proveniente de Unidade de Eletrodeposição Industrial**", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2005.

SABA, M. et al. "Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold/silver ore", **Minerals Engineering**, v. 24, n. 15, p. 1703–1709, dez. 2011.

SANTOS, I. D., "**Degradação Eletroquímica de Fenóis Presentes em Soluções Aquosas de Cloreto Utilizando Diferentes Materiais de Eletrodo**", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2009.

SANTOS, F. H. S., "**Desenvolvimento de Célula Eletrolítica como uma Alternativa Ambiental na Recuperação de Metais e Destruição de Cianeto**", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2003.

SANTOS, T. É. S. "**Estudo da Eficiência de Anodos Dimensionalmente Estáveis de Ti/RuO₂ Preparados Por Diferentes Métodos Para a Degradação Eletroquímica do Pesticida Carbaril**", Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracajú, SE, 2011.

SCHNEIDER, I. L. "**Modo alternativo de tratamento de efluentes com presença de cianeto**", Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2009.

SHOESMITH, D.; SUNDER, S. "Anodic oxidation of copper in alkaline solutions: Part IV. Nature of the passivating film", **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 143, n. 7593, p. 153–165, 1983.

SPIEGEL, M. R. **Probabilidade e Estatística**. São Paulo. EdMc Graw-Hill do Brasil, , 1977.

STAVART, A.; LIERDE, A. VAN. "Electrooxidation of cyanide on cobalt oxide anodes", **Journal of Applied Electrochemistry**, p. 469–474, 2001.

SZPYRKOWICZ, L. et al. "Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti/Pt and an SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery", **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2-3, p. 381–387, nov. 2000.

SZPYRKOWICZ, L. et al. "Characterization of the catalytic films formed on stainless steel anodes employed for the electrochemical treatment of cuprocyanide wastewaters", **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 145–52, 17 mar. 2005.

SZPYRKOWICZ, L.; KELSALL, G.; SOUTO, R. "Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide. Part 2—reactor kinetics and current efficiencies", **Chemical Engineering**, v. 60, n. 2, p. 535–543, jan. 2005a.

SZPYRKOWICZ, L.; KELSALL, G.; SOUTO, R. "Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide—Part 1: in situ formation of the electrocatalytic film". **Chemical Engineering**, v. 60, n. 2, p. 523–533, jan. 2005b.

TRINDADE, R. DE B. E.; BARBOSA, O. **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**, Vasa, Disponível em: <<http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2013.

VALIŪNIENĖ, A.; ANTANAVIČIUS, V.; MARGARIAN, Ž. "**Electrochemical Oxidation of Cyanide Using Platinized Ti Electrodes**", v. 19, n. 4, 2013.

WENG, M.; ZHOU, Z.; ZHANG, Q. "Electrochemical Degradation of Typical Dyeing Wastewater in Aqueous Solution: Performance and Mechanism". **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 8, p. 290–296, 2013.

XAVIER, J. "**Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários**", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2012.

YANG, M. et al. "Copper oxide nanoparticle sensors for hydrogen cyanide detection: Unprecedented selectivity and sensitivity". **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 155, n. 2, p. 692–698, jul. 2011.

YAP, C. Y.; MOHAMED, N. "An electrogenerative process for the recovery of gold from cyanide solutions", **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1502–10, abr. 2007.

YUN-HAI, W. et al. "Anodic Materials with High Energy Efficiency for Electrochemical Oxidation of Toxic Organics in Waste Water". In: SHOW, K.-Y. (Ed.) **Industrial Waste**, p. 274.

ZOU, C. D., D. T., "Copper Recovery and Cyanide Destruction with a plating Barrel Cathode and Packed-bed anode", **Plating and Surface Finishing**, v. 80, n°6, pp. 69-78, 1993.