RECUPERAÇÃO ELETROLÍTICA DE COBRE, OURO E PRATA DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO DE OURO.

Flávio de Almeida Lemos

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

Aprovada por:

achilles junqueira Dutre

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Luis Gonzaga Santos Sobral, Ph.D.

Rupen (

Prof. Rupen Adamian, Dr.

heis

Prof. José Farias de Oliveira, D. Sc.

o Borges Monsul Marcel

Prof. Marcelo Borges Mansur, D. Sc.

Unas M/10 raide Prof. Mauricio Leonardo Torem, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL ABRIL DE 2008

LEMOS, FLÁVIO DE ALMEIDA

Recuperação eletrolítica de cobre, ouro e prata de efluentes de mineração de ouro. [Rio de Janeiro] 2008

XXII, 172 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,

D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais,

2008)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

- 1. Remoção eletrolítica de cobre, ouro e prata
- 2. Oxidação de cianeto
- 3. Mineração de ouro
 - I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A minha família; Liliana, Josefa, Walter,

Silvia e Neto.

"Viver e ser livre, saber dar valor as coisas mais simples. Só o amor constrói pontes indestrutíveis."

Charlie Brown Jr.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Tecnologia Mineral por permitir o desenvolvimento da tese em suas dependências, apoiando tanto técnica como financeiramente o projeto, em especial a Ronaldo Luis Correa dos Santos, Paulo Sérgio Moreira Soares e Ivan Ondino de Carvalho Masson.

Á Casa da Moeda do Brasil, pela doação de reagentes químicas e realização de análises de cianeto, em especial a Paulo Ricardo de Mattos Ferreira, Márcia Cristina Magalhães Moreira, Rosana Cristina Gomes e Fábio Cardoso Chagas.

À Denora do Brasil por fornecer gentilmente as telas de titânio revestido com óxido de rutênio, que foram empregadas com anodos nos experimentos.

À Rio Paracatu Mineração por ter cedido o efluente industrial para realização dos ensaios eletrolíticos.

Aos meus orientadores Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra que contribuiu e me incentivou de forma ativa, propiciando a conclusão desse trabalho apesar de todas as adversidades ao longo desses anos e a Luis Gonzaga Santos Sobral.

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Carlos Roberto Falcão Junior, André Luiz Cirne e Felipe Pombo e Iranildes Daniel dos Santos que sempre se colocaram a disposição para auxiliar ao longo dos trabalhos de tese.

Aos funcionários da secretária do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Maria Célia Fonseca dos Santos, Francisco de Assis Lima de Souza Jr, Elias Xavier Pereira e Bruno Meirelles de Souza, que sempre atenderam cordialmente as diversas solicitações administrativas.

À técnica Aline Fernandes devido a sua dedicação na realização do grande número de análises químicas, a Júlio Ferreira pelo apoio técnico, Márcia Soares Sader e Carla Woyames Gabriel, pelas análises de microscopia e EDS.

À Jacinto Frangela pelo projeto e supervisionamento da montagem do reator eletrolítico.

iv

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

RECUPERAÇÃO ELETROLÍTICA DE COBRE, OURO E PRATA DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO DE OURO.

Flávio de Almeida Lemos

Abril/2008

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Luis Gonzaga Santos Sobral

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O processo de lixiviação empregando cianeto tem sido utilizado pela indústria de mineração de ouro por mais de cem anos na extração de ouro e prata. A degradação natural e a oxidação química são os processos mais utilizados no tratamento dos efluentes da mineração de ouro. 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 realizado um estudo voltamétrico para o sistema e desenvolvido um reator eletrolítico para remoção do cobre, prata e ouro e oxidação dos cianetos, onde foram testados catodos na forma de telas de aço inoxidável e titânio, e anodos de telas de titânio revestidas com óxidos de rutênio. Foram obtidas remoções de cobre, prata e ouro de 99,25, 100 e 100%, respectivamente, após uma hora de eletrólise, de um efluente industrial com catodos de telas de titânio, utilizando-se uma densidade de corrente de 0,77 mA cm⁻², temperatura de 60°C e vazão do eletrólito de 0,417 L min⁻¹. Nessas condições, a eficiência de corrente, o consumo energético e o rendimento espaço-tempo foram 7,03%, 15,54 kWh kg⁻¹ e 0,21 kg m³ h⁻¹, respectivamente. Obteve-se também uma redução de cerca de 93,88% no teor total de cianetos do eletrólito.

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

ELECTROLYTIC RECOVER OF COPPER, GOLD AND SILVER FROM GOLD MINE EFFLUENT

Flávio de Almeida Lemos

April/2008

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Luis Gonzaga Santos Sobral

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Cyanide leaching has been used by the gold industry for over than a hundred years, to extract gold and silver. Natural degradation and chemical oxidation are the most widely processes employed to treat gold mining wastewaters. The electrolytic process appears as an alternative which does not involve chemical reagents and large amounts of solid waste generation, which contain toxic substances. In the present thesis, a voltametric study has been done, and an electrolytic reactor has been developed for the removal of copper, silver, and gold and for cyanide oxidation. Stainless steel and titanium screens have been tested as cathodes, and titanium screen anodes revested with ruthenium oxide as anodes. After an hour of electrolysis, from a industrial effluent, the copper, silver, and gold removal levels reached respectively 99.25%, 100%, and 100%, with a titanium screen cathode, with a current density of 0.77 mA cm⁻², at 60°C and electrolyte flow rate of 0.417 L min⁻¹. Under these circumstances, the current efficiency, the energetic consumption, and the space-time performance were 7.03%, 15.54 kWh kg⁻¹ and 0.21 kg m⁻³ h⁻¹, respectively. A reduction of 93.88% in the full amount of cyanide in the solution was achieved as well.

ÍNDICE GERAL

I –	INTRODUÇÃO	01
II –	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	03
II.1 –	Objetivos gerais	03
II.2 –	Objetivos específicos	03
II.3 –	Justificativas	03
III -	REVISÃO DA LITERATURA	05
III.1 -	Principais acidentes ambientais envolvendo cianeto	06
III.2 -	Métodos de tratamento em efluentes cianídricos	80
III.3 -	Hidrometalurgia de ciano-complexos de cobre e prata	14
.4 -	Emprego do processo eletrolítico para o tratamento de efluentes cianídricos	19
III.5 -	Principais reações anódicas envolvidas na oxidação de cianeto	24
II.6 -	Estudos empregando o processo eletrolítico no tratamento de efluentes cianídricos	29
IV -	MATERIAIS E MÉTODOS	47
IV.1-	Preparo de soluções sintéticas e coleta de efluente industrial	47
IV.2 -	Análises químicas realizadas nas soluções cianídricas	48
IV.3 -	Ensaios empregando as técnicas de voltametria e cronoamperometria	49
IV.4 -	Ensaios empregando reator eletrolítico	51
IV.5 -	Planejamentos experimentais para ensaios empregando reator eletrolítico	58
IV.6 -	Estudo comparativo entre os catodos de aço inoxidável e titânio	61
V-	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
V.1 -	Ensaios voltamétricos	63
V.1.1 -	Ensaios de voltametria cíclica – reações anódicas	64

V.1.2 -	Ensaios de voltametria cíclica – reações catódicas	69
V.1.3 -	Ensaios de voltametria cíclica - efluente industrial	80
V.1.4 -	Ensaios de cronoamperometria – efluente sintético	82
V.2 -	Ensaios em reator eletrolítico	89
V.2.1 -	Ensaios preliminares	89
V.2.2 -	Testes empregando catodo de aço inoxidável	92
V.2.3 -	Testes empregando catodo de titânio	103
V.2.4 -	Análise comparativa entre o desempenho de catodos de aço inoxidável e de titânio	107
V.2.5 -	Planejamento fatorial em três níveis empregando catodo de titânio.	115
V.2.6 -	Planejamento estatístico em dois níveis e com pontos centrais e	127
	rotacionais empregando catodo de titânio	
V.2.7 -	Testes com efluente industrial gerado na RPM	136
V.2.8 -	Avaliação da viabilidade econômica do processo eletrolítico na	140
	deposição de cobre ouro e prata de efluentes cianídricos	
VI –	CONCLUSÕES	144
VI. 1 -	Ensaios voltamétricos e cronoamperométricos	144
VI.2 -	Ensaios em reator eletrolítico empregando efluente sintético	144
VI.3 -	Ensaios em reator eletrolítico empregando efluente industrial	145
VII -	SUGESTÕES	147
VIII –	BIBLIOGRAFIA	148
IX –	ANEXO 1	159

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura III.1: Sumário dos principais processos de tratamentos de efluentes 10 empregados em numerosas minerações de ouro
- Figura III.2: Diagrama Eh-pH para o sistema cobre-cianeto-água a 25°C para 16 diferentes valores de atividade das espécies solúveis
- Figura III.3 : Diagrama Eh-pH para o sistema prata-cianeto-água a 25°C 17 $([Ag^{+}] = 10^{-4} \text{ M e } [\text{CN}^{-}] = 10^{-3} \text{ M})$
- Figura III.4: Potencial de equilíbrio para a redução de Cu(CN)_x^{x-1}e Au(CN)₂⁻ 18 como função do logarítmo da concentração de CN⁻, para uma concentração iônica de cobre total de 300 mg L⁻¹
- Figura III.5: Diagrama logarítmico para a distribuição de espécies iônicas 18 ciano- cuprosas como função da concentração de cianeto livre
- Figura III.6: Dependência da densidade de corrente de troca com a força de 20 ligação metal-hidrogênio para reação de geração de hidrogênio
- Figura III.7: Voltamogramas cíclicos para uma reação que apresenta um 28 coeficiente de transferência massa (D) de 10⁻⁵ cm s⁻¹ e coeficiente de transferência de elétrons (k^θ) de 10⁻² cm s⁻¹ para taxas de varredura (a) 0,12 V s⁻¹, (b) 1,3 V s⁻¹, (c) 4,0 V s⁻¹, (d) 13 V s⁻¹
- Figura III.8: Mecanismos de oxidação de ciano-complexos de cobre em 29 diferentes faixas de pH
- Figura IV.1: Indicação do ponto de retirada de amostra do efluente industrial 48 da Companhia Rio Paracatu Mineração
- Figura IV.2: Esquema da célula eletroquímica empregada nos ensaios de 49 voltametria e cronoamperometria
- Figura IV.3: Sistema reacional empregado nos testes de cronoamperometria 50 e voltametria: 1 célula eletroquímica; 2 controlador de velocidade do eletrodo; 3 célula; 4 microcomputador e 5 potenciostato
- Figura IV.4: Vista superior da tampa do reator eletrolítico e dos 52 compartimentos catódico e anódico (unidade em mm)
- Figura IV.5: Vista superior do reator eletrolítico indicando os 52 posicionamentos da alimentação e saída do eletrólito, assim como as duas saídas de recirculação da solução (unidade em mm)

ix

- Figura IV.6: Vista frontal do reator eletrolítico, salientando entrada de 53 alimentação e recirculação do eletrólito, além dos nove parafusos de vedação da célula
- Figura IV.7: Vista frontal do compartimento catódico de polipropileno fixado 54 na tampa do reator em acrílico
- Figura IV.8: Vista lateral do reator eletrolítico mostrando a alimentação e 55 saída do eletrólito, borracha de vedação das paredes laterais e pino-guia de fixação da tampa
- Figura IV.9: Vista esquemática da célula do sistema de recirculação e 56 aquecimento
- Figura IV.10: Montagem experimental empregada nos ensaios eletrolíticos de 57 remoção de ciano-complexos metálicos e oxidação de cianeto: 1- Bombas centrifugas de recirculação do eletrólito; 2- Bomba peristáltica para alimentação do reator; 3- Controlador de velocidade da bomba peristáltica; 4- Reservatório de solução; 5- Aquecedor/Agitador; 6- Base do reator; 7- Reator eletroquímico; 8- Eletrodo de referência de calomelano; 9_ Bomba de vácuo; 10-Fonte de alimentação; 11- Multímetros
- Figura V.1: Voltamograma de varredura linear para anodos de aço 63 inoxidável e titânio revestido com RuO_2 para solução de 300 mg L⁻¹ Cu e 150 mg L⁻¹ CN⁻ a 25 °C
- Figura V.2: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente anódica, 64 para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentrações de cobre e cianeto livre de 150 mg L⁻¹
- Figura V.3: Efeito da concentração de cobre na densidade de corrente 66 anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e a concentração de cianeto livre de 150 mg L⁻¹
- Figura V.4: Efeito da concentração de ouro na densidade de corrente 67 anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e a concentração de cianeto livre de 150 mg L⁻¹

Х

- Figura V.5: Efeito da temperatura na densidade de corrente anódica, para 68 eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentrações de cobre e cianeto livre de 150 mg L⁻¹
- Figura V.6: Efeito da concentração de hidroxila na densidade de corrente 69 anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentrações de cobre e cianeto livre de 150 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C
- Figura V.7: Efeito da concentração de cobre na densidade de corrente 70 catódica, para eletrodo de titânio: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentração de cianeto livre de 150 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C
- Figura V.8: Relação entre a densidade de corrente e a concentração de 71 cobre em solução cianídrica contendo 150 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C
- Figura V.9: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente catódica, 72 para eletrodo de titânio: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre em temperatura de 25 °C
- Figura V.10: Variação da densidade de corrente com a raiz quadrada da 73 rotação do eletrodo de titânio em solução de concentração de cobre, prata e ouro e CN⁻ de 150, 0,5, 7,5 e 150 mg L⁻¹, respectivamente
- Figura V.11: Efeito da concentração de íons de hidroxila na densidade de 74 corrente catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre, em temperatura de 25 °C
- Figura V.12: Efeito da temperatura na densidade de corrente catódica, para 75 eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre

- Figura V.13: Efeito da concentração de prata na densidade de corrente 76 catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre, em temperatura de 25 °C
- Figura V.14: Variação da densidade de corrente com a concentração de prata 77 para potencial de eletrodo de –300 mV *vs*. ECS
- Figura V.15: Efeito da concentração de ouro na densidade de corrente 78 catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre, em temperatura de 25 °C
- Figura V.16: Variação do potencial de equilíbrio catódico da espécie 78 Cu(CN)₃²⁻ obtidos em voltametrias cíclicas de soluções com concentração de cobre e cianeto de 150 mg L⁻¹ e diferentes quantidades de ouro
- Figura V.17: Efeito da concentração de zinco na densidade de corrente 79 catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre e de cianeto livre e temperatura de 25 °C
- Figura V.18: Voltamograma cíclico do efluente industrial empregando 80 eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 2500 rpm, em velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e temperatura de 25°C
- Figura V.19: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente 81 catódica, para eletrodo de titânio: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo efluente industrial gerado na RPM 25 °C
- Figura V.20: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente anódica, 82 para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo efluente industrial gerado na RPM 25 °C

- Figura V.21: Ensaios de cronoamperometria em catodos de aço inoxidável e 83 de titânio em potencial de eletrodo de –1600 mV vs. ECS, temperatura de 25 °C, velocidade de rotação do eletrodo de 1000 rpm e solução de 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cobre e de cianeto livre
- Figura V.22: Ensaios de cronoamperometria empregando catodos de titânio 84 em potencial de eletrodo de –1600 mV vs. ECS, temperatura de 25 °C, velocidade de rotação do eletrodo de 1000 rpm e soluções de 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cobre
- Figura 23: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (1) 85 após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV vs. ECS, empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm²
- Figura 24: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (2) 86 após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV vs. ECS , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm²
- Figura 25: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (3) 86 após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV vs. ECS, empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm²
- Figura 26: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (4) 87 após 60 minutos de eletrólise a 25 °C com potencial de –1600 mV vs. ECS, empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm²
- Figura 27: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito 87
 (5) após 60 minutos de eletrólise a 25 °C com potencial de -1600 mV vs. ECS , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm²
- Figura 28: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (6) 88 após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV vs. ECS , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm²

- Figura 29: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (7) 88 por EDS após 60 minutos de eletrólise a 25 °C com potencial de –1600 mV , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm²
- Figura V.30: Imagem do anodo de titânio revestido com RuO₂ e espectro de 89 EDS antes da eletrólise de solução contendo ciano-complexos de cobre
- Figura V.31: Imagem do depósito anódico e espectro de EDS após o 90 processo de eletrólise de solução contendo ciano-complexos de cobre
- Figura V.32: Variação da razão tensão-corrente da célula em função do 95 tempo de eletrólise para diferentes potenciais catódicos empregando catodos de aço inoxidável com as funções das curvas para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻, temperatura de 40 °C e vazão de 0,01 m³ h⁻¹
- Figura V.33: Variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise 98 em diferentes condições operacionais empregando catodos de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻, temperatura de 40 °C e vazão de 0,01 m³ h⁻¹
- Figura V.34: Diagrama de pareto para concentração de cobre após 180 99 minutos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperatura entre 40 a 60 °C
- Figura V.35: Diagrama de pareto para concentração de prata após 180 101 minutos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperatura entre 40 a 60 °C
- Figura V.36: Diagrama de pareto para concentração de cianeto total após 102 180 minutos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperatura entre 40 a 60 °C

- Figura V.37: Histogramas para as eficiências de corrente, para deposição de 108 cobre, empregando catodos de aço inoxidável e titânio
- Figura V.38: Histogramas para os consumos energéticos específicos, para 108 deposição da liga metálica empregando catodos de aço inoxidável e titânio
- Figura V.39: Superfícies de respostas para o parâmetro taxa/consumo para a 110 deposição de cobre em função da temperatura e potencial catódico empregando catodos de titânio e aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Figura V.40: Variação do potencial catódico em função do tempo de eletrólise 114 para diferentes densidades de corrente a 60 °C, empregando solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Figura V.41: Variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise 115 em diferentes densidades de corrente anódica empregando solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Figura V.42: Imagem do depósito formado obtido em MEV e espectro de EDS 115
- Figura V.43: Diagrama de pareto para concentração final de cianeto total em 116 120 minutos de eletrólise empregando catodo de titânio em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Figura V.44: Superfície de resposta para a concentração final de cianeto total 117 em função da temperatura e densidade de corrente para 120 minutos de operação em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Figura V.45: Decaimento da eficiência de corrente em função do tempo de 119 deposição em diferentes densidades de corrente para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Figura V.46: Diagrama de pareto para o coeficiente de transporte de massa 120 para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻

- Figura V.47: Superfícies de resposta e de contorno para o coeficiente de 121 transporte de massa em função da densidade de corrente e temperatura para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e CN⁻ de 150 mg L⁻¹, para 120 minutos de eletrólise
- Figura V.48: Diagrama de pareto para o rendimento espaço-tempo em 90 122 minutos de deposição cobre em temperaturas entre 40 a 60 °C, vazões de 7 a 43 L h⁻¹, faixas de densidades de corrente de 0,77 a 1,64 mA cm⁻² e relações das áreas anódica/catódica entre 0,86 a 2,59
- Figura V.49: Superfícies de resposta e de contorno para o rendimento 123 espaço-tempo em função da velocidade espacial e da densidade de corrente, para 90 minutos de eletrólise para solução de 150 mg L⁻¹ de cobre e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Figura V.50: Superfícies de resposta e contorno para o coeficiente de 128 transporte de massa em função da temperatura e densidade de corrente para 120 minutos de eletrólise para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre e 150 mg L⁻¹ de CN
- Figura V.51: Diagrama de pareto para relação taxa de deposição de 129 cobre/consumo de energia para 120 minutos em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre e 150 mg L⁻¹ CN⁻
- Figura V.52: Variação do consumo energético específico para deposição da 132 liga de Cu-Au-Ag em função do tempo para diferentes densidades de corrente para temperatura de 60 °C
- Figura V.53: Variação da eficiência de corrente para deposição de cobre, em 133 relação ao tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente, para solução de 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e CN- de 150 mg L⁻¹
- Figura V.54: Variação da eficiência de corrente para deposição de cobre a 134 60 °C em função da densidade de corrente catódica, a partir de solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN
- Figura V.55: Relação entre o rendimento espaço-tempo e o tempo de 135 eletrólise para diferentes densidades de correntes catódicas
- Figura V. 56: Imagem e espectro EDS do depósito anódico empregando 139 efluente industrial gerado na RPM

Figura V.57: Imagem e espectro EDS do depósito catódico empregando 140 efluente industrial gerado na RPM

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela III.1:Principais processos de tratamento de efluentes contendo 09espécies cianídricas
- Tabela III.2:
 Principais parâmetros empregados em processos eletrolíticos
 18
- Tabela III.3:
 Composição dos efluentes oriundos da produção de jóias
 36
- Tabela IV.1:Matriz para o delineamento fracionado 26-1 para seis variáveis57estudadas empregada para os estudos preliminares e avaliação
do desempenho energético dos anodos de aço inoxidável e de
titânio
- Tabela IV.2:Matriz para o delineamento fracionado 34-1 para quatro variáveis58estudadasempregadanaavaliaçãododesempenhodeeletrodos de titânio
- Tabela IV.3: Matriz para o delineamento completo com pontos centrais e 59 rotacionais para duas variáveis empregada na avaliação do desempenho de eletrodos de titânio
- Tabela V.1:Potenciais padrão e de equilíbrio para soluções cianídricas 68
(150 mg L⁻¹ de CN⁻¹) que contém individualmente 0,5 mg L⁻¹ de
ouro; 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cobre e CN⁻
- Tabela V.2: Composição dos eletrólitos empregados nos testes de 82 croamperometria
- Tabela V.3:Testes preliminares sobre a influência da densidade de corrente89epotenciais de eletrodo na eficiência de corrente e na
recuperação de cobre, empregando solução contendo
300 mg L⁻¹ de cobre e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.4: Recuperação dos metais, eficiência de corrente para remoção 92 de cobre e consumo energético específico da liga empregando catodo de aço inoxidável após 180 minutos de eletrólise, em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.5: Efeitos estimados, em tempos de eletrólise distintos 94 empregando catodo de aço inoxidável para deposição de cobre e consumo energético específico em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻

- Tabela V.6: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos 98 tempos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável para deposição de ouro em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.7: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos 99 tempos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável para deposição de prata em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.8: Recuperações dos metais, eficiência de corrente para remoção 101 de cobre e consumo energético específico da liga empregando catodo de titânio após 180 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.9: Efeitos estimados em diferentes tempos de eletrólise 102 empregando catodo de titânio para deposição de cobre e consumo energético após 180 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.10: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos 104 tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de ouro em solução contendo 150 mg L⁻¹ de Cu⁺, 0,5 mg L⁻¹ de Au⁺, 7,5 mg L⁻¹ de Ag⁺ e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.11: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos 104 tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de prata em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperaturas de 40 a 60 °C
- Tabela V.12:Teste "t-Student" para catodos de titânio e aço inoxidável.107
- Tabela V.13: Valores máximos para a eficiência de corrente, relação 109 taxa/consumo e consumo energético especifico, segundo modelo matemático para catodos de aço inoxidável e titânio para 120 minutos de eletrólise e potencial catódico de –1600 mV

- Tabela V.14: Recuperações de ouro, prata e cobre, eficiência de corrente 111 para a remoção de cobre e consumo energético específico da liga empregando telas de titânio como catodo após 120 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN
- Tabela V.15: Recuperação, eficiência de corrente de cobre e consumo 116 energético específico em diferentes densidades de corrente e tempos de deposição em 60°C, relação das áreas anódica/catódica de 0,86, em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻
- Tabela V.16: Efeitos estimados para as variáveis independentes do processo, 122 em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de ouro em solução contendo 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 120 minutos de eletrólise
- Tabela V.17: Efeitos estimados para as variáveis independentes do processo, 122 em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de prata em solução contendo 7,5 mg L⁻¹ de prata, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 120 minutos de eletrólise
- Tabela V.18: Efeitos estimados para as variáveis independentes do processo, 123 em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de cobre em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 120 minutos de eletrólise
- Tabela V.19: Massa dos depósitos catódicos e anódicos após 120 minutos de 124 eletrólise em temperaturas entre 40 a 60°C, vazões de 7 a 43 L h⁻¹, faixas de densidades de corrente de 0,77 a 1,64 mA cm⁻² e relações das áreas anódica/catódica entre 0,86 a 2,59
- Tabela V.20: Recuperações dos metais, eficiência de corrente para remoção 125 de cobre e consumo energético específico da liga, empregando catodo de titânio após 120 minutos de eletrólise, em solução de 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e CN- de 150 mg L⁻¹
- Tabela V.21:Influência de densidade de corrente na recuperação de cobre,128ouro e prata, empregando planejamento fatorial com pontos
centrais, para densidade de corrente e temperatura

XX

Tabela V.22:	Massas dos depósitos	catódicos e anódicos	133

- Tabela V.23: Principais resultados dos ensaios utilizando o efluente industrial, 135 empregando relação área catódica/área anódica de 0,86, vazão de eletrólito de 25 L h⁻¹ e temperatura de 60 °C
- Tabela V.24: Análises da solução gerada pela dissolução do depósito em 136 solução diluída de ácido nítrico por espectrometrias de emissão óptica (ICP) e de absorção atômica
- Tabela V.25:Massas dos depósitos catódicos e anódicos137
- Tabela V.26: Preços de referência de metais e telas de titânio empregadas137como eletrodos
- Tabela V.27: Estimativa dos custos de implantação, receitas e custos fixos e 138 variáveis anuais para a recuperação de metais de um efluente industrial da mineração de ouro com concentração de ouro, prata, cobre e CN_{TOTAL} de 0,50; 0,10; 65 e 215 mg L⁻¹, respectivamente
- Tabela IX.1: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em 159diferentes tempos de eletrólise para os testes potenciostáticosempregando catodos de aço inoxidável e titânio
- Tabela IX. 2: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em 163 diferentes tempos de eletrólise para os testes galvanostáticos empregando catodo de titânio, para o planejamento experimental em três níveis
- Tabela IX. 3: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em 166 diferentes tempos de eletrólise para os testes galvanostáticos empregando catodo de titânio, para o planejamento experimental com pontos centrais e rotacionais
- Tabela IX. 4: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em 169 diferentes tempos de eletrólise para os testes galvanostáticos empregando catodo de titânio e efluente industrial gerado pela Rio Paracatu Mineração.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição	Unidade típica
A	Área do eletrodo	m⁻²
As	Área eletroativa por unidade de volume	m⁻¹
C ₍₀₎	Concentração inicial do reagente	mol m⁻³
C _(t)	Concentração do reagente em um tempo t	mol m⁻³
C (∞)	Concentração da espécie eletroativa no seio da solução	mol m⁻³
CEE	Consumo energético específico	w kg⁻¹
D	Coeficiente de difusão da espécie eletroativa	m2 s⁻¹
Ecc	Potencial do catodo	mV
E _{cel}	Potencial da célula	mV
F	Constante de Faraday	A s mol⁻¹
km	Coeficiente de transporte de massa	m s⁻¹
I	Densidade de corrente	A m ⁻²
l _o	Densidade de corrente de troca	A m ⁻²
I _L	Densidade de corrente limite	A m ⁻²
Μ	Massa molar	kg mol⁻¹
n	Número de elétrons	
Q	Fluxo volumétrico	m³ h
q	Carga elétrica	As
R	Resistência elétrica	ohm
t	Tempo	min
Vr	Volume do reator	m ³
αc	Coeficiente de transferência catódica	
ν	Viscosidade cinemática	m ² s ⁻¹
ω	Rotação do eletrodo	rad s ⁻¹
ρ _{st}	Rendimento espaço-tempo	kg m³ min⁻¹
τ_{ST}	Espaço-tempo	min

I - INTRODUÇÃO

O processo de cianetação vem sendo largamente empregado pela mineração de ouro por mais de um século. A escassez de minérios contendo elevados teores de ouro tem levado ao processamento de minérios contendo uma quantidade maior de contaminantes tais como cobre, zinco, mercúrio, ferro e níquel que tornam mais complexos os processos de tratamento de efluentes (GONEN *et al.*, 2004).

Nos últimos anos, uma série de acidentes ambientais envolvendo cianeto vem incentivando o desenvolvimento de pesquisas, buscando um agente lixiviante que o possa substituir satisfatoriamente.

A pressão da opinião pública acarretou a proibição parcial do uso do cianeto na mineração de ouro no estado norte-americano de Montana, assim como à restrição total na Hungria. Visando criar critérios mais seguros para o emprego do cianeto, as mineradoras de ouro, conjuntamente com os produtores e transportadoras de cianeto criaram, voluntariamente, o Código Internacional de Gerenciamento de Cianeto para Transporte, Manufatura e Uso na Produção de Ouro (CODE). O código tem por finalidade complementar as normas de gerenciamento e segurança atualmente existentes (RIANI *et al.*, 2004).

Vários agentes lixiviantes têm sido testados, sendo a tiouréia o reagente mais promissor para substituir o cianeto. Contudo, a baixa estabilidade e a menor seletividade da tiouréia frente ao cianeto, acrescidas das baixas eficiências de extração de ouro, quando empregados minérios contendo elevados teores de enxofre, são questões devem ser mais bem esclarecidas e que ainda impedem o uso industrial da tiouréia (ZHENG *et al.*, 2006).

O emprego do ar como único oxidante para extração de ouro é um outro fator determinante para a utilização do cianeto na lixiviação de minérios auríferos (GONEN, 2003), visto que a tiouréia requer o emprego de agentes oxidantes fortes, tais como sulfato férrico ou peróxido de hidrogênio (SENANAYAKE, 2004).

Os resultados obtidos em ensaios de lixiviação de ouro indicaram um consumo quatro vezes mais elevado de tiouréia e uma geração de resíduo trinta e cinco vezes superior, quando comparados aos valores alcançados para o mesmo minério, empregando cianeto como agente lixiviante (GONEN, 2003).

O cianeto representa um dos maiores custos na produção de ouro por se constituir no principal fator de perda em uma unidade industrial, devido à volatilização, precipitação, complexação com metais, oxidação a cianato e amônia, e à reação com sulfetos minerais formando tiocianato (ADAMS, 2001).

1

A literatura indica um grande número de processos para o tratamento de efluentes contendo ciano-complexos metálicos. Fatores tais como, composição do efluente, localização e capacidade da unidade industrial, disponibilidade de insumos, entre outros, ditam o processo de tratamento a ser escolhido. Dessa forma, a seleção de um processo ou combinação de técnicas de tratamento de efluentes se configura como uma tarefa criteriosa.

As principais contribuições do presente trabalho foram:

- Mostrar a viabilidade da rota eletrolítica para o tratamento de efluentes cianídricos de mineração de ouro, comparado a outros processos convencionais.

- A elaboração de um reator eletrolítico de simples geometria e de fácil operação, empregando telas metálicas como eletrodos.

- O emprego promissor de telas de titânio como catodo quando comparadas às de aço inoxidável.

- Emprego de ferramentas estatísticas para avaliar a principais variáveis do processo de eletrodeposição de metais e oxidação de cianeto.

II – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

II.1 – Objetivos gerais

Esta tese de doutorado teve como objetivo principal à remoção de ouro, prata e cobre e oxidar o cianeto de soluções com composições químicas semelhantes aos efluentes gerados na extração hidrometalúrgica de ouro, empregando um reator eletroquímico dotado de eletrodos tridimensionais.

II.2 – Objetivos específicos

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

- Estudos preliminares empregando as técnicas de voltametria cíclica e de cronoamperometria, visando identificar a faixa de potencial de redução mais adequada para deposição dos metais, bem como a influência de variáveis tais como temperatura e pH.
- A montagem de um reator eletrolítico, tipo filtro prensa, adequado ao emprego de telas metálicas, utilizadas como eletrodos. Além de apresentar uma fácil montagem e manutenção.
- A realização de ensaios comparativos entre telas de aço inoxidável e de titânio, empregados como catodos, objetivando avaliar o material com o melhor desempenho energético.
- O emprego de ferramentas estatísticas visando identificar as variáveis significativas no processo de deposição eletrolítica de ouro, prata e cobre e oxidação do cianeto de efluentes sintéticos e industriais da mineração de ouro.

II.3 – Justificativas

Os estudos realizados com diferentes agentes lixiviantes indicam que o cianeto ainda se mostra a opção mais adequada para a industria da mineração de ouro. Desta forma, o desenvolvimento de processos para tratamento de efluentes cianídricos se faz relevante. A necessidade de processar minérios com reduzidos teores de ouro e quantidades significativas de cobre, tornam os tratamentos dos efluentes cianídricos de mais difícil consecução em razão da presença de ciano-complexos de cobre.

Apesar de ser largamente empregada pela indústria extrativa, a rota eletrolítica não tem o seu emprego difundido para o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de metais. Na maioria dos casos, as indústrias de mineração, optam pela utilização de 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.

III - REVISÂO BIBLIOGRÀFICA

A cada ano são produzidos mundialmente cerca de 1,4 milhões de toneladas de cianeto de hidrogênio, dos quais 10% são convertidos a cianeto de sódio para emprego na lixiviação de minerais de ouro e prata. (BARRIGA-ORDONEZ *et al.*, 2006).

O processo de lixiviação empregando cianeto tem sido utilizado pela indústria minero-metalúrgica por mais de cem anos na extração de ouro e prata. Nos últimos trinta anos, cerca de 92% do ouro produzido mundialmente foi obtido empregando cianeto. No ano de 2001, aproximadamente 460 minerações de ouro e prata utilizavam cianeto em seus processos (DE VOTO E MCNULTY, 2001).

Um dos principais desafios atuais da indústria de mineração de ouro é o processamento de minérios auríferos de baixo teor, na ordem de 1 a 5 g de ouro por tonelada de minério, contendo elevados teores de cobre. As lixívias produzidas a partir desses minérios apresentam concentrações de cobre cerca de 100 vezes maiores do que as concentrações de ouro e prata, respectivamente (REYES-CRUZ *et al.*, 2002).

Uma larga quantidade de minérios auríferos existentes no mundo não pode ser processada economicamente até o presente momento. A dissolução do cobre além de acarretar um significativo aumento no consumo do cianeto, reduz a seletividade do processo de purificação da lixívia, em decorrência da adsorção do ciano-complexo de cobre no carvão ativado, que numa etapa subseqüente será eluído conjuntamente com o ouro (HSU *et al.*, 1999).

O trabalho de DONATO *et al.* (2007) menciona que a mortandade de pássaros e morcegos ocorreu com maior intensidade em usinas que processavam minérios contendo cobre-ouro, devido a maior toxicidade dos ciano-complexos de cobre.

O tratamento de um determinado efluente de mineração representa um problema específico com o respectivo ecossistema do local de operação. Alguns dos processos empregados no tratamento de efluentes cianídricos requerem elevados custos e tempos de retenção, o que pode tornar a sua aplicação inviável em pequenas unidades industriais. Contudo, independentemente da forma de tratamento sempre se deve prestar a máxima atenção nos programas que promovam redução dos consumos de reagentes e água, bem como do reuso e reciclagem dos efluentes gerados nas operações de mineração

O limite máximo permitido de cianeto para descarte de efluentes em um corpo receptor, fixado pela Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Naturais do México, Agencia de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é de 0,20 mg L⁻¹.

5

A resolução de número 357, emitida em 17 de março de 2005, pelo Ministério de Meio Ambiente, através do CONAMA, fixou os limites máximos para cobre, zinco, prata e ferro (metais mais usuais contidos em efluentes cianídricos) em: 1,0; 5,0; 0,1 e 15,0 mg L⁻¹, respectivamente (CONAMA, 2005).

A grande preocupação do emprego de cianeto na mineração de ouro decorre de uma série de acidentes ambientais acontecidos nos últimos anos, os quais se encontram listados a seguir em ordem cronológica. Esses fatos contribuíram para a proibição do uso de cianeto em minas a céu aberto no estado de Montana (USA) e o completo banimento do seu uso na Hungria, bem como a difusão da idéia de substituição desse reagente como agente lixiviante (Hilson e MONHEMIUS, 2005).

III.1 - Principais acidentes ambientais envolvendo cianeto

- 07 de Fevereiro de 2007 (Austrália): Derramamento em um curso de água de dois reservatórios de cianeto de sódio sólido que seria utilizado pela mineração Orica.
- 18 de Junho de 2006 (Gana): Derramamento de solução de cianeto no rio Ajoo pela Bogoso Gold Limited, causando morte de peixes e de lagostas e contaminação de 30 comunidades.
- 9 de Janeiro de 2006 (Boêmia República Checa): Ruptura de um reservatório de uma indústria química, provocando grande mortandade de peixes no Rio Labe.
- 28 de Novembro de 2005 (Romênia): Rompimento de barragem da mineração Burza contaminando o rio Tisza.
- 11 de Outubro de 2005 (Filipinas); Vazamento de cianeto da Estação de Tratamento de Efluentes da Mineração Lafayette, causando pequena mortandade de peixes.
- 20 de Junho de 2005 (República do Laos): Vazamento de cianeto na mineração de ouro Phu Bia, causando mortandade de peixes e contaminação de cerca de 100 vilarejos.
- 11 de Janeiro de 2005 (Gana): Vazamento de cianeto provocado pela Companhia
 Bogoso Gold Limited, contaminando o Rio Kubekro.
- 23 de Outubro de 2004 (Gana): Vazamento de cianeto no reservatório da empresa canadense Bogoso Gold Limited nos rios Aprepre Egya Nsiah, Benya and Manse, que provêem água potável às comunidades circunvizinhas, provocando a morte de peixes, lagostas e camarões.

- 7 de Agosto de 2004 (Papua Nova Guiné): Descarte de cianeto no oceano pela mineração Misima subsidiária da Placer Dome, acarretando morte de peixes e crustáceos.
- 25 de Junho de 2004 (China): Vazamento de ácido cianídrico da unidade de mineração de ouro no distrito de Huairou, subúrbio de Beijing, causando a morte de três pessoas e a hospitalização de outras quinze.
- 21 de Março de 2004 (Gana): Contaminação de cianeto em rios dos vilarejos próximos a Prestea Sankofa Goldmine, uma concessionária da Ghana National Petroleum Corporation.
- 24 de Março de 2004 (Nova Zelândia): Rompimento de dois reservatórios contendo solução de cianeto.
- 18 de Março de 2004 (Romênia): Contaminação por cianeto do rio Siret, um dos afluentes do rio Danúbio, por um reservatório desativado de uma indústria química. Estimou-se que cerca de 10 toneladas de substâncias tóxicas foram descartadas no rio.
- 29 de Maio de 2003 (Gana): Vazamento de cianeto ocorrido na mineração de ouro Tarkwa, no distrito de Wassa, em função do rompimento de tubulações.
- 14 de Janeiro de 2003 (Nicarágua): Vazamento de solução de cianeto na mineração de ouro canadense HEMCONIC, no rio Bambana. A comunidade indígena local atribuiu o falecimento de doze crianças ao fato mencionado.
- Janeiro de 2003 (Honduras): Quantidade significativa de cianeto foi descartada no rio Lara, afluente do rio Higuito, pela mineração San Andrés, localizada no departamento de Copán. O descarte causou a morte de 18 toneladas de peixes e afetou o ecossistema local.
- Dezembro de 2002 (Estados Unidos): Reportado vazamento de cianeto próximo à mineração Briggs, em Balleratt.
- 9 de Junho de 2002 (Estados Unidos): Vazamento de solução de lixiviação, utilizada pela Mineração Denton-Rawhide, localizada em Nevada. Aproximadamente 150 mil litros de solução diluída de cianeto foram lançados ao meio-ambiente.
- 16 de Maio de 2002 (Estados Unidos): Cerca de 24 mil galões de solução de cianeto foram descartados pela Mineração Twin Creeks, de propriedade da Newmont Mining Company.
- Novembro de 2001 (China): Aproximadamente 11 toneladas de solução de cianeto de sódio foram descartadas no rio Luohe, na província de Henan.

- Outubro de 2001 (Gana): Rompimento de reservatório da companhia sul-africana Goldfields. A solução contendo cianeto e metais pesados contaminaram o rio Asuman, prejudicando vários povoados em Wassa.
- Dezembro de 2000 (Guiana): Contaminação do rio Essequibo pela mineração de ouro Omai, causando diversos distúrbios de saúde na comunidade local.
- Janeiro de 2000 (Romênia): Mortandade de milhares de toneladas de peixe nos rios Tisza e Danúbio, devido ao vazamento de 100.000 metros cúbicos de um efluente cianídrico, provenientes de uma mineração de ouro, próximo à bacia de Maré.
- Março de 2000 (Papua Nova Guiné): Queda de helicóptero contendo uma tonelada de cianeto de sódio que seria utilizado pela mineração Tolukuma.
- 20 de Maio de 1998 (Quirziquistão): Derramamento de cerca de duas toneladas de cianeto por um caminhão que transportava o material para a mineração Kumtor.
 Foram atribuídas quatro mortes ao incidente.
- Ano de 1997 (Estados Unidos): Contaminação de água subterrânea com mortes substanciais da fauna nativa nas proximidades da Mineração Zortman-Landusky, da Corporação Pegasus, em Montana.
- Agosto de 1995 (Guiana): Mais de 3,2 milhões de metros cúbicos foram descartados para o rio Essequibo, devido ao rompimento do reservatório da mineração de ouro Omai, causando a morte de toda a vida aquática ao longo de quatro quilômetros.
- Ano de 1992 (Estados Unidos): Vários problemas ambientais ocorreram numa extensão de 27 quilômetros do rio Alamosa, nas cercanias da mineração Summitville, no estado do Colorado.
- Período entre 1989-1990 (Estados Unidos): Ocorrência de oito vazamentos de cianeto por um período de dois anos, liberando cerca de 400 kg de cianeto para o meio ambiente pela Mineração Echo Bay's McCoy/Cove, no estado de Nevada.

III.2 - Métodos de tratamento de efluentes cianídricos.

Os efluentes industriais contendo metais pesados e cianeto requerem a remoção de ambos antes de serem descartados nos corpos receptores. Os processos para tratamento de efluentes cianídricos podem, de uma forma geral, ser classificados em métodos que empregam princípios físicos, químicos, complexação e adsorção. Esses métodos envolvem processos de separação e destruição das espécies cianídricas, e podem, inclusive, ocorrer naturalmente. (YOUNG, 2001).

A escolha do processo mais adequado para o tratamento de um efluente contendo cianeto dependerá de uma série de fatores. Entre eles destacam-se (DUTRA *et al.*, 2002):

- Concentração e composição do efluente a ser tratado.

- Qualidade final desejada no despejo e legislação ambiental local.

- Localização da unidade de tratamento, disponibilidade e preços de reagentes e insumos, topografia e área disponível para implantação da unidade
- Tipo de processo que gerou o efluente (galvanoplastia, cementação e eletrorrecuperação)
- Escala de operação da unidade geradora do efluente.
- Custos de capital e de operação da unidade de tratamento.

O processo ou a combinação de processos de tratamento de efluentes, selecionados por uma empresa de mineração, deve ser confiável e flexível o suficiente para manter os padrões dos efluentes gerados dentro das faixas estabelecidas pelas agências reguladoras. Isso deve acontecer ao longo dos tempos de operação e de desativação das atividades de mineração.

A recuperação de cobre, a partir de efluentes cianídricos, tem sido avaliada fazendo uso de uma variedade de processos, tais como: a acidificação-volatilização-reneutralização (AVR), resina de troca iônica, eletrólise e extração por solventes. Sabe-se que a reciclagem de cianeto e a recuperação de cobre são ineficientes empregando uma única tecnologia. Dessa forma, têm sido empregadas combinações de processos para a consecução desse fim (LU et *al.*, 2002).

O processo de tratamento de efluentes cianídricos, mais empregado pela mineração de ouro, é a degradação natural de cianeto. A Figura III.1 sintetiza os resultados de uma pesquisa realizada em algumas mineradoras de ouro, elucidando os principais processos de tratamentos de efluentes. Essencialmente, o mecanismo no processo de degradação natural está relacionado com a remoção de cerca de 90% dos íons de cianeto, por meio da volatilização do HCN, tanto contido originalmente na solução, como aquele formado ao longo do tempo pela decomposição dos ciano-complexos metálicos. A oxidação do cianeto a cianato e bio-oxidação também apresentam papel importante no processo de degradação natural (GOODE *et al.*, 2001). Apesar das vantagens em relação aos custos operacionais, a degradação natural requer grandes espaços físicos, além do gerenciamento de barragens de efluentes, visando evitar acidentes ambientais.



Figura III.1: Sumário dos principais processos de tratamentos de efluentes empregados em numerosas minerações de ouro (GOODE *et al.*, 2001)

O processo de tratamento de rejeitos cianídricos pode ser realizado por uma gama de processos de separação e oxidação. Os processos de separação que empregam princípios físicos de complexação e adsorção são predominantemente empregados para separação, recuperação e reciclagem de cianeto, havendo a necessidade de se utilizar, posteriormente, processos oxidativos. A Tabela III.1, apresenta a relação dos métodos mais usuais no tratamento de efluentes, contendo espécies cianídricas.

Como citado anteriormente, somente após uma análise detalhada de uma série de fatores pode-se definir o processo de tratamento mais adequado para um efluente. Dessa forma, deve-se ter cuidado na análise de custos de efluentes gerados em unidades distintas.

Os processos de tratamento, empregando oxidantes químicos, apesar de serem eficientes, apresentam custos elevados, em função da compra de reagentes e da necessidade de construção de circuitos especiais para tratamento do efluente (PLUMLEE, 2001).

FLEMING (2001) realizou um estudo comparativo entre os custos de operação dos processos de acidificação-volatilização-reneutralização (AVR) e do INCO (oxidação com SO₂), utilizando uma solução com concentração de zinco de aproximadamente 100 mg L⁻¹. Os dados analisados conduziram a um custo específico

de U\$ 0,32 a 0,74/kg NaCN e de U\$ 1,85 a 3,90/Kg NaCN para os processos AVR e INCO, respectivamente.

Princípios	Processos de Tratamento
Físicos	Diluição, Membranas (eletrodiálise, osmose reversa) e
	Hidrólise/Destilação
Complexação	Acidificação/Volatilização/Reneutralização (AVR), Adição de
	Metal, Flotação e Extração por Solvente
Adsorção	Resinas, Carvão Ativado e Minerais (ilmenita, hematita, pirita,
	carvão e zeólitas)
Oxidação	Química (cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio,
	dióxido de enxofre, bissulfito de amônio e ácido de Caro -
	H ₂ SO ₅), Eletrólise (direta e geração de Cl ₂ " <i>in situ</i> "), Bio-oxidação,
	Fotólise.

Tabela III.1: Principais processos de tratamento de efluentes contendo espécies cianídricas (YOUNG, 2001).

Todos os processos de tratamento de efluentes apresentam suas limitações. Por exemplo, o tradicional processo de oxidação alcalina, empregando cloro, acarreta a precipitação dos metais, gerando lamas com elevados teores de hidróxidos metálicos. Desse modo, esses resíduos são classificados como resíduos sólidos, tipo classe 1, pela norma brasileira NBR 10004. Além disso, a geração de subprodutos tóxicos de cloreto pode se tornar um sério problema ambiental ao longo do tempo (MARDER *et al.*, 2004, SARLA *et al.*, 2004).

O processo de remoção de cianeto utilizando ozônio apresenta algumas vantagens, tais como: alta velocidade, completa oxidação a cianato ou tiocianato, ausência de transporte e estocagem de reagentes químicos, inexistência de subprodutos tóxicos, baixos custos de manutenção e operação, além de facilidade operacional (Carrillo, 2000). Contudo, a oxidação do cianeto empregando ozônio depende fundamentalmente do pH da solução. O trabalho de KUMAR e BOSE (2005) mostrou que a oxidação dos íons de cianeto ocorre mais rapidamente em valores de pH superiores ao valor do pK_a de 9,3, em que a maior parte do cianeto presente em solução está na forma desprotonada, e o ozônio apresenta-se suficientemente estável e em concentrações elevadas, permitindo assim a formação de cianato.

O peróxido de hidrogênio é capaz de oxidar tanto o cianeto livre como os cianocomplexos fracos (níquel, cobre, cádmio e zinco), formando cianato. Caso esse reagente seja adicionado em excesso, haverá a formação de nitrito e carbonato, ou eventualmente, nitrato, conforme representado nas equações (1) a (3).

$$CN^{-} + H_2O_2 = OCN^{-} + H_2O$$
⁽¹⁾

 $OCN^{-} + 3H_2O_2 = NO_2^{-} + CO_3^{2-} + 2H_2O + 2H^{+}$ (2)

$$NO_2^{-} + H_2O_2 \leftrightarrows NO_3^{-} + H_2O \tag{3}$$

A presença de cobre catalisa a oxidação do cianeto pelo peróxido de hidrogênio, mas pode requerer tratamentos adicionais para ajustar a concentração do efluente aos padrões estabelecidos para descarte (KITIS, 2005).

Nos processos de tratamento de efluentes que se baseiam na adsorção da espécie eletroativa, o controle do pH apresenta, também, um papel fundamental, principalmente para os ciano-complexos de cobre. Nesses complexos, o número de ligantes depende do pH da solução sendo que os complexos mono, di e trivalentes possuem geometrias distintas. Dessa forma, em decorrência dos efeitos estéricos, os complexos lineares de $Cu(CN)_2^-$ devem ser mais facilmente adsorvidos pelos sítios ativos do substrato (LEE *et al.*, 1998).

O conhecimento do emprego de resinas trocadoras de íons no tratamento de efluentes cianídricos já perfaz mais de cinqüenta anos (FERNANDO *et al.*, 2002). Esse processo apresenta elevada remoção das espécies ciano-complexas de cobre. Não obstante, seu emprego industrial está limitado pelas dificuldades operacionais encontradas na etapa de eluição, principalmente se o efluente apresentar sólidos em suspensão (BACHILLER *et al.*, 2004). Esse fato pode ser comprovado no estudo de SILVA *et al.* (2003) que conduziram ensaios utilizando as resinas comerciais Imac HP 555 e Amberlite IRA-420, onde o rendimento máximo de eluição de cobre foi de 18,4% e 93,2%, respectivamente, empregando tiouréia como eluente.

A seleção dos eluentes para a remoção dos ciano-complexos metálicos adsorvidos em resinas de troca iônica, em aplicações industriais, pode ser considerada uma árdua tarefa, em razão da possibilidade de envenenamento da resina quando da eluição ácida de complexos de ferro e cobre. Uma vez que esses dois complexos são comuns nas lixívias de ouro, a eluição ácida se restringe às resinas carregadas apenas com cianeto de zinco (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Outro ponto levantado nas pesquisas realizadas por FERNANDO *et al.* (2005) foi à deterioração ocorrida na resina Purolite A500-2788, ao final de 17 ciclos, em que a perda estimada para a adsorção de cobre foi de 50% e responsável pelo custo de um dólar australiano (R\$ 1,56) por metro cúbico de efluente tratado.

Em seu mais recente trabalho, FERNANDO *et al.* (2008) determinaram uma perda de capacidade de operação de aproximadamente 1 a 3% para cada ciclo de carregamento-eluição de uma resina aniônica fortemente básica, empregando peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico como eluentes.

A adsorção de ciano-complexos de cobre pode ser vista no estudo de Barakat (2005), quando foi constatada uma baixa adsorção das espécies $Cu(CN)_3^{2-}$ e $Cu(CN)_4^{3-}$ na superfície de TiO₂, com redução significativa da adsorção de cobre e o incremento da concentração de cianeto e do pH da solução.

O processo AVR (acidificação-volatilização e reneutralização) para tratamento de efluentes cianídricos é largamente citado na literatura. VAPUR *et. al.* (2005) realizaram experimentos em escala piloto, obtendo uma recuperação de 97% do cianeto. O custo operacional estimado foi de U\$ 0,87 por tonelada de minério, ficando abaixo dos custos para oxidação de cianeto por processos químicos e biológicos.

Visando minimizar os custos do processo de acidificação-volatilizaçãoreneutralização, VAPUR E BAYAT (2007) realizaram ensaios empregando um efluente proveniente de uma mineração de prata, oriundo de um processo Merrill-Crowe. Os pesquisadores em questão utilizaram colunas recheadas com anéis plásticos e faixas de pH próximas da neutralidade; além disso fizeram uso de curto tempo de operação, visando reduzir os custos e problemas de precipitação dos complexos ao longo do sistema reacional. Ou seja, em vinte minutos de operação foi possível reduzir a concentração inicial dos cianetos ácidos fracamente dissociados (CN_{WAD}) de 706 ± 38 para 19 ± 6 mg L⁻¹. Em conseqüência da concentração final de cianeto ter ficado acima do padrão para descarte, estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA), os autores sugeriram o emprego de um método suplementar de tratamento, para ajustar a concentração do efluente dentro dos padrões.

Os tratamentos biológicos, tanto aeróbicos como anaeróbicos, na remoção de cianeto, têm tido aplicações significativas na indústria do ouro. Todavia, apesar de exibirem custos mais baixos que os processos químicos e físico-químicos, apresentam elevados tempos de reação, cerca de 45 horas, requerendo maiores áreas de estocagem para os efluentes (AKCIL *et al.*, 2003). Na remoção microbiana o cianeto livre ou total é convertido a carbonato e amônia, e os íons metálicos são então adsorvidos dentro de um biofilme, como indica a equação (4). Os biofilmes podem ser classificados como complexos ecossistemas microbiológicos embebidos em uma matriz de polímeros orgânicos, aderidos a uma superfície.

$$M_{x}CN_{y} + 2YH_{2}O + O_{2} \xrightarrow{bactéria} XM - biofilme + YHCO_{3}^{-} + YNH_{3}$$
(4)

A oxidação de tiocianato pelos microorganismos ocorre de forma similar à do cianeto. A reação descrita na equação (5) ocorre abaixo de pH 7,6, com a maior taxa de conversão ocorrendo na faixa de pH entre 6,7 a 7,2,

$$SCN^{-} + \frac{5}{2}O_2 + 2H_2O \xrightarrow{bactéria} SO_4^{2^-} + HCO_3^- + NH_3$$
(5)

Na literatura também são citados trabalhos envolvendo a técnica de fotocatálise, como por exemplo, no estudo realizado por BARAKAT *et al.* (2004) onde a superfície de TiO₂ foi irradiada com raios ultravioleta. Os pesquisadores citam que esta rota permite oxidar tanto o cianeto livre como ciano-complexos metálicos, obtendo como produto final da reação dióxido de carbono e nitrogênio. Os resultados obtidos por esses pesquisadores indicaram uma redução de 78% da concentração inicial do cianeto livre.

III.3 - Hidrometalurgia de ciano-complexos de cobre e prata.

O íon cianeto forma complexos, facilmente, com os constituintes metálicos dos minerais de cobre, conseguindo, inclusive, quebrar as ligações cobre-enxofre sem que haja oxidação, conforme indicado nas equações (6) a (9), na lixiviação de calcocita e cuprita (JAY, 2001) :

$$Cu_2S + 6 CN^- = 2[Cu(CN)_3]^{2-} + S^{2-}$$
 (6)

$$Cu_2S + 8 CN^{-} \leftrightarrows 2[Cu(CN)_4]^{3-} + S^{2-}$$

$$\tag{7}$$

 $Cu_2O + 6 CN^- + H_2O = 2[Cu(CN)_3]^{2-} + 2OH^-$ (8)

$$Cu_2O + 8 CN^2 + H_2O \simeq 2[Cu(CN)_4]^{3-} + 2OH^2$$
 (9)

No caso de carbonatados minerais (malaquita e azurita) há a formação de cianato, o que acarreta um aumento nas perdas de cianeto, como mostra a equação (10).

$$2CuCO_3 + 7CN^- + 2OH^- = 2[Cu(CN)_3]^{2-} + 2CO_3^{2-} + CNO^- + H_2O$$
(10)
Na lixiviação do ouro é imprescindível o emprego de oxigênio no circuito de lixiviação, ocorrendo à formação de tiocianato durante a dissolução da calcocita, conforme visto na equação (11).

$$Cu_2S + 9 CN^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \implies 2[Cu(CN)_4]^{3-} + SCN^- + 2OH^-$$
 (11)

Os diagramas de estabilidade termodinâmica (Eh-pH) para o sistema cobrecianeto-água indicam que a formação da espécie $Cu(CN)_2^-$ é favorecida em valores de pH abaixo de 6,0 e em baixas concentrações de cianeto. Diferentemente, $Cu(CN)_4^{3-}$ é a espécie predominante em soluções fortemente alcalinas, contendo elevadas concentrações do cianeto, sendo que essas condições são utilizadas para a adsorção seletiva de ouro, devido à baixa adsorção em carvão ativado do complexo de $Cu(CN)_4^{3-}$. A Figura III.2 mostra a predominância dos ciano-complexos de cobre em diferentes valores de atividade das espécies iônicas num diagrama Eh-pH. A espécie $Cu(OH)_2$ foi considerada estável, não levando em conta as espécies HCNO, CNO⁻ e $(CN)_2$ (LU *et al.*, 2002).





Figura III.2: Diagrama Eh-pH para o sistema cobre-cianeto-água a 25°C para diferentes valores de atividade das espécies solúveis (LU *et al.*, 2002).

A prata se encontra contida na maioria dos minérios de ouro, sendo co-extraída durante o processo de cianetação, conforme apontam as equações (12) a (15). Dessa forma, geram-se efluentes contendo ouro e prata. Igualmente, a reciclagem de sucatas de equipamentos eletrônicos se constitui em outra fonte significativa de geração de efluentes contendo prata e ouro.

$$2Ag + 4CN^{-} + O_2 + 2H_2O = 2Ag(CN)_2^{-} + 2OH^{-} + H_2O_2$$
(12)

$$4Ag + 8CN^{-} + O_2 + 2H_2O = 4Ag(CN)_2^{-} + 4OH^{-}$$
(13)

$$2Ag + 4CN^{-} + H_2O_2 \simeq 2Ag(CN)_2^{-} + 2OH^{-}$$
(14)

A Figura III.3 apresenta o diagrama Eh-pH para o sistema prata-cianeto-água, onde pode ser vista a região de predominância do ciano-complexo $Ag(CN)_2^{-1}$



Figura III.3: Diagrama Eh-pH para o sistema prata-cianeto-água a 25°C ($[Ag^+] = 10^{-4} M$ e $[CN^-] = 10^{-3} M$) (LU *et al.*, 2002).

A influência da concentração de cianeto e do potencial de equilíbrio está representada no gráfico da Figura III.4 para os ciano-complexos com concentrações de Cu(I) e Au(I) de 4,72x10⁻³ M (300 mg L⁻¹) e 1,04 x10⁻⁶M (0,2 mg L⁻¹), respectivamente. Pode ser visto que o aumento na concentração do cianeto livre acarreta a redução dos valores dos potenciais catódicos para todas as espécies eletroativas. Alguns estudos sugerem a ocorrência de um aumento do número de ligantes nos ciano-complexos de cobre, em virtude do acúmulo do cianeto nas vizinhanças do catodo, reduzindo o valor do potencial catódico ao longo do processo de eletrodeposição (LEMOS *et al.*, 2006).

A Figura III.5, mostra a especiação dos ciano-complexos de cobre em função da variação da concentração de cianeto livre. Conforme indicado, para a concentração de CN⁻ de 5,77 x 10⁻³ M (150 mg L⁻¹), as frações dos complexos Cu(CN)₃²⁻ e Cu(CN)₄³⁻ serão de 80 e 20%, respectivamente, podendo ser negligenciada a concentração da espécie Cu(CN)₂⁻.



Figura III.4: Potencial de equilíbrio para a redução de Cu(CN)_x^{x-1}e Au(CN)₂⁻ como função do logaritmo da concentração de CN⁻, para uma concentração iônica de cobre total de 300 mg L⁻¹ (LEMOS *et al.*, 2006).



Figura III.5: Diagrama logarítmico para a distribuição de espécies iônicas cianocuprosas como função da concentração de cianeto livre (LEMOS *et al.*, 2006).

III.4 - Emprego do processo eletrolítico para o tratamento de efluentes cianídricos.

O processo eletrolítico se apresenta como uma importante rota tecnológica na proteção ambiental, permitindo tratar elevados volumes de efluentes com pequena geração de resíduos. Os reatores eletrolíticos são equipamentos versáteis, sendo adequados para uma larga faixa de vazão de efluente e de fácil automação (JÜTTNER *et al.*, 2000).

Os desempenhos de células eletrolíticas devem ser comparados lançando mão de três parâmetros básicos: custo de capital, custo de operação e facilidade de operação. Os custos de operação incluem a tensão da célula, eficiência de corrente e a energia requerida para recircular o eletrólito que inclui a agitação e bombeamento da solução (KUHN e HOUGHTON, 1974).

A reação de geração do hidrogênio apresenta papel importante nas reações catódicas em meio aquoso. Em meios neutro ou básico a reação se processa de acordo com a equação (15).

$$2 H_2 O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
(15)

As reações químicas, envolvendo hidrogênio e oxigênio, que geram espécies intermediárias adsorvidas em superfícies metálicas, representam papel importante nos mecanismos e velocidade da geração de hidrogênio e oxigênio (PROTOPOPOFF e MARCUS, 2005). Dessa maneira, a formação dessas espécies intermediárias é mais significativa em alguns metais, como, por exemplo, a platina, que apresenta uma alta densidade de corrente de troca e, conseqüentemente, elevada geração de hidrogênio. Para outros metais onde não é evidenciada a presença de produtos intermediários adsorvidos, tais como: mercúrio, cádmio e chumbo, as densidades de corrente de troca são baixas, necessitando de um alto sobrepotencial para que haja uma geração significativa de hidrogênio, de acordo com a equação (16) de Butler-Volmer (PLETCHER e WALSH, 1993).

$$\log I = \log I_0 - \frac{\alpha_c nF}{2,3RT} \tag{16}$$

A Figura III.6 mostra um gráfico de diversos metais, empregados como catodos, que relaciona a densidade de corrente de troca com a energia livre de formação da espécie adsorvida de hidrogênio. Comparando as densidades de corrente

de troca para o ferro, níquel e titânio, verifica-se que o valor dessa grandeza para o terceiro metal apresenta um valor menor, sendo um indicativo do melhor desempenho do titânio, em relação ao aço inoxidável, no processo de recuperação de metais em meio cianídrico.



Figura III.6: Dependência da densidade de corrente de troca com a força de ligação metal-hidrogênio para reação de geração de hidrogênio (PLETCHER e WALSH, 1993).

A literatura indica alguns parâmetros empregados nos processos eletrolíticos que são essenciais para comparar o desempenho de reatores eletroquímicos e que estão listados na Tabela III.2.

Tabela III.2: Principais parâmetros empregados em processos eletrolíticos.

Variável de Mérito	Equação
Eficiência de corrente (%)	$\phi = [(nFV)/M/q]$
Consumo energético específico (kWh kg ⁻¹)	CEE= (-nFEcell)/(ϕ M)
Área por unidade de volume (m ⁻¹)	A _s = A/V _r
Coeficiente de transporte de massa	k _m = I _L /AnFc∞
Espaço-Velocidade	$\tau_{ST} = V_r/Q$
Rendimento espaço -tempo	$_{ ho ST} = (w/t)/Q$

O parâmetro espaço-velocidade descreve o custo de investimento por unidade de volume de eletrólito, o que é importante quando a solução tem um alto valor intrínseco ou envolve o tratamento de efluentes. Esta variável pode ser definida como o volume de eletrólito que pode ser processado por unidade de volume do reator por unidade de tempo (m³ m⁻³ h⁻¹).

O rendimento espaço-tempo é um dos principais fatores de avaliação do rendimento de um reator eletroquímico e expressa a massa de produto que pode ser obtida por unidade de tempo (kg h⁻¹ m⁻³) para um volume unitário de célula.

A implantação de tecnologias eletrolíticas no tratamento de efluentes industriais sofre uma forte resistência, mesmo em indústrias que empregam esta técnica em suas linhas de produção. Usualmente as escolhas recaem em processos convencionais de oxidação química, como por exemplo na oxidação de ciano-complexos de cobre empregando hipoclorito, que gera quantidade significativa de resíduo contendo metal pesado, conforme descrito na equação (17) (SZPYRKOWICZ *et al*, 2000 b).

$$2Cu(CN)_3^{2-} + 7CIO^{-} + 2OH^{-} + H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 \downarrow + 6CNO^{-} + 7CI^{-}$$
 (17)

A rota eletrolítica é potencialmente atrativa, uma vez que evita a estocagem e manuseio de grandes quantidades de agentes oxidantes, tais como cloretos e peróxido de hidrogênio. Além de apresentar um tempo de reação relativamente curto e poder ser realizada em unidades compactas (STAVART et *al.*, 1999).

O projeto de um reator eletrolítico deve ser realizado levando-se em consideração uma distribuição uniforme dos potenciais, baixa resistência interna da célula e a menor distância possível entre eletrodos. Uma vez que nos processos eletroquímicos as espécies eletroativas devem ser levadas até a interface dos eletrodos, o transporte de massa deve ser facilitado. Além disso, os reatores devem ser construídos visando a facilidade dos trabalhos de manutenção, tais como reparos, limpezas e ajustes dos eletrodos (HEITZ e KREYSA, 1986).

Um reator eletrolítico em regime de batelada com recirculação do eletrólito, dispõe de um reservatório externo ao reator que pode servir para vários propósitos, tais como: correção de pH, estabilização da temperatura por meio de trocadores de calor, facilitação da amostragem, utilização do reator como vaso de liberação de gases ou separador sólido-líquido, podendo, ainda, prover uma zona bem homogeneizada dos reagentes por meio de agitação (PLETCHER e WALSH, 1982). Um reator eletrolítico operando em regime de batelada, com recirculação contínua do eletrólito, pode ser comparado a um reator químico de passagem única (PICKETT, 1974).

Os reatores eletrolíticos envolvem sistemas heterogêneos que acarretam, freqüentemente, o emprego de eletrodos porosos e possibilitam operar com altas taxas de transferência de massa, em decorrência da elevada área superficial dos eletrodos. Recentemente, um grande número de experimentos teóricos e práticos tem sido conduzido, empregando leitos ou conjunto de telas, com o intuito de remover metais pesados dos efluentes (STORCK *et al.*, 1982).

O emprego de eletrodos tridimensionais permite aumentar o rendimento espaço- tempo, trazendo os seus valores para níveis comercialmente aceitáveis, principalmente, quando empregados para recuperação de metais de soluções diluídas. O primeiro uso comercial de um reator contendo eletrodos tridimensionais ocorreu no Processo Nalco, para obtenção de chumbo tetra-alquil em meados dos anos de 1960 (GALLONE, 1977).

As células eletrolíticas do tipo filtro-prensa são os reatores mais empregados industrialmente, pois apresentam simplicidade de construção, configuração de placas paralelas que permitem um fácil aumento de escala , distribuição uniforme de potencial, conexões elétricas mono e bi-polar, incorporação de eletrodos tridimensionais e promotores de turbulência, facilidade para a remoção dos gases gerados e implantação de sistemas de controles de temperatura e fluxo, e carecem de programas de operação e manutenção complexos (GONZÁLES-GARCIA *et al.*, 2000).

Um reator eletrolítico com geometria de placas paralelas é uma escolha apropriada para diversos processos industriais, por uma série de razões, dentre elas (PLETCHER e WALSH, 1982):

- Simplicidade de construção, principalmente em relação à estrutura da célula, conexões dos eletrodos e a vedação das membranas.
- Disponibilidade de uma grande gama de materiais de eletrodos e separadores.
- Distribuição do potencial razoavelmente uniforme.
- O transporte de massa pode ser aumentado e ajustado empregando uma variedade de promotores de turbulência e controladores da velocidade linear do eletrólito
- Facilidade no aumento de escala, por meio do aumento do tamanho ou quantidade de eletrodos.
- A construção semelhante à de um filtro prensa apresenta similaridades com exemplos conhecidos da engenharia química.

A introdução de grupos adimensionais permite agrupar variáveis e, dessa forma, facilitando a determinação do coeficiente de transferência de massa. Em um

sistema sob convecção forçada, há pelo menos três grupos adimensionais: o número de Sherwood (Sh), que contém o coeficiente de transferência de massa; o número de Reynolds (Re), que leva em consideração a velocidade do eletrólito e define o regime do fluxo (laminar ou turbulento) e o número de Schimidt (Sc), que caracteriza as propriedades difusivas e de escoamento (viscosidade) do fluído, descrevendo, assim, as extensões relativas das camadas limites de velocidade e de concentração (PAK *et al.*, 2001).

O aumento de temperatura em um processo eletrolítico pode ser benéfico na deposição de complexos ciano-metálicos por aumentar o coeficiente de difusão das espécies, elevar a condutividade iônica da solução e diminuir a solubilidade do oxigênio, tornando menor a quantidade de oxigênio dissolvido em solução, que posteriormente poderia ser reduzido no catodo, aumentando o consumo energético (STAVART *et al.*, 1999). Apesar da temperatura da solução ser um parâmetro importante no processo de tratamento de efluentes cianídricos, pela via eletrolítica, tem sido pouco explorado nos trabalhos científicos.

A eficiência de um processo eletrolítico depende principalmente da escolha do material do anodo. Aspectos como elevada resistência à corrosão, resistência física e estabilidade química em valores de potenciais anódicos elevados são de vital importância para o sucesso do projeto da célula (LANZA e BERTAZZOLI, 2002).

O problema da limitação da transferência de massa em eletrólitos diluídos, como ocorre na maioria das soluções cianídricas, pode ser atenuado com eletrodos de elevada área superficial em volumes relativamente pequenos, tais como eletrodos porosos em células de fluxo transversal

O eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio tem sido extensivamente empregado como anodo na indústria soda-cloro, desde meados de 1960 (CHEN *et al.*, 2001). Por motivo da baixa corrosão desses eletrodos, quando comparados com anodos de grafita, receberam a denominação de eletrodos dimensionalmente estáveis (EDE) (ARIKAWA, 1998). Os EDEs denotam uma classe de eletrodos nos quais um substrato de titânio é revestido por óxidos metálicos. Os recobrimentos podem ser de TiO₂, IrO₂, RuO₂ e Ta₂O₅. As combinações de recobrimento tais como TiO₂/RuO₂ são indicadas para meios alcalinos, enquanto que os recobrimentos de IrO₂/Ta₂O₅ usualmente apresentam um maior tempo de operação em soluções ácidas (PANIC, *et al.*, 2007).

O primeiro passo proposto no mecanismo de degradação oxidativa de uma solução em meio aquoso é a descarga de água ou de íons de hidroxila, os quais produzem o radical hidroxil (OH^*), adsorvido na superfície do eletrodo. O recobrimento de MO_x forma uma espécie ativa (MO_{x+1}), conforme as equações (18) e (19).

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(OH^*) + H^+ + e^-$$
(18)

$$MO_{x}(OH^{*}) \rightarrow MO_{x+1} + H^{*} + e^{-}$$
(19)

A espécie ativa é responsável, tanto pela reação de oxidação da espécie de interesse como pela liberação de oxigênio, num processo competitivo, de acordo com as reações (20) e (21).

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO$$
(20)
$$MO_{x+1} \rightarrow MO_x + \frac{1}{2}O_2$$
(21)

III.5 - Principais reações anódicas envolvidas na oxidação de cianeto.

A literatura cita dois métodos para o tratamento eletrolítico de efluentes contendo cianeto. O método denominado de indireto se baseia na adição de cloreto de sódio à solução e conseqüente liberação "*in situ*" de hipoclorito. Esta técnica é recomendada para tratamento de efluentes com concentrações de cianeto inferiores a 500 mg L⁻¹. O segundo método, designado de oxidação direta dos íons cianeto, é adequado para soluções com concentrações elevadas de cianeto, acima de 1000 mg L⁻¹ (BAKIR *et al.,* 1999).

A reação de oxidação dos íons de cianeto depende da concentração de hidroxila do meio. Um mecanismo proposto por HOFSETH e CHAPMAN (1999) sugere que em meios fortemente alcalinos o cianeto é inicialmente oxidado a cianato e este, posteriormente, a dióxido de carbono e nitrogênio, como descrito nas equações (22) a (24). Em soluções moderadamente alcalinas ou neutras ocorre a formação de cianogênio, sendo este oxidado a cianato que formará, em uma segunda etapa, carbonato de amônio, como é mostrado nas equações (25) a (28). Em meio fracamente ácido o cianogênio irá se decompor em íons oxalato e amônio, de acordo com a equação (29). A reação de geração de oxigênio aumenta o consumo energético do processo e pode ser a reação preferencial em eletrodos nos quais a reação de oxidação do cianeto apresenta sobrepotencial elevado, como ocorre em anodos de platina .

Em soluções fortemente alcalinas (pH \ge 12) CN⁻ + 2OH⁻ \Rightarrow CNO⁻ + H₂O +2e⁻ (E⁰ = -0,97 V vs. EPH) (22)

$$2CNO^{-} + 4OH^{-} \Rightarrow 2CO_{2} + N_{2} + 2H_{2}O + 6e^{-}$$
 (23)

$$4OH^{-} = O_{2} + H_{2}O + 4e^{-} (E^{0} = 0,40 \text{ V vs. EPH})$$
(24)

Em soluções fracamente alcalinas ou neutras (7,0 \leq pH < 12)

$$2CN = C_2N_2 \tag{25}$$

$$C_2N_2 + 2OH^- = CNO^- + CN^- + H_2O$$
⁽²⁶⁾

$$CNO^{-} + 2OH^{-} = CO_{2} + \frac{1}{2}N_{2} + H_{2}O + 3e^{-} (E^{0} = -0.76 \text{ V vs EPH})$$
 (27)

$$CNO^{-} + 2H_2O \rightarrow NH_4^{+} + CO_3^{-2}$$
 (28)

Em soluções fracamente ácidas (5,2 < pH < 6,8)

$$C_2N_2 + 4 H_2O \rightarrow C_2O_4^{2^2} + 2NH_4^+$$
(29)

Um segundo mecanismo proposto por HOFSETH e CHAPMAN (1999) para a oxidação do cianeto propõe a geração de íons peróxido num catodo de cobre, em condições alcalinas, por meio da redução do oxigênio. Em seguida, o peróxido formado oxida os íons cianeto a cianato como ilustrado nas equações (30) a (32)

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O_2 + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$$
 (30)

$$CN^{-} + HO_{2}^{-} \rightarrow CNO^{-} + OH^{-}$$
(31)

$$2CNO^{-} + 3HO_{2}^{-} \rightarrow 2CO_{3}^{2^{-}} + N_{2} + OH^{-} + H_{2}O$$
(32)

A formação do peróxido está limitada pela solubilidade do oxigênio dissolvido e pelo transporte de massa do oxigênio para o catodo.

Os mecanismos para a oxidação indireta dos íons cianeto são representados nas equações (33) e (34). Em uma das rotas propostas os íons cloreto são oxidados a cloro no anodo, que em uma segunda etapa reagirá com os íons hidroxila para formar hipoclorito.

$$2 \text{ Cl}^{2} \rightarrow \text{Cl}_{2} + 2e \cdot (\text{E}^{0} = 1,36 \text{ V } vs \text{ EPH})$$
 (33)

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O \tag{34}$$

Em um segundo mecanismo, o cloro formado reage com a água, produzindo ácido hipocloroso, que posteriormente se dissocia, formando íons hidrogênio e hipoclorito, conforme as equações (35) a (38)

$Cl_2 + 2H_2O \rightarrow HCI + HOCI$	(35)
$HOCI \rightarrow H^+ + OCI^-$	(36)
$CN^{-} + OCI^{-} \rightarrow CNO^{-} + CI^{-}$	(37)
$2CNO^{-} + 3OCI^{-} + H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2OH^{-} + 3CI^{-} + N_2$	(38)

SZPYRKOWICZ *et al.* (2000 a) citam que em meio alcalino os íons cianeto reagem com o hipoclorito formando cloreto de cianogênio, que rapidamente produz cianato, conforme demonstrado nas equações (39) e (40):

$$CN^{-} + CIO^{-} + H_2O \rightleftharpoons CNCI + 2H_2O$$
(39)

$$CNCI + 2OH^{-} \rightleftharpoons CNO^{-} + CI^{-} + H_2O.$$
(40)

No trabalho de HINE *et al.* (1986) são apresentados dois mecanismos de oxidação de cianeto com a formação de espécies adsorvidas, conforme mostrado nas equações (41) a (46)

Mecanismo I:

$$CN^{-} \Rightarrow (CN)_{ad} + e^{-}$$
 (41)

 $(CN)_{ad} + OH^{-} = HCNO + e^{-}$ (42)

$$HCNO + OH^{-} = CNO^{-} + H_{2}O$$
(43)

Mecanismo II

$$CN^{-} \Rightarrow (CN)_{ad} + e^{-} \tag{44}$$

$$(CN)_{ad} + CN^{-} = (CN)_{2} + e^{-}$$
(45)

$$(CN)_2 + 2 OH^- = CN^- + CNO^- + H_2O (E^0 = +0.90 V vs EPH)$$
 (46)

Quando a espécie predominante na solução é a Cu(CN)₂⁻ a oxidação de cobre e cianeto no anodo ocorre de acordo com a equação (47) (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005 b).

$$Cu(CN)_2^{-} + 4OH^{-} \rightarrow CuO + CNO^{-} + CN^{-} + 3H_2O + 3e^{-}$$
(47)

Considerando a oxidação dos íons cianato e cianeto livre formando carbonato e nitrogênio chega-se a uma reação de redução total do $Cu(CN)_2$, como pode ser verificado nas equações (48) a (50)

 $Cu(CN)_2^{-} + 14 \text{ OH}^{-} \rightarrow 2CO_3^{-2^{-}} + N_2 + CuO + 7H_2O + 11e^{-}$ (48)

Cu(CN)₃²⁻ + 6OH⁻ → Cu⁺ + 3CNO⁻ + 3H₂O + 6e⁻ (E⁰ = -0,69 V vs EPH) (49)

 $CNO^{-} + 3H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4OH + H^+ (E^0 = -0.76 V vs EPH)$ (50)

As espessuras das camadas de difusão do catodo e do anodo dependem das taxas de geração de hidrogênio e oxigênio, respectivamente, e estão relacionadas com as eficiências de corrente para eletrodeposição de cobre a partir do ciano-complexo desse elemento e da oxidação do cianeto (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005 b).

A eficiência de corrente na remoção de cobre pode ser elevada significativamente empregando-se uma membrana íon-permeável, a qual minimiza a migração do oxigênio dissolvido do anodo para o catodo. Contudo, esta opção aumenta a complexidade mecânica do sistema e o custo de capital de um reator eletrolítico (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005 b).

Nas reações reversíveis, a taxa de transferência de elétrons em todos os potenciais é significativamente maior que a taxa de transporte de massa, e desta forma, e o equilíbrio de Nernst sempre se mantém na superfície do eletrodo. Por outro lado, nas reações irreversíveis as taxas de transferência de elétrons não são suficientes para a superfície de equilíbrio mudando a forma da voltametria cíclica, como pode ser visto na Figura V.2, que apresenta voltamogramas em diferentes taxas de varredura.

Na Figura III.7 são mostrados voltamogramas cíclicos para sistemas irreversíveis e que se assemelham às formas das voltametrias obtidas nas reações anódicas e que serão apresentadas no Capítulo Resultados e Discussão. O formato dessas voltametrias se deve ao fato da taxa de transferência de elétrons ser insuficiente para manter a superfície do eletrodo em equilíbrio. Nesses sistemas, o voltamograma só terá o formato de um sistema reversível em taxas de varredura reduzidas, conforme apresentado no caso (a) da Figura abaixo (GREEF *et al.*, 1990).



Figura III.7: Voltamogramas cíclicos para uma reação que apresenta um coeficiente de transferência de massa de 10⁻⁵ cm s⁻¹ e coeficiente de transferência de elétrons (k^θ) de 10⁻² cm s⁻¹ para diferentes taxas de varredura:
(a) 0,12 V s⁻¹, (b) 1,3 V s⁻¹, (c) 4,0 V s⁻¹, (d) 13 V s⁻¹.

Os trabalhos de CASELLA e GATTA (2000) e SZPYRKOWICZ *et al.* (2005) consistiram do estudo dos depósitos de óxidos de cobre na superfície do anodo. CASELLA E GATTA (2000) verificaram a deposição simultânea de CuO e Cu(OH)₂, em meio alcalino, sendo a composição do depósito independente do substrato do anodo (carbono vítreo, ouro e platina). Esses pesquisadores propuseram que o ciano-complexo metálico Cu(CN)_n¹⁻ⁿ se dissociou em espécies de Cu³⁺ antes da deposição no anodo.

A Figura III.8 apresenta os diferentes mecanismos de oxidação do cianocomplexo de cobre em diferentes valores de pH.



Figura III.8: Mecanismos de oxidação de ciano-complexos de cobre em diferentes faixas de pH (HWANG *et. al.*, 1987).

III.6 - Estudos empregando o processo eletrolítico no tratamento de efluentes cianídricos.

O emprego do processo de oxidação eletrolítica do cianeto, aplicado como uma alternativa ao tradicional processo de oxidação química, vem sendo estudado desde

meados de 1970 (NAVARRO *et al.*, 2003). Embora muitos desses estudos tenham focado somente a destruição do cianeto ou os mecanismos das reações de oxidação, não relatando dados sofre a recuperação de metais contidos nos efluentes cianídricos.

A oxidação direta e indireta de íons cianeto e o tratamento de efluentes contendo ciano-complexos metálicos foram realizados em dois reatores de coluna gotejante ("trickle tower") pelos pesquisadores EL-GHAOUI *et al.* (1982a e 1982b). A primeira coluna de vidro possuía 6,2 cm de diâmetro com sete camadas, contendo 77 anéis de Rasching que perfaziam um perímetro molhado de 242 cm. A segunda coluna de vidro, com um metro de comprimento e 7,5 cm de diâmetro interno continha, em cada camada, 28 anéis com um perímetro molhado de 18,1 cm. A comparação entre os processos de oxidação direta e indireta só foi estudada na coluna de menor dimensão.

Verificou-se que a maior remoção de cianeto ocorreu após 120 minutos de eletrólise, usando um efluente sintético que continha 300 mg L⁻¹ de cianeto e 4,79 g L⁻¹ de íons cloreto, em pH 13. Tal fato era atribuído à oxidação dos íons cloro em meio alcalino que gerava hipoclorito e atuava como agente oxidante. No segundo reator, de maior capacidade, só foi empregada a oxidação direta do cianeto com uma solução da mesma composição, porém com o valor de pH ajustado em 10,4. Ainda foram estudadas as influências de dois parâmetros operacionais: a vazão de alimentação do eletrólito na coluna e o comprimento da coluna, realizando, desta forma, ensaios com diferentes números de estágios (21, 35 e 49). Conforme esperado, a taxa de remoção de cianeto aumentou com o numero de estágios, com o potencial aplicado e com a vazão de alimentação. O maior valor do coeficiente de transferência de massa obtido nos ensaios foi de 2,07 x 10^{-4} cm s⁻¹.

Os experimentos realizados para verificar a influência da adição de íons Cu⁺, Ni^{2+,} Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, e de misturas de Cu⁺-Cd²⁺ e Cu⁺-Cd²⁺-Ni²⁺ na oxidação de cianeto, foram realizados nos dois reatores. No processo de oxidação direta, todos os íons metálicos aumentaram a oxidação de cianeto. Os resultados obtidos com a coluna de menor tamanho indicaram que no processo de oxidação direta os íons de chumbo e zinco retardaram a oxidação de cianeto, enquanto os de cádmio e cobre aceleraram o processo. Os coeficientes de transferência de massa obtidos nas soluções contendo os íons Cu⁺-Cd²⁺ e Cu⁺-Cd²⁺-Ni²⁺ apresentaram valores significativamente maiores que aqueles obtidos somente com os íons cianetos. Também foi verificado por EL-GHAOUI *et al.* (1982 b) que no processo de oxidação direta, a adição de íons de cobre foi mais significativa que o aumento do número de estágios.

A oxidação de soluções cianídricas utilizando anodos recobertos com óxido de chumbo foi estudada por HINE et al. (1986). Assim, uma tela de titânio, utilizada como substrato foi pintada com sais de rutênio e titânio e aquecida a 500 °C, por alguns minutos, visando obter uma fina camada de óxidos, semelhantes a um anodo dimensionalmente estável (ADE). Em seguida, a peça foi imersa em um banho de nitrato de chumbo para deposição de PbO2. O volume de solução de cada ensaio variou entre 125 a 150 mL, sem que o eletrólito fosse agitado durante os experimentos, uma vez que as bolhas dos gases formados promoviam a homogeneização da solução. A maioria dos experimentos foi iniciada com uma solução de 1,0 M de NaCN, enquanto a concentração de NaOH variou de 0,1 a 1,0 M. CdO, ZnO, CuCN e K₃Fe(CN)₆ foram adicionados à solução, para investigar a influência desses metais na reação de oxidação. Os pesquisadores concluíram que, para soluções contendo elevadas concentrações de cianeto, a densidade de corrente e a temperatura do eletrólito não interferiam na eficiência de corrente da reação de oxidação, quando eram empregados anodos revestidos com PbO2. No entanto, a eficiência de corrente caiu drasticamente em concentrações de cianeto inferiores a 0,2 M.

A eficiência de corrente da oxidação do cianeto para o anodo revestido com PbO_2 foi aproximadamente de 100%, quando atingida uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻² e temperatura de 50 °C. Esse dado foi significativamente superior ao obtido com os outros anodos estudados: platina, aço inoxidável 304, chumbo e grafita, com os quais foram obtidos os respectivos valores de eficiências de corrente de 44%, 34%, 90% e 80%.

A eficiência de corrente na oxidação de cianeto teve uma redução acentuada com a presença de ciano-complexos metálicos. Dentre essas espécies, os íons ferroso e férrico foram os que mais reduziram a eficiência de corrente, devido à alta estabilidade dos complexos $Fe(CN)_6^{4-}$ e $Fe(CN)_6^{3-}$, além de existir uma rápida transferência de carga entre as duas espécies, tanto no catodo como no anodo.

A remoção de cianeto de efluentes por oxidação anódica foi pesquisada por ÖĜÜTVEREN *et al.* (1999) empregando um reator bipolar de coluna gotejante. O empacotamento da coluna foi realizado com 32 camadas de grafita e anéis de Rashing, onde cada camada era separada uma da outra por um disco fino de poliéster perfurado. Também foram estudados os efeitos do eletrólito suporte, concentração, pH e temperatura em três concentrações distintas de cianeto. Os eletrólitos testados apresentavam concentrações de cianeto de 300, 1000 e 1500 mg L⁻¹. Como esperado, houve um aumento da taxa de remoção de íons cianeto com a elevação do potencial anódico. Contudo, não foi observada uma diferença expressiva entre as duas soluções mais concentradas. O consumo energético específico foi de 10 kWh kg⁻¹ para remoção de 94% de íons cianeto de uma solução contendo inicialmente 1000 mg L⁻¹, enquanto que para 95% de remoção esse valor chegou a 26 kWh kg⁻¹.

O aumento do valor de pH reduziu a taxa de remoção de cianeto do meio, principalmente em valores mais alcalinos. Os autores justificaram esse fato com o aumento da corrosão dos anodos de grafita em pH elevado. A adição de íons cloreto ao meio elevou a taxa de oxidação do cianeto, sendo esta mais expressiva em valores de potenciais próximos a 1,0 V. Para valores acima de 2,0 V não foi notada a influência dos íons de cloreto no processo de remoção de cianeto.

O aumento da vazão do eletrólito causou reduções nas taxas de oxidação do cianeto em todas as faixas de potencial estudadas, sendo o melhor resultado obtido com um fluxo de 0,02 L h⁻¹.

Analisando os dados contidos no trabalho de ÖĜÜTVEREN *et al.* (1999), verificou-se que o tempo necessário para a oxidação completa do cianeto de uma solução que continha 300 mg L⁻¹ foi de 240 minutos, enquanto que para concentrações de cianeto de 1000 e 1500 mg L⁻¹, o tempo respectivo de operação foi elevado para 420 minutos.

A elevação da temperatura acarretou uma redução no tempo de remoção do cianeto. Considerando a solução mais diluída (300 mg L⁻¹) e temperaturas do eletrólito de 40 e 60 °C, o tempo de eletrólise inicial de 240 minutos foi reduzido para 150 e 120 minutos, respectivamente. O estudo de ÖĜÜTVEREN *et al.* (1999) demonstrou que o valor do coeficiente transferência de massa mais expressivo (9,77 x 10^{-5} m s⁻¹) ocorreu quando adicionados íons cloreto à solução, demonstrando uma maior eficiência da oxidação indireta de cianeto.

O emprego de feltro de carbono como eletrodo tridimensional foi estudado por STAVART *et al.* (1999). Segundo os autores, esse material apresenta boa permeabilidade, resistência mecânica, baixa reatividade química, condutividade elétrica isotrópica, disponibilidade, grande porosidade e elevada área específica. Para isso, os ensaios foram conduzidos em célula do tipo filtro prensa, fornecida pela empresa sueca ElectroCell. Os compartimentos catódicos e anódicos foram separados por uma membrana catiônica Nafion[®]. Os eletrodos foram conectados a coletores de corrente de RuO₂ no anodo e de aço inoxidável no catodo, ambos com área de 10 cm². O sistema hidráulico constava de duas bombas centrífugas para efetuar a recirculação do católito e anólito. A vazão empregada nos experimentos foi de 25 L h⁻¹ que correspondia a uma velocidade laminar de 2,5 cm s⁻¹. Essa elevada vazão, além de propiciar um bom transporte de massa das espécies eletroativas, permitia a

remoção de gases gerados nas matrizes porosas, reduzindo, assim, os efeitos deletérios na condutividade elétrica e na distribuição do potencial do eletrodo.

Os referidos ensaios foram realizados com eletrólito contendo 50 mg L⁻¹ de Au, tempo de eletrodeposição de oito minutos e densidade de corrente de 40 mA cm⁻². Os resultados obtidos para a taxa de remoção de ouro por área unitária de catodo, eficiência de remoção e consumo energético específico foram de 22,5 g h⁻¹ cm², 90% e 11 kWh kg⁻¹ Au, respectivamente. A concentração inicial de cianeto foi reduzida de 250 para 10 mg L⁻¹. De tal forma, a presença de íons de cobre na solução elevou a eficiência de corrente de oxidação do cianeto para 93%, com um consumo energético específico de 10 kWh kg⁻¹ CN. Paralelamente não foi observada a degradação do feltro de carbono.

No trabalho de SZPYRKOWICZ *et al.* (2000) foi realizada a comparação do desempenho de reatores eletrolíticos, empregando anodos de aço inoxidável 316 e titânio/platina, na remoção de cianeto e recuperação de cobre, em escala de bancada e regime contínuo, sob condições galvanostáticas.

O reator utilizado nesses ensaios consistia de um cilindro de vidro, com capacidade de 1,4 litros, catodo de cobre com área superficial de 434 cm², alinhado com a parede da célula e chapa de aço ou titânio utilizada como anodo (100 cm²), localizada no centro do reator. O eletrólito com concentração de 0,079 M de Cu e relação molar CN/Cu de 0,95:1 foi agitado por meio de um agitador magnético e pelas bolhas de gases geradas nos eletrodos. Todos os experimentos foram realizados em uma faixa de temperatura de 25 a 30 °C e densidade de corrente anódica de 20 mA cm⁻², sendo a faixa de pH mantida entre 10 e 13 por meio da adição de KOH.

Por se tratar de um reator eletrolítico, em regime de batelada, o coeficiente de transporte de massa k_m , experimentalmente obtido, pôde ser calculado a partir das concentrações inicial e final da espécie eletroativa (C₀ e C_t), área superficial (A) do eletrodo, volume do reator (V) e tempo de eletrólise (t), conforme representado na equação (51).

$$(k_m A)_{obs} = \frac{-\ln \frac{(C_t)}{C_o}}{t} V_r$$
(51)

Os resultados obtidos por esses pesquisadores mostraram que a maior remoção de cianeto foi de 97% e ocorreu após 90 minutos de eletrólise. Os eletrodos utilizados foram confeccionados em aço inoxidável e titânio-platina, e a solução empregada nos ensaios ajustada em pH 13. Em ambos os reatores utilizados neste trabalho, os anodos foram quase totalmente recobertos por um filme de coloração

preta, indicando a presença de CuO. Em outros ensaios realizados em valores de pH próximos de 12,3 foi observado um filme de coloração marrom avermelhada, evidenciando a presença de Cu₂O. Entretanto, em pH 10 não foi verificada a presença de nenhum filme estável na superfície dos anodos de aço inoxidável ou de platina/titânio.

Os melhores resultados sob o ponto de vista do consumo energético especifico, na remoção de cobre, foram alcançados em condições altamente alcalinas. Analisando os dados apresentados no trabalho em foco verificou-se que, para um efluente com concentração inicial de cobre de 0,003 M (190 mg L⁻¹) e pH 13, os consumos energéticos específicos utilizando anodos de aço inoxidável 316 e de titânio/platina foram de 23 e 27 kWh kg⁻¹ de Cu, respectivamente. SZPYRKOWICZ *et al.* (2000) citaram que em valores de pH abaixo de 10, o cobre não foi recuperado na forma metálica nos catodos, havendo a presença de um depósito de coloração verde, que não foi caracterizado, independente do anodo empregado.

Nos anais do Simpósio Cianeto: Aspectos Sociais, Industriais e Econômicos promovido pela TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) no ano de 2001, constam dois trabalhos empregando a técnica eletrolítica na oxidação de cianeto.

No primeiro trabalho, FOCKEDEY *et al.* (2001) estudaram a oxidação de cianeto livre, em eletrodos de feltro de carbono, dopados com óxido de cobalto. Os anodos foram preparados a partir da imersão do material em solução de nitrato de cobalto, por alguns minutos. Após secagem à temperatura ambiente, o feltro foi aquecido a 300 °C por um período de uma hora. Os ensaios galvanostáticos foram realizados em uma célula eletrolítica, tipo filtro prensa, comercializada pela empresa sueca ElectroCell. Os catodos eram constituídos por placas de aço inoxidável, havendo promotores de turbulência no compartimento catódico. Ademais, um anodo ADE funcionava como um coletor de corrente do anodo de feltro de carbono e uma membrana catiônica, Nafion 350, separava o compartimento catódico do anódico. Tanto o católito como o anólito apresentavam velocidades lineares de 2,5 cm s⁻¹.

Por outro lado, em densidade de corrente anódica de 40 mA cm⁻² foi verificada corrosão, unicamente, no anodo de feltro de carbono que não foi dopado com Co_3O_4 , fato evidenciado pela coloração escura da solução. Além disso, o consumo energético utilizando anodo de feltro de carbono- Co_3O_4 foi 33,6% menor, quando comparado ao consumo do anodo de feltro de carbono, empregando uma solução contendo 250 mg L⁻¹ de cianeto. Para se obter uma concentração do cianeto de 5,0 mg L⁻¹ ao final do ensaio foi necessário manter a tensão da célula entre 3,2 a 3,4 V. Nessas condições, obteve-se um consumo energético específico de 9,7 kWh kg⁻¹ de CN e uma eficiência de corrente de 72%.

O segundo trabalho apresentado no referido simpósio estudou a oxidação eletrolítica de cianeto, utilizando eletrodos porosos (SANFORD e MARTINS, 2001). A célula, feita de policarbonato, possuía compartimentos catódico e anódico de igual capacidade, 0,98 L, separados por membrana microporosa Duramic. Os pesquisadores empregaram como catodo uma chapa de liga monel (Ni-Cu), de 0,15 cm de espessura e área superficial de 194 cm². O anodo consistia de 41 peças de feltro de carbono com área individual de 9,68 cm².

Foram levados a cabo dez ensaios, dos quais seis foram realizados com efluentes com baixas condutividades (1,06 a 3,95 mS cm⁻¹). Nesta primeira série de experimentos a maior eficiência de oxidação de cianeto foi de 90,84% e a eficiência de corrente de 68,3%. Em uma segunda série, foram realizados quatro ensaios com a condutividade da solução variando de 8,6 a 9,0 mS cm⁻¹. A maior remoção de cianeto apresentada foi de 97,82% e a eficiência de corrente de 83,0%.

O reator eletrolítico empregado no estudo de Navarro *et al.* (2003) não utilizava membrana catiônica e era dividido em cinco blocos de polipropileno de mesma dimensão (10 x 7,5 x 2,5 cm). O anodo de carbono vítreo reticulado (2,5 x 2,5 x 2,1 cm) foi colocado entre dois catodos (2,5 x 2,9 x1,0 cm) de grafite que estavam inseridos no centro do reator. As chapas de polipropileno, mencionadas anteriormente, formavam um canal por onde circulava o eletrólito.

Os ensaios foram conduzidos empregando quatro eletrólitos diferentes, que continham 5,6 mM de CuCN, 17 mM de NaCN e 0,1 M de NaOH, mantendo a faixa de pH entre 11 e 13. Em duas das soluções foram adicionadas concentrações distintas de NaCl, (0,1 e 0,3 M) e num quarto eletrólito acrescentou-se 0,1 M de Na₂SO₄. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente, com vazão de alimentação de 29 L h^{-1} .

Os resultados obtidos indicaram que a tensão da célula teve um papel importante na oxidação do cianeto e remoção de cobre. Assim sendo, a oxidação do cianeto ocorreu mais rapidamente quando o potencial aplicado foi de 5,0 V. Acima desse valor, a reação foi lenta, indicando que a geração de oxigênio foi à reação predominante. Para a redução de cobre a tensão de 3,0 V se mostrou a mais efetiva. Em valores mais elevados houve um desprendimento excessivo de hidrogênio no catodo, retardando a difusão dos íons cuprosos do seio da solução para a superfície do catodo. Dessa forma, a faixa de operação de 4,0 a 5,0 V foi a mais adequada para a oxidação de cianeto e remoção de cobre. Concomitantemente, o incremento da concentração de íons hidroxila de 0,001 para 0,10M aumentou a oxidação do cianeto, reduzindo o tempo de eletrólise de 65 para 18 minutos, em virtude da maior força iônica. Contudo, não foi esclarecido pelos autores do trabalho, o motivo da obtenção

de uma menor eficiência de recuperação de cobre, cerca de 83%, em condições mais alcalinas.

Por outro lado, a adição de 0,1 e 0,3 M de íons cloreto ao eletrólito aumentou a velocidade da reação de oxidação do cianeto, reduzindo o tempo de eletrólise de 150 para 20 e 40 minutos, respectivamente. Entretanto, os íons sulfato não alteraram significativamente esse parâmetro. A explicação fornecida pelos autores se baseava no menor potencial de redução para o par iônico cloreto/cloro ($E^0 = -1,36$ V) em relação ao par sulfato/persulfato ($E^0 = -2,01$). Além disso, o cloro gerado no anodo formou hipoclorito em meio alcalino e agiu como um agente oxidante forte para os íons cianeto, presentes na solução.

A remoção de cobre se mostrou mais efetiva no eletrólito contendo sulfato. Tal fato foi explicado em função da modificação da dupla camada elétrica, na interface catodo/eletrólito, que reduz as forças repulsivas e facilita, assim, a deposição do cobre.

Um reator eletrolítico com anodos de titânio/platina foi utilizado por SZPYRKOWICZ *et al.* (2000 a) para estudar a remoção eletrolítica de ciano-complexo de cobre e oxidação de cianetos em efluentes. Nesse trabalho, os pesquisadores supracitados apresentaram resultados de dez experimentos, conduzidos em um reator cilíndrico de vidro, nos quais os catodos eram constituídos de dois cilindros de cobre, alinhados à parede da célula, e o anodo de titânio/platina colocado no centro a uma distância de 2,0 cm do fundo da célula. A área catódica utilizada era 4,34 vezes maior que a área anódica, com a tensão da célula variando de 2,2 a 6,3 V de modo a manter o potencial anódico constante em +970 mV *vs.* ECS.

As concentrações de cobre dos efluentes variaram de 141 a 5000 mg L⁻¹. A relação molar CN/Cu, empregada na solução, foi de 0,95, sendo a faixa de pH ajustada entre 10 a 13,2 pela adição de KOH.

Em oito dos experimentos realizados não foram adicionados íons cloretos, sendo que dentro dessa série de experimentos foi adicionado ortofosfato dissódico (Na₂HPO₄) e numa segunda, carbonato de sódio (Na₂CO₃). Verificou-se que, para uma solução contendo 141 mg L⁻¹ de Cu, o consumo energético específico foi de cerca 45 kWh kg⁻¹ Cu, valor semelhante ao alcançado empregando uma outra solução com concentração de 426 mg L⁻¹ de Cu e com adição de íons cloreto. Esses dados, em princípio, indicam que os íons cloreto auxiliam somente na oxidação do cianeto, não tendo influência na redução de cobre.

SPTIZER e BERTAZZOLI (2003), em sua patente, propuseram a utilização de um reator eletrolítico para a recuperação direta de cobre, ouro e prata, empregando catodos de carbono vítreo ou titânio. As melhores eficiências de recuperação dos metais para um efluente contendo 150 mg L⁻¹ de Au, 280 mg L⁻¹ de Cu e 23,4 mg L⁻¹ de Ag, foram de 59% para o ouro, 68% para prata e 11% para o cobre após 71 minutos de eletrólise.

O reator eletrolítico utilizado no tratamento de efluentes aquosos, contendo cianeto livre e ciano-complexos metálicos, apresentados na patente de LANZA e BERTAZZOLI (2002), foi construído com placas de polipropileno acopladas na forma de um filtro-prensa. O catodo empregado foi confeccionado de carbono vítreo reticulado (CVR) com dimensões de 14 x 5,0 x 1,2 cm e anodos dimensionalmente estáveis (ADE). Nesse reator, o eletrólito entrava pela lateral inferior, preenchia o compartimento entre o catodo e anodo, e era removido na lateral oposta pela parte superior.

O sistema operacional do reator mencionado acima era composto de reservatório para estocagem de solução, bomba hidráulica e medidores de vazão. Neste trabalho foram apresentados três exemplos de aplicações do referido reator. No primeiro caso foi utilizado um efluente isento de ciano-complexos metálicos que continha 0,0038 M de cianeto livre (100 mg L⁻¹). Empregando densidades de corrente superiores a 5 mA cm⁻², obteve-se uma redução de 80% na concentração de cianeto, após 40 minutos de eletrólise. Para densidades de 2 mA cm⁻² foi verificada uma oxidação superior a 99%, após 120 minutos de operação. Na segunda série de experimentos, a concentração inicial de cianeto variou de 0,002 a 0,027 M (50 a 700 mg L⁻¹), sendo alcançadas eficiências de oxidação de cianeto superiores a 99% após 120 minutos de ensaio. No último caso apresentado nessa patente, a composição do efluente utilizado foi de 0,025 M (650 mg L⁻¹) de cianeto total e 0,002 M (125 mg L⁻¹) de cobre, com uma relação área anódica/volume de efluente igual a 0,035 m⁻¹. Nestas condições, as remoções do cobre e oxidação do cianeto foram superiores a 99%, após 120 minutos de eletrólise.

Nos experimentos realizados por LANZA e BERTAZZOLI (2002 a) foi empregado um reator eletroquímico com placa carbono vítreo reticulado (80 poros por polegada) como catodo e uma placa de titânio revestida com 70% de TiO₂ e 30% de RuO₂. À distância entre os eletrodos foi de 3,0 mm, empregando um separador de borracha

O eletrólito utilizado foi preparado com soluções contendo 0,1M de NaOH, 0,1 M de Na₂SO₄ e 0,1 M de Na₂CO₃ e diferentes quantidades de cianeto. Todos os ensaios foram realizados em condições galvanostáticas e a concentração do cianeto foi determinada por um eletrodo de íon seletivo. Os autores estudaram o decaimento da concentração de cianeto para uma estreita faixa de velocidades lineares (0,11 a 0,22 m s⁻¹), empregando uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻². O melhor

resultado foi aquele com maior velocidade linear devido à maior remoção de oxigênio da superfície do eletrodo. Em um experimento subseqüente, a velocidade linear foi mantida em 0,22 m s⁻¹ com concentrações do cianeto entre 50 e 700 mg L⁻¹.

No que diz respeito à oxidação de cianeto, todos os ensaios seguiram uma cinética de primeira ordem. Segundo LANZA e BERTAZZOLI (2002 a) e o coeficiente médio de transferência de massa (k_m) para remoção de cianeto obtido foi de 2,2 x10⁻⁴ m s⁻¹, valor comparativamente maior que outros apresentados na literatura que variaram de 0,1 a 0,47 x 10⁻⁴ m s⁻¹. Para uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹ e uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², o consumo energético específico para oxidação de 90 % do cianeto foi de 12 kWh kg⁻¹.

Em um segundo trabalho, LANZA e BERTAZZOLI (2002 b) demonstraram que o anodo de titânio revestido com óxido de rutênio apresentou um desempenho superior ao do anodo de titânio revestido com óxido de irídio no processo de oxidação de cianeto.

SPITZER e BERTAZZOLI (2004) estudaram a recuperação eletroquímica seletiva de ouro e prata, de efluentes cianídricos, empregando catodos de carbono vítreo e chapa de titânio com 18 cm² de área superficial, bem como anodos ADE de TiO₂/RuO₂ e membrana Nafion[®] 450 para separação dos compartimentos catódicos e anódicos. O potencial catódico foi monitorado por meio de eletrodo de referência de calomelano saturado, inserido em um capilar de Luggin. Uma solução 0,5 M de Na₂SO₄ foi utilizado como anólito e as concentrações dos ciano-complexos metálicos e de cianeto livre empregadas na preparação dos dois católitos, recolhidos em uma linha de produção de jóias de ouro, se encontram apresentadas na Tabela III.3.

Composição (mg L ⁻¹)	Efluente 1	Efluente 2
Cianeto livre	148	147
Cianeto total	721	426
Ouro	140	150
Cobre	617	280
Prata	4,6	23,4

Tabela	III.3:	Composição	dos	efluentes	oriundos	da	produção	de	jóias	(SPITZEF	۲e
BERTAZZOLI, 2004).											

Como pode ser visto na Tabela III.3, as concentrações dos metais contidos neste efluente apresentaram valores mais elevados do que os gerados na mineração

de ouro, que é o objetivo principal desta tese de doutorado. Nos ensaios realizados com catodo de carbono vítreo, a faixa de potencial catódico empregada foi de -1,1 a -1,6 V e com catodos de titânio foi de -1,0 a -1,2 V, com uma vazão de católito de 240 L h⁻¹. Conseqüentemente, observou-se uma recuperação de 90% do ouro e de 20% do cobre, após a primeira hora de eletrólise, quando empregado o catodo de carbono vítreo num potencial catódico de -1,6 V. Já para o catodo de titânio foi observada uma remoção de 89% da prata e 50% do ouro, após três horas de ensaio, não sendo detectada a remoção de íons de cobre da solução.

Considerando a recuperação de todos os íons metálicos, com o emprego de catodo de carbono vítreo, foi obtida uma eficiência de corrente de 11% para os potenciais catódicos de -1,1 e -1,2 V *vs.* ECS. Para esses mesmos valores de potencial, empregando catodo de titânio, as eficiências de corrente foram de 19 e 17%, respectivamente. Ou seja, no que tange ao consumo energético específico, o catodo de titânio mostrou melhor desempenho em relação ao do carbono vítreo e, concomitantemente um sobrepotencial maior para geração de hidrogênio. Assim, para os ensaios realizados num potencial catódico de -1,1 V *vs.* ECS, os consumos energéticos específicos dos catodos de titânio e carbono vítreo foram de 2,8 e 6,5 kWh kg⁻¹, respectivamente.

A eletrorrecuperação de cobre, a partir de solução diluída, empregando célula de membrana com feltro de carbono, preso a tela de aço inoxidável 316 S, foi realizada por LU *et al.* (2002) em um reator de fluxo paralelo ("flow-through"). A área superficial e a porosidade do feltro de grafita foram de 0,7 m² g⁻¹ e de 96,5%, respectivamente, enquanto que a área superficial catódica foi de 12 cm².

Visando elevar a condutividade e reduzir a diferença de potencial no feltro de grafite, este teve de ser comprimido. Isso fez com que a área superficial específica também aumentasse. Contudo, caso a compressão seja elevada, a porosidade diminui resultando em uma menor quantidade de cobre depositada por unidade de volume. Os testes preliminares indicaram que condições aceitáveis e reprodutíveis foram atingidas com 25% de compressão.

O católito foi separado do anólito por uma membrana Nafion[®] 450 da Du Pont, visando prevenir a oxidação anódica do cianeto. As temperaturas de ambos eletrólitos foram mantidas em torno de 40 °C. O anólito continha NaOH e NaCI, ambos com concentração de 5,0 M. O católito apresentava concentração de 0,031 M em Cu (2000 mg L⁻¹), 0,01M de NaOH e 0,0017 M de NaSCN. Nesse estudo, foram avaliadas placas de níquel e de titânio como anodos, as quais foram revestidas com óxidos de irídio e rutênio, com áreas superficiais de 6,0 cm² como anodos. Nos estudos de LU *et al.*, (2002) após três ciclos, a concentração de cobre no efluente foi de

340 mg L⁻¹, com consumo energético específico de 1,8 kWh kg⁻¹ de cobre e eficiência de corrente de 57,5%.

A influência da hidrodinâmica no desempenho de uma célula eletroquímica em batelada para a oxidação de cianeto de soluções contendo ciano-complexos de cobre, foi estudada por SZPYRKOWICZ *et al.* (2005). O reator eletrolítico foi construído em vidro, com dimensões de 0,15 m x 0,06 m x 0,205 m, e duas placas paralelas de aço inoxidável 316, com área superficial de 10⁻² m². A primeira etapa visava caracterizar os filmes de óxidos de cobre formados nos anodos. A solução no interior da célula foi agitada a 210 rpm por meio de um agitador mecânico. A vazão do eletrólito variou de 0,6 a 86 L h⁻¹, sendo controlada por uma bomba peristáltica. Houve a adição de nitrogênio no topo do reator para propiciar a agitação e garantir uma atmosfera inerte. O potencial catódico foi monitorado por meio de um eletrodo de referência de calomelano saturado, inserido em um capilar de Luggin. Os ensaios foram realizados em condições isotérmicas a 20 °C, empregando um banho termostático. O pH do eletrólito foi ajustado em 13, pela adição de NaOH, e a faixa da concentração de cianeto foi fixada entre 30 e 50 mg L⁻¹.

Os resultados obtidos por esses autores indicaram que o regime hidrodinâmico facilitou a formação dos filmes anódicos, bem como auxiliou a sua aderência e uniformidade. Dessa forma, os autores concluíram que um filme de óxido de cobre de baixa qualidade é produzido quando empregada agitação mecânica e bombeamento do eletrólito, além de conduzir a um elevado consumo energético. Enquanto que, a introdução de ar pelo topo do reator produziu um filme de óxido de cobre de melhor qualidade. Esses resultados indicam que o aumento do transporte de massa não favorece o deposito de cobre nos anodos.

Em um segundo estudo, SZPYRKOWICZ *et al.* (2005 b) verificaram a influência da hidrodinâmica na cinética de reação e na eficiência de corrente no processo de oxidação de cianeto e cobre, bem como a redução de cobre de efluentes. Para esta série de ensaios foi utilizado um efluente sintético em pH 13, contendo 460 mg L⁻¹ de cobre e 438 mg L⁻¹ de cianeto total. Como a relação molar CN^{-}/Cu^{+} empregada foi de 2,38, a espécie $Cu(CN)_2^{-}$ predominava em solução. Todos os experimentos foram realizados em condições potenciostáticas, em relação ao potencial anódico.

Os pesquisadores concluíram que o método de agitação do eletrólito influenciava o rendimento do reator eletrolítico, sendo sugerido que o bombeamento fosse empregado em casos em que o objetivo principal fosse a remoção de cobre do efluente. Enquanto que, a injeção de ar resultava mais eficiente no rendimento da eletro-oxidação dos íons cianeto.

Os modelos desenvolvidos por SZPYRKOWICZ *et al.* (2005 b) atingiram valores de consumos energéticos específicos de 3,4 kWh kg⁻¹ de Cu e 11,5 kWh kg⁻¹ de CN quando considerados os efeitos do potencial do eletrodo, tempo e número de Faraday por mol para as reações de oxi-redução de um reator eletrolítico, operando em regime de batelada. Esses valores devem ter aumentado com o tempo, devido à redução das concentrações das espécies eletroativas no interior do reator. Em função desses dados, os autores afirmaram que o custo de operação de um reator eletrolítico para o processamento de um efluente diluído de cianeto de cobre, em princípio, deve ser dez vezes menor que o processo tradicional de oxidação química, seguido de precipitação, que apresenta um custo de 2,5 euros por metro cúbico de efluente tratado.

O exame da composição e da estrutura do filme catalítico, formado em anodos de aço inoxidável, durante a eletrodeposição de ciano complexos de cobre foi estudado em um outro trabalho de SZPYRKOWICZ *et al.* (2005 c). O sistema operacional empregado por esses autores foi o mesmo citado em trabalhos anteriores. Entretanto, com menor relação molar CN/Cu (1,32) e concentrações de cobre e cianeto de 369 e 200 mg L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos detectaram a presença de hidróxido de cobre e óxidos cuproso e cúprico, contidos no depósito anódico. Além disso, esses autores comprovaram a dependência da morfologia e composição química com o regime de agitação. O depósito formado pela agitação hidráulica do eletrólito apresentou um teor de Cu₂O mais elevado, assim como a presença de cachos, distribuídos randomicamente, se comparado com o deposito formado ao empregar aspersão de ar.

No estudo de REYES-CRUZ *et al.* (2002), foi empregado um reator tipo filtroprensa, contendo membrana catiônica Nafion[®] NX550. Placas de carbono vítreo reticulado (CVR) com 60 ppi de porosidade e chapa de aço inoxidável 304, foram utilizadas como catodo e anodo, respectivamente. O eletrólito utilizado continha 400 mg L⁻¹ de cianeto livre, 500 mg L⁻¹ de cobre, 1,0 mg L⁻¹ de ouro, 3 mg L⁻¹ de prata, 615 mg L⁻¹ de cálcio, 575 mg L⁻¹ de sódio, 17 mg L⁻¹ de zinco e pH 11. A solução foi recirculada pelos compartimentos anódicos e catódicos empregando duas bombas centrífugas. Os ensaios transcorreram por um período de 25 minutos com uma velocidade linear de 19 cm s⁻¹ em potencial constante de –1400 mV *vs.* ECS. A diminuição das concentrações de ouro, prata e cobre foram de 48%, 71% e 12%, respectivamente.

Em um estudo posterior, REYES-CRUZ *et al.* (2004) estudaram, também, as eletro-recuperações de ouro e prata contidos em lixívias cianídricas empregando reator com eletrodos de carbono vítreo reticulado com 60 ppi e área de 0,0407 m². O

reator também possuía membrana catiônica Nafion[®] NX550, com faixa de velocidade linear do católito (lixívia industrial) de 0.12 a 0.54 m s⁻¹ e do anólito (solução de cianeto de cobre) de 0,76 m s⁻¹. Uma série de experimentos foi realizada em potencial catódico de –1400 mV (ECS), e outra com densidade de corrente de 3,9 A m⁻². Após dez minutos de eletrólise o deposito obtido, empregando condição potenciostática e velocidade linear de 0,54 m s⁻¹, continha 23% de ouro, 42% de prata e 4% de cobre, indicando certa seletividade para deposição de ouro e prata. A explicação dada pelos autores para maior deposição de prata, apesar dos dados termodinâmicos indicarem uma redução preferencial do ouro, está baseada na proximidade dos valores dos potenciais de redução e o maior gradiente da concentração de prata, em função de sua maior concentração no eletrólito. Tanto para os testes galvanostáticos como para os potenciostáticos os coeficientes de transferência de massa (k_m) encontrados para o ouro e a prata foram de 2,4 e de 5,5 m s⁻¹, respectivamente. Ainda, puderam ser observados nesses experimentos incrementos nas recuperações de ouro e prata com a elevação da velocidade linear da solução, enquanto que a eficiência de corrente permaneceu praticamente constante com a variação da alimentação do eletrólito. As eficiências de corrente médias dos cinco experimentos realizados, para ouro e cobre, foram de 0,19% e 2,44%, respectivamente.

Um efluente de galvanização, procedente de um estudo em hidrociclone, foi empregado em testes eletroquímicos realizados por DHAMO (1996), com o intuito de oxidar cianeto e recuperar a prata contida na solução. Nos ensaios foi utilizado um hidrociclone de aço inoxidável, modificado, acoplado a um reservatório. A célula tinha um diâmetro de 7,8 cm onde a parede de aço inoxidável funcionava como catodo. O anodo consistia de um bloco de grafita com 10 cm de comprimento e 5,0 cm de diâmetro, instalado na parte superior do equipamento e envolto por uma membrana catiônica Thomapor 50382. Para uma faixa de concentração de cianeto entre 690 a 2500 mg L⁻¹, a oxidação de cianeto permaneceu numa taxa constante de 0,73 g h⁻¹. Quando a tensão da célula foi mantida em 1,9 V, obteve-se uma eficiência de oxidação de cianeto de 54%, rendimento espaço-tempo entre 0,20 a 0,31 g s⁻¹ m³ e consumo energético específico entre 2,08 a 1,82 kWh kg⁻¹. Para uma tensão de 2,4 V os resultados desses parâmetros foram respectivamente 38%, 0,25 g s⁻¹ m³ e 3,05 kWh kg⁻¹.

A oxidação eletroquímica indireta de cianeto, empregando peróxido de hidrogênio, gerado em catodos de carbono vítreo reticulado, foi estudada por ARELLANO e MARTINEZ (2007). Esse processo foi uma alternativa para a oxidação indireta, empregando íons cloreto em função da baixa eficiência de corrente e pouca estabilidade dos anodos de chumbo e ADE ($IrO_2 e RuO_2$).

Os ensaios foram realizados em duas células eletrolíticas de vidro. Uma delas utilizando rede de platina como anodo e membrana permeável Nafion® 117. E uma segunda, sem divisão, empregando um catodo de carbono vítreo reticulado de 60 ppi (4,5 cm X 4,5 cm x 1,0 cm), da mesma forma que a primeira célula.

A faixa de potenciais empregada nos experimentos foi de – 0,6 a –1,2 V vs. ECS, à temperatura ambiente, e utilizava solução sintética em volume de 0,3 litros. Por conseguinte, foi obtida uma redução de 65% na concentração de cianeto na célula sem divisão, contra 53% na célula empregando membrana. A explicação dada pelos autores para essa diferença no desempenho dos reatores eletrolíticos, baseia-se no fato de que na célula com membrana somente o peróxido de hidrogênio, gerado na superfície do catodo de carbono vítreo, age na oxidação dos íons cianeto. Entretanto, na célula sem divisão parte da oxidação ocorre na superfície do anodo de platina.

O tempo de oxidação de cianeto sofreu uma considerável redução com o incremento da concentração de peróxido, bem como na presença de 200 mg L⁻¹ de íons de cobre. Logo reduções de cerca de 98% na concentração de cianeto foram atingidas em um período de 40 minutos, empregando relações molares de $[HO_2^-]/[CN^-]$ e de $[Cu^+]/[CN^-]$ de 7,2 e 2,04, respectivamente.

Os pesquisadores TISSOT E FRAGNIÈRE (1994) estudaram a oxidação de cianeto em anodos de carbono vítreo reticulado, com área superficial específica de 176 cm⁻¹, porosidade de 30 ppi e recoberto com 43 mg cm⁻² de óxido de chumbo. Os ensaios foram realizados em célula retangular, contendo dois catodos de carbono vítreo reticulado, com área catódica de 270 cm² e um anodo de CVR-PbO₂, instalado no centro do reator, com área de 200 cm².

O eletrólito empregado continha 100 mg L⁻¹ de cianeto e, bicarbonato e carbonato de sódio para manter o valor de pH em 10. A temperatura de trabalho foi de 20°C.

Nesse estudo foram apresentados os resultados de cinco testes empregando três valores distintos de densidade de corrente (1,7, 0,85 e 0,43 mA cm⁻²) e de vazões do eletrólito (13, 26 e 36 L h⁻¹). Considerando uma concentração final no efluente de 5,0 mg L⁻¹, os autores verificaram que em vazões superiores a 13 L h⁻¹ os valores dos coeficientes de transferência de massa não sofreram alterações. O tempo de eletrólise em densidade de corrente de 1,7 mA cm⁻² foi de 120 minutos, para atingir a concentração de 5,0 mg L⁻¹. Para valores de densidades de corrente mais reduzidos (0,85 e 0,43 mA cm⁻²) o tempo para atingir essa concentração foi de 165 e 195 minutos, respectivamente.

O reator eletrolítico empregado por HOFSETH E CHAPMAN (1999) era provido de anodo de carbono vítreo reticulado (CVR) de 100 ppi (relação área/volume de

66 cm⁻¹), com uma seção transversal de 2,84 cm² e 30 cm de comprimento. Uma placa perfurada de cobre foi utilizada como catodo.

O eletrólito introduzido na parte inferior da célula passou inicialmente por um distribuidor de fluxo para, em seguida, atravessar o anodo de CVR, indo finalmente encontrar o catodo, antes de sair pela parte superior do reator. O monitoramento do potencial anódico foi realizado fazendo uso de dois eletrodos de calomelano, inseridos em capilar de Luggin. O sistema era composto por reservatório para o eletrólito, bomba peristáltica com controlador de vazão, rotâmetro e separador gás-líquido. O potencial anódico foi mantido constante em 1100 mV e a tensão da célula na faixa compreendida ente 3,0 a 5,0 V. Os eletrólitos utilizados nos experimentos continham 0,5 M ($[SO_4^{2^-}] = 48 \text{ g L}^{-1}$) de sulfato de sódio, empregado como eletrólito suporte, 0,1 M ($[CN^-] = 2,6 \text{ g L}^{-1}$) de cianeto de potássio e 0,02 M ($[Cu^+] = 1,27 \text{ g L}^{-1}$) de dicianato de cobre e potássio [KCu(CN)₂].

Os ensaios eletrolíticos realizados em regime de batelada, operando com uma vazão de 1,4 L h⁻¹ (velocidade linear de 0,139 cm s⁻¹) e potencial anódico de 1100 mV *vs.* ECS, apresentaram elevados rendimentos na remoção de cianeto, entre 97 a 99,4%. Contudo, os decréscimos nas concentrações de cobre do eletrólito foram relativamente baixos, variando entre 33 e 79%. Enquanto a eficiência de corrente para oxidação de cianeto ficou na faixa de 5 a 44%.

As recuperações de cobre e a oxidação de cianeto, em reatores que utilizam catodos cilíndricos e anodos de leito fixo foram realizadas por ZHOU E CHIN (1993). A célula usada na oxidação direta apresentou maior dimensão, comparada com a que foi empregada na oxidação eletrolítica indireta (empregando NaCl). O compartimento catódico, com capacidade para 12 litros, que possuía forma retangular foi inserido no compartimento anódico, que contava com 27 litros de capacidade. O catodo cilíndrico apresentava diâmetro de 13 cm e comprimento de 15 cm. No interior do cilindro foram inseridos grãos de cobre (0,1 x 0,3 cm) onde ocorria a deposição do metal. O leito de anodo era formado por pregos de aço inoxidável (0,2 x 3,8 cm) para oxidação direta e "pellets" de grafita (0,3 x 0,5 cm) para oxidação indireta. A velocidade angular do catodo variou entre 5 e 10 rotações por minuto. O eletrólito utilizado continha 356 mg L^{-1} de cobre (5,6 mM), 585 mg L^{-1} de cianeto total (22,5 mM), 0,1 M de hidróxido de sódio e 0,2 a 0,6 M em NaCI. Nos ensaios realizados, os parâmetros avaliados foram: temperatura, corrente da célula, velocidade de rotação e nível de imersão do tambor. Houve incrementos significativos na redução do cobre e oxidação de cianeto com a elevação da temperatura da solução de 25 para 65 °C, tendo sido, também, verificada redução no consumo energético específico e conseqüente elevação da eficiência de corrente. Os melhores valores de eficiência de corrente (22,6%) e consumo energético específico (79 kWh kg⁻¹ CN) foram obtidos quando a corrente da célula foi mantida constante em 3,0 A. Os efeitos do nível de imersão, carregamento e rotação do cilindro foram pouco expressivos sendo os melhores valores obtidos com níveis de 50% de carregamento e imersão e velocidade de 10 rotações por minuto. Os experimentos de oxidação indireta mostraram que a redução de cobre e a oxidação de cianeto aumentaram com a elevação da concentração de cloreto de sódio no eletrólito, além de reduzir o consumo energético de 182 para 97 kWh kg⁻¹ CN e melhorar a eficiência de corrente de 9,5 para 17,5%.

Uma análise comparativa de custos de operação e de capital, entre o método tradicional de oxidação química de cianeto empregando cloro e o processo eletroquímico, foi realizada por ZHOU E CHIN (1993). Devido ao elevado consumo de reagentes químicos e a complexidade no manuseio e disposição de resíduos, o custo operacional do processo de oxidação química foi de U\$ 71,81, valor expressivamente mais elevado que o obtido com o processo eletrolítico de oxidação de cianeto de U\$ 12,52.

A recuperação de ouro a partir de soluções cianídricas diluídas foi estudada por BARBOSA *et al.* (2001) utilizando-se uma célula tipo Zadra contendo uma bomba de recirculação do eletrólito visando melhorar o transporte de massa. Foram testados, como catodos, a lã de aço e tela de aço inoxidável 304, tendo sido empregada uma tela de polipropileno para separar os eletrodos, evitando curto circuitos e minimizando a migração de oxigênio para o anodo.

O eletrólito sintético empregado continha 10 mg L⁻¹ de prata, 4,0 mg L⁻¹ de ouro, 370 mg L⁻¹ de cobre e 500 mg L⁻¹ de cianeto livre. Para valores de pH acima de 13 a recuperação de ouro foi superior a 98% quando da utilização da lã de aço e 99,8% empregando tela de aço inoxidável, após 60 minutos de eletrólise.

No trabalho de DUTRA *et al.* (2007), a remoção eletrolítica de cobre e oxidação de cianeto proveniente da sangria de cubas de eletrodeposição foi realizada em uma célula de acrílico com 500 mL de volume, contendo cinco grades de titânio revestido com óxidos de irídio e tântalo. Como catodo, os pesquisadores utilizaram dois tipos de materiais: chapas e telas de aço inoxidável AISI 304, com áreas de 74 e 477 cm², respectivamente. Foi observado um desempenho superior das telas em relação às placas de aço inoxidável no processo de redução do cobre. O eletrólito foi estocado em um reservatório instalado sobre uma chapa aquecedora visando manter a temperatura da solução em 50 °C. A recirculação do efluente foi mantida em 0,27 L h⁻¹ por meio de bomba peristáltica. Após cinco horas de eletrólise operando em uma densidade de corrente de 9,4 mA cm⁻², obteve-se 99,9% de recuperação do cobre e 99% de oxidação do cianeto total com um consumo energético específico de 11

kWh kg⁻¹ Cu a um custo estimado de US\$ 1,14 por quilograma de cobre recuperado. Nesses experimentos não foi observada deposição de óxido de cobre nos anodos. Os autores atribuem à elevada geração de oxigênio nos anodos o fator inibidor da formação do filme de óxido.

Os processos de oxidação eletroquímica indireta de cianeto com a simultânea remoção catódica de cádmio, de efluente de galvanização, foram estudados por BHADRINARAYANA et al. (2007). Utilizou-se para esse propósito um reator bipolar contendo onze discos sobrepostos de grafita, que segundo os autores apresentavam como atrativos a simplicidade de sua geometria, facilidade na operação e manutenção, além de ser um equipamento compacto. O eletrólito empregado continha 250 mg L⁻¹ de cianeto, 50 mg L^{-1} de cádmio e 200 mg L^{-1} de cloreto de sódio, empregado tanto como eletrólito suporte como fornecedor de íons cloreto para oxidação indireta. Uma moldura circular de cloreto de polivinila serviu de suporte para os discos de grafita, sendo que o localizado no topo do reator funcionou como anodo e o subsegüente como catodo. Dessa forma, o reator atuava como dez células sobrepostas, com capacidade para 400 mL de eletrólito. Os ensaios foram conduzidos em regime de batelada com recirculação entre 30 a 240 L h⁻¹, tensão da célula de mantida constante em 30 e 40 V e os valores de pH em 7,0 ou 10, por meio da adição de solução 1,0 M de hidróxido de sódio. Os resultados obtidos após cinco horas de eletrólise, tensão da célula em 40 V, área catódica de 636 cm² indicam reduções nas concentrações de cianeto e cádmio próximas a 98%. Contudo, os consumos energéticos específicos de 393 kWh kg⁻¹ CN e 1894 kWh kg⁻¹ Cd, são elevados quando comparados com outros apresentados na literatura. Esses autores citam, também, que incrementos na tensão da célula, no valor do pH e vazão de alimentação promovem elevações na remoção de cádmio e oxidação de cianeto.

A recuperação direta de ouro e prata sem que houvesse etapas de purificação de licores obtidos na cianetação de minérios foi proposta na patente de COSTA (2003). Nesse trabalho, os eletrodos do reator eletroquímico eram de aço inoxidável 316 L. A tensão da célula foi mantida entre 2,0 e 4,0 V. Foram empregadas duas condições operacionais distintas. A primeira utilizou vazão de 100 L h⁻¹, temperatura de 55°C, valor do pH em 10,5 e concentrações de Au, Ag, Cu e Zn de 54, 125, 171 e 14 mg L⁻¹, respectivamente. A recuperação de ouro e cobre após 180 minutos de deposição foi próxima a 100%. Em um segundo experimento, a temperatura foi mantida em 23°C, a vazão em 27 L h⁻¹ e concentrações de Au, Ag e Cu de 52, 125 e 202 mg L⁻¹, respectivamente. Nesse caso, após 73 minutos de eletrólise, as recuperações de ouro e cobre atingiram 95%.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

IV. 1 - Preparo de soluções sintéticas e coleta de efluente industrial

Todas as soluções empregadas nos ensaios voltamétricos e eletrolíticos foram preparadas com 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. O sal de cianeto de cobre (98%) foi doado pela Casa da Moeda do Brasil (CMB), que utiliza esse reagente na preparação dos banhos eletrolíticos.

As soluções usadas nos ensaios de voltametria e cronoamperometria foram preparadas com água Mili-Q, enquanto que nos testes em reatores eletroquímicos os sais foram dissolvidos em água bi-destilada, produzida em bidestilador da marca Quimis, modelo Q341V24B.

A maioria das soluções de ciano-complexo de cobre foi preparada pela dissolução de 0,434 g de CuCN; 0,65 g de NaCN e 34,46 g de K₂SO₄ (eletrólito suporte) em 2,0 litros de água. O uso de NaOH somente ocorreu no preparo das soluções utilizadas nos ensaios voltamétricos que visavam estudar a influência da concentração dos íons hidroxilas (OH⁻) nas reações catódicas e anódicas. As soluções de Au(CN)₂⁻ e Ag(CN)₂⁻ foram obtidas a partir da solubilização dos metais em água régia, seguida de etapas de purificação, com o intuito de obter pós-metálicos que foram, posteriormente, submetidos ao processo de cianetação com cianeto de sódio (NaCN). Para obter concentrações de prata de 7,5 mg L⁻¹, adicionou-se 7,6 mL de uma solução cianídrica contendo 0,018 M de Ag. Paralelamente, a concentração de 0,5 mg L⁻¹ de ouro foi preparada pela adição de 70 mL de uma solução cianídrica com concentração de 7,2 x 10⁻⁵ M de Au.

A empresa Rio Paracatu Mineração (RPM) forneceu o efluente industrial utilizado no presente estudo. O recolhimento da amostra ocorreu num ponto após a coluna de carvão ativado, conforme indicado no fluxograma do processo hidrometalúrgico da RPM, mostrado na Figura IV.1 (TRINDADE e FILHO, 2002).



Figura IV.1: Indicação do ponto de retirada de amostra do efluente industrial gerado pela Companhia Rio Paracatu Mineração e utilizado no presente estudo.

IV.2 – Análises químicas realizadas nas soluções cianídricas.

A maioria das determinações das concentrações dos metais foi realizada em espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu, modelo AA-6800, sendo os padrões adquiridos da empresa Merck-Brasil. As análises foram realizadas no Laboratório de Química e Processamentos Cerâmicos, do Programa Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE-UFRJ.

O restante das determinações das concentrações dos íons metálicos foi realizado no Laboratório da Coordenação de Análises Minerais (COAM/CETEM), empregando a

técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma, indutivamente acoplado, utilizando um aparelho da marca Jobin Yvon, modelo Ultima 2.

As análises da concentração de cianeto total foram feitas nas dependências da Casa da Moeda do Brasil. Inicialmente, as amostras foram destiladas em um destilador automático da marca Büchi. Desta maneira, destilou-se 100 mL de amostra em um tubo hermeticamente fechado adicionando, automaticamente, 4,0 mL de ácido sulfúrico a 25%. O gás cianídrico formado foi refrigerado e recolhido em balão de 100mL, contendo 20 mL de NaOH numa concentração de 25 g L⁻¹, sendo, em seguida, avolumado. Após a destilação, foi realizada a leitura da concentração em um equipamento de cromatografia de íons modular da marca Metrohm.

IV.3 – Ensaios empregando as técnicas de voltametria e cronoamperometria.

Os ensaios utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados em uma célula de vidro composta de três compartimentos. Na parte central da célula foi inserido o eletrodo de trabalho, constituído por um disco de 1 cm² de área; num segundo compartimento, provido de capilar de Luggin, se introduziu um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS); e no terceiro reservatório, separado por pastilha de vidro sinterizado, foi posto o contra-eletrodo de platina, como mostrado esquematicamente na Figura IV.2.



Figura IV.2: Esquema da célula eletroquímica empregada nos ensaios de voltametria e cronoamperometria.

Os eletrodos utilizados neste experimento foram: aço inoxidável, titânio ou titânio revestido com óxido de rutênio (eletrodos de trabalho), calomelano saturado (eletrodo de referência) e espiral de platina (contra-eletrodo).

Os ensaios de voltametria e cronoamperometria foram efetuados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) do Programa de Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE-UFRJ. A Figura IV.3 mostra a foto da aparelhagem empregada nestes experimentos.

Os referidos ensaios foram realizados utilizando um potenciostato da marca Princeton Applied Research, modelo 273A, acoplado a um microcomputador equipado com o software M270 para aquisição dos dados e controle dos experimentos. Na maioria dos testes foram empregadas velocidades de varredura de 200 mV s⁻¹ e rotação do eletrodo de trabalho de 1000 rpm. Antes do início de cada ensaio, as soluções foram desaeradas pela injeção de nitrogênio, por um período de 20 minutos.



Figura IV.3: Montagem experimental empregada nos testes de cronoamperometria e voltametria: 1 – célula eletroquímica; 2 – controlador de velocidade do eletrodo; 3 – célula ; 4 – microcomputador e 5 – potenciostato.
IV. 4 – Ensaios empregando reator eletrolítico.

O reator eletrolítico utilizado neste trabalho de tese, e confeccionado em acrílico, foi projetado com compartimento para utilização de telas metálicas como eletrodos. As operações de usinagem ocorreram nas dependências das oficinas do Centro de Tecnologia Mineral e da empresa Incomplast. O reator pode ser classificado como uma célula de placas paralelas, monopolar, com convecção forçada e fluxo pistonado turbulento, operando em regime de batelada com recirculação.

Comparado com outros modelos descritos na literatura, o referido reator se mostra diferente por apresentar um compartimento catódico de polipropileno, dividido em duas partes, como em um estojo, onde foram acondicionadas as telas metálicas. O compartimento catódico foi fixado na tampa do reator, facilitando assim a remoção das telas na operação de decapagem e limpeza dos eletrodos, além de garantir a distância entre o catodo e os dois anodos. Por ser confeccionado com material isolante, o compartimento catódico evitou curtos circuitos na célula eletrolítica.

Na revisão da literatura realizada, não foram encontrados trabalhos de recuperação eletrolítica de metais de efluentes cianídricos empregando telas de titânio como catodos. A preparação desses catodos iniciou com a compra de uma chapa de titânio, com espessura de 0,15 mm e composição química compatível com a classificação de grau 2, da empresa Tibrasil Titânio Ltda. Posteriormente, as etapas de expansão e laminação foram realizadas pela empresa Permetal S/A Metais Perfurados, sendo que as malhas com dimensões de 1,50 x 2,00 mm apresentavam formatos de losango. Finalmente, as telas foram cortadas nas dimensões do compartimento catódico com o auxílio de tesoura.

Por ser um material de uso mais corriqueiro, a tela de aço inoxidável foi adquirida diretamente de loja especializada no comércio de aços especiais.

As telas de titânio revestidas com óxido de rutênio, empregadas como anodos dimensionalmente estáveis, foram gentilmente cedidas pela De Nora do Brasil.

A Figura IV.4 mostra a vista superior da tampa do reator, apresentando o compartimento catódico preso à tampa da célula, dois orifícios para colocação de capilares de Luggin e quatro orifícios para colocação dos anodos. As telas de titânio, revestidas com óxido de rutênio, por possuírem maior espessura do que as telas empregadas como catodo, dispensavam qualquer aparato para acomodá-las no interior da célula.



Figura IV.4: Vista superior da tampa do reator eletrolítico e dos compartimentos catódico e anódico (unidade em mm).

Na Figura IV.5 é mostrada uma vista superior do reator eletrolítico, onde foram enfatizadas a alimentação e saída do eletrólito, bem como as saídas superiores da recirculação do eletrólito.



Figura IV.5: Vista superior do reator eletrolítico indicando os posicionamentos da alimentação e saída do eletrólito, assim como as duas saídas de recirculação da solução (unidade em mm).

A alimentação do eletrólito ocorreu pela parte inferior da célula empregando bomba peristáltica Cole Parmer, modelo 7553-70. Outro ponto a ser destacado no reator utilizado no presente estudo foi a presença de quatro saídas laterais que propiciavam a recirculação descendente do eletrólito, por meio de duas bombas centrífugas de marca March, modelo LC 2CP-MD, cujas vazões individuais de 1100 L h⁻¹ que garantiram um regime turbulento no interior da célula. A Figura IV. 6 apresenta a vista frontal do reator e enfatiza a recirculação do eletrólito, bem como os nove parafusos de vedação do reator.



Figura IV.6: Vista frontal do reator eletrolítico, destacando alimentação e recirculação do eletrólito, além dos nove parafusos de vedação da célula (unidade em mm).

Vale ressaltar que a recirculação contínua do eletrólito em reatores eletrolíticos em batelada promove, geralmente, um aumento na densidade de corrente limite e, conseqüentemente, aumenta a taxa de remoção da espécie eletroativa de interesse (PICKETT, 1973).

Na Figura IV.7 é mostrada a vista frontal do compartimento catódico fixado na tampa do reator. Pode ser observado que o compartimento catódico, além de evitar curtos-circuitos evita, também, os efeitos de pontas nos catodos, impedindo a formação de dendritas, caso venha ser empregado com soluções mais concentradas.



Figura IV.7: Vista frontal do compartimento catódico de polipropileno fixado na tampa do reator em acrílico (unidade em mm).

Na Figura IV.8 é ressaltada a vista lateral do reator onde podem ser observados, detalhadamente, os pinos-guia de aço inoxidável para fixação da tampa no reator. Tal Figura mostra, também, os orifícios de alimentação e saída do eletrólito, bem como as borrachas de vedação das paredes laterais ao compartimento central do reator.



Figura IV.8: Vista lateral do reator eletrolítico mostrando a alimentação e saída do eletrólito, borracha de vedação das paredes laterais e pino-guia de fixação da tampa (unidade em mm).

Os ensaios eletrolíticos foram conduzidos em regime de batelada, com recirculação do volume da célula, empregando 1,9 litros de eletrólito. O sistema continha um reservatório de vidro com capacidade de 2,0 litros, o qual se encontrava posicionado sobre um agitador magnético com aquecimento da marca Ika, modelo RH basic KT/C, que promovia a homogeneização e ajuste da temperatura do eletrólito, conforme ilustrado na Figura IV.9. O controle da temperatura foi realizado manualmente, ajustando o controlador da chapa de aquecimento após a verificação da temperatura em um termômetro de bulbo

de mercúrio. A configuração foi semelhante à utilizada por GRANADOS *et al.* (1983) em estudos de remoção de prata contida em soluções exauridas de fixadores fotográficos.



Figura IV.9 : Vista esquemática da célula e sistema de recirculação e aquecimento.

A corrente foi fornecida por uma fonte de alimentação da marca Icel – Manaus, modelo PS 6100. Os potenciais catódicos e anódicos foram monitorados continuamente usando um eletrodo de referência de calomelano saturado da marca Sensoglass, modelo SR 07, o qual foi inserido em um capilar de Luggin, localizado na parte superior do reator. O terminal do eletrodo de referência foi acoplado a dois multímetros de marca Icel-Manaus, modelo MD 6450. Cabe salientar que, nos ensaios potenciostáticos, o potencial catódico foi ajustado manualmente. Para succionar a solução para o interior do capilar de Luggin foi empregada uma bomba de vácuo da marca Elka. O tempo de cada teste variou entre 180 e 120 minutos, com alíquotas da solução sendo retiradas em tempos prédeterminados.

A liga de Au-Ag-Cu depositada tanto no catodo de aço inoxidável como no de titânio foi removida pela imersão das telas em solução 0,3 M de ácido nítrico. Após esta operação, as peças foram inicialmente lavadas exaustivamente em água corrente, seguida da lavagem com água destilada. Em uma última etapa, o material foi lavado com álcool comercial, sendo submetido à secagem em ar quente.

Nos testes nos quais foram utilizadas soluções sintéticas, não foi detectada a deposição de óxidos nos anodos. Desta forma, as telas de TiO₂/RuO₂ foram lavadas somente com água, seguida da imersão em álcool e secagem em ar quente. Nos ensaios com a solução industrial, as peças foram imersas por um curto espaço de tempo em solução 0,1 M de ácido clorídrico, para depois serem submetidas à lavagem com água, desengorduramento com álcool e secagem com ar quente.

A aparelhagem empregada nos ensaios de remoção eletrolítica de ouro, prata e cobre pode ser visto na Figura IV.10.



Figura IV.10: Montagem experimental empregada nos ensaios eletrolíticos para remoção de ciano-complexos metálicos e oxidação de cianeto: 1 – Bombas centrifugas de recirculação do eletrólito; 2 – Bomba peristáltica para alimentação do reator; 3 – Controlador de velocidade da bomba peristáltica; 4 – Reservatório de solução; 5 – Aquecedor/Agitador; 6 – Base do reator; 7 – Reator eletroquímico; 8 – Eletrodo de referência de calomelano; 9 – Bomba de vácuo; 10 – Fonte de alimentação; 11 – Multímetros.

IV.5 - Planejamentos experimentais para ensaios empregando reator eletrolítico.

Para a determinação das variáveis significativas do processo de eletrodeposição de cobre, bem como para o estudo comparativo do desempenho de telas de aço inoxidável e titânio, utilizadas como catodos, foram selecionadas seis variáveis independentes em dois níveis (potencial catódico, área catódica, área anódica, vazão de eletrólito, temperatura e concentração de cianeto livre).

Por se tratar do início do estudo, optou-se por realizar um planejamento fracionado 2⁶⁻¹ somado a quatro réplicas no ponto central, totalizando 36 ensaios para cada tipo de material. Neste planejamento houve apenas uma relação geradora, sendo que os efeitos principais só se misturaram com os efeitos de 4º ordem. Desta forma, a informação dos efeitos principais das variáveis em relação à resposta obtida foi praticamente igual à atingida com um delineamento completo (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Em uma segunda etapa do estudo, foram realizados experimentos galvanostáticos empregando apenas telas de titânio como catodo, em conseqüência de seu desempenho superior quando comparado com o aço inoxidável. Para isso, empregou-se um planejamento experimental fracionado de 3⁴⁻¹ com três repetições nos pontos médios. Como variáveis independentes se utilizaram: vazão de eletrólito, relação área anódica/área catódica, temperatura e densidade de corrente catódica.

A finalização do trabalho se deu com a realização de novos experimentos utilizando um planejamento estatístico com pontos central e rotacional, empregando as duas variáveis significativas da etapa anterior, temperatura do eletrólito e densidade de corrente.

As análises estatísticas do presente trabalho foram executadas com o software "Statistic" 7.0, elaborado pela empresa StatSoft Inc.

As condições operacionais dos ensaios realizados nas três etapas, juntamente com os níveis das variáveis independentes podem ser vistos nas Tabelas IV.1 a IV.3

Tabela IV.1 : Matriz para o delineamento fracionado 2⁶⁻¹ para seis variáveis estudadas empregada para os estudos preliminares e avaliação do desempenho energético dos anodos de aço inoxidável e de titânio.

Ensaio	Área	Área	Potencial	Vazão de	Temperatura	Conc. CN ⁻
	Catódica	Anódica	Catódico	Eletrólito	(°C)	(mg L ⁻¹)
	(m ²)	(m ²)	(mV vs ECS)	(m ³ h ⁻¹)		-
1	0,0911	0,0786	-1600	0,001	40	50
2	0,2278	0,0786	-1600	0,001	40	150
3	0,0911	0,1572	-1600	0,001	40	150
4	0,2278	0,1572	-1600	0,001	40	50
5	0,0911	0,0786	-1800	0,001	40	150
6	0,2278	0,0786	-1800	0,001	40	50
7	0,0911	0,1572	-1800	0,001	40	50
8	0,2278	0,1572	-1800	0,001	40	150
9	0,0911	0,0786	-1600	0,01	40	150
10	0,2278	0,0786	-1600	0,01	40	50
11	0,0911	0,1572	-1600	0,01	40	50
12	0,2278	0,1572	-1600	0,01	40	150
13	0,0911	0,0786	-1800	0,01	40	50
14	0,2278	0,0786	-1800	0,01	40	150
15	0,0911	0,1572	-1800	0,01	40	150
16	0,2278	0,1572	-1800	0,01	40	50
17	0,0911	0,0786	-1600	0,001	60	150
18	0,2278	0,0786	-1600	0,001	60	50
19	0,0911	0,1572	-1600	0,001	60	50
20	0,2278	0,1572	-1600	0,001	60	150
21	0,0911	0,0786	-1800	0,001	60	50
22	0,2278	0,0786	-1800	0,001	60	150
23	0,0911	0,1572	-1800	0,001	60	150
24	0,2278	0,1572	-1800	0,001	60	50
25	0,0911	0,0786	-1600	0,01	60	50
26	0,2278	0,0786	-1600	0,01	60	150
27	0,0911	0,1572	-1600	0,01	60	150
28	0,2278	0,1572	-1600	0,01	60	50
29	0,0911	0,0786	-1800	0,01	60	150
30	0,2278	0,0786	-1800	0,01	60	50
31	0,0911	0,1572	-1800	0,01	60	50
32	0,2278	0,1572	-1800	0,01	60	150
33	0,1594	0,1179	-1700	0,0055	50	100
34	0,1594	0,1179	-1700	0,0055	50	100
35	0,1594	0,1179	-1700	0,0055	50	100
36	0,1594	0,1179	-1700	0,0055	50	100

Ensaio	Vazão do	Relação	Temperatura	Densidade de
	Eletrólito	Catodo/Anodo		Corrente
	(L h⁻¹)		(°C)	(mA cm⁻²)
1	7	0,86	50	1,64
2	25	0,86	50	1,20
3	7	2,59	40	1,20
4	25	1,73	60	1,64
5	43	2,59	60	0,77
6	43	0,86	60	1,64
7	43	2,59	50	1,20
8	25	2,59	50	1,64
9	25	2,59	40	0,77
10	25	0,86	40	1,64
11	43	1,73	60	1,20
12	7	0,86	40	0,77
13	43	2,59	40	1,64
14	7	1,73	40	1,64
15	7	1,73	50	1,20
16	7	2,59	50	0,77
17	25	1,73	40	1,20
18	43	0,86	40	1,20
19	7	2,59	60	1,64
20	25	0,86	60	0,77
21	43	1,73	40	0,77
22	25	1,73	50	0,77
23	7	1,73	60	0,77
24	7	0,86	60	1,20
25	25	2,59	60	1,20
26	43	0,86	50	0,77
27	43	1,73	50	1,64
28	25	1,73	50	1,20
29	25	1,73	50	1,20
30	25	1,73	50	1,20

Tabela IV.2 : Matriz para o delineamento fracionado 3⁴⁻¹ para quatro variáveis estudadas empregada na avaliação do desempenho de eletrodos de titânio.

Tabela IV.3 : Matriz para o delineamento completo com pontos centrais e rotacionais para duas variáveis empregada na avaliação do desempenho de eletrodos de titânio.

Ensaio	Temperatura	Densidade de		
	(°C)			
1	50	0,86		
2	60	0,86		
3	30	2,59		
4	50	1,73		
5	50	2,59		
6	60	0,86		
7	50	2,59		
8	70	2,59		
9	40	2,59		
10	40	0,86		

IV.6 - Estudo comparativo entre os catodos de aço inoxidável e de titânio.

Visando identificar se as diferenças observadas nos desempenhos dos catodos de titânio e de aço inoxidável foram estatisticamente significativas, empregou-se o teste "t de Student". O teste t é empregado para comparar um grupo de medidas com outro, de modo a decidir se são ou não diferentes. Geralmente, se determina o nível de probabilidade em 95% para concluir se duas medidas diferem uma da outra.

Para comparar diferenças individuais, nenhuma medida pode ser duplicada e o cálculo do "t de Student" pode ser efetuado pelas equações (52):

onde \overline{d} é a diferença entre dois valores e s_d a variância das diferenças que pode ser calculada empregando a expressão.

$$t_{calculado} = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n} \qquad \qquad s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})}{n - 1}}$$
(52)

Caso o valor de $t_{calculado}$ for maior do que o $t_{tabelado}$ para um intervalo de 95% de confiança, pode-se afirmar que os dois tratamentos são significativamente diferentes (HARRIS, 2001).

V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos realizados no presente trabalho foram divididos em quatro etapas distintas, descritas abaixo de forma sucinta:

- 1º Etapa: Ensaios empregando as técnicas de cronoamperometria e de voltametrias linear e cíclica que visaram identificar os potenciais de redução mais adequados para deposição dos metais, além de observar a influência de variáveis, no processo de recuperação dos metais em soluções cianídrica, tais como: concentrações das espécies eletroativas (ouro, prata e cobre), temperatura, pH, velocidade e materiais dos eletrodos.

- 2º Etapa: Ensaios de recuperação de metais e oxidação de cianeto em reator eletrolítico em condições potenciostáticas empregando um planejamento estatístico 2⁶⁻¹, com replica no ponto central. Esses experimentos visavam realizar uma avaliação prévia da variáveis independentes escolhidas para o estudo (potencial catódico, temperatura, área catódica, área anódica, vazão do eletrólito e concentração de cianeto livre), bem como realizar um estudo comparativo do desempenho energético entre as telas de aço inoxidável e titânio empregadas como catodo.

- 3º Etapa: Ensaios de recuperação de metais e oxidação de cianeto em reator eletrolítico em condições galvanostáticas empregando um planejamento estatístico 3⁴⁻¹, com réplicas no ponto central. Essa etapa visava estudar o desempenho de telas de titânio, empregadas como catodo. A concentração de cianeto livre foi fixada em 0,0058 M (150 g L⁻¹) e as variáveis independentes avaliadas foram: vazão do eletrólito, relação catodo/anodo, temperatura e densidade de corrente.

- 4º Etapa: Ensaios de recuperação de metais e oxidação de cianeto em reator eletrolítico em condições galvanostáticas empregando um planejamento estatístico com pontos centrais e rotacionais. Esta etapa tinha por finalidade estudar os efeitos das duas variáveis mais significativas da terceira etapa (densidade de corrente e temperatura do eletrólito). Nesta fase do trabalho também foram realizados ensaios em pregando um efluente industrial gerado pela Companhia Rio Paracatu.

V.1 - Ensaios voltamétricos

O eletrodo de disco rotatório é muito usado para estudos de mecanismo e cinética de reações eletroquímicas, em função da capacidade de controlar e variar o transporte de massa em uma larga faixa de operação.

Os ensaios realizados no presente estudo tiveram por finalidade determinar a faixa de potencial de redução mais adequado para deposição de ouro, prata e cobre e a influência das concentrações das espécies eletroativas presentes na solução, Por se tratar de uma solução contendo uma mistura de ciano-complexos metálicos, os valores dos parâmetros cinéticos obtidos para o eletrólito apresentaram valores diferentes aos descritos na literatura.

A Figura V.1 apresenta as voltamogramas de varreduras lineares de anodos de aço inoxidável e titânio revestido com óxido de rutênio realizadas em velocidade de rotação do eletrodo de 1000 rpm e velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹. Como pode ser visto a geração de oxigênio ocorreu a partir de 500 mV sendo mais intensa no anodo de aço inoxidável. O patamar formado a partir de 1100 mV (ECS) no anodo de aço inoxidável pode ser atribuído a deposição de óxido de cobre. Este dado indica que o consumo energético do ano de aço inoxidável deve ser maior ao do obtido com anodo de titânio revestido com óxido de rutênio.



Figura V.1: Voltamograma de varredura linear para anodos de aço inoxidável e titânio revestido com RuO₂ para solução de 300 mg L⁻¹ Cu e 150 mg L⁻¹ CN⁻ a 25°C.

V.1.1 – Ensaios de voltametria cíclica – reações anódicas

Na Figura V.2 podem vistos os voltamogramas para as reações anódicas de uma solução de cianeto de cobre, contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 150 mg L⁻¹ de cianeto livre e pH em torno de 10, empregando eletrodo de trabalho de titânio revestido com óxido de rutênio 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 266 mV *vs.* ECS (GREEF *et al.*, 1990). O platô observado próximo a 1000 mV *vs.* ECS, pode ser atribuído à deposição do óxido de cobre, conforme descrito na equação (53). O aumento da velocidade de rotação do eletrodo de 500 para 1000 rpm promove uma elevação na densidade de corrente sugerindo aumentos na taxa de geração de oxigênio e deposição do óxido de cobre. O mesmo comportamento do aumento da densidade de corrente com a elevação da rotação do eletrodo foi observado por CHENG *et al.* (2002).



Figura V.2: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentrações de cobre e cianeto livre de 150 mg L⁻¹.

$$2 \text{ CuO}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ CN}^- + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{ Cu}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^- \text{ (E}^0 = +0,868 \text{ vs ECS)}$$
(53)

Podem ser observadas diferenças marcantes aos voltamogramas apresentados no estudo de SZPYRKOWICZ *et al.* (2005 a). Como, por exemplo, o fato de não ter ocorrido a interseção das curvas, da direção direta e reversa, próxima a 700 mV (ECS), que indicaria a ocorrência de nucleação. Outro ponto a ser destacado é a ausência de picos no sentido reverso dos voltamogramas, em torno –600 e 900 mV, que os autores atribuíram a redução do filme de óxido de cobre. Também não foram observados os picos em 640 mV, no sentido direto, decorrente da oxidação do cianeto na superfície do filme de cobre. SZPYRKOWICZ *et al.* (2005 a) empregaram diferentes condições operacionais e eletrodo de aço inoxidável o que podem explicar a obtenção de voltamogramas de diferentes formatos, quando comparados aos apresentados no presente estudo.

Os resultados apresentados na Figura V.3 mostram uma tendência semelhante aos obtidos por CHENG *et al.* (2002), onde foram verificados aumentos das densidades de corrente a partir de 250 mV (ECS), com a elevação da concentração de cobre promovendo um incremento significativo na densidade de corrente. Este fato indicou que a reação de oxidação do cianeto foi catalisada, pela com o aumento da concentração de cobre no eletrólito. Ao contrario do que foi relatado no trabalho de CHENG *et al.* (2002) não foram observados picos próximos a 500 mV, no sentido reverso, sugerindo que não houve redução do filme de cobre.

Todas os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura V.3 foram realizados utilizando velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e rotação do eletrodo de titânio revestido com óxido de rutênio de 1000 rpm. Foram empregadas soluções com concentração de cobre variando de 0 a 1000 mg L⁻¹, na forma de ciano-complexo metálico, sendo que em todas, a concentração de cianeto livre foi de 150 mg L⁻¹, não havendo adição de íons OH⁻. O pH da solução ficou situado próximo a 10.



Figura V.3: Efeito da concentração de cobre na densidade de corrente anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e a concentração de cianeto livre de 150 mg L⁻¹.

Em soluções contendo ciano-complexo de ouro não é relatada a formação de depósitos anódicos. Tal fato pode ser corroborado com os voltamogramas contidos na Figura V.4, onde se verifica a superposição das duas curvas quando empregadas soluções contendo 5,0 e 50 mg L⁻¹ de ouro.

Comparando os voltamogramas contidos nas Figuras V.3 e V.4, verifica-se que na presença de ouro a evolução de oxigênio ocorre a partir de 450 mV (ECS), enquanto que para os eletrólitos contendo cobre esta reação ocorre a partir de 250 mV (ECS).



Figura V.4: Efeito da concentração de ouro na densidade de corrente anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e a concentração de cianeto livre de 150 mg L⁻¹.

Os voltamogramas apresentados na Figura V.5, foram realizados no intuito de verificar a influência da temperatura nas reações anódicas. Todas as soluções empregadas nesses ensaios apresentavam concentrações de cianeto livre e cobre de 150 mg L⁻¹, com a velocidade de varredura e rotação do eletrodo mantidas em 200 mV-1 e 1000 rpm, respectivamente.

A elevação da temperatura não só promoveu um incremento no valor das densidades de corrente como também tornou mais evidente o platô próximo em 1100 mV (ECS) que podem ser indicativo do aumento da deposição de óxido de cobre no anodo, juntamente com a maior geração de oxigênio.



Figura V.5: Efeito da temperatura na densidade de corrente anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentrações de cobre e cianeto livre de 150 mg L⁻¹.

Os estudos de Szpyrkowicz *et al.* (2005 b), bem como os resultados obtidos nos ensaios preliminares empregando o reator eletrolítico, realizado neste trabalho, indicam a deposição de óxido de cobre nos anodos em condições fortemente alcalinas.

As reações envolvendo a oxidação de ciano-complexos de cobre são fortemente dependentes do valor do pH da solução, com as formações dos óxidos cúprico e cuproso ocorrendo em valores de pH superiores a 12. (HWANG *et. al.*, 1987).

A Figura V.6 apresenta três voltametrias cíclicas realizadas com efluentes com concentrações de ciano-complexos de cobre de 150 mg L⁻¹, para 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 V.3, 4 e 5, indicam que os aumentos das densidades de corrente foram mais expressivas para a variação da concentração de íons hidroxilas, do que as variações da temperatura e concentração de cobre.



Figura V.6: Efeito da concentração de hidroxila na densidade de corrente anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentrações de cobre e cianeto livre de 150 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C.

V.1.2 – Ensaios de voltametria cíclica – reações catódicas

A Tabela V.1 apresenta os valores dos potenciais de equilíbrio dos cianocomplexos metálicos contidos no efluente sintético, calculados a partir das concentrações molares e da distribuição dos complexos de cobre. As concentrações dos cianocomplexos de cobre foram baseadas no diagrama da Figura III. 5, que indica que para uma concentração de cianeto livre de 150 mg L⁻¹, haverá em solução cerca de 80% do complexo Cu(CN)₃²⁻ e 20% de Cu(CN)₄³⁻, não sendo consideradas as espécies Cu(CN)_(aq.) e Cu(CN)₂⁻.

Tabela V.1 - Potenciais padrão e de equilíbrio para soluções cianídricas (150 mg L⁻¹ de CN⁻) que contém individualmente 0,5 mg L⁻¹ de ouro; 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cobre. (Bard, *et al*, 1985).

Complexo	Concentração	Potencial Padrão	Potencial de Equilíbrio
	(M)	(mV <i>vs</i> . ECS)	(mV <i>vs</i> . ECS)
(AgCN ₂ ⁻)	6,95 x 10⁻⁵	-555	-536
(AuCN ₂ ⁻)	2,54 x 10⁻ ⁶	-840	-906
(CuCN ₂ ⁻)	-	-685	-
(CuCN ₃ ²⁻)	1,90 x 10⁻³	-1450	-1215
(CuCN ₄ ³⁻)	4,91 x 10 ⁻⁴	-1537	-1204

A Figura V.7 mostra voltamogramas da redução de cobre de soluções cianídricas sintéticas com a concentração de cobre variando de 1,6 a 15,7 mM. Conforme esperado, o valor da densidade de corrente aumentou com o incremento da concentração de cobre e o patamar está de acordo com o valor do potencial de equilíbrio da espécie $Cu(CN)_3^{2-}$ apresentado na Tabela V.1.



Figura V.7: Efeito da concentração de cobre na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: rotação de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e concentração de cianeto livre de 150 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C.

A construção de um gráfico relacionando a densidade de corrente limite (I_L) contra a concentração no seio da solução da espécie eletroativa (c_{∞}), permite determinar, através do coeficiente linear da curva, o coeficiente de transporte de massa.

A Figura V.8 mostra a relação linear entre a concentração molar de cobre e a densidade de corrente obtida dos voltamogramas da Figura V.7 onde, empregando o valor do coeficiente angular de 0,0092 chegou-se a um coeficiente de transporte de massa para o cobre de 9,54 x 10^{-8} m s⁻¹.



Figura V.8: Relação entre a densidade de corrente e a concentração de cobre em solução cianídrica contendo 150 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C.

A variação da densidade de corrente em função do aumento da velocidade de rotação do eletrodo, para uma solução sintética contendo ciano-complexos de prata, ouro e cobre pode ser vista na Figura V.9, onde foram plotadas voltametrias cíclicas com velocidades de rotação de eletrodo variando de 52 a 314 rad s⁻¹.



Figura V.9: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre e temperatura de 25 °C.

Ao se atingir a densidade de corrente limite, a concentração da espécie eletroativa próxima à superfície do eletrodo é nula, não mais ocorrendo variação no valor da densidade de corrente com o potencial do eletrodo. A equação de Levich (54) relaciona a densidade de corrente limite com a velocidade de rotação do eletrodo de trabalho, conforme monstrado abaixo:

$$I_{L} = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}v^{\frac{-1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}C$$
(54)

onde v é a viscosidade cinemática do eletrólito (m² s⁻¹), ω a rotação do eletrodo (rad s⁻¹) e D (m² s⁻¹) o coeficiente de difusão da espécie eletroativa.

A partir dos dados dos voltamogramas mostrados na Figura V.9 foi construído um gráfico, mostrado na Figura V.10, relacionando a densidade de corrente limite (I_L), a –1600 mV *vs.* ECS, com a raiz quadrada da rotação do eletrodo (ω), para a espécie Cu(CN)₃²⁻, espécie iônica que apresentava a maior concentração no eletrólito.



Figura V.10: Variação da densidade de corrente com a raiz quadrada da rotação do eletrodo de titânio em solução em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre, em temperatura de 25 °C.

A adição de hidróxido de sódio e conseqüente elevação no valor do pH do eletrólito acarretou redução da densidade de corrente para potenciais catódicos acima de –800 mV *vs.* ECS, como pode ser visto nos voltamogramas cíclicos mostradas na Figura V.11, sugerindo uma menor geração de hidrogênio em condições mais alcalinas. Pode-se também verificar, que as concentrações de íons de hidroxila de 0,01 e 0,1 M polarizaram a reação de redução o ciano-complexo de cobre em 60 e 150 mV, respectivamente. Este fato pode ser atribuído a maior predominância do complexo Cu(CN)₄³⁻ em meios fortemente alcalinos (LEMOS *et al.*, 2006).

Outro ponto a ser destacado, é a ausência da superposição das curvas no sentido direto e reverso para o voltamograma da solução contendo 0,1 M de íons de hidroxila, que indicaria a oxidação do cobre metálico depositado no eletrodo.



Figura V.11: Efeito da concentração de íons de hidroxila na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre, em temperatura de 25 °C.

Na Figura V.12 são apresentadas os voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo de titânio, a 40 e 60°C, respectivamente. Os resultados indicaram uma desporalização das reações catódicas de cerca 40 mV e aumento dos valores de densidades de corrente para o ensaio realizado a 60°C, indicando que a elevação de temperatura do eletrólito favorece a deposição dos metais contidos no eletrólito.



Figura V.12: Efeito da temperatura na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre.

A Figura V.13 apresenta voltamogramas variando a concentração de prata de 7,5 a 30 mg L⁻¹ (7,0 x 10⁻⁵ a 2,8 x 10⁻⁴ M). Também foi realizada uma voltametria utilizando solução isenta de prata para servir de referência. A característica que diferiu os voltamogramas cíclicos do ciano complexo de prata dos de cobre e ouro foi a redução acentuada na densidade de corrente, no sentido reverso, na faixa de potencial entre –670 e –620 mV *vs*. ECS. Para melhor visualização desse fato, foi colocada a mesma voltametria em intervalos menores de potencial e densidade de corrente.

A queda na densidade de corrente no sentido reverso foi proporcional à concentração de prata e seguiu uma função linear, como pode ser visto na equação (55) e Figura V.14. E pode ser empregado como um método para quantificar a concentração de prata contida em efluentes cianídricos

$$I = -6.4x10^{-2}[Ag] - 0.0643$$
(55)



Figura V.13: Efeito da concentração de prata na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre, em temperatura de 25 °C.



Figura V.14: Variação da densidade de corrente com a concentração de prata para potencial de eletrodo de –300 mV *vs.* ECS.

Na Figura V.15 são apresentados voltamogramas cíclicos de soluções com concentrações de cobre e cianeto de 150 mg L⁻¹ e concentração de ouro variando de 0,5 a 2,0 mg L⁻¹ (2,55 x 10^{-6} a 1,02 x 10^{-5} M). Não foram observadas variações das densidades de corrente, no sentido reverso da voltametria com a variação da concentração de ouro, como ocorreu nos testes realizados com soluções de prata.

Os resultados obtidos indicam um aumento do potencial de equilíbrio do cianocomplexo de cobre $Cu(CN)_3^{2-}$ com o aumento da concentração de ouro, sugerindo uma despolarização da reação de deposição de cobre. Os dados dos potenciais de equilíbrio do potencial catódico (E_e^c) foram plotados em relação às respectivas concentrações de ouro na solução. Pode-se verificar no gráfico da Figura V.16 que essa elevação segue uma função logarítmica, conforme descrito na equação (56).

$$E_e^c = 96,64\ln[Au] - 1723 \tag{56}$$



Figura V.15: Efeito da concentração de ouro na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre, em temperatura de 25 °C.



Figura V.16: Variação do potencial de equilíbrio catódico da espécie Cu(CN)₃²⁻ obtidos em voltametrias cíclicas de soluções com concentração de cobre e cianeto de 150 mg L⁻¹ e diferentes quantidades de ouro.

Algumas usinas de produção de ouro recuperam o ouro dissolvido na solução cianídrica pelo processo de cementação empregando zinco em pó, também conhecido como processo Merril-Crowe (TRINDADE E FILHO, 2002), acabando por gerar efluentes contendo concentrações significativas de ciano-complexos de zinco e cobre.

A Figura V.17 apresenta duas voltametrias cíclicas realizadas em soluções com concentrações de cobre e de cianeto livre de 150 mg L⁻¹ e concentrações de zinco de 60 e 120 mg L⁻¹.

Os resultados obtidos indicaram que a elevação da concentração de zinco no eletrólito acarreta na redução da densidade de corrente ao longo da faixa de potencial estudada.



Figura V.17: Efeito da concentração de zinco na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 1000 rpm, velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre e de cianeto livre e temperatura de 25 °C.

V.1.3 – Ensaios de voltametria cíclica - efluente industrial.

Foram realizados ensaios de voltametria cíclica das reações catódicas e anódicas, apresentadas nas Figuras V.18 a V.20, empregando o efluente industrial fornecido pela empresa Rio Paracatu Mineração (RPM), cujas concentrações ouro, prata, cobre e cianeto total, foram de 0,44; 0,10; 62,0 e 215 mg L^{-1,} respectivamente.

Nas voltametrias cíclicas realizadas com efluente industrial não se detectaram a presença de prata, visto não ter sido verificada, no sentido reverso, uma redução significativa da densidade de corrente em torno de –670 mV *vs.* ECS, o que evidenciaria a re-dissolução da prata.

A Figura V.18 sugere o início da deposição de ouro em torno de -800 mV vs. ECS. Outro fato a ser destacado foi a elevação da densidade de corrente ocorrida a partir de -1158 mV vs. ECS, que pode ser atribuída à redução do complexo de Cu(CN)₂⁻.

No sentido reverso da voltametria pode ser verificado um pequeno patamar em torno de -1500 mV e um segundo em -1360 mV *vs*. ECS, sugerindo a formação das espécies Cu(CN)₄³⁻ e Cu(CN)₃²⁻ e um terceiro patamar em -910 mV *vs*. ECS, que pode ser atribuído à oxidação do ouro metálico.



Figura V.18: Voltamograma cíclico do efluente industrial empregando eletrodo de titânio: rotação do eletrodo de 2500 rpm, em velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ e temperatura de 25°C.

A Figura V.19 apresenta os resultados dos ensaios das voltametrias cíclicas realizadas no efluente industrial para diferentes rotações do eletrodo de titânio. Os resultados indicam um aumento da deposição dos metais e maior geração de hidrogênio com o aumento da rotação do eletrodo.



Figura V.19: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente catódica, para eletrodo de titânio: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo efluente industrial gerado na RPM 25 °C.

As voltametrias cíclicas para as reações anódicas, utilizando efluente industrial, estão mostradas na Figura V.20. Os ensaios foram realizados com duas velocidades de rotação. As formas dos voltamogramas se assemelham às obtidas para as soluções sintéticas, sugerindo um processo irreversível, visto não ter sido observado picos na densidade de corrente no sentido direto e reverso.

Os resultados indicaram que a oxidação do oxigênio da água ocorreu a partir de 400 mV *vs*.ECS. Contudo, não foi possível identificar nos voltamogramas cíclicos a deposição de óxido de cobre no anodo de titânio revestido com óxido de rutênio.



Figura V.20: Efeito da rotação do eletrodo na densidade de corrente anódica, para eletrodo de titânio revestido com RuO₂: velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹ em solução contendo efluente industrial gerado na RPM 25 °C.

V.1.4 - Ensaios de cronoamperometria – efluente sintético.

A técnica de cronoamperometria é empregada usualmente para determinação de parâmetros cinéticos, tal como o coeficiente de difusão da espécie eletroativa, obtido a partir da construção de um gráfico que relaciona a queda de corrente contra a raiz quadrada do tempo através da equação de Cotrell (57), mostrada a seguir:

$$I = \frac{nFD^{\frac{1}{2}}c_{\infty}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}$$
(57)

Contudo, no presente trabalho, os ensaios de cronoamperometria foram utilizados para avaliar o desempenho dos catodos de aço inoxidável e titânio, bem como avaliar, qualitativamente, o depósito de soluções contendo diferentes ciano-complexos metálicos.

A Figura V.21 mostra dois cronoamperomogramas realizados com eletrodos rotatórios de aço inoxidável e titânio, em uma rotação de 1000 rpm, por um período de uma hora, em uma solução contendo 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata, 150 mg L⁻¹

de cobre e 150 mg L⁻¹ de cianeto livre. Para um potencial de -1600 mV *vs*. ECS, as massas de metal depositadas nos eletrodos de aço inoxidável e titânio foram iguais a 4,0 mg. Contudo, as integrações das áreas sob as curvas demonstram uma carga 61,83% menor no titânio, o que indica uma maior eficiência de corrente.



Figura V.21: Ensaios de cronoamperometria em catodos de aço inoxidável e de titânio em potencial de eletrodo de –1600 mV vs. ECS, temperatura de 25°C, velocidade de rotação do eletrodo de 1000 rpm e solução de 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cobre e de cianeto livre.

Um segundo experimento, mostrado na Figura 22, foi realizado empregando eletrodo rotatório de titânio com velocidade de rotação de 1000 rpm, com duas soluções contendo concentrações de cobre, ouro e prata de 150; 0,5 e 7,5 mg L⁻¹, respectivamente. Em uma das soluções, a concentração de cianeto livre foi de 150 mg L⁻¹, e na outra solução foi adicionada somente a quantidade estequiométrica para formação dos ciano-complexos metálicos, e desta forma, com baixa concentração de cianeto livre. Os resultados indicaram que, para a solução com concentração de CN⁻ de 150 mg L⁻¹, o consumo energético foi 74,18% maior e a massa do depósito catódico reduzida em 83,33%, quando comparado com os resultados obtidos com a solução isenta de cianeto livre.



Figura V.22: Ensaios de cronoamperometria empregando catodos de titânio em potencial de eletrodo de –1600 mV *vs.* ECS, temperatura de 25°C, velocidade de rotação do eletrodo de 1000 rpm e soluções de 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de cobre.

Foram realizados testes adicionais empregando a técnica de cronoamperometria com diferentes soluções, cujas composições estão listadas na Tabela V.2.

Eletrólitos	Composição das soluções (mg l		soluções (mg L ⁻¹)	
	Cu	Au	Ag	Zn
1	344 (5,4 mM)	52 (0,26 mM)	79 (0,73 mM)	235 (3,6 mM)
2	363 (5,7 mM)	69 (0,35 mM)	-	-
3	-	85 (0,43 mM)	83 (0,77 mM)	-
4	-	83 (0,42 mM)	-	193 (3,0 mM)
5	362 (5,7 mM)	-	82 (0,76 mM)	-
6	-	-	32 (0,30 mM)	200 (3,1 mM)
7	347 (5,5 mM)	-	-	246 (3,8 mM)

Tabela V.2: Composição dos eletrólitos empregados nos testes de croamperometria.

Esses ensaios visaram realizar análises semi-quantitativas dos depósitos formados pelas diferentes soluções em catodos de aço inoxidável com área de 1,0 cm². Foram empregadas elevadas concentrações de ouro e prata visando atingir o limite de

detecção da técnica de espectrometria dispersiva de energia de raio-x (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Foram amostrados quatro pontos em cada amostra.

A micro-análise semi-quantitativa dos espectros de EDS das Figuras V.23 a V.26, indicam que o ouro é o metal que apresentou o teor mais elevado nas ligas formadas, quando o ouro estava presente na solução.



Figura 23: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (1) após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV *vs*. ECS, empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm².



Figura 24: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (2) após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV *vs.* ECS , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm².



Figura 25: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (3) após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV *vs*. ECS, empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm².


Figura 26: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (4) após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV *vs*. ECS, empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm².

A análise dos espectros das Figuras V.27 e V.28 indicaram que a prata é o metal que apresentou o teor mais elevado nos depósitos, quando empregados eletrólitos contendo ciano-complexos de prata, zinco e cobre.



Figura 27: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (5) após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV *vs.* ECS , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm².



Figura 28: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (6) após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV *vs.* ECS , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm².

A análise semi-quantitativa dos espectros de EDS da Figura V.29 indicou que a liga formada, quando empregada solução contendo ciano-complexos de cobre e zinco, apresentava um teor mais elevado de zinco.



Figura 29: Espectro de EDS do depósito catódico obtido com o eletrólito (7) por EDS após 60 minutos de eletrólise a 25°C com potencial de –1600 mV , empregando eletrodo de aço inoxidável de área de 1,0 cm².

V.2 – Ensaios em reator eletrolítico

V.2.1 - Ensaios preliminares.

Os primeiros ensaios realizados em condições de potencial catódico constante tiveram por finalidade testar o sistema operacional e verificar alguns parâmetros do processo. Nesses experimentos foram empregados eletrólitos sintéticos contendo apenas o ciano-complexo de cobre, em uma concentração de cerca 300 mg L⁻¹, e 0,1 M de NaOH, que servia tanto para o ajuste do pH, bem como de eletrólito suporte, aumentando a condutividade da solução. Os ensaios foram realizados em regime de batelada com tempo de duração de 180 minutos. Nessa etapa do presente trabalho foram utilizadas telas de aço inoxidável como catodo e de titânio revestido com óxido de rutênio como anodo, fornecido pela Denora do Brasil.

O sistema inicial empregava uma bomba centrífuga na alimentação do reator eletroquímico, tendo um rotâmetro para ajuste da vazão do eletrólito. Em face da dificuldade de um ajuste mais preciso, nas fases subseqüentes, foi empregada uma bomba peristáltica para a realização desta operação.

Ao longo dos experimentos, constatou-se o recobrimento do anodo por um filme de coloração preta. Conforme esperado, os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS) indicaram o total recobrimento da superfície do anodo por esse filme que se caracteriza como sendo óxido cúprico, visto que o óxido cuproso apresenta coloração vermelha intensa.



A Figura V.30 mostra a imagem do anodo, juntamente com o espectro de EDS, antes da execução dos testes de eletrólise em reator eletrolítico.

Figura V.30: Imagem do anodo de titânio revestido com RuO₂ e espectro de EDS antes da eletrólise de solução contendo ciano-complexos de cobre.

A Figura V.31 apresenta a imagem obtida no MEV, bem como o espectro de EDS da superfície do anodo após o processo de eletrodeposição, onde pode ser visto o completo recobrimento do anodo por óxido de cobre.



Figura V.31: Imagem do depósito anódico e espectro de EDS após o processo de eletrólise de solução contendo ciano-complexos de cobre.

A Tabela V.3 mostra os potenciais catódicos e anódicos, as densidades de corrente médias, as concentrações de cobre e as eficiências de recuperação e de corrente dos dezesseis ensaios preliminares realizados.

O décimo quarto teste foi realizado sem o emprego de recirculação do eletrólito. Este fato acarretou numa redução de cerca de 13% na eficiência de remoção de cobre, indicando que o transporte de massa se mostra um parâmetro importante no processo de deposição dos ciano-complexos de cobre.

Os resultados indicaram elevadas recuperações de cobre para potenciais catódicos entre –1400 e –1800 mV *vs*. ECS. No décimo quinto ensaio, onde o potencial catódico foi mantido abaixo de –1400 mV *vs*. ECS, a eficiência de recuperação caiu para 67,36%.

No experimento de número dezesseis houve a redução do valor do pH do eletrólito para 5,5, através da adição de solução 1,0 M de H₂SO₄. Nestas condições, ocorreu uma redução na recuperação de cobre, além do ensaio apresentar um elevado consumo energético específico, cerca de 40 kWh kg⁻¹. Dessa forma, o pH não foi definido como uma das variáveis independentes nos planejamentos experimentais subseqüentes.

No teste de número dezessete, a área anódica foi reduzida para 0,039 m², o que resultou em uma baixa recuperação de cobre, além de acarretar um elevado potencial anódico que contribuiu para o elevado consumo energético, de 168,11 kWh kg⁻¹,

Alguns ensaios foram realizados com área catódica de 0,273 m², porém, os consumos energéticos específicos ficaram entre 25,98 e 53,20 kWh kg⁻¹. Dessa forma, no planejamento estatístico, os níveis da área catódica foram fixados em 0,0911 e 0,2278 m², respectivamente, para os planejamentos estatísticos realizados em condições potenciostáticas.

Tabela V.3: Testes preliminares sobre a influência da densidade de corrente e potenciais de eletrodo na eficiência de corrente e na recuperação de cobre, empregando solução contendo 300 mg L⁻¹ de cobre e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

	Poter	ncial	Densida	ide de	Conce	entração	Eficiên	cia
Teste	(mV <i>vs</i> .	ECS)	Corrente (r	Corrente (mA cm ⁻²)] (mg L ⁻¹)	(%)	
	Catódico	Anódico	Catódica	Anódica	Inicial	Final	Recuperação	Corrente
1	-1701	779	2,62	19,28	334	2,0	99,40	2,55
2	-1705	765	2,04	15,00	299	3,0	99,00	1,99
3	-1704	597	1,96	14,42	307	2,0	99,35	2,04
4	-1700	580	1,19	8,79	257	2,0	99,22	3,44
5	-1705	433	1,07	6,87	294	1,0	99,66	4,85
6	-1703	432	1,19	4,24	324	0,6	99,81	5,35
7	-1818	483	3,43	6,11	281	0,5	99,82	3,29
8	-1813	391	3,43	6,11	301	0,5	99,83	3,52
9	-1835	425	1,72	3,05	293	0,5	99,83	3,43
10	-1633	444	1,70	6,11	292	0,5	99,49	3,42
11	-1426	349	1,60	1,40	245	1,0	99,59	4,68
12	-1599	395	4,10	2,20	289	0,5	99,83	3,58
13	-1702	893	10,10	9,00	315	0,5	99,84	1,84
14	-1795	393	1,70	3,05	264	12	86,01	2,95
15	-1381	312	1,10	1,00	242	7,9	67,36	4,30
16	-1950	908	3,43	6,11	280	12	95,71	3,14
17	-1350	1877	3,82	56,38	308	4,0	98,70	3,42

V.2.2 - Testes empregando catodo de aço inoxidável.

Esta etapa do trabalho teve por finalidade realizar a avaliação inicial das variáveis e se os níveis escolhidos se adequavam ao processo de deposição de metais e degradação de cianeto em efluentes. No planejamento estatístico foi usado um fatorial fracionado 2⁶⁻¹ com quatro réplicas no ponto central (RODRIGUES E IEMMA, 2005).

Um segundo objetivo dessa etapa foi realizar um estudo comparativo entre o desempenho de catodos de aço inoxidável, material largamente empregado em processos eletroquímicos da indústria de ouro, e os catodos de titânio.

Para os ensaios realizados no reator eletrolítico foram selecionadas seis variáveis independentes: potencial catódico, temperatura, área catódica, área anódica, vazão de eletrólito e concentração de cianeto livre.

Baseado nos resultados obtidos nos ensaios preliminares optou-se pela realização de ensaios potenciostáticos com duração de 180 minutos com a finalidade de se verificar os efeitos da área catódica no processo de deposição dos metais. Os níveis dos potenciais catódicos, -1600 e -1800 mV *vs*. ECS.

Além dos ensaios em temperatura ambiente, o segundo nível escolhido foi de 60 °C, visto que no trabalho de DUTRA *et al.* (2008) foi demonstrado o efeito favorável do aumento da temperatura do eletrólito.

Os níveis das áreas catódica $(0,0911 \text{ e } 0,2278 \text{ m}^2)$ e anódica $(0,0786 \text{ e } 0,1572 \text{ m}^2)$ foram selecionados a partir dos resultados dos ensaios preliminares apresentados no item V.2.1.

O nível inferior de vazão de 0,36 L h^{-1} foi escolhido com a finalidade de simular uma única passagem do eletrólito pelo interior do reator, Por outro lado, o limite superior de 10 L h^{-1} correspondia a um tempo de residência de cerca de 5 minutos. Esses valores correspondem a velocidades espaciais de 0,42 e 11,76 m³ m⁻³ h⁻¹.

As variáveis respostas selecionadas para análise dos resultados obtidos foram: eficiência de corrente, eficiência de recuperação dos metais, relação da taxa de deposição do metal pelo consumo de energia (no presente trabalho denominada razão taxa/consumo e expressa em kg h⁻¹/kWh) e o consumo energético específico para a liga metálica obtida.

Cabe salientar que o parâmetro taxa/consumo é uma medida da eficácia do processo, pois uma elevação no seu valor implica, a princípio, na remoção mais rápida do metal com um menor consumo de energia.

Com a finalidade de otimizar o número de determinações empregando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, foram retiradas alíquotas do eletrólito em um intervalo de 60 minutos para determinações das concentrações dos metais contidas nas soluções cianídricas e são apresentadas na Tabela IX.1.

A Tabela V.4 mostra os principais resultados obtidos nos ensaios com telas de aço inoxidável como catodo. Os resultados mostram que após 180 minutos de eletrólise, as faixas de remoções de cobre e prata foram de 97 a 100% e 91 a 100%, respectivamente, havendo a completa remoção de ouro. Já a oxidação do cianeto total se situou entre 90 a 99%.

Quando comparado os resultados obtidos por LU *et al.* (2002) com os dados apresentados na Tabela V.4, verifica-se que estes pesquisadores conseguiram eficiências de corrente mais elevadas e consumos energéticos específicos menores para deposição de cobre. Contudo, cabe salientar, que LU *et al.* (2002) empregaram eletrólitos com concentrações de cobre mais elevadas (15,75 mM e 31,49 mM) e contendo menores valores de razão molar CN/Cu (3,5 a 4,5), quando comparados à solução empregada no presente trabalho, que continha 2,36 mM de cobre e razão molar CN/Cu de 5,45.

O acompanhamento da concentração de cobre ao longo do tempo de eletrólise, contido na Tabela IX.1, indicou elevadas eficiências de remoção de cobre após 120 minutos de eletrólise. Desta forma, para o planejamento fatorial em três níveis empregando catodos de titânio o tempo de deposição foi reduzido de 180 para 120 minutos visando otimizar esses dois parâmetros operacionais.

Tabela V.4: Recuperação dos metais, eficiência de corrente para remoção de cobre e consumo energético específico da liga empregando catodo de aço inoxidável após 180 minutos de eletrólise, em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

	Rer	noção de íc	ons do eletról	ito (%)	Eficiência de	Cons. energ.
Teste	Au	Ag	Cu	CN _{Total}	corrente (Cu)	específico
1	100	95,83	97,99	95,28	1,15	54,08
2	100	95,00	100	99,97	1,70	71,16
3	100	95,63	97,97	98,54	5,00	18,70
4	100	95,45	100	99,67	2,13	67,53
5	100	91,11	97,50	91,88	1,79	62,40
6	100	91,11	98,16	92,45	0,58	105,78
7	100	91,11	99,38	96,69	1,35	71,25
8	100	91,11	99,36	97,85	1,37	79,98
9	100	94,12	99,68	96,30	4,94	51,54
10	100	94,32	99,34	97,13	2,04	96,13
11	100	94,38	100	99,76	3,24	38,87
12	100	94,19	99,68	99,46	3,24	42,60
13	100	94,38	100	97,91	1,35	99,69
14	100	95,24	99,67	97,15	1,22	98,22
15	100	95,24	100	99,92	0,97	67,40
16	100	95,15	100	99,91	0,54	73,62
17	100	94,25	98,70	93,67	1,33	71,93
18	100	93,08	98,73	94,66	2,06	82,29
19	100	93,85	100	98,71	2,17	86,90
20	100	93,85	99,48	99,16	0,92	50,83
21	100	100	99,32	90,03	1,40	119,33
22	100	100	100	91,04	0,72	125,13
23	100	100	99,66	99,14	1,06	98,70
24	100	100	99,68	99,56	1,10	121,75
25	100	100	100	99,10	0,22	82,96
26	100	100	100	98,16	1,26	121,10
27	100	95,45	100	99,90	3,26	48,31
28	100	95,00	100	99,92	0,46	88,05
29	100	95,45	100	98,27	0,87	110,98
30	100	95,45	100	96,18	0,87	176,00
31	100	93,75	100	99,96	0,16	159,38
32	100	94,44	100	99,96	1,49	147,47
33	100	95,00	100	99,94	0,55	94,17
34	100	95,45	100	99,97	0,86	85,34
35	100	100	100	99,95	1,15	121,58
36	100	95,83	100	99,42	1,41	86,87

As quantificações dos consumos energéticos para os ensaios com valores de potenciais catódicos constantes foram realizadas a partir da integração da curva obtida em um gráfico que relacionava o produto da tensão pela corrente da célula em função do tempo de eletrólise, conforme ilustrado na Figura V.32.



Figura V.32: Variação da razão tensão-corrente da célula em função do tempo de eletrólise para diferentes potenciais catódicos empregando catodos de aço inoxidável com as funções das curvas para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻, temperatura de 40 °C e vazão de 0,01 m³ h⁻¹.

O decréscimo no valor do potencial catódico, de –1600 para –1800 mV vs. ECS, acarretou em aumentos da tensão e da corrente da célula, em decorrência da maior geração de hidrogênio. Em conseqüência, potenciais catódicos mais negativos forneceram consumos energéticos mais elevados. Esse fato fica evidenciado na Figura V.32 onde houve uma estabilização do produto tensão-corrente após 120 minutos de eletrólise: onde a maior parte das espécies eletroativas já tinha sido removida da solução, prevalecendo às reações de decomposição do eletrólito de suporte.

A determinação do consumo energético específico foi realizada a partir da massa de metal depositada e do consumo energético estimado pela integração da curvas apresentadas na Figura V.32. A massa de metal depositada foi calculada a partir das

diferenças de concentrações da espécie eletroativa em um determinado período, considerando um volume constante de eletrólito de 1,9 litros.

Na Tabela V.5 são apresentadas análises da variância (anova) empregando o "software" Statistic 7.0. Foram realizadas comparações dos efeitos estimados dos diferentes tratamentos sobre as médias das variáveis respostas: eficiência de corrente, eficiência de recuperação dos metais e relação taxa/consumo para os tempos de deposição de 60, 120 e 180 minutos. Os efeitos significativos aparecem destacados em negrito.

Tabela V.5: Efeitos estimados, em tempos de eletrólise distintos empregando catodo de aço inoxidável para deposição de cobre e consumo energético específico em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

			Re	ecupera	ação d	e Cobr	e			Cons	opor	nótico
	Efic	iência	de	Efi	ciência	de		Razão			. Energ	
	C	corrente		recuperação		taxa/consumo		umo	(kWh kg ⁻¹ liga)			
Variaveis	(%)				(%)		(kg	h' kW	′h⁻')	(
	Tempo de eletrólise (min)											
	60	120	180	60	120	180	60	120	180	60	120	180
Pot. Catódico. (mV vs. ECS)	5,99	4,42	3,64	-0,74	-0,10	-0,38	4,82	3,90	4,04	-7,34	-7,30	-6,77
Temperatura (°C)	- 4,33	-3,76	-2,65	2,84	0,59	2,20	-4,16	-3,54	-3,33	6,20	7,03	6,22
Área catódica (m ²)	- 2,90	-2,30	-1,71	-0,11	-0,28	1,25	-2,77	-2,60	-2,43	3,22	3,47	3,21
Área anódica. (m²)	2,43	1,57	0,99	0,41	0,52	1,97	3,12	2,04	2,27	-2,85	-2,52	-2,81
Vazão (m ³ h⁻¹)	4,33	0,96	0,06	9,21	15,0	4,01	3,08	0,30	-1,13	-5,27	-1,14	2,26
Conc. CN _{livre} (g L ⁻¹)	1,01	2,41	2,06	-1,27	-0,30	-0,28	2,06	2,10	1,94	-3,24	-3,43	-2,70

Os dados da Tabela V.5, que analisam a deposição de cobre, indicaram que o aumento do valor do potencial catódico promoveu elevação da eficiência de corrente. Além disso, o incremento do potencial, acarretou a elevação da relação taxa de deposição/consumo energético, bem como redução no consumo energético específico. Tal fato pode ser justificado pela elevação da taxa de geração de hidrogênio em potenciais mais catódicos.

Devido o aumento de temperatura provocar despolarizações nas reações de redução dos metais, a realização dos ensaios em regime potenciostático justifica a

reduções na eficiência de corrente e na relação taxa de deposição de cobre/consumo energético, além da elevação do consumo energético específico com o incremento da temperatura do eletrólito.

A área catódica foi aumentada pelo emprego de um número maior de telas de aço inoxidável. Este parâmetro teve um efeito significativo na eficiência de corrente para deposição de cobre somente nos primeiros 120 minutos de eletrólise. Os resultados obtidos indicam a redução da eficiência de corrente e aumento do consumo energético específico com a elevação da área catódica, em decorrência da elevação da tensão da célula. A área catódica não influenciou significativamente a eficiência de recuperação de cobre, dentro dos limites escolhidos no presente estudo. Os dados da Tabela V.5 também indicaram que áreas catódicas menores propiciaram maiores valores da relação taxa de deposição de cobre/consumo energético.

O aumento da área anódica propiciou maiores eficiências de corrente, tal fato pode ser justificado pelo incremento da taxa de oxidação dos íons de cianeto, favorecendo assim a deposição de cobre. Este parâmetro foi significativo apenas nos primeiros 60 minutos de eletrólise ocorrer na primeira hora de eletrólise. A Figura V.33 mostra a variação do potencial anódico em relação ao tempo de eletrólise., onde pode ser vista a estabilização do valor do potencial anódico após 60 minutos de eletrólise, indicando que a maior parte do cianeto deve ser oxidada neste período. Para tempos de eletrólise superiores, a reação anódica predominante passa a ser a evolução de oxigênio.

Na elaboração do planejamento estatístico foi escolhida para o nível inferior uma vazão de alimentação de eletrólito reduzida, visando simular uma única passagem da solução no interior da célula eletrolítica. Tal fato explica a significativa influência deste parâmetro na eficiência de deposição de cobre nos primeiros 60 minutos de eletrólise e da tendência de obtenção de eficiências de recuperação de cobre em vazões de eletrólito mais elevadas.

A tendência do aumento da eficiência de corrente com a redução da concentração de cianeto livre mostrada na Tabela V.5 para a deposição de cobre pode ser explicada pelo gráfico da Figura II.4, que mostra os aumentos dos potenciais de equilíbrio de ciano-complexos de cobre com a redução da concentração do cianeto livre.

Quanto à eficiência de recuperação de cobre, as únicas variáveis significativas foram à temperatura e a vazão de eletrólito. Conforme descrito anteriormente, o aumento da temperatura despolariza a reação catódica e tal fato pode explicar a tendência de aumento da recuperação de cobre com o incremento da temperatura do eletrólito. A

97

elevada influência da vazão do eletrólito pode ser atribuída ao baixo valor atribuído para o nível inferior (0.36 L h⁻¹), que não acarretou numa menor concentração na saída do reator como pode ser visto no Anexo1.



Figura V.33: Variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise em diferentes condições operacionais empregando catodos de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻, temperatura de 40°C e vazão de 0,01 m³ h⁻¹.

Os resultados obtidos para a concentração final de cobre no eletrólito empregando catodo de aço inoxidável, indicam que as reduções da vazão e da temperatura do eletrólito tendem a elevar a concentração de cobre. O aumento da área catódica e a redução da área anódica, são fatores que podem favorecer a deposição de cobre, contudo, não podem ser considerados como fatores significativos, como pode ser constatado no diagrama de pareto da Figura V.34.



Figura V.34: Diagrama de pareto para concentração de cobre após 180 minutos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperatura entre 40 e 60 °C.

Os efeitos estimados para a deposição de ouro estão apresentados na Tabela V.6, indicando que para a eficiência de corrente, o potencial catódico e a temperatura da solução foram as duas variáveis significativas. Os melhores resultados de eficiência de corrente foram obtidos com a redução do valor nominal de ambos os parâmetros, dentro dos limites fixados para o estudo das variáveis de processo.

A única variável significativa para a eficiência de recuperação de ouro foi à vazão de alimentação do eletrólito. Como os resultados analíticos indicaram a total remoção do ouro em 180 minutos de eletrólise, essa variável resposta não apresentou variância, impossibilitando assim a determinação dos efeitos estimados.

A relação taxa de deposição de ouro/ consumo energético para a deposição de ouro apresentou a mesma tendência deste parâmetro para a deposição de cobre, mostrado na Tabela V.5.

Tabela V.6: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável para deposição de ouro em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a150 mg L⁻¹ de CN⁻.

Variáveis independentes	Efic	ciência orrente (%)	de e	Eficiência de recuperação (%)			Razão taxa/consumo (kg h ⁻¹ kWh ⁻¹)		
			Terr	npo de	eletró	olise (n	nin)		
	60	120	180	60	120	180	60	120	180
Pot. Catódico. (mV vs. ECS)	5,10	3,79	3,07	1,89	0	-	5,63	5,22	5,78
Temperatura (°C)	- 2,26	-3,59	-2,69	1,89	0	-	-2,77	-3,89	-3,66
Área catódica (m²)	-1,96	-1,60	-1,18	0,57	-0,01	-	-2,36	-2,85	-2,75
Área anódica. (m²)	1,14	1,19	0,65	-0,74	0	-	1,76	2,22	2,70
Vazão (L h⁻¹)	1,56	0,24	-0,51	-3,79	16,2	-	2,31	1,56	-0,47
Conc. CN⁻ (g L⁻¹)	0,98	1,77	1,39	0,57	0	-	1,66	2,07	1,84

A Tabela V.7 apresenta os efeitos estimados para a deposição de prata. Comparando com os resultados apresentados anteriormente para ouro e cobre observase as mesmas tendências para a eficiência de corrente, eficiência de recuperação e razão taxa/consumo.

Os resultados sugerem que somente a temperatura tem relevância na concentração final de prata no efluente, como pode ser visto na Figura V.35. O menor potencial de redução da prata em relação ao ouro e cobre pode ser um fator que explica esse fato.



- Figura V.35: Diagrama de pareto para concentração de prata após 180 minutos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperatura entre 40 e 60 °C.
- Tabela V.7: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável para deposição de prata em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

	Efic	ciência	de	Efi	ciência	de		Razão	
Variáveis	C	corrente	Э	rec	uperag	ção	taxa/consumo		
independentes	(%)			(%)			(kg h⁻¹ kWh⁻¹)		
			Ten	ipo de	eletró	blise (n	nin)		
	60	120	180	60	120	180	60	120	180
Pot. Catódico. (mV <i>vs</i> . ECS)	5,80	3,20	3,42	0,13	0,13	0,06	2,99	2,78	2,82
Temperatura (°C)	-2,47	-1,67	-0,86	0,24	1,40	2,73	-2,52	-1,94	-1,76
Área catódica (m²)	-2,57	-2,41	-1,70	0,18	-0,06	-0,08	-1,68	-1,75	-1,63
Área anódica. (m²)	2,56	2,28	2,12	-0,14	-0,50	-0,71	2,06	1,67	1,76
Vazão (L h⁻¹)	2,94	0,97	-0,30	13,7	11,4	0,34	0,54	-0,70	-1,42
Conc. CN ⁻ (g L ⁻¹)	1,43	2,04	1,48	0,31	0,10	0,15	1,75	1,51	1,35

As determinações das concentrações de cianeto total só foram realizadas ao final da eletrólise em função da necessidade de destilar as amostras antes da leitura no cromatógrafo de íons modular.

A Figura V.36 apresenta o diagrama de Pareto para a concentração final de cianeto no eletrólito. Pode-se verificar que o aumento da área anódica possibilita a obtenção de menores concentrações de cianeto no efluente final. O mesmo efeito pode ser observado para vazões de alimentação do eletrólito mais elevadas. O processo de deposição de cobre no catodo não influenciou significativamente na oxidação de cianeto, que pode ser avaliado pelas variáveis independentes, área catódica e potencial catódico. A concentração de cianeto livre e temperatura do eletrólito não influenciaram a remoção de cianeto do eletrólito dentro das faixas avaliadas no presente estudo.



Figura V.36: Diagrama de Pareto para concentração de cianeto total após 180 minutos de eletrólise empregando catodo de aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperatura entre 40 e 60 °C.

V.2.3 - Testes empregando catodo de titânio.

A Tabela V.8 apresenta os principais resultados obtidos nos ensaios empregando telas de titânio como catodo.

Tabela V.8: Recuperações dos metais, eficiência de corrente para remoção de cobre e consumo energético específico da liga empregando catodo de titânio após 180 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

	Remoções	de íons do e	letrólito (%)	Eficiência de	Cons. energ.
Teste	Au	Ag	Cu	corrente Cu	específico
				(%)	(kWh kg⁻¹ _{liga})
1	100	93,75	98,09	3,76	38,06
2	100	93,75	97,99	2,04	61,47
3	100	95,00	98,08	1,47	36,23
4	100	95,00	97,96	2,54	45,96
5	100	95,00	97,89	1,94	62,55
6	100	93,75	98,10	1,86	82,08
7	100	93,75	97,24	2,90	59,95
8	100	93,75	98,59	1,50	75,73
9	100	100,00	100,00	3,95	32,56
10	100	100,00	100,00	2,88	43,81
11	100	94,44	100,00	3,77	25,75
12	100	94,44	100,00	2,60	39,57
13	100	95,83	100,00	0,96	94,93
14	100	96,15	100,00	1,43	91,37
15	100	100,00	100,00	2,69	44,55
16	100	100,00	100,00	1,47	70,37
17	100	100,00	100,00	2,65	38,41
18	100	95,00	98,69	1,73	84,28
19	100	95,00	98,03	3,44	35,21
20	100	95,00	98,67	1,69	42,54
21	100	94,44	97,96	1,43	93,30
22	100	94,44	99,35	1,74	107,18
23	100	94,44	98,70	1,94	59,85
24	100	94,44	99,35	1,46	94,81
25	100	100,00	100,00	3,27	37,13
26	100	94,44	100,00	1,95	67,47
27	100	94,44	100,00	2,06	31,90
28	100	94,44	100,00	1,63	75,64
29	100	94,44	100,00	1,01	98,38
30	100	94,44	100,00	1,06	133,82
31	100	100,00	100,00	1,46	82,53
32	100	100,00	100,00	1,59	129,38
33	100	94,44	100,00	1,53	66,53
34	100	100,00	100,00	1,78	73,78
35	100	93,75	100,00	1,66	67,85
36	100	93,75	100,00	2,28	58,14

Os resultados apresentados na Tabela V.8 indicam uma elevada recuperação dos metais contidos na solução cianídrica. O ouro foi completamente removido do eletrólito, com recuperações de cobre na faixa de 97 a 100% e de 93 a 100% da prata, após 180 minutos de eletrólise.

As mesmas análises estatísticas realizadas para os resultados obtidos utilizandose telas de aço inoxidável, também, foram feitos para os resultados alcançados com as telas de titânio.

A Tabela V.9 apresenta os efeitos estimados na eficiência de corrente, eficiência de recuperação, razão taxa/consumo para a deposição de cobre e o consumo energético específico para a liga formada.

Tabela V.9: Efeitos estimados em diferentes tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de cobre e consumo energético após 180 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperaturas de 40 a 60 °C.

			R	ecupei	ração d	de cob	re			Cons	onor	nático
	Efic	ciência	de	Efic	ciência	de		Razão	I.	Cons	- energ	
Variáveis	corrente		rec	recuperação		taxa	a/consi	umo				
independentes	(%)				(%)	•	(kg	h⁻¹ kW	′h ⁻¹)	(KVVN Kg _{liga})		liga)
		Tempo de eletrólise (min)			1							
	60	60 120 180 60 120 180 60 120 180						60	120	180		
Pot. Catódico. (mV <i>vs</i> . ECS)	7,08	5,58	4,39	-0,39	0,10	0,11	7,70	7,92	9,06	-7,22	-10,4	-9,41
Temperatura (°C)	-4,23	-3,47	-2,24	1,50	0,21	2,41	-3,46	-3,30	-3,07	4,11	5,42	4,48
Área catódica (m²)	-3,37	-3,26	-2,79	0,54	0,06	0,96	-4,24	-4,95	-5,77	3,49	6,15	5,46
Área anódica. (m²)	1,34	0,51	0,15	-0,18	0,02	-0,52	2,37	2,32	2,73	-2,30	-3,51	-3,16
Vazão (L h⁻¹)	5,53	2,57	-0,08	12,0	15,8	8,95	6,08	3,96	0,60	-5,57	-3,56	1,19
Conc. CN⁻ (g L⁻¹)	0,57	0,01	-0,99	-0,68	-0,04	1,36	1,36	1,22	1,01	-2,96	-1,75	-1,15

Analisando os efeitos estimados para a eficiência de corrente para deposição de cobre, empregando catodo de titânio em condições potenciostáticas, (Tabela V.9), pode se observar que condições operacionais que contemplem potenciais catódicos elevados e ainda assim permitam uma razoável taxa de deposição de cobre, temperaturas do eletrólito próximas a 60 °C, áreas catódica reduzidas (0,0911 m²) e vazões de

alimentação em torno de 0,01 m³ h⁻¹, propiciariam a obtenção das maiores eficiências de corrente para o processo de deposição eletrolítica de cobre, dentro dos limites fixados nesta etapa do presente estudo. Esta foi à mesma tendência observada para os resultados obtidos empregando catodo de aço inoxidável apresentados na Tabela V.5.

A única variável que influenciou de forma significativa na recuperação de cobre foi à vazão do eletrólito. Isto pode ser explicado pela escolha de um baixo valor para o nível inferior desse parâmetro, que visava simular um processo contínuo.

Considerando condições potenciostáticas, os dados contidos na Tabela V.9 sugerem que valores elevados para a relação taxa de deposição de cobre/ consumo energético podem ser alcançados em potenciais catódicos menos negativos, temperaturas do eletrólito mais baixas, vazões do eletrólito elevadas e relações áreas anódica/área catódica próximas a 1,7 (0,1572 m²/0,0911 m²). A concentração de cianeto livre não apresentou efeito significativo na remoção de cobre, dentro da faixa de concentração de 1,9 a 5,8 mM.

As mesmas condições operacionais descritas acima também conduzem a consumos energéticos específicos mais baixos. Para esta variável resposta a concentração do cianeto tem um papel significativo somente nos primeiros 60 minutos de eletrólise, como pode ser visto na Tabela V.9.

As Tabelas V.10 e V.11 apresentam os efeitos estimados para as deposições de ouro e prata empregando telas de titânio como catodo. Os resultados apresentados indicam que os efeitos das variáveis independentes para esses dois metais seguiram as mesmas tendências que as observadas para a recuperação eletrolítica do cobre.

Visando reduzir os números de análises químicas não foram analisadas as concentrações de cianeto total nessa etapa do trabalho.

Tabela V.10: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de ouro em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN e temperaturas de 40 a 60 °C.

Variáveis independentes	Eficiência de corrente (%)			Efic rec	Eficiência de recuperação (%)			Razão taxa/consumo (kg h ⁻¹ kWh ⁻¹)		
			Tem	po de	eletró	lise (m	nin)			
	60	120	180	60	120	180	60	120	180	
Pot. Catódico. (mV vs. ECS)	5,59	5,23	4,29	0	0	-	6,42	7,04	7,92	
Temperatura (°C)	-4,26	-3,53	-2,56	0	0	-	-3,70	-3,34	-3,12	
Área catódica (m²)	-2,69	-2,74	-2,47	-0,01	-0,01	-	-3,32	-4,05	-4,76	
Área anódica. (m²)	0,94	0,48	0,16	0	0	-	1,89	2,03	2,25	
Vazão (L h⁻¹)	4,92	2,68	0,26	16,2	16,2	-	5,64	3,91	1,01	
Conc. CN ⁻ (g L ⁻¹)	0,42	-0,41	-1,29	0	0	-	0,89	0,55	0,37	

Tabela V.11: Efeitos estimados para variáveis independentes, em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de prata em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e temperaturas de 40 a 60 °C.

Variáveis Independentes	Efic C	Eficiência de Corrente (%)			Eficiência de Recuperação (%)			Razão Taxa/Consumo (kg h ⁻¹ kWh ⁻¹)		
			Tem	po de	eletró	lise (m	nin)			
	60	120	180	60	120	180	60	120	180	
Pot. Catódico. (mV vs. ECS)	5,39	4,85	3,85	0,21	-0,09	-0,13	6,34	6,85	7,01	
Temperatura (°C)	-4,56	-3,71	-2,39	-0,07	-0,06	0,27	-4,17	-3,64	-3,26	
Área catódica (m²)	-2,54	-2,80	-2,41	0,04	-0,48	-0,84	-3,52	-4,29	-4,40	
Área anódica. (m²)	0,86	0,42	0,15	-0,30	-0,02	-0,09	1,72	1,94	2,34	
Vazão (L h⁻¹)	4,99	2,56	0,08	17,9	15,2	2,69	5,66	3,61	0,62	
Conc. CN⁻ (g L⁻¹)	1,10	0,32	-0,64	-0,06	-0,01	0,07	1,53	1,22	0,79	

V.2.4 – Análise comparativa entre o desempenho de catodos de aço inoxidável e de titânio.

A utilização do aço inoxidável como eletrodo em processos eletrolíticos tem sido largamente descrita na literatura SZPYRKOWICZ *et. al.* (2005 a, b e c). Contudo, o titânio é mais empregado como anodos dimensionalmente estáveis revestidos com óxidos, geralmente de rutênio, irídio ou tântalo.

Em virtude da menor densidade de corrente de troca do titânio, em comparação com a do ferro, para a reação de geração de hidrogênio, esperava-se obter melhores eficiências de corrente para deposição dos metais empregando catodos de titânio (PLETCHER e WALSH, 1993).

Os gráficos das Figuras V.37 e V.38 apresentam os histogramas das eficiências de corrente para deposição de cobre e o consumo energético específico para formação da liga de Cu-Ag-Au dos 72 ensaios realizados com telas de aço inoxidável e titânio nas mesmas condições operacionais. A média da eficiência de corrente para os ensaios realizados com telas de titânio (3,24% \pm 1,39) foi superior a obtida empregando telas de aço inoxidável (2,31% \pm 1,36).

A média do consumo energético específico para os testes com catodos de titânio realizados em potencial catódico constante foi significativamente menor (43,14 kWh kg⁻¹ \pm 18,76) quando comparada com a média obtida utilizando catodos de aço inoxidável (59,75 kWh kg⁻¹ \pm 23,91).



Figura V.37: Histogramas para as eficiências de corrente, para deposição de cobre, empregando catodos de aço inoxidável e titânio.



Figura V.38: Histogramas para os consumos energéticos específicos, para deposição da liga metálica empregando catodos de aço inoxidável e titânio.

A Tabela V.12 apresenta os resultados dos testes "t-Student" para a eficiência de corrente e razão taxa/consumo para a deposição de cobre e consumo energético específico para a liga de Cu-Ag-Au. Todos os valores para o t_{calculado} foram maiores que o tabelado, exceto para o consumo energético específico nos primeiros 60 minutos de deposição. Esses dados indicaram que houve uma diferença significativa entre as médias desses parâmetros quando utilizados catodos de titânio e de aço inoxidável, podendo afirmar que, nas condições testadas, o titânio apresentou um desempenho superior ao do aço inoxidável quando utilizado como catodo.

Variáveis	Terr	npo de deposição ((min)
	60	120	180
Eficiência de corrente Cu	3,33	3,40	3,30
Razão taxa/consumo Cu	3,15	3,27	4,36
Consumo Energético Especifico _{Liga}	2,36	3,40	3,37

Tabela V.12: Teste "t-Student" para catodos de titânio e aço inoxidável.

O melhor desempenho do catodo de titânio sobre o de aço inoxidável pode ser visto na Figura V.39, onde foram construídas, com o auxílio do "software" Statistic 7.0, as superfícies de respostas para a relação taxa/consumo energético em função da temperatura e potencial catódico, para a deposição de cobre. Nesses gráficos pode se observar que a relação taxa de deposição/consumo para o catodo de titânio foi mais elevada para qualquer ponto da superfície de resposta.



Figura V.39: Superfícies de respostas para o parâmetro taxa/consumo para a deposição de cobre em função da temperatura e potencial catódico empregando catodos de titânio e aço inoxidável em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e de 50 a 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

O "software" Statistic 7.0 fornece, além da superfície de resposta, a função matemática que relaciona duas variáveis independentes com uma determinada variável resposta. A partir dessas funções foram calculados os valores máximos, dentro dos limites fixados no presente estudo, para a eficiência de corrente e razão taxa/consumo para a deposição de cobre e o consumo energético específico para a deposição da liga de Cu-Ag-Au para 120 minutos de eletrólise e potencial catódico de –1600 mV *vs.* ECS. Esse tempo foi escolhido devido a maior parte dos metais contidos no eletrólito já ter sido depositada.

Tabela V.13: Valores máximos para a eficiência de corrente, relação taxa/consumo e consumo energético especifico, segundo modelo matemático para catodos de aço inoxidável e de titânio para 120 minutos de eletrólise e potencial catódico de –1600 mV *vs.* ECS.

Catodo	Eficiência de corrente	Relação	Consumo energético
	Cu	taxa/consumo Cu	específico _{Liga}
	(%)	(kg h⁻¹ kWh⁻¹)	(kWh kg⁻¹ _{metal})
Aço Inoxidável	4,38	14,98	33,11
Titânio	5,17	21,81	17,88

V.2.5 - Planejamento fatorial em três níveis empregando catodo de titânio.

Baseado nos resultados obtidos na etapa anterior foi elaborado um planejamento estatístico, a três níveis, para experimentos de eletrólise em regime galvanostático, visando o estudo da influência da densidade de corrente catódica, temperatura, vazão do eletrólito e relação área anódica/área catódica.

Nos ensaios realizados na etapa anterior ficou evidenciado que 120 minutos de eletrólise seriam suficientes para reduzir as concentrações das espécies eletroativas para valores aceitáveis. Dessa forma, esse foi o tempo empregado nos trinta ensaios realizados nessa fase do trabalho.

Para esta etapa do trabalho a concentração de cianeto foi fixada em 150 mg L⁻¹, valor que é compatível com a composição do efluente gerado pela Companhia Rio Paracatu Mineração. Este fato se deve ao fato dos resultados obtidos nos ensaios em regime potenciostático indicarem que este parâmetro, não influencia significativamente o processo de deposição dos metais.

Os níveis selecionados para a densidade de corrente foram baseados nos resultados das voltametrias cíclicas. O nível inferior escolhido situava-se um pouco abaixo da densidade de corrente limite.

Os níveis de temperatura foram escolhidos com uma variação de 10 °C, sendo iniciada em 40°C. Os experimentos só foram iniciados após o eletrólito atingir a temperatura estabelecida.

Para o estudo do efeito da vazão do eletrólito, nesta parte do trabalho foi escolhida uma vazão de alimentação de eletrólito de 5,0 L h⁻¹ para o nível inferior, valor compatível

com o empregado por LU *et. al.* (2002), e para o nível superior 50 L h⁻¹, a capacidade máxima suportada pelo reator eletrolítico.

Os resultados apresentados na etapa anterior indicam que as maiores eficiências de corrente e os menores consumos energéticos específicos foram obtidos quando se trabalha com menores áreas catódicas, ou seja, maiores densidades de corrente. Dessa forma, para essa etapa foi a área catódica foi fixada em 0,0911 m², e utilizadas áreas anódicas de 0,078, 0,1576 e 0,235 m².

O planejamento fatorial em três níveis é empregado quando se está interessado em detectar curvatura na função de resposta, uma vez que o modelo de regressão é dado pela equação (54)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon$$
(58)

Apesar do planejamento em dois níveis com pontos centrais ser uma boa maneira de se obter uma indicação de curvatura e demandar um menor número de experimentos, a sua escolha implicaria em utilizar dimensões de anodos fora dos padrões do reator eletroquímico.

A Tabela V.14 apresenta os principais resultados obtidos nos ensaios empregando telas de titânio como catodo. Comparado com os resultados contidos na Tabela V.8, pode se verificar que o planejamento experimental empregado nesta etapa do trabalho propiciou recuperações semelhantes de metais das soluções cianídricas, porém com eficiências de corrente mais elevada e com consumos energéticos específicos significativamente menores.

Cabe salientar que a menor remoção de prata pode ser, em parte, atribuída ao limite de detecção, visto que em algumas determinações foram detectados apenas traços de prata, sendo o valor estimado da concentração foi de 0,5 mg L⁻¹.

Tabela V.14: Recuperações de ouro, prata e cobre, eficiência de corrente para a remoção de cobre e consumo energético específico da liga empregando telas de titânio como catodo após 120 minutos de eletrólise em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

Teste	Remoções de íons (%				Eficiência de	Cons. Energ.
	Ouro	Prata	Cobre	CN⁻	Corrente Cu	Específico _{liga}
					(%)	(kWh kg⁻¹ _{liga})
1	100	92,86	100	97,26	4,01	28,36
2	100	93,75	99,68	93,25	5,63	17,86
3	100	93,75	99,68	99,72	5,63	18,23
4	100	93,75	100	99,95	4,20	25,38
5	100	92,86	99,67	98,87	8,55	9,45
6	100	93,75	99,67	96,74	4,02	27,29
7	100	93,75	100	99,86	5,39	18,04
8	100	95,45	100	99,93	4,22	26,04
9	100	93,75	99,34	99,16	8,59	10,04
10	100	93,75	100	99,72	4,25	28,34
11	100	93,75	100	97,39	5,29	18,11
12	100	93,75	98,68	88,75	8,58	10,90
13	100	100,00	99,68	99,93	4,16	26,32
14	100	93,75	99,68	99,86	4,21	28,21
15	100	100,00	99,35	96,57	5,61	17,48
16	100	100,00	99,68	97,29	8,78	9,49
17	100	93,75	100	99,79	2,37	18,78
18	100	93,75	100	98,78	5,68	18,36
19	100	93,75	99,68	99,94	4,10	26,73
20	100	93,75	100	92,39	8,75	9,89
21	100	93,75	99,32	99,22	8,33	10,50
22	100	93,75	100	93,90	8,92	9,48
23	100	100	100	95,86	8,45	9,77
24	100	100	100	92,36	5,57	17,88
25	100	93,75	100	99,91	5,32	17,89
26	100	93,75	100	89,64	8,29	11,10
27	100	94,44	100	99,96	4,08	27,65
28	100	93,75	100	-	5,61	18,06
29	100	93,75	100	-	5,63	18,00
30	100	93,75	100	-	5,71	17,77

O potencial catódico foi monitorado continuamente ao longo dos testes sendo o seu valor anotado a cada cinco minutos. Um fato a ser salientado foi à redução do potencial catódico durante os primeiros minutos de eletrólise, como pode ser visto no gráfico da Figura V.40. Este fato pode indicar uma redução preferencial dos complexos

de ouro e prata, além de um aumento do número de coordenação dos complexos de cobre próximo a superfície do catodo. Essa tendência fica se torna mais clara em valores mais elevados de densidade corrente.



Figura V.40: Variação do potencial catódico em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente a 60 °C, empregando solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

O mesmo procedimento foi adotado em relação ao acompanhamento do potencial anódico. Como pode ser observado na Figura V.41, em densidades de corrente anódicas entre 0,63 e 1,92 mA cm⁻², houve a estabilização do valor do potencial após 40 minutos de eletrólise, sugerindo, que a partir desse ponto, a reação predominante no anodo seria a oxidação do oxigênio da água. Na densidade de corrente de 0,30 mA cm⁻² esse fato só foi observado após 90 minutos de reação. Como esperado, quanto mais elevada à densidade de corrente anódica, maior o valor de estabilização do potencial anódico, contribuindo para a elevação da tensão da célula e do incremento do consumo energético, conseqüentemente. Como pode ser visto na Tabela IX. 3 do Anexo 1, os testes realizados com o nível inferior da relação área anódica/área catódica foram aqueles que resultaram em maior concentração de cianeto total ao final dos ensaios.



Figura V.41: Variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente anódica empregando solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

Na Figura V.42 pode ser vista a imagem da liga de Au-Ag-Cu depositada nas telas de titânio obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), além do espectro de EDS. Na composição da liga não foi detectada a presença de ouro devido o limite de detecção do aparelho ser de 1,0%.



Figura V.42: Imagem do depósito formado obtido em MEV e espectro de EDS .

Como pode ser visto no diagrama de Pareto apresentado na Figura V.43 nenhuma das variáveis independentes foram significativas no processo de oxidação eletrolítica de cianeto com uma probabilidade de 95%. Cabe salientar que para a construção do desse diagrama foi utilizada como variável independente a corrente da célula ao invés da densidade de corrente anódica, visto que este parâmetro apresentava mais de três níveis e não poderia ser aplicado em um planejamento 3⁴⁻¹.



Efeito Estimado Padronizado (Valor Absoluto)



A Figura V.44 apresenta as superfícies de respostas para a concentração de cianeto total em função da relação área anódica/área catódica, temperatura e corrente, respectivamente. Os modelos de regressão gerados a partir dessas superfícies encontram-se nas equações (55) e (56). Ambas indicaram a possibilidade de oxidar completamente cianeto desde que sejam empregadas elevadas relações área anódica/área catódica e elevadas densidades de corrente com a temperatura próxima a 40°C.

$$[CN]_{Total} = -48,63 + (3,27 * Temp) - (0,031 * Temp^2) - (24,65 * Anod/Cat.) + (4,48 * Anod/Cat^2)$$
(59)

$$[CN]_{Total} = 58,79 - (24,65 * Anodo / Cat.) + (4,48 * Anodo / Cat.^{2}) - (23,39 * Cor.) + (4,12 * Cor.^{2})$$
(60)



Figura V.44: Superfície de resposta para a concentração final de cianeto total em função da temperatura e densidade de corrente para 120 minutos de operação em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

A Tabela V.15 foi construída a partir dos modelos de regressão gerados pelas superfícies de respostas das variáveis respostas em função da densidade de corrente e temperatura. Foram empregados três valores de densidade de corrente, a temperatura fixada em 60°C e a relação área anódica/área catódica de 0,86. Nessa tabela foram expressas somente a eficiência de recuperação, concentração final e eficiência de corrente do cobre por se tratar do metal com maior concentração presente no efluente. Além disso, as análises de absorção atômica indicaram que as remoções de ouro e da prata ocorreram nos primeiros 30 minutos de eletrólise. Para o cálculo do consumo energético específico foi considerada a massa da liga de Au-Ag-Cu obtida.

Para se obter uma elevada remoção de cobre com um consumo energético específico reduzido os dados indicaram uma remoção de 99,91% de cobre da solução com um consumo energético específico de 9,15 kWh kg⁻¹ de metal quando a densidade de corrente for mantida em 0,77 mA cm⁻² por um tempo de 120 minutos. O tempo para a remoção do cobre poderia ser reduzido para 90 minutos caso a densidade de corrente fosse elevada para 1,20 ou 1,64 mA cm⁻². Contudo, o incremento do consumo energético específico nesses casos seria de 3,41 e 10,30 kWh kg⁻¹, respectivamente.

Os dados contidos na Tabela V.15 indicam que a concentração do cobre no efluente atenderia a resolução de número 357 de março de 2005 do Conama. Contudo, a concentração do cianeto ficaria acima do padrão estabelecido de 0,2 mg L⁻¹. A equação (57) indica que este valor poderia ser obtido caso a corrente da célula fosse mantida em torno de 1,7 A.

$$[CN]_{Total} = -7,89 + (3,26*Temp) - (0,031*Temp^{2}) - (23,39*Cor) + (4,12*Cor^{2})$$
(61)

Tabela V.15: Recuperação, eficiência de corrente de cobre e consumo energético específico em diferentes densidades de corrente, em 60° C, relação das áreas anódica/catódica de 0,86, em solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

Densidade	Tempo (min)			o (min)	
de corrente	Parâmetros				
(mA cm ⁻ ²)		30	60	90	120
0,77	Recuperação de cobre (%)	74,68	91,45	98,72	99,91
	Conc. estimada de Cu (mg L ⁻¹)	37,98	12,82	1,92	0,13
	Eficiência de corrente Cu (%)	25,48	16,76	10,97	8,34
	Conc. estimada de CN _{Total}	-	-	-	13,11
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	2,57	4,69	6,55	9,15
1,20	Recuperação de cobre (%)	82,97	97,21	100	100
	Conc. estimada de Cu (mg L ⁻¹)	25,54	4,18	0,00	0,00
	Eficiência de corrente Cu (%)	18,83	12,04	6,74	5,05
	Conc. estimada de CN _{Total}	-	-	-	6,72
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	4,38	8,17	12,56	17,18
1,64	Recuperação de cobre (%)	87,54	98,93	100	100
	Conc. estimada de Cu (mg L ⁻¹)	18,70	1,60	0,00	0,00
	Conc. estimada de CN _{Total}	-	-	-	1,65
	Eficiência de corrente Cu (%)	15,38	9,73	5,24	3,90
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	6,61	12,82	19,45	26,22

A Figura V.45 apresenta o decaimento da eficiência de corrente em função do tempo de eletrólise para três níveis de densidades de correntes. Nos três casos, a queda da eficiência ocorreu de forma logarítmica, fato já esperado, visto que a concentração de cobre no eletrólito também decai de forma logarítmica.



Figura V.45: Decaimento da eficiência de corrente em função do tempo de deposição em diferentes densidades de corrente para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

Para um reator operando em regime de batelada, o coeficiente de transporte de massa (k_m) pode ser obtido por meio de um gráfico relacionando o logaritmo da razão das concentrações de cobre (C_0/C_t) e o tempo de eletrólise (t), conforme descrito na equação (58), onde A_s representa a área do reator eletrolítico.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_m A_s t \tag{62}$$

Desta forma, foi construído, para cada ensaio um gráfico da razão do logaritmo da concentração de cobre em função do tempo de eletrólise, sendo determinados os valores dos coeficientes de transporte de massa para os 30 testes.

A Figura V.46 apresenta o gráfico de Pareto para o coeficiente de transporte de massa para a deposição da liga metálica, indicando que a elevação da temperatura e densidade de corrente catódica aumentaram significativamente o valor do coeficiente de transporte de massa.



Figura V.46: Diagrama de Pareto para o coeficiente de transporte de massa para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

As superfícies de resposta e de contorno estão contidas na Figura V.47. A redução do valor do coeficiente de transporte de massa em elevados valores de temperatura e densidade de corrente pode ser atribuída a maior geração de hidrogênio nessas condições.

Empregando o modelo de regressão relacionada à superfície e considerando uma densidade de corrente de 1,3 mA cm⁻² e temperatura de 50°C o coeficiente de transporte de massa estimado seria de 0,0156 m s⁻¹. Esse valor foi significativamente mais elevado ao do que foi apresentado no trabalho de LU *et. al.* (5,5 x 10-3 m s⁻¹), indicando que o reator desenvolvido no presente trabalho apresentou um melhor rendimento para deposição dos metais.



Figura V.47: Superfícies de resposta e de contorno para o coeficiente de transporte de massa em função da densidade de corrente e temperatura para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻, para 120 minutos de eletrólise.

O aumento da área superficial por unidade de volume do reator favorece a elevação do rendimento espaço-tempo. De um modo geral, os rendimentos espaço-tempo de reatores eletrolíticos são baixos quando comparados com reatores químicos. Por exemplo, uma célula típica de eletrorrecuperação de cobre de soluções concentradas apresenta um rendimento médio de 80 kg h⁻¹ m⁻³.

Os rendimentos espaço-tempo obtidos no presente estudo foram significativamente mais baixos que o descrito acima. Contudo, cabe salientar que o eletrólito empregado apresentava concentrações baixas de ouro, prata e cobre. Uma alternativa para possibilitar o aumento em cerca de 40% o valor desse parâmetro seria a redução do volume do reator de 0,55 para 0,30 litros, que se sugere ser estudado em uma etapa posterior visando otimizar as condições operacionais do processo.

A Figura V.48 apresenta o diagrama de Pareto para o rendimento espaço-tempo para deposição da liga Au-Ag-Cu considerando 90 minutos de deposição a partir de uma solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻. Como pode ser observado, somente a densidade de corrente e a relação quadrática da velocidade espacial podem ser consideradas variáveis significativas nos limites fixados para a realização dos ensaios.



Figura V.48: Diagrama de pareto para o rendimento espaço-tempo em 90 minutos de deposição cobre em temperaturas entre 40 a 60°C, vazões de 7 a 43 L h⁻¹, faixas de densidades de corrente de 0,77 a 1,64 mA cm⁻² e relações das áreas anódica/catódica entre 0,86 e 2,59.

Após 90 minutos de eletrólise, a remoção de cobre se situou entre 98 e 100%. Dessa forma, foram construídos gráficos das superfícies de resposta e de contorno, para o rendimento espaço-tempo em função da velocidade espacial, e da densidade de corrente para 90 minutos de eletrólise, que podem ser vistos na Figura V.49. Esses gráficos indicam que, para as condições estudadas, a região onde poderia se encontrar os maiores rendimentos espaço-tempo para a deposição de cobre estaria nas faixas de velocidade espacial de 210 a 340 s⁻¹ e de densidade de corrente de 1,55 a 1,80. Para uma velocidade espacial de 280 s⁻¹ e densidade de corrente de 1,7 mA cm⁻², o valor do rendimento espaço-tempo seria de 0,398 kg h⁻¹ m⁻³.




As Tabelas V.16, V.17 e V.18 apresentam os efeitos estimados das variáveis independentes como a eficiência de corrente, eficiência de recuperação de ouro, prata e cobre e as relações taxa de deposição do metal /consumo energético.

Em virtude das análises indicarem uma total remoção do ouro nos primeiros 30 minutos de eletrólise, não houve efeitos estimados para a eficiência de recuperação acima desse tempo, já que esta variável não apresentou variância.

As análises dos efeitos estimados para deposição de ouro indicaram que o emprego de baixas densidades de corrente catódicas resultam em valores mais elevados de eficiências de corrente e das relações taxa de deposição de ouro/consumo energético. O aumento da temperatura do eletrólito foi significativo somente nos primeiros 30 minutos de eletrólise, visto ser esse período onde ocorreu a maior deposição de ouro.

Tabela V.16: Efeitos estimados para as variáveis independentes do processo, em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de ouro em solução contendo 0,5 mg L⁻¹ de Au, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 120 minutos de eletrólise.

Variáveis Independentes		Eficiência de corrente (%)				Eficiêr recupe (%	ncia de eração 6)))	Relação taxa/consumo (kg h ⁻¹ kWh ⁻¹)			
		Те			empo de eletrólise (min)							
	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
Densidade Corrente (mA cm ⁻²)	-5,08	-6,64	-7,54	-7,34	0,99	-	-	-	-7,74	-25,2	-24,5	-16,5
Temperatura (°C)	1,77	0,94	1,11	1,27	1,98	-	-	-	2,30	0,05	0,07	0,05
Velocidade Espacial (s ⁻¹)	-0,31	-0,40	-0,41	-0,41	0,0	-	-	-	-0,39	-1,46	-1,35	-0,85
Área Catódica/Anodica	-0,89	-0,07	-1,37	-1,37	-0,34	-	-	-	-0,67	-0,02	0,44	-0,91

Os efeitos estimados das variáveis independentes para deposição de prata indicam que a densidade de corrente catódica também apresenta um papel importante na eficiência de corrente e na relação taxa de deposição/consumo energético. A análise estatística também indica que a elevação da velocidade espacial também promoveria aumentos na eficiência de corrente e na razão taxa-consumo.

Tabela V.17: Efeitos estimados para as variáveis independentes do processo, em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de prata em solução contendo 7,5 mg L⁻¹ de Ag, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 120 minutos de eletrólise.

		Eficiência de				Eficiêr	ncia de	;	Relação			
Variáveis		corrente				recupe	eração)	taxa/consumo			
Independentes		(%)			(%)				(kg h⁻¹ kWh⁻¹)			
				Т	empo	de el	etrólis	se (mi	n)			
	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
Densidade corrente (mA cm ⁻²)	-8,46	-6,02	-10,1	-9,92	0,10	0,29	-0,41	-0,37	-10,3	-13,2	-12,5	-12,5
Temperatura (°C)	-0,05	-0,91	1,16	1,22	-1,11	-1,30	0,09	0,52	0,92	1,35	1,74	1,77
Vazão (m³ h⁻¹)	0,99	1,38	2,84	2,67	-1,29	-1,15	1,44	1,76	1,07	2,06	2,61	2,62
Área catódica/anodica	-0,30	-0,78	-0,33	-0,32	-0,05	0,01	0,19	0,17	-0,18	-0,23	-0,12	-1,05

Para a deposição de cobre, metal em maior concentração no eletrólito, o aumento da densidade de corrente catódica favoreceu o aumento da eficiência de recuperação desse metal. Contudo, esse fato acarreta numa redução na eficiência de corrente e na relação taxa-consumo. Dessa forma, deve ser encontrado um ponto de equilíbrio onde se obtenha uma elevada taxa de deposição com um consumo energético aceitável.

Um fato a ser salientado em relação à deposição de cobre é que o aumento da temperatura do eletrólito propiciou obter melhores eficiências de corrente, maiores eficiências de recuperação do metal, bem como uma relação taxa-consumo mais elevada. Em virtude do aquecimento de grandes volumes de efluente ser uma operação onerosa, deve-se realizar uma avaliação de custos para encontrar a faixa de temperatura que pode trazer a melhor relação custo-benefício no processo de tratamento do efluente.

Tabela V.18: Efeitos estimados para as variáveis independentes do processo, em distintos tempos de eletrólise empregando catodo de titânio para deposição de cobre em solução contendo 150 mg L⁻¹ de Cu, 150 mg L⁻¹ de CN⁻ e 120 minutos de eletrólise.

Variáveis Independentes		Eficiência de corrente (%)				Eficiência de recuperação (%)				Relação taxa/consumo (kg h ⁻¹ kWh ⁻¹)		
		Те			empo	de ele	etrólis	e (mi	n)			
	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
Densidade corrente (mA cm ⁻²)	-11,2	-13,7	-14,3	-14,9	5,27	5,07	3,06	1,76	-13,3	-26,5	-39,2	-22,8
Temperatura (°C)	6,16	0,42	1,32	0,91	9,61	5,12	3,05	2,31	6,87	4,15	2,88	1,12
Vazão (m ³ h⁻¹)	0,66	0,40	0,45	0,43	0,37	-0,42	-0,15	-1,39	0,41	-0,16	0,06	0,09
Área catódica/anodica	0,17	-0,24	0,85	0,84	0,03	0,36	-0,20	-0,46	0,41	0,87	1,05	-0,72

A Tabela V.19 apresenta as massas dos depósitos catódicos nos 30 experimentos realizados do planejamento estatístico em três níveis. Considerando que em cada ensaio foram utilizados 1,9 litros de eletrólito, o qual apresentava uma composição média de ouro, prata e cobre de respectivamente 0,5, 7,5 e 150 mg L⁻¹, que correspondia a uma massa de liga metálica de 0,3002 g. Dessa forma, baseado nas massas do depósito, pode se considerar que houve quase que a completa remoção dos metais da solução.

Baseado nos dados da Tabela V.19, pode-se afirmar que caso tenha ocorrido depósito de cobre nos anodos, estas massas foram mínimas, não sendo detectado inclusive pelas análises de EDS. Isso se deve ao uso de soluções com o valor de pH próximo a 10.

Tabela V.19: Massa dos depósitos catódicos e anódicos após 120 minutos de eletrólise em temperaturas entre 40 e 60°C, vazões de 7 a 43 L h⁻¹, faixas de densidades de corrente de 0,77 a 1,64 mA cm⁻² e relações das áreas anódica/catódica entre 0,86 e 2,59.

Teste	Mas	sa do Catodo	o (g)	Mas	ssa do Anodo) (g)
	Inicial	Final	Depósito	Inicial	Final	Depósito
79	18,96	18,66	0,30	392,15	392,21	-0,06
80	20,22	19,92	0,30	131,21	131,19	0,02
81	18,96	18,66	0,30	261,02	261,01	0,01
82	20,23	19,94	0,29	130,04	130,07	-0,03
83	18,96	18,66	0,30	392,21	392,23	-0,02
84	20,25	19,93	0,32	261,83	261,83	0,00
85	18,99	18,67	0,32	130,37	130,38	-0,01
86	18,99	18,66	0,33	261,81	261,83	-0,02
87	19,13	18,79	0,34	392,11	392,13	-0,02
88	20,24	19,88	0,36	131,16	131,15	0,01
89	19,09	18,8	0,29	130,63	130,64	-0,01
90	20,23	19,93	0,30	261,49	261,52	-0,03
91	18,59	18,29	0,30	130,61	130,63	-0,02
92	20,20	19,89	0,31	392,15	392,12	0,03
93	18,58	18,29	0,29	392,17	392,15	0,02
94	19,28	18,99	0,29	260,66	260,68	-0,02
95	19,02	18,71	0,31	260,68	260,66	0,02
96	18,63	18,30	0,33	131,50	131,50	0,00
98	18,65	18,35	0,30	392,17	392,15	0,02
99	18,66	18,35	0,31	131,16	131,16	0,00
100	18,66	18,36	0,30	260,34	260,33	0,01
101	18,96	18,66	0,30	392,14	392,15	-0,01
102	18,95	18,64	0,31	392,14	392,14	0,00
103	18,95	18,65	0,30	261,78	261,80	-0,02
104	18,93	18,64	0,29	130,35	130,36	-0,01
105	19,54	19,23	0,31	261,83	261,83	0,00
106	19,55	19,23	0,32	261,83	261,85	-0,02
107	19,53	19,23	0,30	261,82	261,85	-0,03
118	19,53	19,23	0,30	261,82	261,85	-0,03

V.2.6 - Planejamento estatístico em dois níveis com pontos centrais e rotacionais empregando catodo de titânio.

Devido ao fato da densidade de corrente e a temperatura se mostrarem variáveis significativas na deposição dos metais, principalmente para o cobre, foi realizado um novo planejamento experimental em dois níveis com pontos centrais e rotacionais, em regime galvanostático. Esse tipo de planejamento é uma excelente maneira de se obter uma indicação de curvatura na superfície resposta. As condições desses ensaios se encontram listadas no Capítulo de Materiais e Métodos.

A velocidade espacial foi mantida em 71 s⁻¹ e a relação área anódica/área catódica em 0,86. A temperatura variou de 30 a 70° C e a faixa da densidade de corrente ficou entre 0,6 e 1,6 mA cm⁻².

A Tabela V.20 apresenta os dados da eficiência de remoção dos metais do eletrólito cianídrico, bem como a eficiência de corrente para a deposição de cobre e o consumo energético específico para 120 minutos de deposição.

Tabela V.20: Recuperações dos metais, eficiência de corrente para remoção de cobre e consumo energético específico da liga, empregando catodo de titânio após 120 minutos de eletrólise, em solução de 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

	Remoções	de íons do e	letrólito (%)	Eficiência de	Cons. energ.
Teste	Au	Ag	Cu	corrente Cu	específico _{liga}
				(%)	(kWh kg⁻¹ _{metal})
119	100	93,75	99,59	9,76	8,10
120	100	93,75	100	3,95	28,90
121	100	93,75	99,66	5,37	21,63
122	100	93,75	100	3,78	32,75
123	100	94,44	100	5,68	18,35
124	100	93,75	99,66	8,42	10,50
125	100	94,44	100	5,27	18,96
126	100	93,75	100	5,27	18,35
127	100	93,75	100	4,03	30,14
128	100	93,75	99,59	8,66	11,26

A Figura V.50 apresenta a superfície de respostas para o coeficiente de transporte de massa (k_m) em função da densidade de corrente e temperatura para a deposição de

cobre. Utilizando o modelo de regressão descrito na equação (59), para uma temperatura de 70°C e densidade de corrente de 1,6 mA encontra-se um valor de k_m de 0,0176 m s⁻¹.

 $k_m = 0,0017 + (0,009*X) - (0,0598X^2) + (2,5x10^{-4}*Y) - (3,5x10^{-6}*Y^2) + (1,7x10^{-4}XY)$ (63) onde: X é a densidade de corrente e Y a temperatura do eletrólito.

Esse valor descrito acima se encontra entre os valores obtidos no planejamento fatorial em três níveis, onde os valores estimados foram de 0,0156 e 0,0183 m s⁻¹.



Figura V.50: Superfícies de resposta e contorno para o coeficiente de transporte de massa em função da temperatura e densidade de corrente para 120 minutos de eletrólise para solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

Observando o diagrama de pareto da Figura V.51, referente à relação taxa de deposição/consumo energético, para a deposição de cobre, se verifica que a redução na densidade de corrente tem um papel mais significativo que a elevação de temperatura do eletrólito na obtenção de elevada taxa de deposição com baixo consumo energético. Cabe salientar, que por se tratar de um modelo estatístico este pode considerar valores de densidades de correntes que acarretariam potenciais catódicos abaixo dos potenciais de redução de equilíbrio das espécies eletroativas presentes na solução.



Figura V.51: Diagrama de pareto para relação taxa de deposição de cobre/consumo de energia para 120 minutos de eletrólise a partir de uma solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre e 150 mg L⁻¹ CN⁻.

O modelo de regressão para o parâmetro taxa/consumo, mostrado na equação (60), indica a deposição de 42,45 g de cobre num período de uma hora, com gasto de energia de 1,0 kWh, caso a temperatura do eletrólito seja mantida em 60°C e a densidade de corrente em 0,77 mA cm⁻².

 $Taxa \ / \ Consumo \ = 87,02 \ -109,59 \ X \ = 36,20 \ X^2 \ + \ 0,66 \ Y \ - \ 0,148 \ XY$ (64) onde X é a densidade de corrente e Y a temperatura do eletrólito.

A Tabela V.21 apresenta as estimativas de variáveis respostas (eficiência de recuperação dos metais, eficiência de corrente, consumo energético específico e rendimento espaço-tempo) obtidas a partir dos modelos de regressão. Os cálculos foram realizados para três valores de densidade de corrente (0,77, 1,20 e 1,64 mA cm⁻²) em 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de deposição.

Como descrito anteriormente, as deposições de ouro e prata ocorreram nos primeiros 30 minutos do processo. O limite de detecção da prata (0,5 mg L⁻¹) empregando a técnica de absorção atômica pode ser uma das causas da menor eficiência de remoção deste metal, quando comparada com as recuperações do cobre e ouro.

A densidade de corrente catódica de 0,77 mA cm⁻² foi aquela que apresentou o melhor consumo energético específico (11,29 kWh kg⁻¹) para a liga de Au-Ag-Cu, após 120 minutos de deposição,

Tabela V.21: Influência de densidade de corrente na recuperação de cobre, ouro e prata, empregando planejamento fatorial com pontos centrais, para densidade de corrente e temperatura.

Densidade de corrente			Ter	npo (min	<u>)</u>	
(mA cm⁻²)	Parâmetros	15	30	60	90	120
	Recuperação de cobre (%)	58,65	78,02	96,31	98,96	99,79
	Recuperação de ouro (%)	30,15	100	100	100	100
	Recuperação de prata (%)	84,83	91,48	93,94	93,94	93,94
0,77	Eficiência de corrente Cu (%)	35,48	24,02	14,86	10,38	7,97
	Eficiência de corrente Au (%)	0,022	0,044	0,021	0,014	0,010
	Eficiência de corrente Ag (%)	1,73	0,94	0,48	0,32	0,24
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	1,87	3,00	5,02	8,12	11,29
	Rendimento espaço-tempo (kg m ⁻³ h ⁻¹)	1,33	0,87	0,52	0,36	0,27
	Recuperação de cobre (%)	66,75	85,88	98,81	100	100
	Recuperação de ouro (%)	44,05	100	100	100	100
1,20	Recuperação de prata (%)	88,84	93,53	94,23	94,23	94,23
	Eficiência de corrente Cu (%)	26,70	17,03	9,70	6,52	4,83
	Eficiência de corrente Au (%)	0,024	0,026	0,018	0,008	0,006
	Eficiência de corrente Ag (%)	1,76	0,63	0,32	0,21	0,16
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	3,32	5,25	8,98	15,25	20,72
	Rendimento espaço-tempo (kg m ⁻³ h ⁻¹)	1,47	0,94	0,54	0,36	0,27
	1				1	
	Recuperação de cobre (%)	63,29	84,43	97,87	99,58	99,99
	Recuperação de ouro (%)	0,00	100	100	100	100
1,64	Recuperação de prata (%)	84,57	91,56	93,40	93,40	93,40
	Eficiência de corrente Cu (%)	17,63	12,08	7,15	4,93	3,87
	Eficiência de corrente Au (%)	0,00	0,023	0,010	0,007	0,005
	Eficiência de corrente Ag (%)	0,74	0,40	0,20	0,14	0,10
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	5,36	8,72	15,22	24,75	33,14
	Rendimento espaço-tempo (kg m ⁻³ h ⁻¹)	1,39	0,92	0,53	0,36	0,27

O valor do consumo energético específico nessa etapa foi maior do que o obtido no planejamento em três níveis. Desprezando os erros experimentais e analíticos, essa diferença pode ser explicada pelo maior espaço amostral do planejamento com pontos centrais e rotacionais comparado ao planejamento em três níveis. Para consolidar os resultados gerados no presente estudo, seria aconselhável a montagem de um reator eletroquímico em escala piloto em uma etapa subseqüente.

O modelo matemático indica a possibilidade de se obter à remoção completa de ouro e cobre em uma densidade de corrente de 1,20 mA cm⁻² com 90 minutos de deposição, porém com um consumo energético específico de 15,25 kWh kg⁻¹, que foi maior que o atingido com 120 minutos de operação em 0,77 mA cm⁻².

Por se tratar de um processo em batelada, quanto menor o tempo de deposição, maior a capacidade de processamento do reator eletroquímico. Dessa forma, um tempo de deposição de 60 minutos em uma densidade de corrente 1,2 mA cm⁻² recuperaria todo o ouro contido, cerca de 94% da prata e 99% do cobre. O consumo energético específico seria de aproximadamente 9,0 kWh e o efluente deveria passar por um tratamento terciário, visto que as concentrações de cobre e prata seriam de 1,79 e 0,45 mg L⁻¹, respectivamente.

O gráfico da Figura V.52 mostra que a variação do consumo energético específico para deposição da liga de Au-Ag-Cu em relação ao tempo de eletrólise seguiu uma função linear para as três densidades de corrente estudadas. Como esperado, o consumo energético específico para deposição dos metais aumentou com a elevação da densidade de corrente catódica.



Figura V.52: Variação do consumo energético específico para deposição da liga de Cu-Au-Ag em função do tempo para diferentes densidades de corrente para temperatura de 60 °C.

A literatura indica que, para um reator eletroquímico operando em batelada, a razão do logaritmo da concentração inicial pela concentração em um determinado tempo "t" ($C_{(0)}/C_{(t)}$) segue uma função linear em relação ao tempo de deposição (Pletcher e Walsh, 1993). Essa tendência pode ser vista nas curvas do gráfico da Figura V.53, que relaciona as eficiências de corrente para a deposição do cobre em diferentes densidades de corrente (0,6, 0,7, 1,1, 1,5 e 1,6 A) com o tempo de eletrólise. Em todos os valores de densidade de corrente o decaimento da eficiência de corrente ao longo do tempo de deposição, seguiu uma função logarítmica.



Figura V.53: Variação da eficiência de corrente para a deposição de cobre, em relação ao tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente, para uma solução de 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e CN⁻ de 150 mg L⁻¹.

A Figura V.54 foi construída com as eficiências de corrente para a deposição de cobre em relação à densidade de corrente catódica aplicada para 120 minutos de eletrólise. A equação (61) permite estimar o valor da eficiência de corrente na deposição de cobre em uma dada densidade de corrente.

$$Efic.Corrente = 5,9585 * Dens.Corrente^{-0.9793}$$
(65)



Figura V.54: Variação da eficiência de corrente para deposição de cobre a 60 °C em função da densidade de corrente catódica, a partir de solução contendo 150 mg L⁻¹ de cobre, 0,5 mg L⁻¹ de ouro, 7,5 mg L⁻¹ de prata e 150 mg L⁻¹ de CN⁻.

O rendimento espaço-tempo é função da taxa de deposição da espécie eletroativa e do volume do reator. A redução do gradiente de concentração entre o seio da solução e a superfície do eletrodo ao longo do tempo de eletrólise promove a diminuição da taxa de deposição e, por conseguinte, a obtenção de menores valores do rendimento espaçotempo. A Figura V.55 apresenta o decaimento logarítmico do rendimento espaço-tempo em relação ao tempo de deposição de cobre em dois valores de densidades de corrente.

A Tabela V.22 apresenta as massas dos depósitos catódicos dos dez ensaios do planejamento experimental, com pontos centrais e rotacionais. Os dados indicam que as remoções dos metais contidos na solução cianídrica foram elevadas corroborando com os resultados obtidos pelas análises químicas pela técnica de espectrometria de absorção atômica. Conforme ocorreu na etapa anterior, a massa de metais depositada nos anodos pode ser considerada desprezível.



Figura V.55: Relação entre o rendimento espaço-tempo e o tempo de eletrólise para diferentes densidades de correntes catódicas.

Teste	Mas	ssa do catodo	o (g)	Ma	ssa do anodo	(g)
	Inicial	Final	Depósito	Inicial	Final	Depósito
108	18,35	18,04	0,31	130,03	130,00	0,03
109	20,22	19,92	0,30	131,82	131,84	-0,02
110	18,32	18,06	0,26	130,02	130,01	0,01
11	20,21	19,92	0,29	130,02	130,02	0,00
112	18,36	18,06	0,30	130,01	130,02	-0,01
113	20,22	19,92	0,30	131,81	131,83	-0,02
114	18,35	18,06	0,29	130,00	130,03	-0,03
115	20,22	19,92	0,30	130,01	130,00	0,01
116	18,35	18,06	0,29	130,02	130,01	0,01
117	20,21	19,92	0,29	131,82	131,82	0,00

Tabela V.22: Massas dos depósitos catódicos e anódicos.

V.2.7 - Testes com efluente industrial gerado na RPM.

Para concluir os estudos foram realizados ensaios eletroquímicos empregando um efluente industrial proveniente da Companhia Rio Paracatu Mineração (RPM), uma empresa do Grupo Kinross, localizada a cerca de dois quilômetros da cidade de Paracatu (MG). A Mina do Morro do Ouro é a mina de ouro que opera com o menor teor de ouro do mundo, 0,43 g t⁻¹ de Au. O ouro é recuperado por separação gravítica e flotação, seguidas por um processo de lixiviação (CIL – "Carbon-in-leaching").

A amostra empregada foi retirada na alimentação do processo de acidificação, volatilização e reneutralização (AVR) como indicada no fluxograma do processo da Figura (IV.1).

Os principais resultados obtidos nos ensaios utilizando o efluente industrial em três densidades de corrente distintas e à 60°C estão listados na Tabela V.23. As concentrações iniciais de ouro, prata, cobre e cianeto total foram de 0,44, 0,10, 62 e 215 mg L⁻¹, respectivamente. Os dados indicam que em 60 minutos de eletrólise foi possível remover completamente o ouro e a prata contidos na solução, com a concentração final de cobre ficando abaixo do padrão fixado pela resolução de número 357 do CONAMA. Contudo, apesar da elevada oxidação do cianeto, a concentração final deste composto no efluente ficou acima do padrão de 0,2 mg L⁻¹. Tal fato pode ser devido à não decomposição dos complexos cianídricos de ferro.

O consumo energético específico para a completa remoção de cobre, empregando efluente industrial, sofreu um incremento de 4,25 kWh kg⁻¹ (37,64%), quando comparado com os resultados obtidos com efluente sintético, em densidade de corrente catódica de 0,77 mA cm⁻². Para o rendimento espaço-tempo, a redução utilizando efluente industrial foi de 0,06 kg m⁻³ s⁻¹ (28,57%). Esses resultados podem ser atribuídos à menor concentração de cobre e a presença de ciano-compelexos de ferro no efluente industrial.

Tabela V.23: Principais resultados dos ensaios utilizando o efluente industrial, empregando relação área catódica/área anódica de 0,86, vazão de eletrólito de 25 L h⁻¹ e temperatura de 60 °C.

Dens.				Tempo	(min)		
Corrente	Parâmetros						
(mA cm ⁻²)		15	30	60	90	120	180
	Concentração de cobre (mg L ')	12	3,0	0,5	0,25	0,25	0,00
	Concentração de ouro (mg L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Concentração de prata (mg L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Concentração de cianeto total (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	13,15
0,77	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	4,58	7,92	15,54	23,29	31,13	46,75
	Rendimento espaço-tempo (kg m ⁻³ h ⁻¹)	0,70	0,41	0,21	0,14	0,11	0,07
	Remoção de cobre (%)	82,09	95,52	99,25	99,63	99,63	100
	Remoção de cianeto (%)	-	-	-	-	-	93,88
	Eficiência de corrente Cu (%)	22,91	13,50	7,03	4,71	3,53	2,36
			1				P
	Concentração de cobre (mg L ⁻¹)	15	3,5	0,60	0,50	0,50	2,50
	Concentração de ouro (mg L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,20	Concentração de prata (mg L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Concentração de cianeto total (mg L ⁻¹)						12,35
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	9,41	15,13	28,94	43,23	57,69	89,60
	Rendimento espaço-tempo (kg m ⁻³ h ⁻¹)	0,66	0,41	0,21	0,14	0,11	0,07
	Remoção de cobre (%)	77,61	94,78	99,10	99,25	99,25	96,27
	Remoção de cianeto (%)	-	-	-	-	-	94,26
	Eficiência de corrente Cu (%)	13,74	8,53	4,48	2,99	2,24	1,44
	Concentração de cobre (mg L ⁻¹)	18	3,0	0,60	0,60	1,0	2,0
	Concentração de ouro (mg L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,75	Concentração de prata (mg L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Concentração de cianeto total (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	8,45
	Cons. energia específico _{Liga} (kWh kg ⁻¹)	13,54	21,90	43,61	66,04	88,85	136,32
	Rendimento espaço-tempo (kg m ⁻³ h ⁻¹)	0,623	0,412	0,213	0,142	0,106	0,070
	Remoção de cobre (%)	73,13	95,52	99,10	99,10	98,51	96,07
	Remoção de cianeto (%)	-	_	-	-	-	95,30
	Eficiência de corrente Cu (%)	8,94	5,92	3,07	2,05	1,53	1,00

A liga metálica depositada no catodo de titânio foi dissolvida em um litro de solução 0,3 M de ácido nítrico. As concentrações dessas soluções foram analisadas pelas técnicas de espectrometrias de emissão óptica (ICP) e de absorção atômica. Como pode ser observado na Tabela V.24, o primeiro método fornece valores das concentrações dos íons metálicos mais elevados.

Um fato que coincide com os dados obtidos nos ensaios empregando efluente sintético foi de que elevadas densidades acarretaram numa menor eficiência de recuperação dos metais. A elevada geração de hidrogênio nessas condições pode ser um fator para justificar essa tendência.

Tabela V.24: Análises da solução gerada pela dissolução do depósito em solução diluída de ácido nítrico por espectrometrias de emissão óptica (ICP) e de absorção atômica.

Concentração dos metais		Análises por ICP								
(mg ^{L-1})		Densid	lades de co	orrente (m.	A cm ⁻²)					
	0,	77	1,:	20	1,	75				
Au	0,90	0,92	0,78	0,50	0,20	0,68				
Ag	0,14	0,19	0,19	0,12	0,19	0,21				
Cu	129	127	118	115	103	108				
	Análises por absorção atômica									
		Densid	lades de co	orrente (m.	A cm⁻²)					
	0,	77	1,:	20	1,75					
Au	0,70	0,90	0,70	< 0,50	< 0,50	0,50				
Ag	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50				
Cu	114	118	114	100	103	101				

As massas dos eletrodos foram determinadas no inicio e ao final de cada experimento. As pesagens, contidas na Tabela V.24, indicaram, também, uma maior massa de metal depositada no catodo para os testes realizados em menor densidade de corrente (0,77 mA cm⁻²).

Nos ensaios realizados com efluente sintético foi observado um depósito de coloração tijolo, indicando a presença de óxido cuproso. Dessa forma, os depósitos gerados nos anodos foram dissolvidos em solução 0,1 M de ácido clorídrico e a solução analisada por espectrometria de absorção atômica. Em todas as análises a concentração de cobre ficou abaixo do limite de detecção, que é de 0,5 mg L⁻¹, também não sendo

detectadas as presenças de ouro e prata. O depósito também foi analisado por EDS, onde também não foi evidenciada a presença de cobre.

A Figura V.56 apresenta a imagem juntamente com o espectro de EDS do depósito anódico. O depósito não foi homogêneo, sendo detectados traços de cobre. Após o término do ensaio, os anodos não foram lavados para que não houvesse a remoção do depósito, que tinha pouca aderência. As peças foram secas em ar quente sendo, em seguida, pesadas.



Figura V.56: Imagem e espectro EDS do depósito anódico empregando efluente industrial gerado na RPM.

Densidades		Mass	sa do catoo	do (g)	Massa do anodo (g)				
de corrente (mA cm ⁻²)	Teste	Inicial	Final	Depósito	Inicial	Final	Depósito		
	123	19,38	19,23	0,15	131,88	131,82	0,06		
0,77	122	19,47	19,33	0,14	131,20	131,08	0,12		
	121	19,45	19,34	0,11	131,89	131,80	0,09		
1,20	125	19,35	19,22	0,13	131,87	131,77	0,10		
							•		
	120	18,74	18,62	0,12	130,11	130,02	0,09		
1,75	124	19,45	19,34	0,11	129,25	129,12	0,13		

Tabela V.25: Massas dos depósitos catódicos e anódicos.

A imagem e o espectro de EDS do depósito catódico são mostrados na Figura V.57. Somente foram detectadas as presenças de titânio e cobre, a ausência de ouro e prata nas análises por espectrometria de energia dispersiva pode ser justificada pelas baixas concentrações desses metais no efluente industrial.



Figura V.57: Imagem e espectro EDS do depósito catódico empregando efluente industrial gerado na RPM.

V.2.8 – Avaliação da viabilidade econômica do processo eletrolítico na deposição de cobre ouro e prata de efluentes cianídricos.

Foi realizada uma avaliação econômica simplificada do processo de recuperação dos metais contidos em efluentes da mineração de ouro. Foi empregado como índice de lucratividade, a margem bruta que mede a porcentagem de cada unidade monetária de venda que restou, após a empresa ter pagado os custos dos seus produtos (Gitman, 1997).

A geração de efluentes foi estimada em 70 m³/h que são compatíveis com os volumes gerados pelas usinas de Queiroz da Anglogold localizada em Nova Lima (MG) e da Rio Paracatu Mineração do grupo Kinross, situada a dois quilômetros da cidade de Paracatu (MG).

A Tabela V.26 apresenta os preços dos metais em estudo com as respectivas referências. O preço da tela de titânio inclui o preço do metal e o serviço para expansão e laminação. Foi utilizada a cotação do dólar de 29/02/2008, de R\$ 1,69.

Tabela	V.26:	Preços	de	referência	de	metais	е	telas	de	titânio	empregadas	como
		eletrodo	s.									

Material	Preço	Referência
	(R\$/kg)	
Ouro	52.969,68	www.goldprice.com
Prata	118,16	www.kitco.com
Cobre	14,44	www.lme.com
Tela de titânio	50,00	Realum e Permetal
Tela de titânio revestida com RuO ₂ *	2800,00	Denora do Brasil

* preço por m² de área.

Visto que no presente estudo não houve a recuperação do cianeto, a oxidação desse composto foi apresentada como uma despesa operacional. A Anglogold forneceu o preço unitário do cianeto de sódio como sendo de R\$ 3,08/kg.

Para o custo energético foi considerada a tarifa média de referência do ano de 2007, para a classe de consumo industrial da região sudeste, que foi de R\$ 232,11/MWh, praticado pela Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel).

Baseado nos resultados obtidos nos testes com efluente industrial com concentrações iniciais de ouro, prata, cobre e CN_{TOTAL} de 0,50; 0,10; 65 e 215 mg L⁻¹, respectivamente, a massa obtida da liga metálica seria de aproximadamente 99,42 t/ano. Dessa forma, o volume do reator eletrolítico para um rendimento espaço-tempo de 0,21 kg m⁻³ h⁻¹ seria de 24 m³, para uma jornada de 22 horas de operação. Mantendo a relação área catódica/volume do reator em 165,65 m² m⁻³, considerando que a massa da tela de titânio por unidade de área foi de 27,12 kg m⁻² seriam necessárias 53,91 toneladas de catodos de titânio. A relação área anódica/volume do reator empregada foi de 142,91 m² m⁻³, havendo a necessidade de 3,429,84 m² de telas de titânio revestida com RuO₂. Cabe salientar que esse número pode ser reduzido consideravelmente com a redução do número de telas e que poderia ser realizado em escala piloto em um estudo mais detalhado da viabilidade econômica do processo.

A Tabela V.27 apresenta as receitas estimadas e os principais custos fixos e variáveis do processo de recuperação dos metais contidos em efluentes da mineração de ouro, considerando a eficiência do processo eletrolítico em 98%.

141

Para o cálculo do consumo energético empregado para o bombeamento do eletrólito foi considerado um circuito contendo duas bombas centrífugas, com potência de 30 cv, com o propósito de recircular o eletrólito no interior do reator, e uma terceira bomba, com 15 cv de potência, para alimentação do eletrólito na célula. O sistema contemplaria o emprego de cinco bombas centrífugas com materiais utilizados para bombeamento de água. As potências e custos das bombas centrífugas foram fornecidos pela empresa Hidrovector.

O retificador foi especificado pela empresa Adelco Sistemas de Energia LTDA, que operaria com tensão secundária de 6V e corrente modulada entre 0 a 30 kA.

O valor estimado da instalação da unidade, em R\$ 950.000,00, foi estabelecido aplicando um fator igual a três vezes do valor dos principais equipamentos (retificador, reator eletrolítico e sistema de bombeamento).

As recuperações dos metais contidos na liga de Cu-Ag-Au deve ocorrer por eletrorrefino. Desta forma, foi estimado um custo energético semelhante ao obtido para recuperação dos metais no meio cianídrico de R\$ 150.000,00/ano.

Foi estimado um tempo de vida para os eletrodos de aproximadamente dez anos, o que acarretaria um custo anual de reposição de eletrodos de R\$ 680.000,00/ano.

A recuperação dos metais contidos no efluente cianídrica industrial, pode gerar uma receita de R\$ 25,11 (U\$ 14,86) por metro cúbico de efluente tratado, viabilizando assim o custo de instalação da unidade.

Os dados apresentados são promissores, pois contemplam a recuperação do investimento no primeiro ano de operação. Cabe salientar que, a avaliação da viabilidade econômica apresentada neste trabalho foi baseada em ensaios em escala de bancada, e desta forma, deve ser ratificada em ensaios em escala piloto.

142

Tabela V.27: Estimativa dos custos de implantação, receitas e custos fixos e variáveis anuais para a recuperação de metais de um efluente industrial da mineração de ouro com concentração de ouro, prata, cobre e CN_{TOTAL} de 0,50; 0,10; 65 e 215 mg L⁻¹, respectivamente.

Custo de Implantação	Valor (R\$)
Sistema retificador (30kA, 3,0V)	250.000,00
Telas de titânio	2.695.457,00
Telas de titânio revestidas RuO ₂	4.115.808,00
Reator em polipropileno	40.000,00
Sistema de bombeamento	26.200,00
Instalação (Civil e elétrica)	950.000,00
Total	8,077.465,00
Receitas	Valor
	(R\$/ano)
Recuperação de ouro	14.887.128,56
Recuperação de prata	6.641,77
Recuperação de cobre	506.293,59
Total	15.400.063,92
Custos Fixos + Variáveis	Valor
	(R\$/ano)
Energia elétrica - eletrólise	145.095,00
Energia elétrica - bombeamento	95.960,00
Energia elétrica - eletrorrefino	150.000,00
Mão de Obra	150.000,00
Perda de cianeto	210.450,00
Manutenção	161.000,00
Reposição de eletrodos	680.000,00
Total	1.592.505,00

VI – CONCLUSÕES

VI. 1 – Ensaios voltamétricos e cronoamperométricos.

Os ensaios de voltametria cíclica demonstraram que o aumento da concentração de ciano-complexos de cobre, mantendo constante a quantidade de cianeto livre em solução, ocasionou a elevação das densidades de corrente anódicas, que pode ser atribuída ao aumento da deposição de óxido de cobre no anodo. A mesma tendência do aumento da densidade de corrente anódica foi observada com a elevação da temperatura e da concentração de íons de hidroxila.

O aumento da temperatura de 40 para 60° C causou uma despolarização de cerca de 40 mV na reação de deposição catódica do cobre, sendo um fator benéfico para a recuperação desse metal.

O aumento da concentração de prata no eletrólito acarretou a redução nos valores das densidades de corrente nos sentidos reversos das voltametrias, proporcionais ao incremento da concentração de prata, podendo ser um método para determinar a concentração da prata em efluentes cianídricos.

O aumento da concentração do ouro de 2,6 x10⁻⁶ para 1,02 x 10⁻⁵ M propiciou uma elevação no potencial de redução do complexo de cobre, proporcional ao incremento da concentração do ouro em solução.

Os ensaios de cronoamperometria indicaram que o catodo de titânio apresentou um consumo energético 61,84% menor, quando comparado com o de aço inoxidável.

VI.2 – Ensaios em reator eletrolítico empregando efluente sintético.

Os resultados preliminares dos ensaios realizados em reator eletrolítico, com efluentes sintéticos, contendo somente ciano-complexos de cobre, em meio altamente alcalino, mostraram o recobrimento quase completo da superfície do anodo por óxidos de cobre.

Os resultados dos testes realizados em reator eletrolítico, com efluentes sintéticos, em condições potenciostáticas, indicaram que a faixa de concentração de cianeto livre, entre $1,9 \times 10^{-3}$ e $5,8 \times 10^{-3}$ M, não afetou significativamente a eficiência de corrente de deposição de cobre nem o consumo energético específico para a liga de Au-Ag-Cu

144

formada. As análises estatísticas dos resultados correspondentes aos ensaios realizados com catodo de titânio indicaram que a eficiência de corrente seria 15,29% maior que a obtida com catodo de aço inoxidável, para a deposição de cobre, após 180 minutos de eletrólise. Para essas condições o catodo de titânio apresentou um consumo energético específico 46,0% menor quando comparado ao obtido com aço inoxidável como catodo.

Os resultados dos ensaios realizados com efluentes sintéticos, em condições galvanostáticas, com planejamento fatorial em três níveis, revelaram que as faixas de vazão do eletrólito entre 7,0 e 43 L h⁻¹ e a da relação área anódica/área catódica, entre 0,86 e 2,59, não afetaram significativamente o processo de deposição dos metais e a oxidação do cianeto. As análises estatísticas dos dados indicaram que a redução na densidade de corrente catódica e o aumento da temperatura do eletrólito favoreceram a taxa de remoção de cobre e o consumo energético específico para a obtenção da liga de Cu-Ag-Au.

As análises das alíquotas retiradas, ao longo dos experimentos, indicaram que as deposições da prata e do ouro ocorreram nos primeiros quinze minutos de eletrólise.

A queda da eficiência de corrente na deposição de cobre, em função do tempo de eletrólise, ocorreu de forma logarítmica, sugerindo uma reação de primeira ordem. Já a elevação do consumo energético específico, com o tempo de eletrólise, seguiu uma função linear para diferentes densidades de corrente catódica.

Para efluentes sintéticos, em condições galvanostáticas utilizando um planejamento estatístico, com pontos centrais e rotacionais, mostraram que a densidade de corrente catódica apresentou um papel mais significativo no processo de deposição dos metais, quando comparada com a temperatura do eletrólito. Considerando uma temperatura de 60°C e densidade de corrente de 0,77 mA cm⁻² obteve-se eficiências de recuperação de prata, cobre e ouro de 93,94; 99,79 e 100%, respectivamente; com eficiência de corrente para deposição de cobre de 7,97%; consumo energético específico de 11,29 kWh kg⁻¹_{LIGA} e rendimento espaço-tempo de 0,27 kg m⁻³ h⁻¹,

VI.3 – Ensaios em reator eletrolítico empregando efluente industrial.

Para o efluente industrial, os resultados obtidos mostram uma eficiência de corrente de 7,03% para deposição de cobre e um consumo energético específico de 15,54 kWh⁻¹ kg⁻¹_{LIGA}, empregando as mesmas condições operacionais para o efluente

sintético. A menor concentração de metais e a presença de ciano-complexos de ferro são os principais fatores para o menor desempenho obtido com efluente industrial.

Nos ensaios com efluente industrial a oxidação do cianeto foi de aproximadamente 94%. Desta forma, a concentração do efluente tratado pela rota eletrolítica ficou cerca de 40 vezes acima do padrão estabelecido pela resolução 357 do Conama de 2005, indicando a necessidade de uma etapa de tratamento subseqüente, que visa ajustar a concentração de cianeto ao teor recomendado pelo Órgão Ambiental. Nos ensaios com efluente industrial foi observada a formação de depósito de cor avermelhada nos anodos, sugerindo a presença de óxido cuproso. Contudo não foi detectada a presença de cobre nem nos espectros de EDS ou na análise por absorção atômica da solução gerada após decapagem do depósito.

O custo de instalação estimado para o processamento de 615.000 m³/ano (70 m³/h) foi de R\$ 8.077.465,00 (U\$ 4.779.565,00). Desse montante 84,32% seriam destinados à aquisição de eletrodos de titânio. O referido custo indica que a rota eletrolítica apresenta um custo de instalação mais elevado quando comparada com o processo de oxidação química, empregando óxido de enxofre.

O custo operacional do processo eletrolítico, sem considerar a depreciação da unidade, foi de R\$ 2,60 (U\$ 1,54) por metro cúbico de efluente tratado. Esse valor torna a rota eletrolítica atrativa se comparada aos processos tradicionais de oxidação química e de tratamento biológico.

VII – SUGESTÕES

Em virtude dos resultados obtidos em escala de bancada na recuperação eletrolítica de ouro, prata e cobre de efluentes gerados em minerações de ouro, sugere-se algumas linhas de pesquisas visando complementar os dados apresentados neste trabalho de tese.

- Realizar ensaios de recuperação de metais em meio cianídrico em unidade piloto.
- Efetuar a adequação da concentração do efluente tratado pela rota eletrolítica com o emprego de outras tecnologias, como por exemplo resinas de trocadora de íons.
- Estudar a viabilidade da recuperação eletrolítica dos metais com a reciclagem do cianeto.
- Estudar a viabilidade da aplicação da rota eletrolítica para recuperação de zinco e ouro da solução gerada na cementação do ouro ("barren solution")

VIII – BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, M.D., 2001, "A Methodology for Determining the Deportment of Cyanide Losses in Gold Plants", *Minerals Engineering*, v. 14., n. 4., pp. 383-390.
- AKCIL, A., KARAHAN A.G., CIFTCI,H., SAGDIC, O., 2003, "Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (Pseudomonas sp.)", *Minerals Engineering*, v.16, pp.643- 649.
- ARIKAWA, T., TAKASU, Y., MURAKAMI, Y., ASAKURA, K., IWASAWA, Y., 1998, "Characterization of the Structure of RuO₂-IrO₂/Ti Electrodes by EXAFS" *Journal of Physical Chemistry* B, v.102, pp. 3736-3741.
- ARELLANO, C. A. P., MARTÍNEZ S. S., 2007, "Indirect Electrochemical of Cyanide by Hidrogen Peroxide Generated at a Carbon Cathode", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, pp. 3163-3169.
- BACHILLER, D., TORRE, M., RENDUELES, M., DIAZ, M., 2004, "Cyanide Recovery by Ion Exchange from Gold Ore Waste Effluents Containing Copper", *Minerals Engineering*, v.17, pp. 767–774.
- BAKIR, Ű, ÖĠÜTVEREN, Ü, KOPARAL, S. "Removal of Cyanide by Anodic Oxidation for Wastewater Treatment" *Water Research*, v.33, n.8, pp.1851-1856.

BARD, J. A., PARSONS, R., JORDAN, J., "Standard Potentials in Aqueous Solution"

- BARAKAT, M.A., 2005, "Adsorption Behavior of Copper and Cyanide Ions at TiO₂– Solution Interface" *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 291, pp.345–352.
- BARAKAT, M.A, CHEN, Y.T., HUANG, C.P., 2004 "Removal of Toxic Cyanide and Cu(II) Ions from Water by Illuminated TiO₂ Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, v.53, pp.13–20.

- BARBOSA, L.A.D., SOBRAL, L.G.S., DUTRA, A.J.B., 2001, "Gold Electrowinning from Cyanide Liquors Performance Evaluation of Different Reaction Systems", *Mineral Engineering*, v.14 n.9, pp. 963-974.
- BARRIGA-ORDONEZ, F., NAVA-ALONSO F., URIBE-SALAS A., 2006, "Cyanide Oxidation by Ozone in a Steady-state Flow Bubble Column", *Minerals Engineering*, v.19, pp.117–122.
- BERTAZZOLI, R., LANZA, M., R., V., Reator Eletroquímico Utilizado no Tratamento de Efluentes Aquosos Contendo Cianetos Livres e/ou Complexados com Metais Pesados", Patente n. PI0004236-6 A, INPI, 2002.
- BHADRÍNARAYANA, N.S., BASHA, C., A., ANANTHARAMAN, N., 2007, "Electrochemical Oxidation of Cyanide and Simultaneous Cathodic Removal of Cadmium Present in the Plating Rinse Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.46, pp.6417-6424.
- CALADO, V., MONTGOMERY, D., "Planejamento de Experimentos Usando o Statistica", Ed. *E-Papers Serviços Editoriais*, Rio de Janeiro, 2003.
- CARRILLO-PEDROZA, F. R., NAVA-ALONSO, F., URIBE-SALAS, A., "Cyanide Oxidation by Ozone in Cyanidation Tailings: Reaction Kinetics" *Minerals Engineering*, v.13, n.5, pp. 541-548.
- CASELLA, I.G, GATTA, M., 2000, "Anodic electrodeposition of copper oxide:hydroxide films by alkaline solutions containing cuprous cyanide ions" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.494, pp.12–20.
- CHEN, X., CHEN, G., YUE, P. L., 2001, "Stable Ti/IrO_x-SbO₂ Anode for O₂ Evolution Low Ir Content" *Journal of Physical Chemistry B*, v.105, pp.4623-4628.
- CHENG, S.C., GATTRELL M., GUENA T., MACDOUGALL B., (2002), "The Electrochemical Oxidation of Alkaline Copper Cyanide Solutions", *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 3245-3256.

- CONAMA, "Resolução Conama nº 357", 17 de março de 2005, *Diário Oficial da União* n. 53, 18 de março de 2005, Seção 1, pp. 58-63
- DE VOTO, R. H., MC NULTY, T. P. "Evaluation of non-cyanide technologies for processing ore of the McDonald gold deposit, Montana. In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp 83-97, Louisiana, Feb. 2001.
- DONATO D.B, NICHOLS O., POSSINGHAM H., MOORE M., RICCI P.F., NOLLER B.N., 2007, "A Critical Review of the Effects of Gold Cyanide-bearing Tailings Solutions on Wildlife", *Environment International*, v.33, pp.974–984.
- DUTRA, A. J. B., ROCHA, G. P., POMBO, F.R., 2008, "Copper Recovery and Cyanide Oxidation by Electrowinning from a Spent Copper-cyanide Electroplating Electrolyte", *Journal of Hazardous Materials*, v.152, pp. 648–655.
- DUTRA, A. J. B., ROCHA, G. P., POMBO, F.R., 2007, "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.
- DUTRA, A.J. B., SOBRAL, L. G. S., LEMOS, F. A., SANTOS F. H. S., 2002, "O processo eletroquímico como alternativapara o tratamento de efluentes cianídricos", *Revista Escola de Minas*, v.55, n.4, pp.267-272.
- DHAMO, N., 1996, "Electrochemical Oxidation of Cyanide in the Hydrocyclone Cell", Waste Management, v.16, n.4 pp. 257-261.
- EHDAIE, S., FLEISCHMANN, M., JANSSON R. E. W., 1982, "Application of the Trickle Tower to Problems of Pollution Control. I. The Scavenging of Metal Ions", "*Journal of Applied Electrochemistry*, v.12, pp.59-67.

- ENRIQUEZ-GRANADOS, M., VALENTIN, G., STORCK, A., 1983, "Electrochemical Removal of Silver Using a Three-Dimensional Electrode", *Electrochimica Acta*, v.28, n.10, pp. 1407-1414.
- EL-GHAOUI, E. A., JANSSON, R. E. W., MORELAND, C., 1982, "Application of the Trickle Tower to Problems of Pollution Control. II. The Direct and Indirect Oxidation of Cyanide" "Journal of Applied Electrochemistry, v.12, pp.69-73.
- EL-GHAOUI, E. A., JANSSON, R. E. W., MORELAND, C., 1982, "Application of the Trickle Tower to Problems of Pollution Control. III. Heavy-metal Cyanide Solutions" "*Journal of Applied Electrochemistry*, v.12, pp.75-80.
- FERNANDO K., LUCIEN, F., TRAN, T., CARTER, M.L., 2008, "Ion Exchange Resins for the Treatment of Cyanidation Tailings Part 3 – Resin Deterioration Under Oxidative Acid Conditions" Minerals Engineering (Article in Press).
- FERNANDO, K., TRAN, T. ZWOLAK, G., 2005, "The Use of Ion Exchange Resins for the Treatment of Cyanidation Tailings. Part 2 - Pilot Plant Testing", *Minerals Engineering*, v.18, pp.109–117
- FERNANDO, K., TRAN, T., LAING, S., KIM, M.J, 2002, "The use of Ion Exchange Resins for the Treatment of Cyanidation Tailings Part 1– Process Development of Selective Base Metal Elution", *Minerals Engineering*, v.15, pp.1163-1171.
- FOCKEDEY, E., STAVART, A., VAN LIERDE, A., "Electrochemical destruction of free cyanide on a cobalt oxide doped electrode", In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp 401-411, Louisiana, Feb. 2001.
- FLEMING, C. A., "The case for cyanide recovery from gold plant tailings positive economics plus environmental stewardship", In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp 271-288, Louisiana, Feb. 2001.

- GALLONE, P., 1977, "Achievements and Tasks of Electrochemical Engineering", *Electrochimica Acta*, v.22, pp.913-920.
- GITMAN, J. L., "Princípios de Administração Financeira", *Ed. Harbra Ltda*, São Paulo, 1997.
- GÖNEN, N., KABASAKAL O.S., ÖZDIL, G., 2004, "Recovery of Cyanide in Gold Leach Waste Solution by Volatilization and Absorption", *Journal of Hazardous Materials* v.113, pp. 231–236.
- GÖNEN, N., 2003, "Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions", *Hydrometallurgy*, v.69, pp.169–176.
- GONZÁLEZ-GARCIA, J., FRIAS, A., EXPÓSITO, E., MONTIEL, V., ALDAZ, A., 2000, "Characterization of Electrochemical Pilot-plant Filter-press Reactor by Hydrodynamic and Mass Transport Studies", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.39, pp.1132-1142.
- GOODE, J. R., MC MULLEN, J., WELLS, J. A., THOMAS, K. G., "Cyanide and the environment: Barrick Gold Corporation's perspective", In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp 257-270, Louisiana, Feb. 2001.
- GREEF, R., PEAT, R., PLETCHER, D., ROBINSON, J., "Instrumental Methods in Electrochemistry", *Ed. Ellis Horwood Limited, England*, 1990.
- HARRIS, D. C., "Análise Química Quantitativa", *Ed. Livro Técnico e Científico*, Rio de Janeiro, 2001.
- HEITZ, E., KREYSA, G. "Principles of Electrochemical Engineering: Extended Version of a Dechema Experimental Course", Ed. VHC, 1986, New York.
- HILSON, G., MONHEMIUS, A.J, 2005, "Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future?", *Journal of Cleaner Production*.

- HINE, F., YASUDA, M., IIDA, T. OGATA, Y., 1986, "On the Oxidation of Cyanide Solutions with Lead Dioxide Coated Anode", *Electrochimica Acta*, v.31, n.11, pp. 1389-1395.
- HOFSETH, C. S., CHAPMAN, T. W., 1999, "Electrochemical Destruction of Dilute Cyanide by Copper-catalyzed Oxidation in a Flow-through Porous Electrode" *Journal of The Electrochemical Society*, v.146, n.1, pp.199-207.
- HSU, Y.J., KIM, M.J., TRAN, T., 1999, "Electrochemical Study on Copper Cementation from Cyanide Liquors Using Zinc", *Electrochimica Acta*, v.44, pp.1617-1625.
- HWANG, J., WANG, Y., WAN, C., 1987, "Electrolytic Oxidation of Cuprocyanide Electroplating Waste Water Under Different pH Conditins" *Journal of Applied Electrochemistry*, v.17, pp.684-694.
- JAY, W. H., "Copper-gold cyanide recovery systems" In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp. 317-340, Louisiana, Feb. 2001.
- JÜTTNER, K., GALLA, U., SCHMIEDER, H., 2000, "Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry", "*Electrochimica Acta*", v.45, pp.2575–2594.
- KITIS, M. KARAKAYA, E., YIGIT O N., G., CIVELEKOGLUA, G., AKCIL, A., 2005, "Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide", *Water Research*, v.39, pp.1652–1662.
- KUMAR, R., BOSE, P., 2005, "Modeling Free and Copper-complexed Cyanide Degradation in a Continuous Flow Completely Mixed Ozone Contactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, pp.776-788.
- KUHN, A.T., HOUGHTON, R. W., 1974, "A comparison of the Performance of Electrochemical Reactor Designs in the Treatment of Dilute Solutions", *Electrochimica Acta*, v. 19, pp. 733-737.

- LEE, J. S., DERROCAR, N. V., TVIARIDES, L. L., 1998, "Adsorption of Koper on Chemically Active Adsorbents", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.37, pp.2812-2820.
- LEMOS F. A., SOBRAL L.G.S, DUTRA, A.J.B., 2006 "Copper Electrowinning from Gold Plant Waste Streams", *Minerals Engineering*, v.19, pp.388–398.
- LU, J., DREISINGER, D.B., COPPER W.C., 2002, "Thermodynamics of the Aqueous Copper–cyanide System", *Hydrometallurgy*, v.6 pp. 23–36.
- LU, J., DREISINGER, D.B., COPPER W.C., 2002, "Copper Electrowinning from Dilute Cyanide Solution in a Membrane Cell Using Graphite Felt", *Hydrometallurgy*, v. 64, pp. 1–11.
- LU, J., DREISINGER, D.B., COPPER W.C., 2002, "Anodic Oxidation of Copper Cyanide on Graphite Anodes in Alkaline Solution" *Journal of Applied Electrochemistry*, v.32, pp. 1119-1129.
- LANZA M. R.V., BERTAZZOLI, R., 2002 a, "Cyanide Oxidation from Wastewater in a Flow Electrochemical Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, pp. 22-26.
- LANZA M. R.V., BERTAZZOLI, R., 2002 b, "Selection of a Commercial Anode Oxide Coating for Electro-oxidation of Cyanide", *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.13, n.3, pp. 345-351.
- NAVARRO-FELIX, R. M., LIN, S. W., CASTRO-CECEÑA, A. B., CASCO-CARRETE, J. A., 2003, "Cyanide Destruction and Simultaneous Recovery of Copper with an Electrochemical Reactor", *Journal of The Electrochemical Society*, v. 150, pp. 49-154.
- MARDER, L., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J. Z., 2004, "Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system", *Separation and Purification Technology*, v.37, pp.247–255.

- ÖĠÜTVEREN, Ü, TÖRÜ, E., KOPARAL, S., 1999, "Removal of Cyanide by Anodic Oxidation for Wastewater Treatment", *Journal of Waster Resources*, v.33, n.8, pp.1851-1856.
- OLIVEIRA, A. M., LEÃO V. A., SILVA C. A., 2006, "Comparação de Soluções Salinas na Eluição de Resinas Poliméricas de Diferentes Matrizes Carregadas com Cianocomplexos de Ouro e Cobre", *Revista Escola de Minas*, v.59, pp.123-127.
- PANIĆ, V. V., VIDAKOVIC, T.R., DEKANSKI, A. B., MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B., NIKOLIĆ, B.Z., 2007, "Capacitive Properties of RuO₂-coated Titanium Electrodes Prepared by the Alkoxide Ink Procedure", *Journal of Electrianalytical Chemistry*.
- PAK, D., CHUNG, D., JU, J.B., 2001, "Design Parameters for an Electrochemical Cell with Porous Electrode to Treat Metal Ion Solution", *Journal of Water Resources*, v.35, n.1 pp. 57-68.
- PICKETT, D. J., 1975, "The Effect of Recycle on the Operation of Continuous Flow Electrochemical Reactor" *Electrochimica Acta*, v. 20, pp.803-804.
- PICKETT, D. J., 1973, "The Analysis of a Batch Electrochemical Reactor with Continuously Recirculation Electrolyte", *Electrochimica Acta*, v.18, pp.835-837.
- PLETCHER D. e WALSH, F C., 1993, *Industrial Electrochemical* 2 ed. Glasgow, Blackie Academic & Professional.
- PROTOPOPOFF, E., MARCUS, P., 2005, "Potential–pH Diagrams for Hydroxyl and Hydrogen Adsorbed on a Copper Surface" *Electrochimica Acta*, v.51, pp.408–417.
- PLUMLEE, G. S., "Interactions between cyanide heap leach solutions ans acid-rock drainage: Implications for remediation and the potential environmental impacts of cyanide from Summitville, Colorado" In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp 401-411, Louisiana, Feb. 2001.

- REYES-CRUZ, V., GONZÁLEZ, I., OROPEZA, M.T., 2004, "Electro-recovery of Gold and Silver from a Cyanide Leaching Solution Using a Three-dimensional Reactor" *Electrochimica Acta*, v. 49, pp. 4417– 4423.
- REYES-CRUZ, V., GONZÁLEZ, I., OROPEZA, M.T., 2002, "Electrochemical Deposition of Silver and Gold from Cyanide Leaching Solutions", *Hydrometallurgy*, v. 65, pp.187– 203.
- RIANI, J. C., CARLOS, V. A. L., SILVA, C. A. "Efeito Estrutura da Matriz na Adsorção de Cianocomplexos Metálicos em Resinas de Poliestireno", *Revista Escola de Minas*, v. 57, pp.115-120.
- RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F., "Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Uma estratégia seqüencial de planejamentos.", *Casa do Pão Editora, Campinas*, 2005.
- SANFORD, P. R. e MARTINS, G. P., "Oxidation of cyanide in an electrochemical porouselectrode flow-reactor" In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp 385-400, Louisiana, Feb. 2001.
- SARLA. M., PANDIT, M., TYAGI, D.K., KAPOOR J.C., 2004, "Oxidation of Cyanide in Aqueous Solution by Chemical and Photochemical Process", *Journal of Hazardous Materials*, v.16, pp.49–56.
- SENANAYAKE, G., 2004 "Gold Leaching in Non-cyanide Lixiviant Systems: Critical Issues on Fundamentals and Applications", *Minerals Engineering*, v. 17, pp.785-801.
- SILVA, A.L., COSTA, R.A., MARTINS, A.H. 2003, "Cyanide Regeneration by AVR Process Using Ion Exchange Polymeric Resins", *Minerals Engineering*, v.16, pp.555-557.
- SPITZER, M., BERTAZZOLI, R., 2004, "Selective Electrochemical Recovery of Gold and Silver from Cyanide Aqueous Effluents Using Titanium and Vitreous Carbon Cathodes", *Hydrometallurgy*, v. 74, pp. 233–242.

- SPITZER, M., BERTAZZOLI, R., "Processo de Recuperação e Extração Eletroquímica de Ouro, Prata e Cobre de Soluções Aquosas Usando uma Célula Eletroquímica", *Patente* n. 0303985-4 A, INPI, 2003.
- STAVART, A., LEROY, VAN LIERDE, A. (1999), "Potential Use of Carbon Felt in Gold Hydrometallurgy", *Mineral Engineering*, v.12 n. 5, pp. 545-558.
- STORCK, A., GRANADOS-ENRIQUEZ, M. A., ROGER, M., "The Behaviour of Porous Electrodes in a Flow-by Regime I. Theoretical Study", *Electrochimica Acta*, v.27, n.2, pp. 293-301.
- SZPYRKOWICZ, L., KELSALL, G. H., SOUTO, R. M., RICCI, F., KAULD, S. N., 2005 a, "Hydrodynamic Effects on the Performance of an Electrochemical Reactor for Destruction of Copper Cyanide—Part 1: In situ Formation of the Electrocatalytic", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 523 – 533.
- SZPYRKOWICZ, L., KELSALL, G. H., SOUTO, R. M., RICCI, F., KAULD, S. N., 2005 b, "Hydrodynamic Effects on the Performance of an Electrochemical Reactor for Destruction of Copper Cyanide. Part 2 - Reactor Kinetics and Current Efficiencies", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 535-543.
- SZPYRKOWICZ, L., RICCI, F., MONTEMOR, F., SOUTO, R., 2005 c, "Characterization of the Catalytic Films Formed on Stainless Steel Anodes Employed for the Electrochemical Treatment of Cuprocyanide Wastewaters", *Journal of Hazardous Materials B*, v.119, pp. 145–152.
- SZPYRKOWICZ, L., GRANDI-ZILIO, F., KAUL, S. N., POLCARO, A. M., 2000, "Copper Electrodeposition and Oxidation of Complex Cyanide from Wastewater in an Electrochemical Reactor with a Ti/Pt Anode. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, pp. 2132-2139.
- SZPYRKOWICZ, L., KAUL, S.N., MOLGA, E., DEFAVERI, M., 2000, "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, pp. 381–387.

- TISSOT, P., FRAGNIERE, M., 1994, "Anodic Oxidation of Cyanide on a Reticulated Three-dimensional Electrode", *Journal of Applied Electrochemistry*, v.24, pp.509-512.
- TRINDADE, R. B. E., FILHO, O. B., "Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio-Ambiente" p.344, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2002.
- VAPUR, H., BAYAT, O., 2007, "Predicton of Cyanide Recovery from Silver Leaching Tailings with AVR Using Multivariable Regression Analysis", *Minerals Engineering* v.20, pp. 729-737.
- VAPUR, H., BAYAT, O., MORDOGAN, H., POOLE, C., 2005, "Effects of stripping parameters on cyanide recovery in silver leaching operations", *Hydrometallurgy*, v.77, pp.279–286.
- ZHENG, S., WANG, Y., CHAI, L., 2006, "Research Status and Prospect of Gold Leaching in Alkaline Thiourea Solution" *Minerals Engineering*, v.19, pp.1301–1306.
- YOUNG, C. A. "Remediation technologies for the management of aqueous cyanide species" In: *Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, pp 97-117, Louisiana, Feb. 2001.
- ZHOU, C. D., CHIN, D. T., 1993, "Coppwe Recovery and Cyanide Destruction with a Plating Barrel Cathode and Packed-bed Anode", *Plating and Surface Finishing*, v.80, n.6, pp.69-78.
IX - Anexo 1

A seguir se encontram listadas as concentrações das soluções em diferentes tempos de eletrólise, para os ensaios realizados.

Tabela IX. 1: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em diferentes tempos de eletrólise para os testes potenciostáticos empregando catodos de aço inoxidável e titânio.

Teste	AMOSTRA	Con	centrações (mg	L^{-1})
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	129	0,4	16
	60	38	0	0,9
1	90	19	0	0,7
	120	11	0	1,0
	180	5	0	0,7
	inicial	143	0,4	16
	60	110	0	0,9
2	120	14	0	0,6
	180	8	0	0,6
	inicial	153	8	0,6
	60	56	7	0,7
3	120	21	3	0,6
	180	12	0,4	0,6
	inicial	148	0	16
	60	50	0	0,9
4	120	3	0	0,7
	180	3	0	0,7
	inicial	149	0,6	12
	60	15	0	<0,5
5	120	5	0	<0,5
	180	3	0	<0,5
	inicial	132	0,7	11
	60	10	0	<0,5
6	120	1,4	0	<0,5
	180	0	0	<0,5
	200	0	0	<0,5
	inicial	160	0,2	9
	60	23	0	1
7	120	8	0	0,8
	180	4	0	0,8
	inicial	163	0,1	9
	60	24	0	0,9
8	120	8	0	0,8
	180	3	0	0,8
	inicial	160	0	9
	60	10	0	1
9	120	4	0	0,9
	180	1	0	0,8
	inicial	157	0	9
	60	19	0	1
10	120	4	0	0,9
	180	1	0	0,8

Teste	AMOSTRA	Concentrações (mg L ⁻¹)		
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	157	0,7	13
	60	16	0	1,0
11	120	5,0	0	0,9
	180	2,0	0	0,9
	inicial	146	0,7	13
	60	0,9	0	2,0
12	120	0,5	0	0,9
	180	0	0	0,8
	inicial	153	0,7	13
	60	16	0	0,9
13	120	4,0	0	0,8
	180	0,8	0	0,8
	inicial	147	0,7	10
	60	9,0	0	0,5
14	120	2,0	0	0
	180	1,0	0	0
	inicial	153	0,6	10
	60	17	0	0,5
15	120	6,0	0	0
	180	5,0	0	0
	inicial	148	0,6	10
	60	5,0	0	0,5
16	120	1,0	0	0
	180	0,5	0	0
	inicial	154	0,7	10
	60	7,0	0	0,5
17	120	2,0	0	0
	180	0,5	0	0
	inicial	154	0,7	8,7
	60	20	0	0,5
18	120	4,0	0	0,5
	180	2,0	0	0,5
	inicial	156	0,7	8,5
	60	48	0	0,5
19	120	3,0	0	0,5
	180	0,5	0	0,5
	inicial	154	0,6	8,6
	60	45	0	0,5
20	120	6	0	0,5
	180	0,5	0	0,5
	inicial	151	0,6	8,8
	60	33	0	0,5
21	120	2,0	0	0,5
	180	1,0	0	0,5
	inicial	153	0,7	8,9
	60	17	0	0,5
22	120	0,5	0	0,5
	180	0	0	0,5

Teste	AMOSTRA	Con	icentrações (mg	L^{-1})
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	152	0,6	8,9
	60	17	0	0,5
23	120	0,5	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	153	0,8	10,5
	60	38	0,5	0,5
24	120	0,6	0	0,5
	180	0,5	0	0,5
	inicial	153	0,7	10,5
	60	19	0,5	0,5
25	120	0	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	149	0,7	10,3
	60	13	0,5	0,5
26	120	0,5	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	144	0,7	10,3
	60	3,0	0	0,5
27	120	0,5	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	154	0,7	10
	60	0,5	0	0
28	120	0,5	0	0
	180	0	0	0
	inicial	145	0,7	10
	60	2	0	0,5
29	120	0,5	0	0
	180	0	0	0
	inicial	155	0,7	11
	60	4	0	0,5
30	120	0	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	151	0,7	10
04	60	/	0	0,5
31	120	0	0	0,5
	180	U 140	07	0,5
		148	0,7	11
20	00	5,0	0	0,5
52	120	0,5	0	0,5
	10U inicial	150		0,5
		100	0,7	0.5
33	120	3,0	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	inicial	162	07	0,0 Q
	60	0	0,7	0
34	120	0	0	0
	120	0	0	0
	inicial	151	07	۵n
	60	10	0,7	9,0 0.5
35	120	n,0	0	0,5
	180	0	0	0.5
		5	J J	0,0

Teste	AMOSTRA	Con	centrações (mg	L^{-1})
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	158	0,7	10
	60	8,0	0	0,5
36	120	3,0	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	155	0,7	10
	60	3	0	0,5
37	120	0	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	149	0,8	11
	60	3,0	0	0,5
38	120	6,0	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	159	0,6	8,0
	60	3,0	0	0
39	120	0	0	0
	180	0	0	0
	inicial	150	0,5	8
	60	4,0	0	0
40	120	0,5	0	0
	180	0	0	0

Tabela IX. 2: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em diferentes tempos de eletrólise para os testes potenciostáticos empregando catodo de titânio, para o planejamento experimental em dois níveis.

Teste	AMOSTRA	Concentrações (mg L ⁻¹)		
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	157	0,7	8
	60	5,0	0	0,5
41	120	3,0	0	0,5
	180	3,0	0	0,5
	inicial	149	0,6	8,0
	60	5,0	0	0,5
42	120	3,0	0	0,5
	180	3,0	0	0,5
	inicial	156	0,6	10
43	60	5,0	0	0,5
	120	3,0	0	0,5
	180	3,0	0	0,5
	inicial	147	0,7	12
	60	3,0	0	0,6
44	120	3,0	0	0,6
	180	3,0	0	0,6
	inicial	142	0,7	12
	60	3,0	0	0,6
45	120	3,0	0	0,6
	180	3,0	0	0,6
	inicial	158	0,7	8,0
	60	5	0	0,5
46	120	3	0	0,5
	180	3	0	0,5
	inicial	145	0,6	8,0
	30	15	0	0,5
47	60	5,0	0	0,5
	120	3,0	0	0,5
	180	4,0	0	0,5
	inicial	142	0,6	8,0
	30	9,0	0	0,5
48	60	4,0	0	0,5
	120	2,0	0	0,5
	180	3,0	0	0,5
	inicial	136	0,6	8,0
	30	80	0	0,5
49	60	25	0	0
	120	1,0	0	0
	180	0	0	0
	inicial	139	0,7	9,0
	30	35	0	0,5
50	60	8,0	0	0
	120	0,7	0	0
	180	0	0	0
	inicial	142	0,7	9,0
	30	54	0,1	0,5
51	60	12	0	0,5
	120	0	0	0,5
	180	0	0	0,5

Teste	AMOSTRA	Con	Concentrações (mg L ⁻¹) Ouro Prata 0.7 9.0		
	(min)	Cobre	Ouro	Prata	
	inicial	140	0,7	9,0	
	30	67	0,1	0,5	
52	60	17	0	0,5	
	120	0,7	0	0,5	
	180	0	0	0,5	
	inicial	134	0,6	12	
	30	42	0	1	
53	60	5	0	0,5	
	120	0	0	0,5	
	180	0	0	0,5	
	inicial	140	0,5	13	
	30	48	0	0,7	
54	60	6	0	0.5	
	120	0	0	0.5	
	180	0	0	0.5	
	inicial	150	0.6	5.0	
	30	75	0	1.0	
55	60	27	0	0.5	
	120	1	0	0	
	180	0	0	0	
	inicial	152	0.7	9.0	
	30	15	0	0.5	
56	60	3	0	0	
	120	0	0	0	
	180	0	0	0	
	inicial	159	0.7	9.0	
	30	13	0	0.5	
57	60	2.0	0	0	
	120	0	0	0	
	180	0	0	0	
	inicial	152	0,7	9	
	30	5,0	0	0,5	
58	60	2,0	0	0,5	
	120	0,5	0	0,5	
	180	0	0	0,5	
	inicial	161	0,7	9,0	
	30	19	0	0,5	
59	60	3	0	0,5	
	120	0	0	0,5	
	180	0	0	0,5	
	inicial	160	0,7	9,0	
	30	4,0	0	0,5	
60	60	0,6	0	0,5	
	120	0	0	0,5	
	180	0	0	0,5	
	inicial	155	0,7	9,0	
	30	9,0	0	0,5	
61	60	1,0	0	0,5	
	120	0	0	0,5	
	180	0	0	0,5	
	inicial	161	0,7	9,0	
	30	4,0	0	0,5	
62	60	0,6	0	0,5	
	120	0	0	0,5	
	180	0	0	0,5	

Teste	AMOSTRA	Con	centrações (mg	L^{-1})
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	150	0,7	10
	30	13	0	0,5
63	60	1	0	0,5
	120	0	0	0
	180	0	0	0
	inicial	148	0,6	10
	30	4	0	0,5
64	60	0.5	0	0
	120	0	0	0
	180	0	0	0
	inicial	147	0,6	10
	30	10	0	0,5
65	60	4.0	0	0,5
	120	0.5	0	0.5
	180	0	0	0.5
	inicial	153	0.6	10
	30	4.0	0	0.5
66	60	3.0	0	0.5
	120	2.0	0	0.5
	180	2.0	0	0.5
	inicial	152	0.6	10
	30	5.0	0	0.5
67	60	4.0	0	0.5
	120	3,0	0	0,5
	180	3.0	0	0.5
	inicial	160	0,7	9,0
	30	4.0	0	0,5
74	60	2,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	155	0,7	7,0
	60	2,0	0	0,5
75	120	0	0	0
	180	0	0	0
	inicial	156	0,8	8,0
76	30	10	0	0,5
	60	1,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	180	0	0	0,5
	inicial	161	0.7	8.0
	30	15	0	0,5
77	60	2,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	180	0	0	0.5

Tabela IX. 3: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em diferentes tempos de eletrólise para os testes galvanostáticos empregando catodo de titânio, para o planejamento experimental em três níveis.

Teste	AMOSTRA	Con	icentrações (mg	L^{-1})
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	151	0,7	8,0
	60	10	0	0,5
78	120	4,0	0	0,5
	180	4,0	0	0,5
	inicial	152	0,7	8,0
	30	75	0,5	0,8
79	60	30	Ó	0,5
	90	7,0	0	0,5
	120	1,0	0	0,5
	inicial	159	0,7	8,0
	30	48	0	0,5
80	60	4,0	0	0,5
	90	1,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	151	0,7	8,0
	30	65	0,5	0,7
81	60	16	0	0,5
	90	2,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	156	0,7	8,0
	30	64	0	0,5
82	60	12	0	0,5
	90	1,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	156	0,7	7,0
	30	56	0	0,5
83	60	6,0	0	0
	90	0,5	0	0
	120	0,5	0	0
	inicial	147	0,7	8
	30	80	0	0,5
84	60	32	0	0,5
	90	9,0	0	0,5
	120	1,0	0	0,5
	inicial	155	0,7	8,0
	30	28	0	0,5
85	60	4,0	0	0,5
	90	0,5	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	inicial	157	0,6	8,0
86	30	17	0	0,5
	60	1.5	0	0,5
	90	0,5	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	150	0,6	7,0
	30	37	0	0,5
87	60	9,0	0	0,5
	120	1,0	0	0,5
	180	0,5	0	0,5

Teste	AMOSTRA	Concentrações (mg L ⁻¹)		
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	151	0,7	8
	30	11	0	0,5
88	60	1,0	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	180	0,5	0	0,5
	inicial	152	0,6	8,0
	30	68	0	0,8
89	60	26	0	0,5
	90	8,0	0	0,5
	120	2,0	0	0,5
	inicial	158	0,6	8,0
	30	43	0	0,5
90	60	9,0	0	0,5
	90	1,0	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	inicial	150	0,6	7
	30	24	0	0,5
91	60	4,0	0	0,5
	90	0,6	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	155	0,6	8,0
	30	41	0	0,5
92	60	8,0	0	0,5
	90	1,6	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	inicial	154	0,7	8,0
	30	26	0	0,5
93	60	5,0	0	0,5
	90	2,0	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	inicial	148	0,6	11
	30	34	0	0,5
94	60	8,0	0	0
	90	1,0	0	0
	120	0	0	0
	inicial	155	0,7	11
	30	25	0	0,5
95	60	4,0	0	0,5
	90	1,0	0	0
	120	1,0	U	0
	inicial	153	0,6	11
06	30	19	0	19
96	60	4,0	0	4,0
	90	0,5	0	0,5
	120	0	0	0
	Inicial	154	0,6	11
07	30	44	0	0,5
97	00		0	0,5
	120	2,0	0	
	IõU	0,5	0.7	U 11
		001	0,7	
09	<u> </u>	21	0	0,5
30	100	2,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	100	0	0	0,5
	1	1	1	1

Teste	AMOSTRA	Concentrações (mg L ⁻¹)		
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	153	0,7	8,0
	30	33	0	0,5
99	60	6,0	0	0,5
	90	1,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	156	0,6	8,0
	30	37	0	0,5
100	60	10	0	0,5
	90	1,5	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	146	0,6	8,0
	30	17	0	0,5
101	60	3,0	0	0,5
	90	0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	148	0,6	8,0
	30	30	0	0,5
102	60	4,0	0	0,5
	90	4,0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	145	0,6	8,0
	30	19	0	0,5
103	60	2,0	0	0,5
	90	0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	148	0,6	9,0
	30	39	0	0,5
104	60	5,0	0	0,5
	90	1,0	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	inicial	153	0,6	9,0
10-	30	15	0	0,5
105	60	2,0	0	0,5
	90	0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	154	0,7	8
400	30	30	0	0,5
106	60	3,0	0	0,5
	90	0,5	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	155	0,6	8,0
407	30	36	0	0,5
107	60	6	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	180	0	0	0.5

Tabela IX. 4: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em diferentes tempos de eletrólise para os testes galvanostáticos empregando catodo de titânio, para o planejamento experimental com pontos centrais e rotacionais.

Teste	AMOSTRA	Con	centrações (mg	L^{-1})
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	148	0,6	8,0
	15	84	0,5	1,8
108	30	49	0,5	0,8
	60	15	0	0,5
	120	2,5	0	0,5
	180	0,5	0	0,5
	inicial	147	0,6	8,0
	15	84	0,5	1,4
109	30	51	0	0,7
	60	16	0	0,5
	90	4,0	0	0,5
	120	0,6	0	0,5
	inicial	155	0,6	8,0
	15	81	0,5	1,3
110	30	49	0	0,7
	60	15	0	0,5
	90	2,5	0	0,5
	120	0,5	0	0,5
	inicial	151	0,8	8,0
	15	58	0,5	1,3
111	30	27	0	0,7
	60	4,0	0	0,5
	90	0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	148	0,6	8,0
	15	57	0,5	1,3
112	30	24	0	0,7
	60	2,5	0	0,5
	90	0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	145	0,6	8,0
	15	41	0,5	1,1
113	30	15	0	0,7
	60	2,0	0	0,5
	90	0	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	148	0,6	8,0
	15	68	0,5	1,5
114	30	38	0	0,8
	60	9,0	0	0,5
	90	2,0	0	0,5
	120	0,5	0	0,5

Teste	AMOSTRA	Con	centrações (mg	L^{-1})
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
	inicial	151	0,6	8,0
	15	53	0,5	1,0
115	30	25	0	0,5
	60	3,0	0	0,5
	90	0,5	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	156	0,6	9,0
	15	65	0	1,0
116	30	31	0	0,5
	60	5,0	0	0,5
	90	0,5	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	145	0,5	9,0
	15	52	0,5	0,9
117	30	27	0	0,5
	60	4,0	0	0,5
	90	0,5	0	0,5
	120	0	0	0,5
	inicial	157	0,7	8,0
	15	32	0	0,5
118	30	4,0	0	0,5
	60	0,5	0	0,5
	90	0	0	0,5
	120	0	0	0

Tabela IX. 5: Análises das composições da alimentação e do eletrólito em diferentes tempos de eletrólise para os testes galvanostáticos empregando catodo de titânio e efluente industrial gerado pela Rio Paracatu Mineração.

Teste	AMOSTRA	Concentrações (mg L ⁻¹)		
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
119	inicial	62	0,5	0,1
	15	20	0	0
	30	6,0	0	0
	60	1,4	0	0
	90	0,8	0	0
	120	6,6	0	0
120	inicial	62	0,5	0,1
	15	20	0	0
	30	3,0	0	0
	60	1,0	0	0
	90	1,0	0	0
	120	1,0	0	0
	150	2,0	0	0
	180	2,0	0	0
	inicial	62	0,5	0,1
	15	18	0	0
	30	4,0	0	0
121	60	0,7	0	0
	90	0,5	0	0
	120	0,5	0	0
	150	0,6	0	1,0
	180	4,0	0	0,5
122	inicial	62	0,5	0,1
	15	11	0	0
	30	3,0	0	0
	60	0,5	0	0
	90	0,5	0	0
	120	0,5	0	0
	150	0	0	0
	180	0	0	0
123	inicial	62	0,5	0,1
	15	13	0	0
	30	3,0	0	0
	60	0,5	0	0
	90	0	0	0
	120	0	0	0
	150	0	0	0
	180	0	0	0
124	inicial	62	0,5	0,1
	15	15	0	0
	30	3,0	0	0
	60	0,6	0	0
	90	0,6	0	0
	120	1,0	0	0
	150	2,0	0	0
	180	2,0	0	0

Teste	AMOSTRA	Concentrações (mg L ⁻¹)		
	(min)	Cobre	Ouro	Prata
125	inicial	62	0,5	0,1
	15	12	0	0
	30	3,0	0	0
	60	0,5	0	0
	90	0,5	0	0
	120	0,5	0	0
	150	0,5	0	0
	180	1,0	0	0