

RECICLAGEM ELETROLÍTICA DE CIANETO

Byron Rosemberg dos Santos Costa.

Bolsista de Inic. Científica, Química (Bacharelado), UFRJ

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Eng^o. Químico, Ph.D.

RESUMO

A química de soluções de cianeto é bastante complexa sendo esta complexidade responsável por sua habilidade para agir como agente complexante no processo de dissolução de metais, dentre eles o ouro e prata. Tal espécie iônica é muito aplicada em processos hidrometalúrgicos, em particular na mineração de ouro, e eletrolíticos como no acabamento superficial de metais (galvanoplastia). Devido a alta toxidez do cianeto, o descarte de efluentes de processos e/ou indústrias que o utilizam exige um tratamento rigoroso de modo a minimizar a sua concentração.

Dentre as rotas químicas convencionais de tratamento desses efluentes podemos citar: emprego de mistura SO₂/ar, degradação biológica, oxidação pelo uso do peróxido de hidrogênio, oxidação pelo hipoclorito de sódio, etc. Entretanto o processo de reciclagem eletrolítica surge, pois, como bastante promissor na recuperação do cianeto contido com possibilidade de sua reciclagem aos processos industriais supracitados. Tal processo não faz uso de produtos químicos, fato que possibilita a reutilização direta aos processo de origem no ajuste da concentração de cianeto livre.

INTRODUÇÃO

O processo de cianetacão para extração de ouro é empregado desde 1898, quando foi utilizado pela primeira vez na Nova Zelândia e África^[1]. É um processo muito eficiente capaz de recuperar ouro de jazimentos com baixos teores nesse metal apresentando extrações superiores a 90%. A recuperação posterior do ouro das lixívia cianídricas, quer seja eletrolítica (célula de Zadra)^[2] quer seja pela precipitação com zinco (Processo Merrill

Crowe)^{3]}, é bastante praticada sendo cada um desses processos citados aplicados considerando algumas particularidades do jazimento em questão.

A ampla utilização do cianeto nos processos supracitados são decorrentes da disponibilidade do cianeto e da estabilidade e solubilidade do complexo auro-cianídrico. Na extração hidrometalúrgica convencional de ouro, soluções cianídricas contêm cianeto livre na faixa de 0,1 a 0,3% p/v, enquanto na indústria de galvanoplastia tais concentrações chegam até 150 g/L, o que resulta na geração de efluentes , quase sempre, com concentrações da ordem de 3 a 5 g/L.

Apesar de não ser acumulativo no organismo a maioria dos problemas sérios decorrentes da utilização de cianeto consiste nos efeitos crônicos e letais nos seres vivos. Em particular, as espécies aquáticas são mais propensas a serem intoxicadas, de médio a longo prazo, e o resultado é diverso (diminuição do tamanho comum desses espécimes, da produção de ovos, velocidade de nado etc.).

A prática usual na degradação de cianeto livre e ciano-complexos metálicos tem sido a utilização de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e hipoclorito de sódio (NaClO).

Quando da utilização do peróxido de hidrogênio, o cianeto livre é oxidado a cianato e grande parte dos ciano-complexos oxidados a cianato com geração dos respectivos hidróxidos insolúveis^{4]}. Nesse estudo foi utilizado um efluente industrial, contendo o ciano-complexo de cobre (Cu(CN)₃²⁻) e cianeto livre, de um processo de acabamento superficial de substratos de aço carbono. As reações, a seguir, mostram como acontecem tais degradações.

Oxidação química pelo Peróxido de Hidrogênio



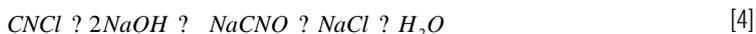
Observa-se, na prática, quando da utilização desse agente oxidante, apesar da vantagem da geração de água, como um dos produtos da reação, que é necessário acima de 30 minutos para que a degradação, principalmente, de

alguns ciano-complexos, como por exemplo o de cobre, aconteça na sua totalidade. Além disso, esse reagente não degrada os chamados complexos refratários, tais como o ferro e ferrí-cianetos ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$).

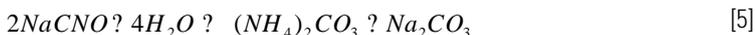
No caso da utilização do hipoclorito de sódio, observa-se uma intensificação no processo oxidativo, quer seja do cianeto livre quer dos ciano-complexos metálicos, que é da ordem de 15 minutos. No entanto, quando do tratamento de efluentes contendo concentrações da ordem de g.L^{-1} , temos como desvantagem, com relação ao reagente anterior, a geração de salinidade que se intensifica com a concentração das espécies a serem degradadas. Essa salinidade se configura como uma forma de impactar o meio ambiente. As reações, a seguir, descrevem os processos oxidativos supracitados.



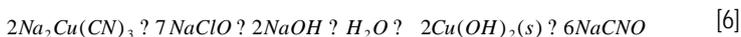
Como o pH da solução é sempre elevado ($\approx 10,5$), o cloreto de cianogênio, intermediário da reação acima, é rapidamente hidrolizado com geração de cianato, como mostra a reação a seguir:



O segundo estágio desse processo oxidativo envolve a hidrólise do cianato, na presença de íons hipoclorito, a amônia e carbonato, como mostra a reação a seguir:



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



O processo de reciclagem eletroquímica, por sua vez, é capaz de recuperar os metais contidos, na forma elementar, por redução eletroquímica a partir de seus ciano-complexos e recuperar o cianeto livre proveniente desse processo que, adicionalmente ao cianeto livre previamente existente, pode ser reciclado aos processos produtivos geradores de tais efluentes. O processo eletrolítico em estudo compreende, principalmente, a redução dos ciano-

complexos, com a conseqüente deposição dos metais na superfície catódica utilizada. Considerando um efluente contendo um ciano-complexo de cobre e cianeto livre, as reações catódicas envolvidas são^[5]:

No cátodo:



Como processo anódico foi escolhido a oxidação dos íons ferrocianeto ($Fe(CN)_6^{4-}$) a ferricniano ($Fe(CN)_6^{3-}$) visando evitar a evolução de oxigênio que ocorreria, preferencialmente, quando da utilização tão somente de uma solução de hidróxido de sódio ou outro eletrólito suporte (ex.: K_2SO_4), como mostra a seguinte equação:



Por tanto, como reação anódica temos:



2. OBJETIVO

Esse estudo visou a reciclagem eletrolítica de cianeto de efluentes contendo cianeto livre e ciano-complexos, que nesse caso particular se tratou do ciano-complexo de cobre $Cu(CN)_3^{2-}$, propiciando a redução direta do cobre, na superfície de um cátodo tri-dimensional, e a conseqüente recuperação do cianeto livre resultante. Essa espécie de cobre é a mais estável nas condições de pH e cianeto livre do efluente utilizado. Dados da literatura^[6] mostram que o cobre forma uma variedade de ciano-complexos, tais como: $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$ and $Cu(CN)_4^{3-}$. As proporções dessas diferentes espécies em uma solução de um dado pH, temperatura, concentrações de cobre e cianeto livre podem ser calculadas usando-se as constantes de estabilidade das diversas espécies formadas. A Figura 1, a seguir, indica a especiação dos ciano-complexos de cobre em função do pH. Tal diagrama mostra que as proporções relativas dessas espécies podem ser obtidas

medindo-se a razão molar de cianeto de sódio/cobre em solução. Essa razão varia entre 2,5:1 e 3,5:1, o que reflete a grande estabilidade da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ considerando-se as características do efluente em estudo.

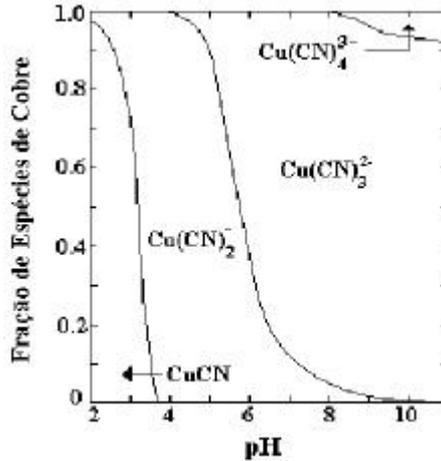


Figura 1- Diagrama de especiação dos ciano-complexos de cobre.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo eletrolítico, aqui considerado, consiste na passagem do efluente a ser tratado por um sistema reacional mostrado, esquematicamente, na Figura 2.

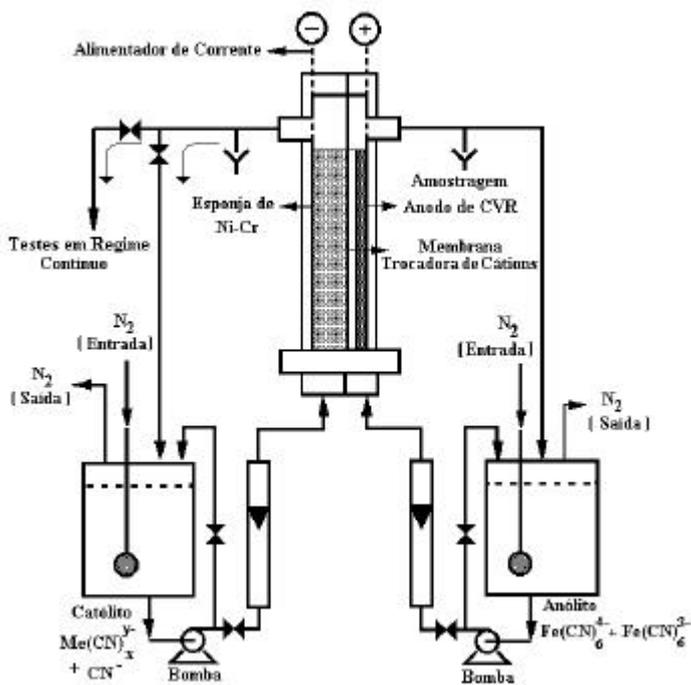


Figura 1 - Sistema reacional utilizado no processo eletrolítico

A Figura 2, a seguir, mostra uma visão expandida da célula eletrolítica.

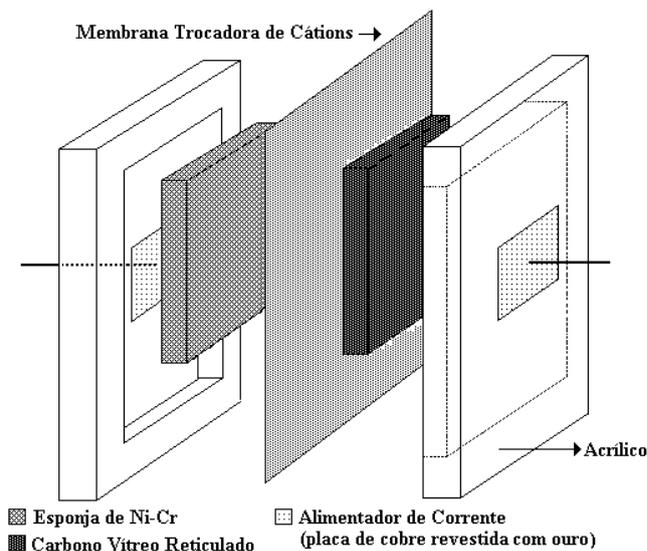
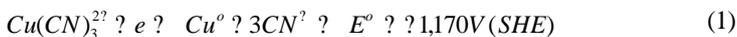


Figura 2- Visão expandida da célula eletrolítica.

Como pode ser visualizado na Figura 2, o cátodo é constituído de uma esponja de uma liga níquel-cromo e um ânodo de carbono vítreo reticulado, ambos com áreas superficiais específicas expandidas. A esponja de níquel-cromo utilizada possui uma área superficial específica de 1700 m² e 26 ppi (*pores per inch*), sendo utilizada em um comprimento de 12 cm, enquanto que a de carbono vítreo possui uma área de 6600 m² com 100 ppi, e o mesmo comprimento da esponja de Ni-Cr. O efluente em questão contém cianeto livre, da ordem de 300ppm, e ciano-complexo de cobre (Cu(CN)₃²⁻), perfazendo uma concentração de 300ppm em cobre. Os experimentos foram realizados potenciostaticamente utilizando-se um potenciostato/galvanostato MCE 257 (0-18V / 0-20 A). Os íons complexos de cobre são reduzidos na superfície do cátodo tridimensional, com formação de cobre elementar, cujo potencial foi fixado em -1,5V vs ECS (Eletrodo de calomelano saturado), como mostra a reação a seguir:



A solução em estudo foi re-circulada, no circuito catódico, durante a realização do processo eletrolítico. Alíquotas foram retiradas, em intervalos

de tempo preestabelecidos, no reservatório do circuito catódico onde a solução era mantida em agitação vigorosa, visando acompanhar a variação das concentrações de cobre e cianeto livre em solução. O compartimento anódico continha uma solução de ferrocianeto de potássio $[K_4Fe(CN)_6]$ 125 mol m^{-3} que, durante o processo eletrolítico, foi oxidado a ferricianeto $[K_3Fe(CN)_6]$, reação essa que acontece em potencial menos anódico que o correspondente à evolução de oxigênio, evitando-se, assim, a evolução de oxigênio que, fatalmente, migraria através da membrana trocadora de cátions para o compartimento catódico degradando parte do cianeto livre presente, como mostra as reações a seguir:



A Figura 3, a seguir, mostra, de forma esquemática, como o processo eletrolítico global acontece, considerando-se as principais reações eletroquímicas.

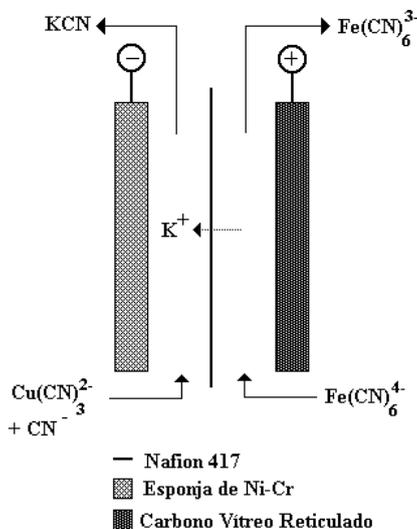


Figura 3- Visão esquemática do processo eletrolítico global.

Antes de iniciar o processo eletrolítico, os eletrólitos (efluente a ser tratado e solução de ferrocianeto) foram desaerados, pelo borbulhamento de nitrogênio, por 20 minutos, permanecendo esse borbulhamento, de forma menos intensa, durante todo o processo. Esse procedimento visou eliminar a presença de oxigênio em ambos os circuitos para possibilitar a quantificação segura do acréscimo de cianeto livre no cátodo durante o processo eletrolítico em estudo. Para efeito de avaliação da eficiência do processo de reciclagem do cianeto, o consumo de energia foi monitorado, durante todo o processo eletrolítico, utilizando-se um totalizador de consumo energético modelo MCP5000 da Yacogawa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos testes realizados foram avaliados o acréscimo da concentração de cianeto livre e o decréscimo da concentração de cobre com o tempo de eletrólise bem como o consumo energético, em kWh/m³ de solução tratada.

A Figura 4, a seguir, mostra as variações das concentrações de cianeto livre e cobre no eletrólito com o tempo de eletrólise.

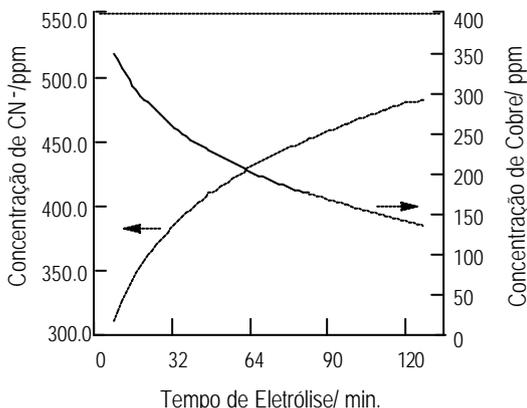


Figura 4 Variação das concentrações de cianeto livre e cobre com o tempo de eletrólise.

Como pode ser observado, a concentração de cianeto livre cresce com o tempo de eletrólise, como resultado da liberação de íons cianeto quando da

redução do ciano-complexo de cobre, como mostrado na reação 1. Ressalta-se que esse acréscimo de concentração não acontece com a mesma intensidade com o tempo de eletrólise visto que a eficiência de corrente do processo de redução do ciano-complexo de cobre decresce como resultado da reação secundária de evolução de hidrogênio que se intensifica com o tempo de eletrólise, como mostra a reação a seguir:



Esse fato pôde ser corroborado quando do monitoramento do consumo energético que, como mostrado na Figura 5, se intensificou com o tempo de eletrólise.

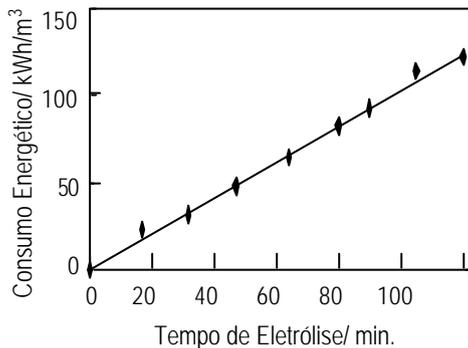


Figura 5- Consumo energético com o tempo de eletrólise.

5. CONCLUSÕES

De posse dos resultados obtidos até então, podemos concluir que:

O sistema reacional se comportou de maneira satisfatória não somente com relação à reciclagem de cianeto como também na remoção do cobre a partir da redução do ciano-complexo desse metal. Adicionalmente, podemos dizer que a aplicação desse processo, no tratamento de efluentes galvânicos e hidrometalúrgicos, se mostra bastante promissor, guardadas as devidas otimizações dos processos eletródicos, considerando dois aspectos muito relevantes: a) o baixo consumo energético que é da ordem de 100 a 150 kWh m⁻³ de solução a ser tratada e b) a não liberação de efluentes contendo

espécies nocivas ao meio-ambiente, sem mencionar o aspecto econômico da reciclagem de cianeto aos processos produtivos supracitados.

BIBLIOGRAFIA

- [1] McNULTY, T. A METALLURGICAL HISTORY OF GOLD, AM. MIN. CONG., SEPT. 20TH, 1989, SÃO FRANCISCO.
- [2] J. B. ZADRA, A. L. ENGEL AND H. J. HEINEN. PROCESS OF RECOVERING GOLD AND SILVER FROM ACTIVATED CARBON BY LEACHING AND ELECTROLYSIS. *BUREAU OF MINES RI 4843* (1952).
- [3] D. BOSLEY. RECOVERY OF GOLD FROM SOLUTION BY CEMENTATION. THE EXTRACTIVE METALLURGY OF GOLD IN SOUTH AFRICA. EDITED BY G. G. STANLEY, VOL. 1, 331, (1987).
- [4] SMITH, A., MUDDER, T., (1991). "The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes", n° 1, p. 47-9; 132-3.
- [5] C, -D. Zou, D, -T. CHIN (1993). "Copper Recovery and Cyanide Destruction with a Plating Barrel Cathode and Packed-Bed Anode", *Plating and Surface Finishing*, vol. 80, n° 6, p.69.
- [6] Easton, J. K., (1967). "Electrolytic Decomposition of concentrated cyanide plating wastes", *Journal WPCF*, Vol. 39, n° 10, Part I, p. 1621-2.