

## RECICLAGEM DE COBRE E CIANETO DE EFLUENTES AQUOSOS DILUÍDOS

Lemos, F.A.<sup>1</sup>; Dutra, A.J.B.<sup>1</sup>; Sobral, L.G.S.<sup>2</sup>; Santos, F.H.S.<sup>1</sup>

- (1) Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE – Cidade Universitária – Centro de Tecnologia – Bloco F, sala 211 C – Ilha do Fundão -Caixa Postal 68505. CEP 21.941-972. Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: [lemos@metalmat.ufrj.br](mailto:lemos@metalmat.ufrj.br); [adutra@metalmat.ufrj.br](mailto:adutra@metalmat.ufrj.br); [fsantos@metalmat.ufrj.br](mailto:fsantos@metalmat.ufrj.br).

- (2) Coordenação de Desenvolvimento Sustentável - Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT - Av Ipê 900 – Cidade Universitária – Ilha do Fundão - CEP 21.941-590 . Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: [lsobral@cetem.gov.br](mailto:lsobral@cetem.gov.br)

O processamento de minérios contendo ouro e cobre é, no presente momento, o maior foco de atenção da indústria de ouro. A grande quantidade de minérios com baixos teores em ouro, contendo altas concentrações de metais de base, é um desafio para comunidade científica na identificação e desenvolvimento de novos métodos e tecnologias economicamente viáveis para o processamento desses tipos de minério. Os depósitos minerais de ouro e cobre podem ser tratados, freqüentemente por cianetação. Contudo, tal processo apresenta uma série de problemas. Os minerais de cobre, tanto os óxidos, quanto sulfatos ou cobre metálico exibem uma alta solubilidade em soluções cianídricas. Dentre esses minerais, a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e a crisolita ( $\text{CuSiO}_3$ ) são os menos solúveis em cianeto, enquanto que a azurita ( $2 \text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) exibem alta solubilidade. Estima-se que para cada 1,0 % de cobre solúvel contido no minério, há um incremento no consumo de NaCN de 23 kg/t do minério. A dissolução de minérios de cobre geralmente se processa mais rapidamente (por estar presente em teor mais elevado) que o ouro, necessitando, dessa forma, concentrações elevadas de cianeto livre na etapa de lixiviação do minério. No caso específico da extração de ouro, as despesas com a recuperação do cianeto podem afetar significativamente os custos. Valores estimados indicam um gasto na faixa de US\$ 0,70 a 1,50 por quilograma de cianeto recuperado. Portanto, o procedimento de recuperação de cianeto passa a se tornar uma boa opção econômica quando os preços dos sais de cianeto (NaCN ou KCN) oscilam entre US\$ 1,00 e US\$ 1,50. Em função da concentração do íon cianeto, o cobre forma diversos complexos ( $\text{CuCN}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ). Esses complexos apresentam propriedades distintas, como por exemplo arranjos geométricos, potenciais de equilíbrio e coeficientes de difusão, que serão determinantes nos processos de separação seletiva de cobre na presença de metais nobres, como ouro e prata, por diferentes técnicas. No presente trabalho foi utilizado um reator de fluxo de corrente perpendicular ao fluxo de eletrólito (flow-by), com eletrodos tridimensionais de níquel reticulado (catodo) e de carbono vítreo reticulado (anodo), em potencial constante de -1700 mV vs ECS e vazão de eletrólito de 0,43 L/min. Através desse processo foram recuperados 98,65% dos íons cuprosos contidos na solução, bem como foram reciclados 98,00 % do cianeto contido no ciano-complexo metálico, com um consumo energético de 166,31 kWh/kg de Cu.

**Palavras-chave:** reciclagem, cianeto, cobre, processo eletrolítico.

**Área Temática:** Tratamento de Efluentes.

## INTRODUÇÃO

O processamento de minérios auríferos contendo elevada concentração de cobre é, no presente momento, um dos grandes desafios para a comunidade científica, pois a identificação e desenvolvimento de novos métodos acarretaria no desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para o processamento desses tipos de minérios (Pilla, 2000).

Os depósitos minerais de ouro e cobre, são freqüentemente tratados, por cianetação. Contudo, tal processo apresenta uma série de problemas, uma vez que minerais de cobre (óxidos, sulfatos ou cobre metálico) exibem uma alta solubilidade em soluções cianídricas. Dentre esses minerais, a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e a crisolita ( $\text{CuSiO}_3$ ) são os menos solúveis em cianeto, enquanto que a azurita ( $2 \text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) exibem alta solubilidade. Estima-se que para cada 1,0 % de cobre solúvel contido no minério, há um incremento no consumo de NaCN de 23 kg/t de minério. A dissolução de minérios de cobre geralmente se processa mais rapidamente (por estar presente em teor mais elevado) que a do ouro, necessitando, dessa forma, de concentrações elevadas de cianeto livre na etapa de lixiviação do minério (Kurnia, 1996,).

Muitas companhias mineradoras elevam consideravelmente seus custos de produção, na operação de oxidação e reposição de cianeto, durante a extração do metal. Estudos recentes indicam que o cianato, produto mais comum na oxidação do cianeto, gera amônia, um composto altamente tóxico. O cobre e outros metais, que sofreram precipitação através de algum método de degradação do cianeto, formam compostos de estabilidade desconhecida (Tissot, 1994). Dessa forma, a viabilidade econômica de uma planta poderá estar diretamente relacionada com a reciclagem dos reagentes utilizados em quantidades significativas no processo

O processo de acidificação, volatilização e reneutralização (AVR) é o mais empregado na reciclagem de efluentes contendo cianeto. O ácido sulfúrico é usualmente empregado devido ao seu baixo custo e disponibilidade. Porém ocorrem problemas potenciais associados ao emprego desse ácido: aumento da concentração de sulfato no circuito, aumento da concentração de sólidos totais dissolvidos e a facilidade de precipitação do sulfato de cálcio em soluções saturadas (Smith, 1991).

A aplicação do processo AVR, para soluções contendo cianeto de cobre, apresenta algumas limitações em função da maioria dos cianetos contidos no efluente não estarem acessíveis à volatilização até que o complexo de cianeto de cobre tenha sido dissociado pela adição do ácido sulfúrico. Outro fato a ser salientado é a possibilidade de gerar quantidade significativa de precipitado de hidróxido de cobre, que irá catalisar a reação de degradação do cianeto. Desta forma, faz-se imprescindível a adoção de uma operação de separação sólido/líquido após a etapa de volatilização.

Outro ponto que desfavorece o processo AVR, em relação a efluentes contendo complexos de cobre, é que a acidificação de polpas provenientes de cianetação não é ambientalmente aceita, pelo fato do precipitado de cobre se acumular nos resíduos, estando sujeitos a ressolubilização.

O presente trabalho tem como objetivo promover a recuperação eletrolítica de cobre a partir de efluentes aquosos, que apresentam características similares aos gerados pelo departamento de Moedas e Medalhas da Casa da Moeda do Brasil e conseqüente reciclagem de cianeto.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O reator eletroquímico utilizado nos experimentos de reciclagem de cianeto consistiu de duas placas de poliprolineno com cavidades para colocação dos eletrodos. Cada compartimento possui um orifício superior para a inserção de um eletrodo de referência, inserido em um capilar de Luggin.

A configuração do reator permitiu que fosse realizada tanto a reciclagem do íon cianeto, empregando, desta forma, dois eletrólitos diferentes, assim como a oxidação eletroquímica do cianeto, onde o eletrólito passava inicialmente pelo compartimento catódico, para a remoção/eletrodeposição do cobre, para que, em seguida, fosse introduzido no compartimento anódico para ocorrer a degradação/oxidação do íon cianeto.

Nos testes de reciclagem de cianeto as soluções cianídrica e a utilizada no circuito anódico foram bombeadas, por meio de duas bombas peristálticas (Cole-Palmer), dos reservatórios das respectivas soluções, sendo estas introduzidas na parte inferior dos compartimentos catódico e anódica da célula. Visando melhorar o transporte de massa, foram utilizadas mais duas bombas peristálticas para recircular o eletrólito de cada compartimento.\*

Os alimentadores de corrente consistiam de duas chapas de cobre, revestidas eletroliticamente com ouro. Às extremidades desses alimentadores e às dos terminais dos eletrodos de referências, eram conectados dois multimetros para determinação dos potenciais catódicos e anódicos.

Nos testes potencioestáticos, o catodo era constituído de uma esponja de uma liga níquel-cromo e um anodo de carbono vítreo reticulado, ambos com áreas superficiais específicas expandidas. A esponja de níquel-cromo utilizada possuía uma área superficial por unidade de volume de  $1700 \text{ m}^2$  e 26 ppi (*pores per inch*), sendo utilizada em um comprimento de 11,3 cm, enquanto que a de carbono vítreo reticulado (CVR) possuía uma área de  $6600 \text{ m}^2$  com 100 ppi, com o mesmo comprimento da esponja de Ni-Cr.

Os eletrólitos utilizados nos experimentos foram preparados a partir de sais puros de cianeto cuproso, cianeto de potássio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio. Nos testes potencioestáticos a quantidade adicionada visava obter concentrações de ciano-complexos na ordem de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  (300 mg/L), que reproduzia um efluente gerado no Departamento de Fabricação de Moedas da Casa da Moeda do Brasil.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios foram realizados utilizando como eletrodos esponja de níquel (catodo) e esponja de carbono vítreo reticulado (anodo). Os testes voltamétricos empregando o eletrodo de platina, indicaram que o potencial catódico deveria ser inferior a -1200 mV. Desta forma, foram realizados ensaios, em escala de bancada, com o potencial catódico mantido em valores próximos a -1300, -1500, -1600 e -1700 mV vs. ECS.

Foram detectados dois problemas operacionais em relação ao sistema escolhido: 1) desgaste excessivo do anodo de CVR, o que indica que este material deve sofrer algum tipo de tratamento para trabalhar em meios oxidantes alcalinos, como por exemplo, revestimento do anodo com cobalto (Fockedey, 2001); 2) desgaste do catodo de níquel, devido às lavagens ácidas, para a remoção do cobre depositado.

As reações de deposição do cobre seguiram uma cinética de primeira ordem em todos os testes. O processo de reciclagem do cianeto mostrou seguir uma cinética de primeira ordem nos primeiros 60 minutos e de segunda ordem no decorrer do teste. A Figura 01 ilustra as curvas referentes à determinação das constantes de velocidade do processo de deposição de cobre para cada experimento. Como pode ser observado a maior taxa de deposição de cobre ocorreu no potencial catódico de -1600 mV. Em potenciais mais negativos a reação de desprendimento de hidrogênio começa a exercer um efeito negativo na taxa de eletrodeposição.

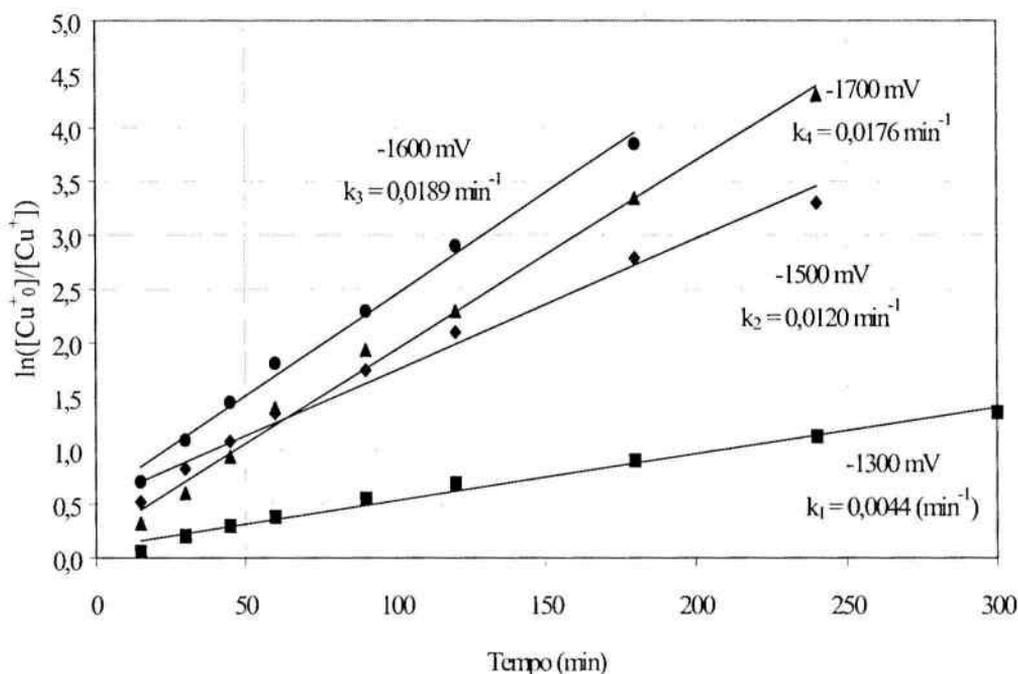


Figura 01 – Logaritmo da razão das concentrações inicial e final de cobre em função do tempo para determinação das constantes de velocidade do processo de eletrodeposição de deposição de cobre.

Todos os testes apresentaram uma baixa eficiência de corrente, devido às baixas concentrações das espécies eletroativas na solução e ao forte desprendimento de hidrogênio no catodo.

Devido ao aumento da concentração de cianeto e de redução na concentração de cobre na solução, o processo de deposição do metal se tornou mais difícil, refletindo diretamente na queda da eficiência de corrente. Em todos os experimentos a queda da eficiência de corrente ocorreu de forma exponencial, sendo que o primeiro ponto da curva se distancia mais da linha de tendência devido à forte deposição ocorrida nos primeiros quinze minutos de teste. A Figura 02 mostra o perfil da eficiência de corrente para a eletrodeposição de cobre em função do tempo, para um potencial catódico de -1500 mV vs. ECS.

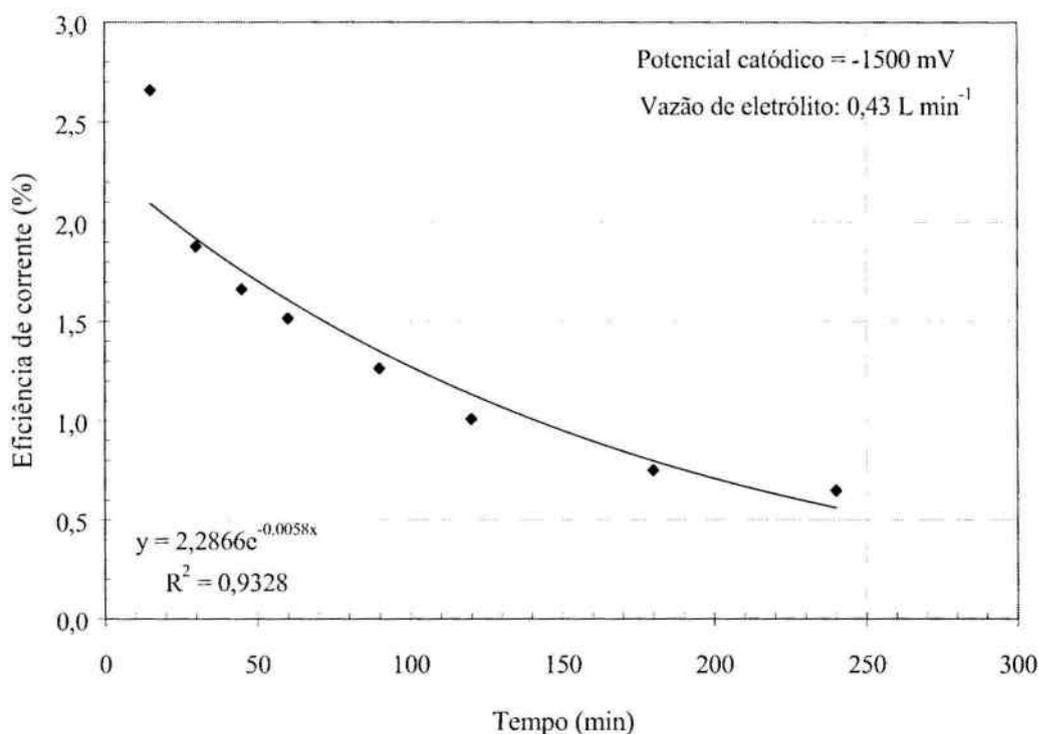


Figura 02 – Variação da eficiência de corrente em função do tempo de eletrodeposição de cobre para um potencial catódico de -1500 mV vs. ECS.

Na Figura 3 pode ser verificada a relação  $[CN^-]_{sol} / [CN_T]_{inicial}$  dos quatros experimentos realizados em função do tempo.

O processo de reciclagem de cianeto mostrou ser eficaz, sendo que o melhor resultado foi obtido num potencial catódico de -1700 mV vs. ECS, onde a relação  $[CN^-]_{final} / [CN_T]_{inicial}$  foi de 98,48 %.

Pelo fato do carbono vítreo reticulado ter apresentado um desgaste excessivo, devido ao meio fortemente alcalino e oxidante, foi realizado um teste adicional, utilizando como anodo uma chapa de aço inoxidável e uma esponja de níquel como catodo, empregando um potencial catódico de -1600 mV vs. ECS. Esta configuração mostrou ser mais eficiente em todos os parâmetros analisados, exceto pela eficiência de corrente que foi inferior à dos outros testes realizados.

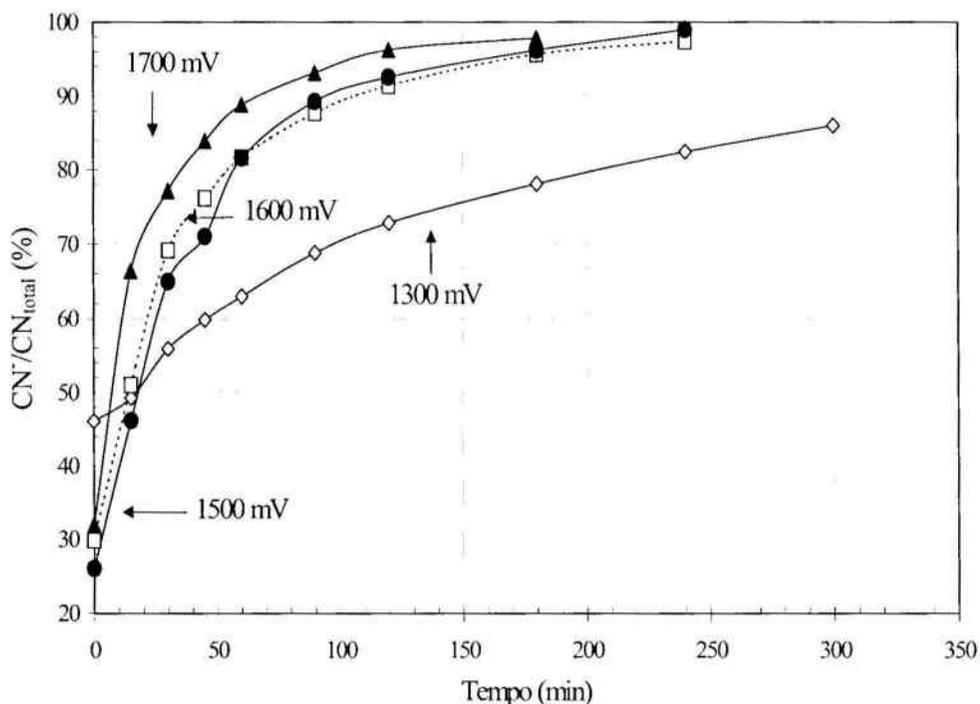


Figura 03 - Relação  $[CN^-]_{sol}/[CN_T]_{inicial}$  em função do tempo de teste para vários potenciais catódicos.

A Tabela 01 apresenta um resumo dos ensaios realizados, especificando as condições e resultados obtidos, indica que a faixa de potencial catódico entre -1600 e -1700 mV vs. ECS é a mais adequada para o processo de deposição de cobre e reciclagem de cianeto de efluentes contendo ciano-complexos metálicos.

Tabela 01 - Condições e resultados dos testes realizados a potencial constante .

Parâmetros	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
Potencial catódico (V)	1,3	1,5	1,6	1,7	1,6
Catodo	Esponja de Níquel				
Anodo	Esponja de CVR				
Tempo de teste (min)	300	240	180	240	240
Tensão da célula (V)	1,65	2,83	3,86	2,83	2,23
Corrente média (A)	7,87	13,20	15,65	14,12	17,01
Dens. corrente catódica (A/m <sup>2</sup> )	0,945	1,585	1,879	1,695	2,042
Dens. corrente anódica (A/m <sup>2</sup> )	0,243	0,407	0,482	0,435	0,524
Recuperação de cobre (%)	74,16	96,30	97,87	98,65	99,48
[Cu <sup>+</sup> ]final (mg/L)	78,4	11,7	5,34	3,98	1,31
Reciclagem de cianeto (%)	92,36	97,41	98,56	98,00	98,88
[CN <sup>-</sup> ]final (mg/L)	452,58	316,60	484,30	486,94	434,09
Eficiência de corrente (%)	0,47	0,65	0,45	0,393	0,303
Cons. En. específico (kWh/kg Cu)	46,67	108,23	175,03	166,31	116,14
Cons. En. específico (kWh/kg CN)	43,60	82,18	143,84	135,21	105,80
Constante de velocidade (s <sup>-1</sup> )	0,0440	0,0122	0,0189	0,0176	0,0194

Foi realizado um teste adicional, galvanostático com intensidade de corrente de 6,0A, simulando várias células em série, onde a solução após passar pela célula era recolhida em um recipiente adequado para que fosse posteriormente bombeada ao católito. Ao final de treze passagens na célula, a concentração de cobre em solução foi reduzida em 95,74%, enquanto que o acréscimo na concentração de cianeto foi de 88,94% com um consumo específico de energia de 451,59 kWh/kg Cu. A Figura 04 apresenta a remoção de cobre e a relação  $CN^-/CN_{Total}$  em cada passagem do eletrólito pela célula.

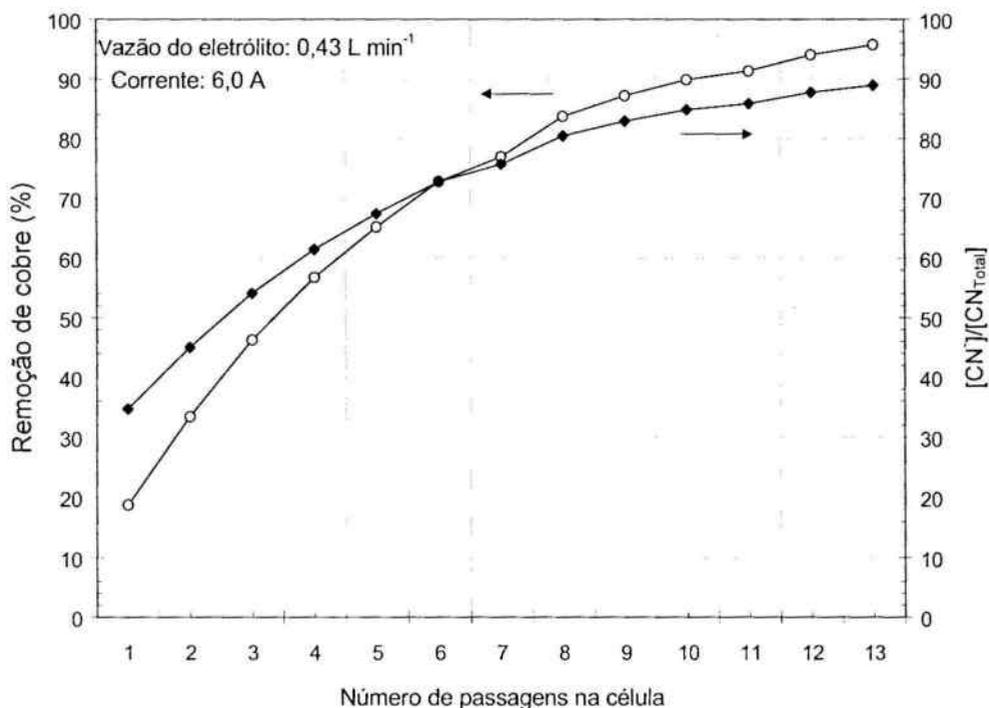


Figura 04 - Remoção de cobre e relação  $[CN^-]/[CN_{Total}]$  ao longo do teste em regime contínuo.

## CONCLUSÕES

A utilização do reator de fluxo de corrente perpendicular ao fluxo do eletrólito (flow-by), com eletrodos tridimensionais de níquel reticulado (catodo) e carbono vítreo reticulado (anodo), em potencial constante de -1700 mV vs. ECS e vazão de eletrólito de 0,43 L/min, proporcionou uma recuperação de 98,65% dos íons cuprosos contidos na solução e a reciclagem 98,00 % do cianeto contido no ciano-complexo metálico, com um consumo energético específico de 166,31 kWh/kg Cu.

O desgaste excessivo da esponja de carbono vítreo reticulado, indica que este material deve sofrer um pré-tratamento, caso seja utilizado em meios oxidantes alcalinos.

O processo de deposição de cobre seguiu uma cinética de primeira ordem em todos os testes, com constantes de velocidade variando de  $0,0189 \text{ min}^{-1}$  a  $0,0044 \text{ min}^{-1}$ , em função do potencial catódico empregado.

A simulação de um processo em regime contínuo em um reator contendo 13 módulos em série, levou a uma recuperação de 95,74 % do cobre contido na solução.

#### **AGRADECIMENTOS**

A CAPES pelas bolsas de mestrado a F. A Lemos e F. H. S. Santos e ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) por permitir o uso de seus laboratórios.

#### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- FOCKEDEY, E.; STAVART, A.; VAN LIERDE, A. - **Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects**. USA. Ed. Courtney Young, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001 pp. 401 – 411.
- KURNIA, K.; GILES, D.E.; MAY, P.M.; SINGH, P.; HEFTER, G.T. -, **Talanta** 43, 12, 2045-2051, 1996.
- PILLA, A. S.; DUARTE, M.M.E.; MAYER, C.E. - **Journal of Applied Electrochemistry**, 30, 7, 831-838. 2000.
- SMITH, A.; MUDDER, T. - **The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes**, London, England. Ed. Journal Books Limited. 1991 cap 1, 2, 5 and 6.
- TISSOT, P.; FRAGNIÈRE, M. - **Journal of Applied Electrochemistry**, 24, 509-512, 1994.