

RECUPERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COBRE EM SOLUÇÕES CIANÍDRICAS.

Roberta Gaidzinski

Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais – Centro de Tecnologia Mineral - CETEM /MCT
Avenida Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária Rio de Janeiro - RJ CEP 21941-908
E-mail: gaidzinski@cetem.gov.br

Flávio de Almeida Lemos

Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais – Centro de Tecnologia Mineral - CETEM /MCT
Avenida Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária Rio de Janeiro - RJ CEP 21941-908
E-mail: flemos@cetem.gov.br

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Cx. Postal 68505, Rio de Janeiro – RJ CEP 21941-900
E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

RESUMO

Os efluentes de cianeto de cobre se originam de processos de eletrodeposição industrial, recobrimentos metálicos e mineração de ouro. Como uma alternativa para a oxidação química, o uso da oxidação eletroquímica para a destruição de cianeto, tem sido estudada desde os primeiros anos da década de 70. O presente estudo empregou um reator eletroquímico provido de catodos tridimensionais de aço inoxidável, anodos de titânio revestido com óxido de rutênio e recirculação de eletrólito. As telas de aço inoxidável foram acondicionadas em um compartimento confeccionado em polipropileno evitando o contato entre os eletrodos. O reator em questão foi projetado de forma a operar com diferentes capacidades de eletrólito, e dessa forma, estudar diferentes tempos de residência. Todos os experimentos foram conduzidos utilizando soluções preparadas a partir de reagentes com elevado grau analítico e água bi-distilada. Foram estudadas as influências das densidades de corrente catódica e anódica, temperatura e vazão de alimentação do eletrólito no processo de recuperação de cobre. Os resultados obtidos indicaram que a deposição de cobre aconteceu tanto na forma metálica nos catodos como na de óxido nas telas de titânio, como comprovado por microscopia eletrônica de varredura. As melhores recuperações de cobre da solução cianídrica foram superiores a 99,0 % e a concentração de cobre no efluente final ficou abaixo de 0,5 mg/L.

PALAVRAS-CHAVE: ciano-complexos de cobre, reator eletroquímico, eletrodos tridimensionais

ABSTRACT

The copper cyanide effluents are originated from industrial electroplating process, metallic coverings and gold mining. As an alternative for the chemical oxidation, the use of the electrochemical oxidation for the cyanide destruction has been studied since the early 1970s. The present study used an electrochemical reactor provided with 3D-stainless steel cathodes, titanium anodes coated with ruthenium oxide and recirculation electrolyte. The stainless steel screens were conditioned in a compartment confectioned in polypropylene preventing electrodes contact. The reactor was projected to operate with different electrolyte capacities and to study different residence times. All experiments were prepared using analytical degree reagents and bi-distilled water to provide solutions. The influence of the cathodic and anodic densities, temperature and outflow of electrolyte feeding of copper recovery has been studied in the process. The results of electronic microscopy had disclosed that the copper deposition occurred in the metallic form in the cathodes and in the oxide form in the titanium screens. The best efficiency of copper recovery of cyanidric solutions was higher than 99,0%, and the copper concentration in the final effluent was below 0,5 mg/L.

KEY WORDS: copper cyanide complex, electrochemical reactor, tridimensional electrodes

1 - INTRODUÇÃO

O debate a respeito do uso de cianeto na indústria de mineração tem provido consideráveis investigações no desenvolvimento de alternativas menos poluentes. Por mais de 100 anos, o cianeto tem-se caracterizado como o reagente mais empregado na mineração de ouro devido a sua elevada eficiência e baixo custo, comparado com outros agentes lixiviantes. Por este motivo, a cianetação continua a ser o processo mais empregado na produção de ouro metálico (Dudek e Fedkiw, 1999).

Em virtude de acidentes que ocorreram em minerações envolvendo o descarte de quantidades significativas de cianeto, as legislações ambientais de diversos países tornaram-se mais restritivas quanto ao emprego deste insumo. Dentre esses acidentes destaca-se o vazamento de cerca de 2,9 milhões de metros cúbicos de efluentes no rio Omai em 19 de agosto de 1995, e outro desastre similar em escala em 30 de janeiro de 2000 na baía de Maré, Romênia, no qual o rio Danúbio foi contaminado com aproximadamente 100 toneladas de cianeto (Goode *et al*, 2001).

A indústria de metalurgia extrativa tem mostrado elevado interesse no processamento de minérios com elevados teores de prata e ouro (100 g t^{-1} de ouro e 12000 g t^{-1} de prata). Contudo, esses minérios estão cada vez mais escassos e as soluções resultantes da cianetação apresentam baixas concentrações dos metais preciosos (concentrações de ouro e prata na ordem de 1 a 5 mg L^{-1}) e elevadas concentrações de outros íons metálicos, tais como cobre e zinco, que acarretam o aumento no consumo de cianeto e problemas operacionais na etapa de tratamento dos efluentes (Lu, 2002).

O desenvolvimento de eletrodos tridimensionais que oferecem elevada relação área/volume, bem como a inovação de promotores de turbulência utilizados nos reatores eletroquímicos, representam opções viáveis para a recuperação seletiva de ouro e prata de soluções diluídas. Vários autores têm empregado eletrodos tridimensionais para melhorar a eficiência eletroquímica quando a solução eletroativa está diluída e o ponto de sobrepotencial para o processo é controlado por transporte de massa. O presente trabalho utiliza como eletrodos telas de aço inoxidável e de titânio revestido com óxido de rutênio (Reyes-Cruz, 2004).

2 – OBJETIVO

Objetivou-se o estudo do tratamento de um efluente contendo ciano-complexos de cobre empregando um reator eletroquímico contendo eletrodos de fácil aplicação industrial, tais como telas de aço inoxidável e de titânio.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios voltamétricos complementares foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) empregando um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 273 A, conectado a um microcomputador provido do "software" M270 largamente utilizado em testes eletroquímicos. Nessa etapa utilizou-se uma célula de vidro com capacidade de 600 cm^3 provida de eletrodo rotatório de diâmetro de $1,1 \text{ cm}$ (eletrodo de trabalho), contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano, saturado, colocado em um capilar de Luggin. Todos os experimentos nessa etapa foram realizados à temperatura ambiente (25°C).

As soluções contendo ciano-complexos metálicos foram preparadas com sais e metais de pureza analítica e água bi-distilada.

Os ensaios em reator eletroquímico ocorreram no Laboratório de Hidrometalurgia do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. O reator foi desenvolvido especialmente para o presente Projeto e estava provido de três bombas centrífugas, sendo uma para alimentação e duas para recirculação do eletrólito, visando melhorar o transporte de massa. Os parâmetros operacionais avaliados foram densidades de corrente catódica e anódica, temperatura e vazão de alimentação do eletrólito.

Os potenciais catódicos e anódicos foram controlados por dois eletrodos de calomelato saturado e multímetro digital marca Ícel MD-606 PRO. O consumo de energia do processo de eletrodeposição de cobre metálico foi realizado por medidor portátil de energia de marca Yokogawa.

A energia foi retificada em uma fonte de alimentação Marca MCE, modelo 1342, para condição máxima de trabalho de 30 V e 20 A.

Os referidos testes eletroquímicos realizaram-se em regime de batelada por um período máximo de 180 minutos. A vazão de alimentação do eletrólito no reator foi monitorada com o auxílio de um rotâmetro, e controlada por válvula manual. Uma chapa elétrica de aquecimento de marca Ika foi utilizada caso a solução necessitasse de agitação e aquecimento constantes.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Testes Voltamétricos

Inicialmente foram realizados ensaios voltamétricos visando identificar as melhores condições para realização dos testes no reator eletroquímico.

A Figura 1 mostra a voltametria cíclica do processo catódico. Pode-se verificar que a corrente limite é atingida em valores de potenciais próximos a -1400 mV. As reações de redução dos ciano-complexos de cobre são apresentadas nas equações (1) e (2). O voltamograma, indica elevação da densidade de corrente ocorre próxima a -1200 mV, não sendo possível identificar a segunda reação.



A Figura 2 apresenta as voltametrias lineares empregando anodos de aço inoxidável e de titânio revestido com óxido de rutênio. Como pode ser visto, para as mesmas condições de operação o anodo de aço inoxidável apresenta valores de densidade de corrente mais elevados, promovendo maior deposição de cobre na forma de óxido. Desta forma, optou-se por empregar telas de titânio revestido com óxido de rutênio como anodo no reator eletroquímico.

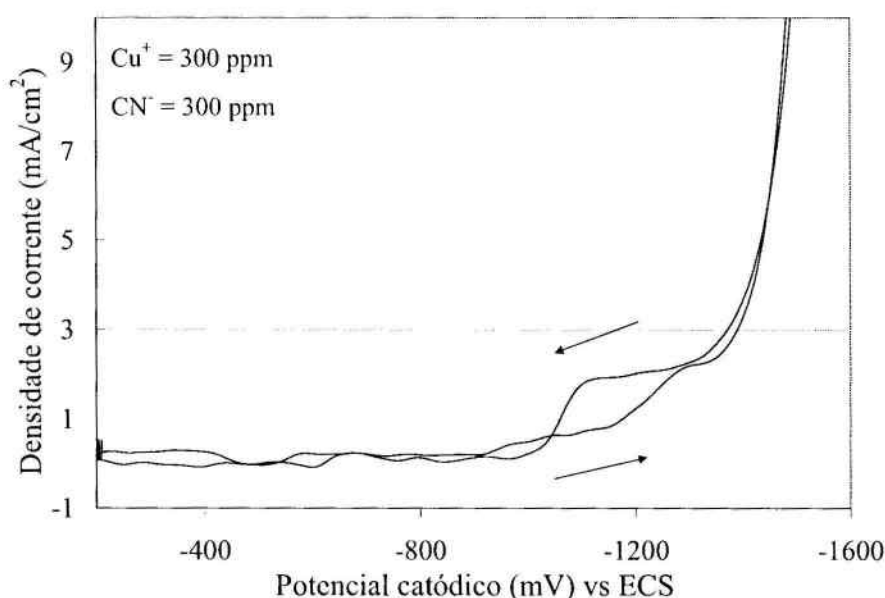


Figura 1 – Voltametria cíclica de uma solução de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ com 300 mg/L de cianeto livre empregando catodo de aço inoxidável.

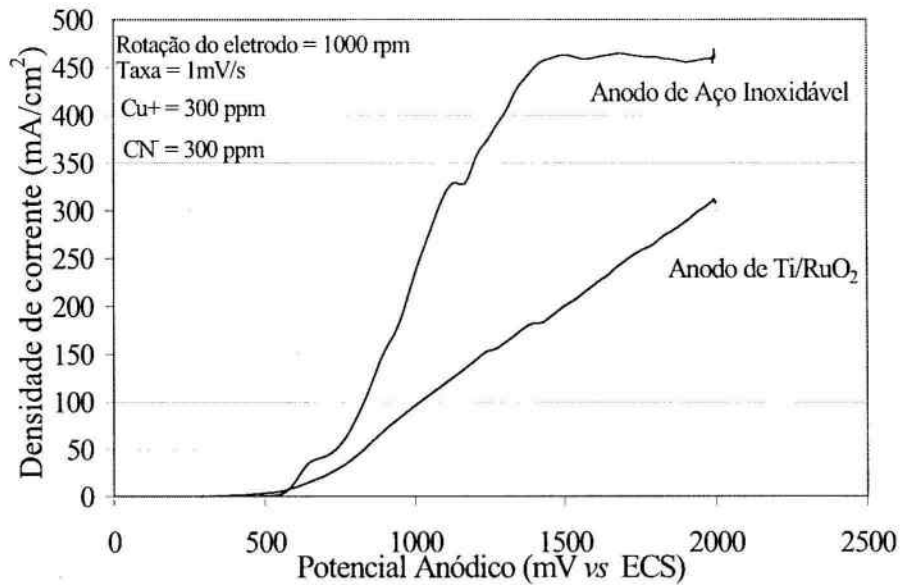


Figura 2 – Comparação da voltametria de varredura linear para anodos de aço inoxidável e de titânio revestido com óxido de rutênio.

A Figura 3 apresenta a voltametria cíclica do processo anódico. As três principais reações, a decomposição da água e a formação dos dois óxidos de cobre Cu_2O e CuO são indicadas por setas e estão de acordo com os valores de potenciais apresentados nas equações (3) a (5).

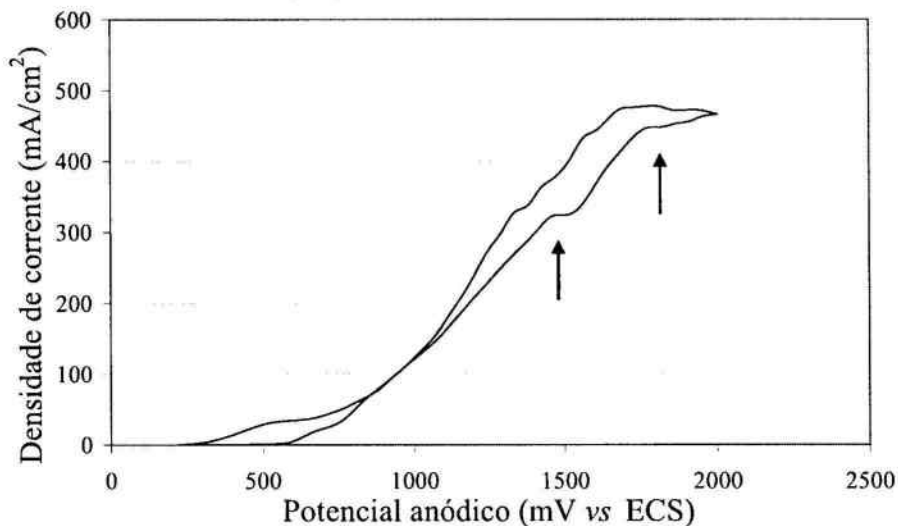
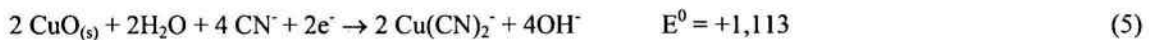


Figura 3 – Voltametria cíclica empregando anodo de titânio revestido com óxido de irídio.

4.2 – Testes em Reator Eletroquímico.

Os resultados obtidos nos quinze ensaios realizados estão listados na Tabela 1. Pode-se verificar que foram obtidas eficiências de remoção de cobre superiores a 99% em faixas de potenciais catódicos entre -1400 a -1800 mV.

Tabela I – Resultados obtidos nos testes empregando reator eletroquímico.

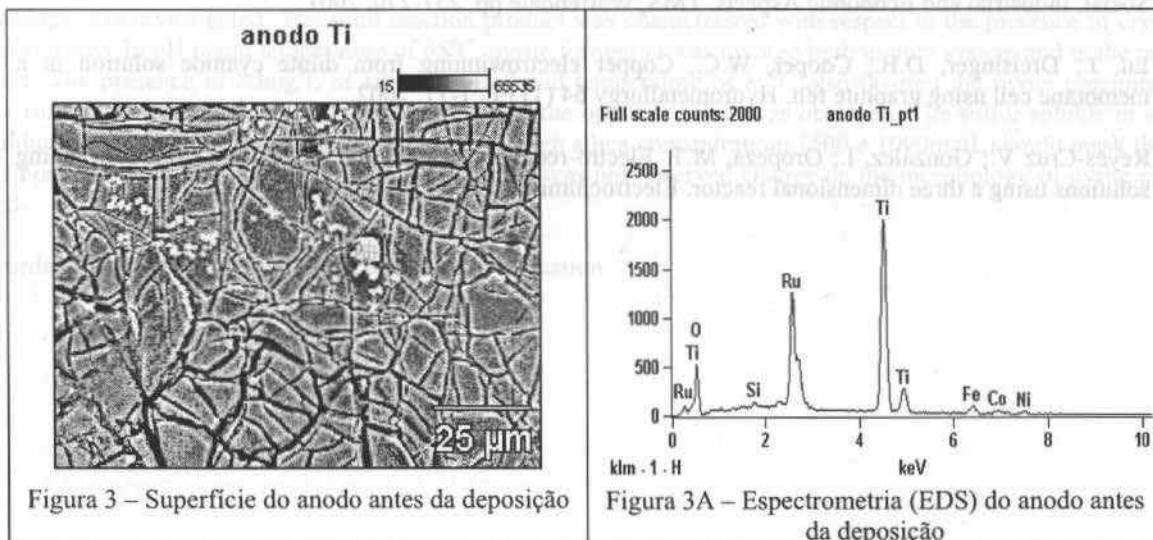
Teste	Concentração de Cobre (g/L)		Eficiência Remoção de Cobre (%)	Potenciais		Eficiência de Corrente (%)	Densidade de Corrente	
	Inicial	Final		Catódico (mV)	Anódico (mV)		Catódico (mA/cm ²)	Anódico (mA/cm ²)
1	0,334	0,0020	99,40	-1701	779	2,55	2,62	19,28
2	0,299	0,0030	99,00	-1705	765	1,99	2,04	15,00
3	0,307	0,0020	99,35	-1704	597	2,04	1,96	14,42
4	0,257	0,0020	99,22	-1700	580	3,44	1,19	8,79
5	0,294	0,0010	99,66	-1705	433	4,85	1,07	6,87
6	0,324	0,0006	99,81	-1703	432	5,35	1,19	4,24
7	0,281	0,0005	99,82	-1818	483	3,29	3,43	6,11
8	0,301	0,0005	99,83	-1813	391	3,52	3,43	6,11
9	0,293	0,0005	99,83	-1835	425	3,43	1,72	3,05
10	0,292	0,0005	99,49	-1633	444	3,42	1,70	6,11
11	0,245	0,0010	99,59	-1426	349	4,68	1,60	1,40
12	0,289	0,0005	99,83	-1599	395	3,58	4,10	2,20
13	0,315	0,0005	99,84	-1702	893	1,84	10,10	9,00
14	0,264	0,0120	86,01	-1795	393	2,95	1,70	3,05
15	0,242	0,0790	67,36	-1381	312	4,30	1,10	1,00

O decimo quarto teste foi realizado sem o emprego da recirculação do eletólito, o que acarretou uma redução da eficiência de remoção de cobre de cerca de 13% quando comparado com o decimo ensaio que empregou a mesma densidade de corrente e valores mais baixos de potenciais catódicos. Tal fato, demonstra que o transporte de massa é um fator importante no processo de deposição de ciano-complexos de cobre.

Um fato a ser salientado é que em valores de potencial catódico inferior a -1400 mV a eficiência de remoção de cobre cai significativamente, como pode ser visto no resultado do teste quinze.

Os melhores resultados de eficiência de corrente obtidos foram nos testes em que a densidade de corrente catódica se encontravam em valores entre $1,1$ a $1,6$ A/cm².

Ao longo dos experimentos verificou-se a formação de um filme na superfície do anodo. Desta forma, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e espectrometrias de energia dispersiva (EDS) do anodo. Os resultados obtidos indicam que no final do processo de deposição de cobre toda a superfície do anodo encontra-se recoberta por óxido de cobre, conforme pode ser visto nas Figuras 3, 3A, 4 e 4A.



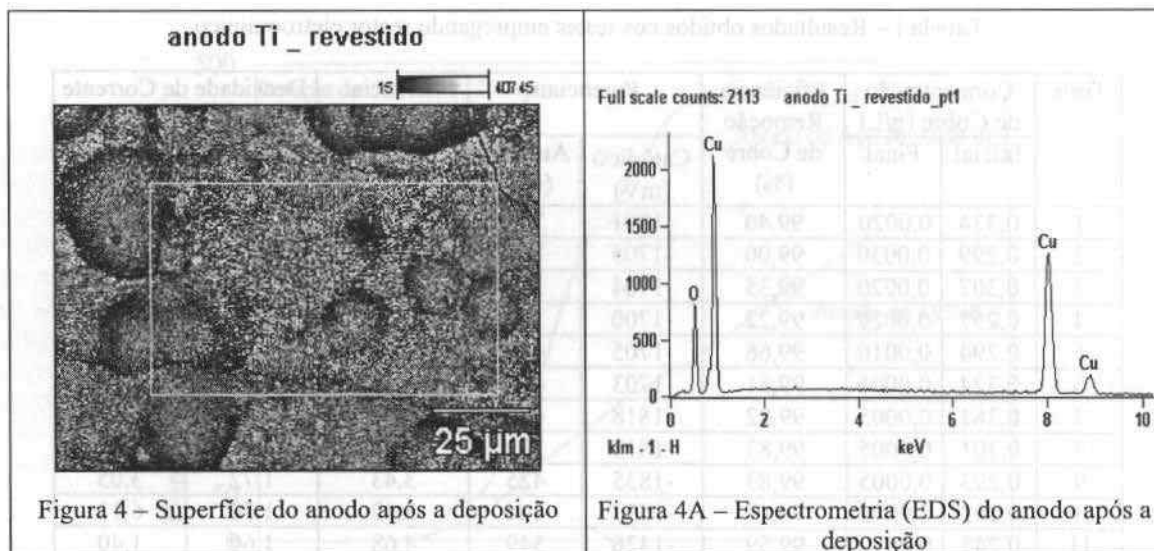


Figura 4 – Superfície do anodo após a deposição

Figura 4A – Espectrometria (EDS) do anodo após a deposição

5 – CONCLUSÕES

O emprego de uma rota eletroquímica para o tratamento de um efluente contendo ciano-complexos de cobre mostrou-se viável, com a concentração de cobre final ficando em 0,5 mg/L.

As melhores eficiências de remoção de cobre são obtidas em potenciais catódicos maiores que -1400 mV. As condições em que foram utilizadas elevadas densidades de corrente tanto catódica como anódica não foram favoráveis em relação à eficiência de corrente.

O teste em que não foi utilizada a recirculação do eletrólito mostrou que o transporte de massa desempenha um importante papel no processo de deposição de cobre.

6 – REFERÊNCIAS

Đudek, D.A.; Fedkiw, P.S. Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte. I Current distribution on stationary disk. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1), pp. 16-30, 1999

Goode, J.R.; McMullen, J.; Wells, J.A., Thomas, K.G. Cyanide and the environment: Barrick Gold Corporation's perspective. In: Young, C.A.; Tidwell, L.G.; Anderson C.G. (Eds) *Proceeding of Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*. TMS, Warrendale pp. 257-270, 2001

Lu, J.; Dreisinger, D.B.; Cooper, W.C., Copper electrowinning from dilute cyanide solution in a membrane cell using graphite felt. *Hydrometallurgy* 64 (1) PP. 1-11, 2002

Reyes-Cruz V.; González, I.; Oropeza, M.T. Electro-recovery of gold and silver from cyanide leaching solutions using a three dimensional reactor. *Electrochimica Acta* 49 (25), pp 4417-4423, 2004.