

RECUPERAÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES DE CIANÍDRICOS DE MINERAÇÃO DE OURO COM CATODOS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 E TITÂNIO

Achilles Junqueira Bourdot Dutra ¹
Flávio de Almeida Lemos ²

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo comparativo entre telas de aço inoxidável e de titânio, como catodo, com vistas ao desempenho energético e às taxas de remoção de metais. Foram empregadas ferramentas estatísticas visando a identificação das variáveis significativas no processo de recuperação eletrolítica de ouro, prata e cobre e oxidação do cianeto de efluentes da mineração de ouro. Para uma solução sintética contendo, respectivamente, 0,5 mg/L de ouro, 7,5 mg/L de prata, 150 mg/L de cobre e 150 mg/L de cianeto livre. Empregando-se catodos de aço inoxidável após 180 minutos de eletrólise, foram obtidas remoções de cobre e prata em torno de 99,6% e 95,5%, respectivamente, além da completa remoção do ouro. Com catodos de titânio, nas mesmas condições, a recuperação de cobre foi de 99,3%, além de ter sido obtida uma completa remoção do ouro e da prata. Em ambos os casos, a oxidação de cianeto fica próxima a 99%. O consumo energético específico médio obtido com o catodo de titânio foi de 66,19 kWh/kg de metal, enquanto que, com o de aço inoxidável, foi de 88,29 kWh/kg.

Palavras-chave: Cianeto; Cobre; Efluentes; Processo eletrolítico.

RECOVERY OF METALS FROM GOLD MINING CYANIDE EFFLUENTS WITH AISI 304 STAINLESS STEEL AND TITANIUM CATHODES

Abstract

This paper presents a comparative study between stainless steel and titanium meshes to be used as cathodes, aiming at high metal recovery rates and good energetic performance. Statistical tools were used in order to identify the significant variables in the electrolytic recovery of gold, silver and copper and cyanide oxidation from gold mining wastewaters. For a synthetic solution containing respectively 0.5 mg/L gold, 7.5 mg/L silver, 150 mg/L copper and 150 mg/L free cyanide, after 180 minutes of electrolysis. Using stainless steel cathodes copper and silver removals of 99.6% and 95.5%, respectively, were obtained besides the complete removal of gold. With titanium cathodes under the same conditions, the copper recovery was 99.3%, and a complete removal of gold and silver was obtained. In both cases, the oxidation of cyanide is close to 99%. The average specific energy consumption obtained for the titanium cathode is 66.19 kWh/kg of metal, while for stainless steel as 88.29 kWh/kg.

Key words: Cyanide; Copper; Effluents; Electrochemical process.

1 INTRODUÇÃO

A geração contínua de grandes volumes de efluentes cianídricos, provenientes de diversas indústrias, mostra ser pertinente o desenvolvimento de novas tecnologias para a diminuição do referido contaminante.⁽¹⁾

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 materiais contendo uma quantidade maior de contaminantes tais como cobre, zinco, mercúrio, ferro e níquel, que tornam mais complexos os processos de tratamento de efluentes.⁽²⁾

O tratamento de efluentes gerados no processo de cianetação de minérios de ouro e prata é um dos maiores problemas da indústria de mineração de metais preciosos. Esses efluentes apresentam elevadas concentrações

¹ Engenheiro Metalúrgico, D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Cidade Universitária – Centro de Tecnologia, sala F210, Cep 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

² Engenheiro Químico, D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Cidade Universitária – Centro de Tecnologia, sala F210, Cep 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: lemos@metalmat.ufrj.br

de cianeto livre e de ciano-complexos metálicos. Uma diversidade de métodos tem sido proposta para o tratamento dessas águas residuais, muitos deles envolvendo o consumo elevado de reagentes químicos, desta forma, tornando os custos operacionais proibitivos.

De uma forma simplificada, os efluentes gerados nas minerações de ouro apresentam três formas de compostos cianídricos: cianeto livre, cianeto ácido levemente dissociado (WAD) e cianeto ácido fortemente dissociado (SAD). Há, naturalmente, outros compostos derivados do cianeto que estão presentes nas águas residuais tais como cianeto e tiocianato. O cianeto livre pode ser facilmente oxidado por degradação natural, mas o mesmo não se pode afirmar de alguns complexos cianídricos. Alguns pesquisadores atribuem que mortalidades de espécies silvestres, ocorridas próximas a bacias de rejeitos de minas de ouro, devem-se à presença de ciano-complexos metálicos.⁽³⁾

Apesar do baixo custo operacional do processo de degradação biológica do cianeto, os parâmetros mais críticos associados a esta rota incluem pH, temperatura, níveis de oxigênio e disponibilidade de nutrientes.⁽⁴⁾

A rota eletroquímica é potencialmente atrativa para o tratamento de efluentes cianídricos, uma vez que evita a estocagem e manuseio de grandes quantidades de agentes oxidantes, tais como hipoclorito e peróxido de hidrogênio, além de apresentar um tempo de reação relativamente curto e poder ser realizada em unidades compactas e modular e não gerar resíduos sólidos.⁽⁵⁾

A literatura cita dois métodos para o tratamento eletrolítico de efluentes contendo cianeto. O método denominado de indireto baseia-se 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. O segundo método, designado de oxidação direta dos íons cianeto, é adequado para soluções com concentrações elevadas de cianeto, acima de 1.000 mg/L.⁽⁶⁾

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.⁽⁷⁾ Esses pesquisadores concluem que o custo operacional do processo eletrolítico de oxidação de cianeto é 82,56% menor que o processo de oxidação química, devido ao fato desta última rota apresentar um elevado consumo de reagentes químicos e complexidade no manuseio e disposição dos resíduos sólidos gerados.

A utilização do aço inoxidável como eletrodo em processos eletrolíticos tem sido largamente descrita na literatura.⁽⁸⁾ Contudo, o titânio revestido com óxidos, geralmente de rutênio, irídio ou tântalo, vem sendo mais empregado como anodo dimensionalmente estável (DSA). Em virtude da menor densidade de corrente de troca do titânio, em comparação com a do ferro, para a reação de geração de hidrogênio,⁽⁹⁾ espera-se obter melhores efici-

ências de corrente para deposição dos metais empregando catodos de titânio, uma vez que a geração de hidrogênio é a principal reação paralela associada à obtenção de metais a partir de soluções diluídas.

O presente trabalho apresenta os resultados de um estudo comparativo entre telas de aço inoxidável e de titânio, para serem empregadas como catodos, com vistas ao desempenho energético e taxas de remoção de metais contidos em efluentes cianídricos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As soluções de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ foram obtidas a partir da solubilização dos metais puros em água régia, seguida de etapas de purificação, com o intuito de obter pós-metálicos que, posteriormente, foram submetidos ao processo de cianetação com NaCN. A solução de ciano-complexo de cobre foi preparada pela dissolução de CuCN em NaCN. Foram realizadas misturas das soluções de forma que fosse obtido um efluente sintético contendo 150 mg/L de cobre, 7,5 mg/L de prata, 0,5 mg/L de ouro e 150 mg/L de cianeto livre, respectivamente.

O reator eletrolítico empregado neste trabalho foi confeccionado em acrílico, tendo sido projetado para utilizar telas metálicas superpostas como eletrodo. O reator pode ser classificado como uma célula de placas paralelas, monopolar, com convecção forçada e fluxo pistonado turbulento.

As telas de titânio foram confeccionadas a partir de chapa com espessura de 0,15 mm, com composição química compatível com a classificação de grau 2. O material foi submetido aos processos de expansão e laminação visando obter malhas com dimensões de 1,50 mm x 2,00 mm. Por ser um material de uso mais corriqueiro, a tela de aço inoxidável de 65 malhas foi adquirida diretamente de loja especializada no comércio de aços especiais.

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, que se encontrava posicionado sobre um agitador magnético provido de aquecimento.

No presente estudo foi realizado um planejamento fracionado 2^{6-1} somado a quatro réplicas no ponto central, totalizando 36 ensaios para cada tipo de material. As variáveis independentes e os níveis superiores e inferiores podem ser vistos na Tabela 1.

3 RESULTADOS

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados obtidos nas recuperações de cobre, ouro e prata, além da remoção do cianeto, da solução cianídrica sintética após

180 minutos de eletrólise, utilizando telas de aço inoxidável e titânio, respectivamente. Os resultados alcançados indicam ser possível atingir elevadas recuperações tanto dos metais como na oxidação do cianeto.

Tabela 1. Variáveis independentes e níveis empregados no planejamento experimental

Variáveis independentes	Nível inferior	Nível superior
Área catódica (m ²)	0,0911	0,2278
Área anódica (m ²)	0,0786	0,1572
Potencial catódico (mV vs ECS)	-1.600	-1.800
Vazão do eletrólito (m ³ /h)	0,001	0,01
Temperatura do eletrólito (°C)	40	60
Concentração inicial de CN ⁻ (mg/L)	50	150

Tabela 2. Recuperações de metais e remoção de cianeto após 180 minutos de eletrólise empregando telas de aço inoxidável como catodo

	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Recuperação de cobre (%)	99,6	97,5	100	0,7
Recuperação de ouro (%)	100	100	100	0,0
Recuperação de prata (%)	95,5	91,1	100	2,8
Remoção de cianeto (%)	99,1	90,5	99,9	2,6

Tabela 3. Recuperações de metais e remoção de cianeto após 180 minutos de eletrólise empregando telas de titânio como catodo

	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Recuperação de cobre (%)	99,3	97,2	100	0,9
Recuperação de ouro (%)	100	100	100	2,5
Recuperação de prata (%)	100	100	100	0,0
Remoção de cianeto (%)	99,6	89,1	99,9	3,3

Os cálculos das eficiências de corrente foram baseados somente na deposição do cobre, por ser o metal em maior concentração na solução e teoricamente por ser o metal menos nobre entre os três. Assim, os dados para ouro e prata não são apresentados no presente estudo.

Os decaimentos das eficiências de corrente em função do tempo de eletrólise podem ser vistos na Figura 1. Os resultados obtidos empregando telas de titânio foram sempre superiores aos obtidos com o catodo de aço inoxidável.

A Figura 2 apresenta as superfícies de resposta relacionadas à eficiência de corrente para a deposição de cobre após 180 minutos de eletrólise. Conforme esperado, menores potenciais catódicos e áreas catódicas mais reduzidas, que diminuem a geração de hidrogênio,

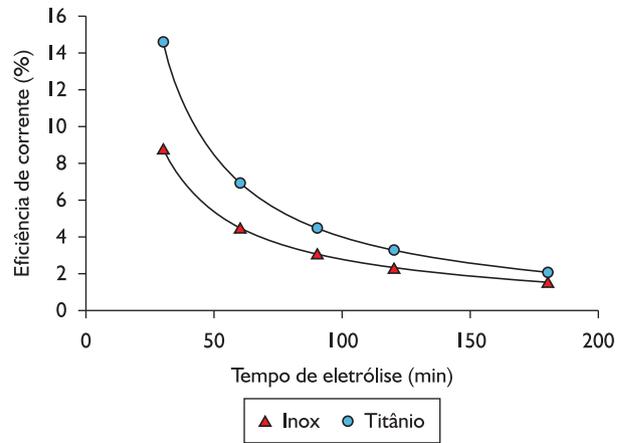


Figura 1. Eficiência de corrente para deposição de cobre em função do tempo de eletrólise.

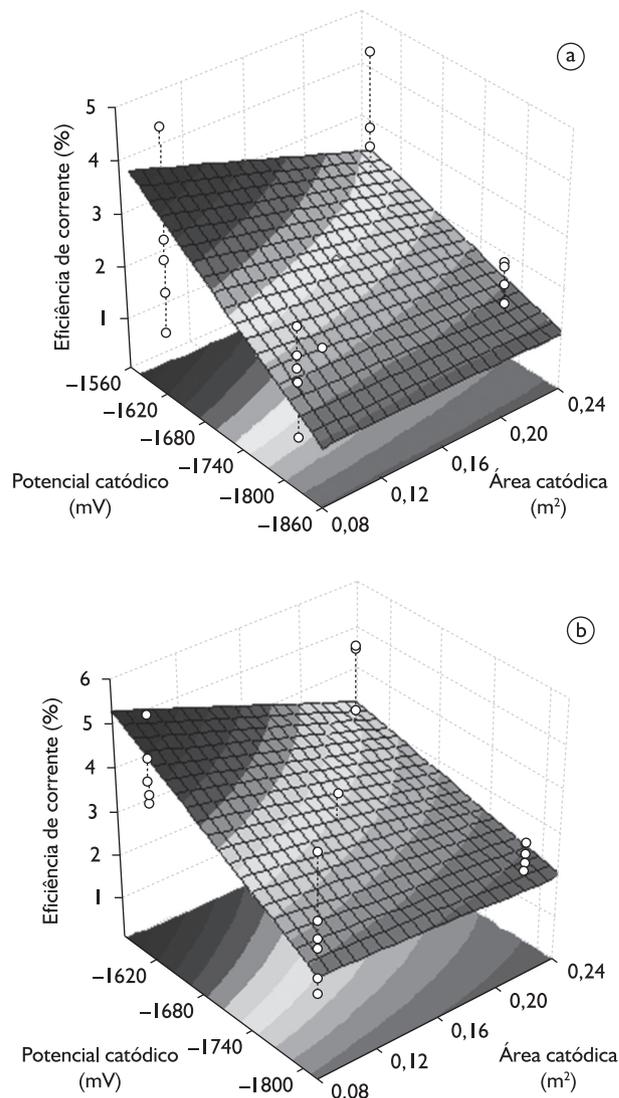


Figura 2. Superfícies de respostas para a eficiência de corrente para deposição de cobre em função do potencial catódico e área catódica empregando telas de aço inoxidável (a) e de titânio (b).

permitem a obtenção de valores mais elevados de eficiência de corrente para ambos os materiais empregados. Também pode ser visto o melhor desempenho das telas de titânio em relação às de aço inoxidável.

A Figura 3 apresenta a evolução do consumo energético específico para a deposição de Au-Ag-Cu ao longo do tempo de eletrólise. Para um período de 180 minutos de deposição, as telas de titânio apresentam um consumo energético 25% inferior ao obtido com as telas de aço inoxidável.

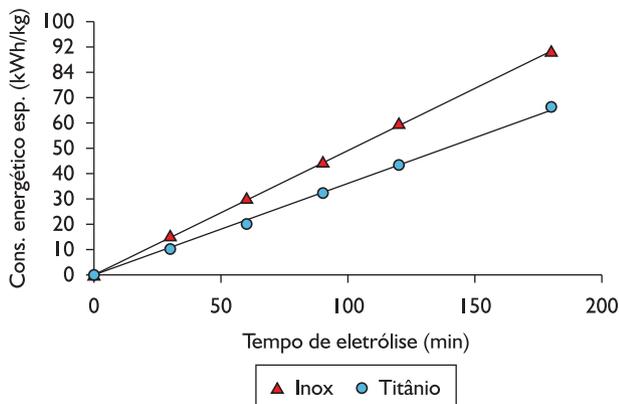


Figura 3. Variação do consumo energético específico para deposição de liga de Au-Ag-Cu em função do tempo de eletrólise.

Os diagramas de Pareto referentes aos consumos energéticos específicos para a deposição da liga de Au-Ag-Cu, empregando telas de aço inoxidável (a) e titânio (b) como catodo, podem ser vistos na Figura 4. Neste tipo de diagrama, o valor do módulo do efeito indica a influência de uma determinada variável independente no resultado da variável resposta. O sinal negativo sugere que uma redução no valor desta variável independente promove um aumento na variável resposta. Desta forma, o potencial catódico é a variável que mais afeta o consumo energético específico. A Figura 4 também aponta que a redução na temperatura do eletrólito, o aumento da área catódica e a redução da área anódica promovem elevações nos consumos energéticos específicos. Por outro lado, a concentração de cianeto livre e a vazão do eletrólito só são significativas nos ensaios onde foram empregadas telas de aço inoxidável como catodo.

4 DISCUSSÃO

Um diferencial do presente estudo é o emprego de soluções cianídricas sintéticas com composições similares aos efluentes gerados na metalurgia extrativa do ouro. Este fato acarreta a obtenção de elevados consumos energéticos específicos, por se tratar de efluentes diluídos.

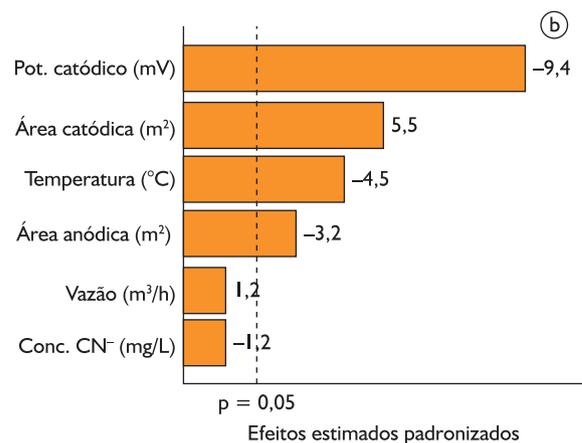
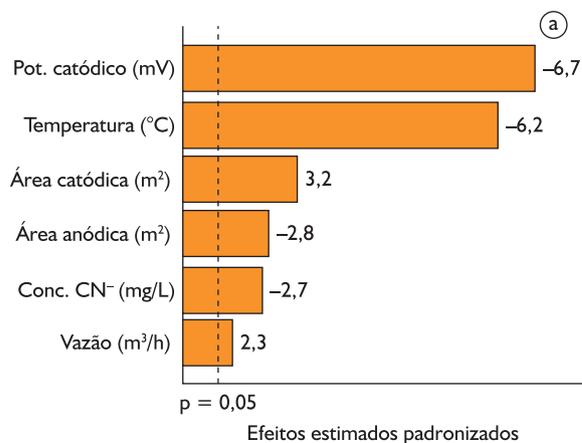


Figura 4. Diagramas de Pareto para o consumo energético específico para a deposição da liga de Au-Ag-Cu empregando telas de aço inoxidável (a) e titânio (b), após 180 minutos de eletrólise.

Baseado no valor de R\$ 237,92/MW, tarifa média da energia elétrica do mês de fevereiro de 2010, estabelecida para o setor industrial brasileiro⁽¹⁰⁾ e nos resultados obtidos neste estudo, o gasto com a energia para o tratamento do efluente cianídrico seria de R\$ 2,49/m³ empregando telas de titânio e R\$ 3,31/m³ para as telas de aço inoxidável. Cabe salientar que nestes valores não estão incluídas as receitas obtidas com a recuperação dos metais, o que tornaria a rota eletroquímica superavitária.

Um estudo de caso para a estimativa dos custos de diversos processos de regeneração e degradação de cianeto foi realizado por Adams e Lloyd⁽¹¹⁾ para um efluente contendo uma concentração de 605 mg/L de CN_{TOTAL}. Os processos que empregaram sulfato ferroso, SO₂/ar (Processo Inco) e peróxido de hidrogênio apresentaram os menores custos específicos do efluente tratado, R\$ 0,50, R\$ 1,14 e R\$ 2,11, respectivamente. Os tratamentos que utilizaram sulfito de sódio/ar (R\$ 4,41/m³), ácido de Caro (R\$ 5,59/m³) e metabissulfito de sódio (R\$ 6,30/m³) apresentaram custos significativamente mais elevados.

Para a completa degradação do cianeto de um efluente contendo 580 mg/L de CN_{TOTAL} , Zhou e Chin⁽⁷⁾ obtiveram consumos energéticos específicos entre 80 kWh/kg a 340 kWh/kg de cianeto, o que representaria um custo por efluente tratado entre R\$ 11,09/m³ a R\$ 47,17/m³, valor bem acima ao obtido no presente estudo.

Comparando os resultados obtidos para degradação eletroquímica do cianeto com outras técnicas usualmente empregadas, pôde-se verificar que eles são compatíveis com os alcançados por Kepa, Stanczyk-Mazanek e Stepniak,⁽¹²⁾ que utilizaram o sistema peróxido de hidrogênio/ozônio no tratamento de soluções cianídricas.

Na literatura podem ser encontrados trabalhos que apresentam melhores resultados para o consumo energético específico para deposição de cobre ou ligas de Au-Ag-Cu, por exemplo: Dutra, Rocha e Pombo⁽¹³⁾ obtiveram 11 kWh/kg Cu para tratar um efluente contendo 26 g/L de cobre e 27 g/L de cianeto, e Szpyrkowicz et al.⁽¹⁴⁾, que conseguiram consumos de 34,5 kWh/kg Cu e 30,4 kWh/kg Cu, para a recuperação de cerca de 95% sendo utilizados anodos de aço inoxidável e Ti/Pt do cobre e uma solução com concentração de Cu^{+} de 650 mg/L. Porém, cabe salientar que nesses dois casos as concentrações de ciano-complexo de cobre foram significativamente maiores que as empregadas no presente estudo.

A recuperação eletroquímica de ouro prata e cobre em meio cianídrico também foi estudada por Spitzer e Bertazzoli.⁽¹⁵⁾ O efluente empregado foi gerado na indústria de joalheria e as concentrações de CN_{TOTAL} , Au, Ag e Cu foram de 721 mg/L, 140 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L e 617 mg/L, respectivamente. Como esse estudo visava a

recuperação seletiva de ouro e prata, o potencial catódico foi mantido em torno de -140 mV (ECS). O consumo energético específico foi de apenas 2,9 kWh/kg de liga. Contudo, as recuperações de Au, Ag e Cu foram de apenas 38%, 10% e 58%, respectivamente.

5 CONCLUSÕES

- 1) Os resultados obtidos mostram que o consumo energético específico para a deposição de uma liga de Au-Ag-Cu, empregando telas de titânio, é 25% menor quando comparado ao consumo alcançado com tela de aço inoxidável após 180 minutos de eletrólise, nas mesmas condições operacionais.
- 2) O processo eletroquímico apresenta elevadas eficiências tanto para as recuperações dos metais, como para a oxidação do cianeto após 180 minutos de eletrólise.
- 3) Os custos operacionais estimados para o processo eletrolítico no tratamento de efluentes cianídricos são compatíveis com outras técnicas largamente empregadas na indústria, com a vantagem de não empregar grandes quantidades de reagentes químicos e de não gerar resíduos sólidos tóxicos.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 DASH, R. R.; GAUR, A.; BALOMAJUMDERB, C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n.1, p. 1-11, Apr. 2009.
- 2 GÖNEN, N.; KABASAKAL, O. S.; ÖZDİL, G. Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, n.1-3, p. 231-236, Sept. 2004.
- 3 DONATO, D. B. et al. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International*, v. 33, n. 7, p. 974-984, Oct. 2007.
- 4 AKCIL, A. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances*, v. 21, n. 6, p. 501-511, Sept. 2003.
- 5 STAVART, A.; LEROY, C.; VAN LIERDE, A. Potential use of carbon felt in gold hydrometallurgy. *Minerals Engineering*, v. 12, n. 5, p. 545-58, May 1999.
- 6 BAKIR, Ü.; ÖGÜTVEREN, Ü.; KOPARAL, S. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. *Water Research*, v. 33, n. 8, p. 1851-1856, Jun. 1999.
- 7 ZHOU, C. D.; CHIN, D. T., Copper recovery and cyanide destruction with a plating barrel cathode and packed-bed anode. *Plating and Surface Finishing*, v. 80, n. 6, p. 69-78, Jun. 1993.
- 8 SZPYRKOWICZ, L. et al. Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide - Part I: In situ formation of the electrocatalytic, *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 2, p. 523-533, Jan. 2005.
- 9 PLETCHER, D.; WALSH, F. C. *Industrial electrochemistry*, London: Chapman and Hall, 1990.

- 10 AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Relatório de Consumidores, consumo, receita e tarifa média por região. Disponível em: <<http://rad.aneel.gov.br/reportserverSAD>>. Acesso em: 15 fev. 2010.
- 11 ADAMS, M.; LLOYD, V. Cyanide recovery by tailings washing and pond stripping”, *Minerals Engineering*, v. 21, n. 6, p. 501-508, May 2008.
- 12 KEPA, U.; STANCZYK-MAZANEK, E.; STEPNIAK, L. The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water., *Desalination*, v. 223, n. 1-3, p. 187-193, Mar. 2008.
- 13 DUTRA, A. J. B.; ROCHA, G. P.; POMBO, F. R. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n.2, p.648-655, Apr. 2008.
- 14 SZPYRKOWICZ, L. et al. Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti:Pt and an SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 2-3, p. 381-7, Nov. 2000.
- 15 SPITZER, M., BERTAZZOLI, R. Selective electrochemical recovery of gold and silver from cyanide aqueous effluents using titanium and vitreous carbon cathodes. *Hydrometallurgy*, v. 74, n. 3-4, p. 233-242, Oct. 2004.

Recebido em: 11/02/2011

Aceito em: 12/06/2011