

DESTRUIÇÃO ELETROLÍTICA DE CIANETO

Fábio Henrique Silva dos Santos.

Bolsista de Inic. Científica, Química (Bacharelado e Licenciatura), UFF

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). Portanto, devido a alta toxidez do cianeto, o descarte de efluentes de processos e/ou indústrias que o utilizam exigem

um tratamento rigoroso de modo a minimizar a sua concentração. Dentre as rotas químicas convencionais de tratamento desses efluentes podemos citar: emprego de mistura so_2/ar , degradação biológica, oxidação pelo uso do peróxido de hidrogênio, oxidação pelo hipoclorito de sódio, etc. sendo os dois últimos os principais agentes oxidantes em uso. Entretanto, o processo via degradação eletrolítica surge, pois, como rota promissora nesse tratamento visto que não faz uso de produtos químicos minimizando, assim o impacto adicional da salinidade

1. INTRODUÇÃO

O processo de cianetação 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 descritos acima 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 ordem de 0,1 a 0,3% p/v, enquanto na indústria de galvanoplastia tais concentrações chegam até a 150 g/L, o que resulta na geração de efluentes, quase sempre, com concentrações da ordem de 3 a 5 g/L.

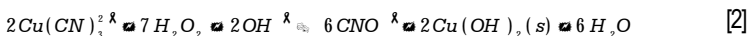
Apesar de não ser acumulativo no organismo a maioria dos problemas sérios decorrentes da utilização de cianeto consiste nos efeitos crônicos e letais nos seres vivos. Em particular, as espécies aquáticas são mais propensas a serem intoxicadas, de médio a longo prazo, e o resultado é diverso (diminuição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

A legislação ambiental brasileira é bastante recente, data de 1980. A nova constituição apresenta um capítulo sobre meio-ambiente (VI), mas trata de leis gerais restando a alguns estados tratarem de regulamentações mais específicas. O estado de São Paulo, por exemplo, onde a CETESB é muito atuante, instituiu a lei nº 997 que, entre outros parâmetros, estabelece como concentração máxima de cianeto o limite de 0,2 mg L⁻¹ para descarte de efluentes e provisão de água doméstica. Para efeito de comparação no Canadá este limite é 0,1 mg L⁻¹ e na África do Sul 0,5 mg L⁻¹.

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 insolúveis⁴¹. 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

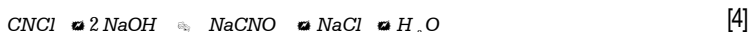


Observa-se, na prática, quando da utilização desse agente oxidante, apesar da vantagem da geração de água, como um dos produtos da reação, que é necessário tempo superior a 30 minutos para que a degradação, principalmente de alguns ciano-complexos, como por exemplo o de cobre, aconteça na sua totalidade. Além disso, esse reagente não degrada os chamados complexos refratários, tais como o ferro e ferri-cianetos ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$).

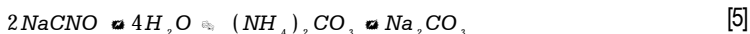
No caso da utilização do hipoclorito de sódio, observase uma intensificação no processo oxidativo, quer seja do cianeto livre quer dos ciano-complexos metálicos, que é da ordem de 15 minutos. No entanto, quando do tratamento de efluentes contendo concentrações da ordem de g.L^{-1} , temos como desvantagem, 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:

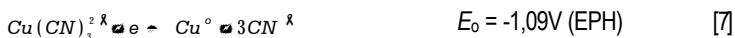


O processo eletroquímico por sua vez é capaz de recuperar metais, a partir de seus ciano-complexos, e, simultaneamente, destruir o cianeto livre que,

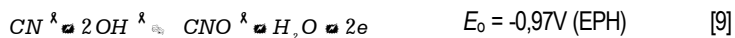
freqüentemente, são descartados nos efluentes das galvanoplastias^[6]. O processo eletrolítico em estudo compreende a redução dos ciano-complexos com a conseqüente deposição dos metais na superfície catódica utilizada, bem como a oxidação dos íons cianeto a cianato, dióxido de carbono e gás nitrogênio num único sistema reacional.

Considerando um efluente contendo um ciano-complexo de cobre e cianeto livre, as reações catódicas e anódicas do processo eletrolítico em questão são^[6]:

No cátodo:



No ânodo:



2. OBJETIVO

Esse estudo visa o tratamento eletrolítico de efluentes contendo cianeto livre e ciano-complexos propiciando a oxidação dessas espécies com a conseqüente redução dos íons metálicos. Como resultado, pretende-se obter um efluente livre de cianeto bem como dos metais pesados, originalmente contidos em tais efluentes.

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 1.

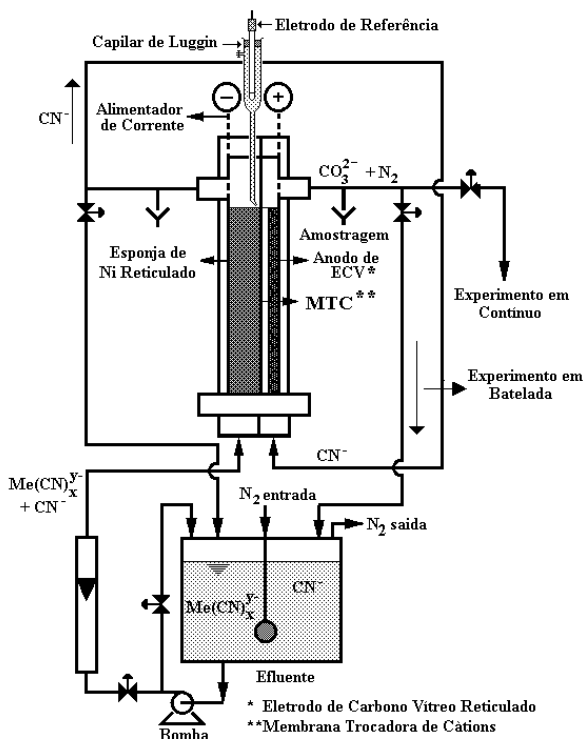


Figura 1 – Sistema reacional utilizado no processo eletrolítico

Como pode ser visualizado nessa figura, o cátodo é constituído de uma esponja de níquel reticulado e o ânodo de carbono vítreo reticulado, ambos com áreas superficiais específicas expandidas. A esponja de níquel utilizada possui uma área superficial específica da 1700 m^{-1} e 26 *ppi* (*pores per inch*), sendo utilizada em dois comprimentos distintos (10 e 12 cm), enquanto que a de carbono vítreo possui uma área de 6600 m^{-1} com 100 *ppi*. O efluente em questão contém cianeto livre, da ordem de 400ppm, e ciano-complexo de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$), perfazendo uma concentração de 442ppm em cobre. Os experimentos foram realizados potenciostaticamente utilizando-se um

potenciostato/galvanostato MCE 8257 (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 valores como -1,6V e -1,9V vs ECS (Eletrodo de calomelano saturado). A solução rica em cianeto livre (CN⁻) segue rumo ao ânodo, onde esses íons são oxidados. Alíquotas são retiradas, em intervalos de tempo preestabelecidos, das saídas dos compartimentos catódico e anódico para o devido acompanhamento da variação das concentrações de cobre e cianeto em solução. Antes de iniciado o processo eletrolítico, o eletrólito (efluente a ser tratado) é desaerado, pelo borbulhamento de nitrogênio, por 45 minutos, permanecendo esse borbulhamento, de forma menos intensa, durante todo o processo. Esse procedimento visa aumentar a eficiência de corrente, com relação ao processo de redução do ciano-complexo de cobre, minimizando o consumo de corrente para a redução do oxigênio, representada pela reação 11 no sentido da redução. Para efeito de avaliação da eficiência do processo de degradação das espécies cianídricas, foram considerados as aferições da eficiência de corrente (em %) e consumo de energia (em kWh.kg⁻¹) segundo as seguinte expressões:

Eficiência de corrente:

$$EC(\%) = \frac{V(C_i - C_f)}{nF} \frac{1}{\int_0^t I(t) dt} \cdot 100$$

Onde F = constante de Faraday ($9,649 \times 10^4$ C mol⁻¹), n = número de elétrons envolvidos no processo eletrolítico, V = volume de solução a ser tratada (dm³), C_i e C_f as concentrações de cianeto inicial e final respectivamente (mol dm⁻³), I intensidade de corrente (A) e t = tempo de eletrólise.

Consumo específico de energia: $E = \frac{nF}{M \cdot EC} \frac{100}{3600}$ (kWh.kg⁻¹)

Onde E = voltagem da célula (Volt), M = massa molecular

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos testes realizados foram avaliados os principais parâmetros que influenciam no processo eletrolítico como um todo. Tais parâmetros são:

comprimento da esponja de níquel utilizada como cátodo, variação do potencial catódico e da vazão de solução através da célula eletrolítica.

4.1. Influência do comprimento da esponja de níquel na eficiência de degradação do cianeto.

Para este tipo de avaliação foram utilizados eletrodos/cátodos com comprimentos de 10 e 12 cm com o objetivo de averiguar a influência do caminho percorrido pelas espécies eletroativas, ou seja, do ciano-complexo de cobre, quando dos processos catódicos. A tabela abaixo mostra a variação da eficiência de oxidação com o comprimento de cátodo, considerando uma vazão de $0,42 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ e um potencial catódico de $-1,6 \text{ V}$ vs ECS.

Tabela 1 - Efeito do comprimento da esponja na eficiência de degradação

Comprimento do cátodo (cm)	C _i (ppm)	C _f (ppm)	Eficiência de oxidação (%)
10	468	149	68,1
12	416,8	74,4	82,1

Observa-se que com o aumento do caminho catódico percorrido pelas espécies eletroativas ocorre um acréscimo na eficiência de oxidação em decorrência do aumento da área superficial disponível considerando a mesma intensidade de corrente.

4.2. Influência do Potencial Catódico na Eficiência de Degradação de Cianeto

Para este tipo de avaliação foram aplicados dois valores de potencial catódico, $-1,6\text{V}$ e $-1,9\text{V}$ vs ECS. Os resultados podem ser visualizados na tabela abaixo. Salieta-se que nestes testes foram fixados o comprimento catódico em 10 cm e a vazão de eletrólito em $0,42 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabela 2 – Influência do potencial catódico na eficiência de degradação de cianeto

Potencial Catódico (V vs ECS)	C _i (ppm)	C _f (ppm)	Eficiência de oxidação (%)
-1,6	365,1	241,1	33,9
-1,9	302,3	136,9	54,7

Acrescenta-se que este tipo de avaliação considera o potencial catódico, em lugar do anódico, visto que a real concentração de cianeto livre, em direção ao compartimento anódico, depende, exclusivamente, da eficiência de redução do ciano-complexo de cobre e, conseqüentemente, do potencial catódico que é controlado pelo potenciostato supracitado. Almeja-se que todo o cobre seja reduzido visando não sobrecarregar os processos anódicos que seriam acrescidos de mais uma reação anódica, ou seja, a oxidação do ciano-complexo de cobre com formação de cianato (CNO) e íons Cu^{+1} que seria liberado no efluente final. Como pode ser observado, na tabela anterior, quanto mais negativo é o potencial catódico mais eficiente é o processo de oxidação de cianeto visto que isto favorece o processo de redução do ciano-complexo de cobre diminuindo, por conseguinte, o envio dessas espécies para o compartimento anódico que se encarrega, tão somente, da oxidação dos íons cianeto e da evolução de oxigênio, reação concorrente para o consumo de energia.

4.3. Influência da vazão de eletrólito na eficiência de degradação de cianeto

Para este tipo de avaliação, amostras do eletrólito deixando o compartimento catódico foram analisadas para cianeto livre e cobre. A análise de cianeto livre, efetuada por potenciometria direta, teve por objetivo constatar o acréscimo de concentração desse íon por conta da sua liberação quando do processo de redução do ciano-complexo de cobre, como mostra a reação nº 7. Por outro lado a análise de cobre, efetuada por espectrometria de absorção atômica, visa, tão somente, avaliar a eficiência de redução do ciano complexo em questão. Foi fixado o potencial de $-1,6\text{V}$ no cátodo e o comprimento de 10 cm da esponja catódica.

Tabela 3 – Influência da vazão de eletrólito na eficiência de degradação de cianeto

Vazão (mL.s^{-1})	C_i (ppm)	C_f (ppm)	Eficiência de oxidação (%)
0,42	468,1	143,3	69,3
1,03	365,1	241,1	33,9

Observa-se que o aumento da vazão acarreta uma diminuição na eficiência de oxidação em decorrência de um menor tempo de contato das espécies eletroativas com as superfícies catódica e anódica, independente da intensificação do transporte de massa que o aumento da velocidade de fluxo possa ter causado.

Dos resultados mencionados acima, e considerando as fórmulas para os cálculos de eficiência de corrente e consumo de energia supracitadas, podemos dizer que os melhores valores encontrados, até o presente momento, foi de 56,71% de eficiência de corrente e de 5,45 kWh/kg de cianeto degradado e, no caso do processo de redução do ciano-complexo, da ordem de 19,60% de eficiência de corrente e de 6,46 kWh/kg de cobre reduzido. Tais resultados indicam que, independente da otimização de parâmetros operacionais, prevista para a continuidade desse estudo, o processo de degradação se mostra bastante factível considerando o fato de não criar salinidade adicional ao efluente e nem o manuseio de reagentes químicos perigosos utilizados nos processos químicos convencionais de degradação.

5. CONCLUSÕES

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

O sistema reacional se comportou de maneira satisfatória não somente com relação aos processos de degradação de cianeto mas também ao que se refere à redução do ciano-complexo de cobre, propiciando a liberação de um efluente livre dessas espécies, guardadas as devidas otimizações dos processos eletródicos e parâmetros operacionais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/MCT pelo patrocínio na realização desse trabalho e à equipe do DQA pelo suporte analítico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] McNULTY, T. A METALLURGICAL HISTORY OF GOLD, AM. MIN. CONG., SEPT. 20TH, 1989, SÃO FRANCISCO.
- [2] J. B. ŽDRA, 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).
- [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). "Eleetrolytic Decomposition of concentrated cyanide plating wastes", *Journal WPCF*, Vol. 39, n° 10, Part I, p. 1621-2.