

REGENERAÇÃO DE CIANETOS POR MEIO DE TECNOLOGIA AVR APLICADA A MINÉRIOS AURÍFEROS COM ALTO TEOR DE ENXOFRE ⁽¹⁾

Gerson Luis Miltzarek ⁽²⁾

Cristina Porciúncula ⁽³⁾

Alessandro Medina Pinto ⁽³⁾

Rubens Muller Kautzmann ⁽⁴⁾

Carlos Hoffmann Sampaio ⁽⁵⁾

RESUMO

O processo de tratamento de minérios auríferos gera soluções que contêm significativas quantidades de cianeto livre, compostos cianetados facilmente dissociáveis e complexos metálicos de cianeto. O objetivo deste trabalho é testar a eficiência da recuperação de cianeto, por meio de dispositivo destilador que simula as condições do processo AVR, utilizando-se compostos cianetados constituídos sinteticamente e soluções obtidas por meio de lixiviação sob agitação de dois minérios auríferos com alto teor de enxofre. O processo AVR trata da reciclagem do cianeto presente em soluções de processo clarificadas e pode ser utilizado com a finalidade de minimizar o impacto ambiental provocado pelas operações de tratamento de ouro. Foi constatado que a maior recuperação de gás cianídrico ocorre com a utilização de ácido nítrico como acidificador do licor da lixiviação. A presença de enxofre na solução lixiviada é considerada interferente no processo de recuperação de cianeto, pois permite a formação de tiocianato. Os resultados obtidos a partir dos testes realizados mostraram-se promissores quanto às recuperações de cianeto alcançadas, embora sejam necessários mais ensaios para atestar a potencialidade do processo em escala industrial, quando tratar-se de minérios auríferos com alto teor de enxofre.

Palavras-Chave: cianeto - avr - reciclagem

- (1) Trabalho a ser apresentado ao XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa - 23 a 26 de agosto de 1998, Águas de São Pedro, SP.
- (2) Geól., Doutorando, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- (3) Iniciação Científica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- (4) Eng. Minas, Doutorando, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.
- (5) Prof. Dr. Eng. Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Nota: Contribuição Técnica ACEITA. Texto não revisado devido às greves nas Universidades Federais

INTRODUÇÃO -

As plantas de beneficiamento de minérios auríferos geram volumes significativos de rejeitos metálicos e cianílicos, que apresentam como características valores extremos de pH (ácido ou alcalino), e reatividade na presença do íon cianeto. Os efluentes líquidos resultantes destes processos contêm altas concentrações de cianeto livre, compostos cianetados de alta solubilidade, cianato, tiocianato e cianetos complexados com metais pesados, os quais são potencialmente tóxicos e apresentam grau variado de estabilidade e tratabilidade. Estes rejeitos devem ser removidos das soluções antes do descarte, de preferência via degradação natural, e de acordo com as especificações da legislação ambiental vigente. Porém, a degradação natural não remove totalmente os complexos metalocianetos do efluente, sendo necessário utilizar um procedimento complementar de oxidação química.

Os parâmetros que controlam o processo de tratamento de minérios auríferos são: concentração de cianetos e de metais em solução, variação do pH, consumo de agente oxidante e cinética da reação. A perfeita integração entre estes fatores aponta alternativas técnicas para otimização da performance do processo e para redução de custos, incluindo o uso mais racional de reagentes.

Os cianetos aparecem nos rejeitos na forma ionizável, como CN^- e HCN , ou como complexos metalocianetos. O cianeto na forma livre ocorre raramente na natureza, devido a sua alta reatividade. Em geral, os cianetos estão ligados a outros compostos ou fixados por metais traços, com os quais formam complexos fortes. Os complexos cianílicos mais importantes que estão presentes nos rejeitos do beneficiamento de minérios auríferos são os que envolvem Fe, Ni, Cu, Zn, Co e Cd.

A estabilidade relativa dos complexos está associada à força com que os metais (ou o H) se acham quimicamente ligados ao cianeto. De uma forma geral, os complexos mais estáveis ($\text{Fe}[\text{CN}]_6^{4-}$ e $\text{Co}[\text{CN}]_6^{4-}$) são os menos tóxicos, por serem de dissolução lenta em solução. Já o CN^- e o HCN são mais tóxicos, em função do poder de hidrólise do CN^- .

Para a neutralização dos cianetos nos efluentes o cianeto na forma livre (CN^-) é oxidado a cianato e decomposto em diversos produtos, enquanto que na forma de gás cianídrico (HCN) o cianeto é volatilizado. Já na forma de complexos metálicos o cianeto é dissociado a CN^- e em seguida neutralizado, ou então é precipitado como complexo insolúvel. [1]

São utilizados diversos métodos de destruição de cianetos em efluentes de processos industriais, principalmente a degradação natural e a oxidação química. O processo AVR (acidificação-volatilização-reneutralização) trata da recuperação e reciclagem de cianeto em soluções clarificadas. O objetivo primário do tratamento é remover os complexos metalocianetos da polpa e produzir uma solução concentrada, que é submetida ao AVR para a recuperação do cianeto e o isolamento dos metais dissolvidos em um concentrado sólido para deposição ou posterior recuperação. [2]

O processo AVR é desenvolvido em três etapas: acidificação da solução clarificada, que transforma os cianetos em gás cianídrico, volatilização do gás cianídrico formado e, finalmente, a reneutralização da solução acidificada com a elevação do pH para a faixa neutra. A etapa de volatilização pode ser auxiliada por injeção de ar ao passar em tanques ou colunas de suspensão da cal ou solução de

NaOH, permitindo, com isto, a regeneração do cianeto para retorno ao circuito. A etapa de reneutralização também tem a função de precipitar íons metálicos, que podem ou não serem recuperados posteriormente.

A química do processo é baseada na reação dos complexos metálicos de cianeto em solução alcalina com ácido sulfúrico, com geração de HCN, e depois a reação deste com NaOH ou Ca(OH)_2 . O tiocianato e o ferrocianeto não são decompostos, mas podem ser removidos através de precipitação com outros metais provenientes de complexos menos estáveis.

O AVR distingue-se dos métodos clássicos de degradação de cianetos usados pelas plantas de beneficiamento de ouro, já que permite a recuperação de cianeto e a separação dos metais. Além disso, a água também é reciclada, o que pode ser essencial em áreas onde os recursos hídricos sejam escassos.

EXPERIMENTAL -

Os minérios utilizados neste trabalho são provenientes das jazidas de Riacho dos Machados e Fazenda Brasileiro, MG, ambas pertencentes a Companhia Vale do Rio Doce. A rocha fonte do minérios é um quartzo-muscovita xisto cuja mineralização é constituída predominantemente por sulfetos (pirrotita, arsenopirita, pirita e calcopirita), aos quais o ouro encontra-se associado. [3]

Para os testes de lixiviação dos minérios ROM a polpa foi preparada com 1kg de minério (cominuído 85% < 0,074mm) e 1l de água destilada. Utilizou-se pré-aeração durante 2h, a concentração de NaCN situou-se entre 1000 e 500 mg/L e o tempo de ensaio foi de 8h. Em cada lixiviação foram extraídos em torno de 600mL de licor que foram assim submetidos aos testes de destilação para recuperação de HCN. A lixiviação foi realizada mantendo-se os valores de pH entre 9,5 e 11,5, com correções ao longo do ensaio. [4] O cianeto livre foi determinado por titulação direta, enquanto o cianeto total foi obtido por meio de destilação e medido por titulação. [5]

A partir dos testes de lixiviação foram obtidas soluções cianetadas, visando os testes de AVR para determinação de cianeto total. Para a realização do AVR alíquotas de 250ml de solução foram colocadas em frascos de digestão. Nestes frascos são adicionadas 50ml de solução 1:1 de ácido nítrico, com o objetivo de dissociar os complexos metálicos de cianeto e assim permitir a formação de HCN, liberando elementos metálicos em solução. As amostras assim condicionadas foram destiladas durante uma hora. O gás cianídrico volatilizado da amostra acumulou-se num tubo de absorção contendo uma solução com 50ml de NaOH 1M e 50ml de água destilada, a qual foi encaminhada à titulação. Devido ao fato dos minérios conterem quantidades apreciáveis de enxofre, foram adicionadas quantidades variáveis de acetato de chumbo ao tubo de absorção de HCN, permitindo assim a formação de sulfeto de chumbo e consequentemente maior disponibilidade de gás cianídrico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO –

Na tabela 1 encontram-se os valores da análise elementar representativa dos minérios estudados e que foram obtidos por meio de espectrometria de absorção atômica. [6] De acordo com estes dados o enxofre aparece como um dos principais constituintes nas amostras, principalmente na forma de sulfetos metálicos.

Tabela 1 – Análise química elementar dos minérios utilizados neste trabalho por meio de espectrometria de absorção atômica.

ELEMENTOS	TEOR	
	Riacho dos Machados	Fazenda Brasileiro
Si (%)	27,9	50,0
Fe (%)	7,0	14,0
S (%)	2,9	3,0
As (%)	0,3	1,2
Al (%)	-	10,0
Ca (%)	-	5,0
K (%)	2,6	-
Mg (%)	-	1,5
Au (ppm)	7,7	12,0
Ag (ppm)	3,5	2,0
Cu (ppm)	106,0	-
Ni (ppm)	120,0	-

Com os objetivos de testar a eficiência do dispositivo destilador para determinação de cianeto total, e assim maximizar a recuperação de cianeto na forma de gás cianídrico, reconhecer as relações químicas que se estabelecem durante o procedimento de destilação, e a partir daí constituir parâmetros de controle de processo para os testes com as soluções da lixiviação dos minérios auríferos, foram constituídos compostos sintéticos a partir de soluções padrões preparadas com os íons metálicos presentes nos minérios estudados (tabela 2). Em balões volumétricos de 250mL foram colocados 10mL de solução contendo cada um dos seguintes íons: ferro, cobre, níquel, zinco, ouro e cádmio, e mais os volumes estequiométricos de CN^- para permitir a formação dos complexos. Os valores de recuperação alcançados (82-93%) demonstram um controle razoável para o funcionamento do destilador, embora ainda não se possa assegurar a reprodutibilidade dos teores. Apesar dos resultados animadores, a recuperação de cianeto a partir de compostos sintéticos necessita de um maior número de repetições dos testes a fim de se delimitar as margens de erro razoáveis para este tipo de ensaio.

Tabela 2 – Recuperação de $[\text{CN}]_{\text{total}}$ obtida por meio de destilação de complexos metálicos de cianeto constituídos estequiometricamente.

	Concentração [ppm]	Recuperação $[\text{CN}]_{\text{total}}$ [ppm]
Complexos		
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$	40 Cu + 160 CN^-	138
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	40 Au + 160 CN^-	131
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	40 Fe + 240 CN^-	219
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$	40 Cd + 160 CN^-	149
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$	40 Ni + 160 CN^-	145
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$	40 Zn + 160 CN^-	141

Foram realizados testes de cianetação com os dois minérios, com o objetivo de constituir soluções cianetadas reais e a partir daí avaliar as recuperações de HCN obtidas. Os valores de cianeto total variaram de acordo com o reagente acidificador utilizado. Com aplicação de ácido sulfúrico a recuperação foi zero, mas foi detectado HCN colocando-se acetato de chumbo no tubo de absorção. Da mesma forma, a utilização de ácido fosfórico não apresentou resultados significativos. As melhores recuperações alcançadas ao longo dos testes de destilação com o uso de soluções de cianetação foram obtidas utilizando-se ácido nítrico como acidificador.

O quadro abaixo sintetiza os principais resultados até agora obtidos durante os testes de destilação para recuperar cianeto total na forma de HCN. O teor $[\text{CN}]$ inicial refere-se ao cianeto livre medido ao final da lixiviação, enquanto os valores de $[\text{CN}]_{\text{total}}$ indicam o cianeto total determinado ao final da destilação. A utilização de ácido nítrico como acidificador da amostra mostrou recuperações de HCN muito superiores aos demais ácidos testados, além de não exigir reagentes complementares.

Tabela 3 – Recuperações de $[\text{CN}]_{\text{total}}$ obtidas por destilação em soluções resultantes de 5 ensaios de cianetação. [RM = Riacho dos Machados; FB = Fazenda Brasileiro]

	Vol Amostra (mL)	Ácido	$[\text{CN}]_{\text{inicial}}$ (ppm)	$[\text{CN}]_{\text{total}}$ (ppm)
Solução de Cianetação				
RM I	250	HNO_3	200	341
RM I	250	H_2SO_4	200	166*
RM II	250	HNO_3	220	212
RM II	250	H_2SO_4	220	108*
RM III	250	HNO_3	310	416
FB I	250	HNO_3	846	815
FB II	250	HNO_3	530	529

* Acetato de chumbo no tubo de absorção de HCN

Os testes de cianetação RM I, RM II e RM foram realizados de acordo com os procedimentos apresentados em [experimental], enquanto nos testes FB I e FB II foi colocado excesso de cianeto na polpa a ser lixiviada. De acordo com os dados da tabela a aplicação de ácido sulfúrico como agente acidificador da solução cianetada só apresentou recuperação de HCN quando colocou-se acetato de chumbo no tubo de absorção de HCN em meio alcalino, e sempre abaixo do valor determinado de cianeto livre medido após a lixiviação. O uso de ácido nítrico como acidificador apresentou desempenho diferente durante a destilação. Os valores de cianeto total foram maiores ou muito próximos daqueles referidos de cianeto livre, mesmo nos testes de lixiviação realizados com excesso de cianeto, enquanto que a reneutralização da solução acidificada não indicou a presença de cianeto remanecente ao término da destilação. As discrepâncias quanto aos valores finais obtidos podem estar relacionados a diversos fatores. Mesmo adotando-se uma metodologia para a realização do ensaio de cianetação são tantos os parâmetros de controle ao longo do tempo que é difícil assegurar a padronização das soluções cianetadas. Neste trabalho tentou-se apenas correlacionar os valores medidos de cianeto livre após a cianetação com os teores de cianeto total determinados por titulação ao final da destilação. Assim, é possível constatar que as amostras RM I e RM III apresentam teores de cianeto total bem superiores aos teores de cianeto livre medidos antes da destilação. Já as demais amostras apresentam teores de cianeto livre e cianeto total bem mais próximos, sugerindo menor liberação de cianetos a partir dos complexos metálicos. A continuidade dos testes deverá esclarecer se estas duas situações são devidas a diferentes condições de realização dos testes de cianetação ou se estão relacionadas à constituição química dos minérios, como por exemplo maior conteúdo de ferro nas amostras FB (tabela 1) e consequente formação de ferrocianetos.

As recuperações obtidas a partir da solução de cianetação permitem algumas considerações acerca da química envolvida no processo. Quando a solução é acidificada as formas livre e dissociável de cianeto são prontamente convertidas a gás cianídrico, enquanto a dissociação dos complexos metálicos de cianeto depende da força da ligação química dos elementos constituintes.

A acidificação da amostra com ácido sulfúrico resultou em recuperação zero de cianeto, provavelmente porque todos os cianetos, simples e complexos, foram decompostos, de acordo com a reação [7]:



A utilização de ácido nítrico como acidificador, por sua vez, mostrou-se produtiva, já que, devido aos altos conteúdos de enxofre nas amostras e consequente formação de tiocianato, não detectado por titulação, a simples adição de ácido sulfúrico na etapa de acidificação foi insuficiente para disponibilizar cianeto na forma de HCN, sendo necessário incluir na reação Pb^{+2} , neste caso na forma de acetato de chumbo, para assim formar sulfeto de chumbo e liberar cianeto no tubo de absorção:



A recuperação de cianeto total aumentou com a utilização de ácido sulfúrico e mais a adição de Pb^{+2} para precipitar os sulfetos presentes, mas os resultados obtidos até este momento mostraram que a recuperação de HCN com este procedimento é de aproximadamente 50% do valor obtido com o uso de ácido nítrico. Desta forma, no caso de minérios com altos teores de enxofre, sugere-se a adoção de procedimentos de pré-aeração que inibam a formação de tiocianatos durante o processo de lixiviação do minério aurífero.

CONCLUSÕES -

Testes de destilação simulando as condições de AVR aplicados para a determinação de cianeto total e recuperação de HCN mostraram-se promissores. Foi constatado que a maior recuperação de HCN ocorre com a utilização de ácido nítrico como acidificador do licor da lixiviação. Quando foi usado ácido sulfúrico sem Pb^{+2} no tubo de absorção de gás cianídrico a recuperação de cianeto foi nula. Na presença de Pb^{+2} a recuperação de cianeto foi aproximadamente a metade da obtida com a utilização de ácido nítrico como acidificador. Porém é necessário incrementar os testes com soluções sintéticas, visando uma melhor compreensão dos mecanismos químicos que atuam durante a formação e posterior dissociação dos complexos metálicos de cianeto, e que influenciam a performance do processo de recuperação de HCN.

AGRADECIMENTO -

Os autores agradecem a colaboração da Companhia Vale do Rio Doce, que forneceu os minérios auríferos de Riacho dos Machados e de Fazenda Brasileiro, e dos Engs. Dacildo Rodrigues de Souza e Lino Freitas pela participação em valiosas discussões técnicas sobre os procedimentos para realização dos testes de cianetação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -

1. Smith, A. & Mudder, T. The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes. Mining Journal Books Limited, London, 1991.
2. Riveros, P.A.; Molnar, R.; Basa, F. Treatment of a High-Cyanide Waste Solution for Cyanide and Metal Recovery. CIM Bulletin, pp. 153-156, march 1996.
3. Villwock, J.A. Caracterização Mineralógica do Minério de Ouro e Prata, Riacho dos Machados, Montes Claros, MG. Relatório interno LAPROM/UFRGS, 1995.
4. Kautzmann, R.M. Caracterização Tecnológica do Minério Aurífero de Riacho dos Machados - MG - Para Fins de Cianetação e Estudo da Utilização de Agentes Oxidantes na Lixiviação. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1996.
5. American Public Health Association - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 19th Edition, 1995.

6. Sampaio, C.H.; Miltzarek, G.L.; Kautzmann, R.M.; Dalpiaz, G.; Tochtrop Jr, E.F. Studies to the Application of AVT to a Cyanide Effluent from Riacho dos Machados Ore, Southeastern Brazil. SWEMP' 98: Fifth International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production. Ankara, Turquia, 1998.
7. Vogel, A. Química Analítica Qualitativa. Editora Mestre Jou, São Paulo, 5ª Edição, 1981.

CYANIDE RECOVERY USING AVR TECHNOLOGY TO A HIGH SULFUR CONTENT GOLD ORES

ABSTRACT

The treatment of gold ores generates solutions that contain significant amounts of free cyanide, easily dissociable cyanide compounds and metalocyanide complexes. The objective of this work is to test the cyanide recovery efficiency, by means of distillation in an apparatus that simulates the conditions of the AVR (acidification-volatilization-reneutralization) process. Synthetic cyanide compounds and solutions obtained by means of cyanidation under agitation of two gold ores with high content of sulfur were used. The AVR process aims at the recycling of the cyanide in clarified process solutions and can be used with the purpose of minimizing the environmental impact provoked by the operations of gold treatment. It was verified that the largest HCN recovery happens with the use of nitric acid as acidifying agent. The presence of sulfur in the leachate difficults the process of cyanide recovery, because it allows the formation of thiocyanate. The results obtained from the accomplished tests show promising with relation to the reached cyanide recoveries. However, more experiments are necessary to confirm the potentiality of the process in industrial scale.

Keywords: cyanide – avr – recycling