

TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE EFLUENTE CIANÍDRICO PARA RECUPERAÇÃO DE COBRE

G.P. Rocha^{1,2}, F.R. Pombo¹, A.J.B. Dutra¹

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro-Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Cidade Universitária - Centro de Tecnologia, sala F210 - CEP 21949-900 - Rio de Janeiro, RJ
E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

2 - Casa da Moeda do Brasil
Rua Rene Bittencourt, 371 - Distrito Industrial de Santa Cruz - CEP 23565-200 - Rio de Janeiro, RJ
E-mail: seqm@casadamoeda.com.br

RESUMO

O processo de eletrodeposição de cobre sobre aço-carbono a partir de eletrólitos cianídricos apresenta uma série de vantagens sobre banhos com outras composições, como por exemplo: a obtenção de depósitos altamente aderentes, elevado poder de cobertura e depósito com granulometria fina. Conseqüentemente, a maioria dos banhos para eletrodeposição de cobre se utiliza de eletrólitos cianídricos. Porém, após algum tempo de operação, o acúmulo de impurezas prejudica a qualidade do depósito, tornando, dessa forma, o banho inadequado e gerando então um efluente denominado sangria, que por possuir elevado teor de cobre e cianetos, requer tratamento para um descarte seguro, de acordo com a legislação ambiental.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver uma célula eletrolítica para remover o cobre dessa sangria numa forma pura, de modo a poder ser reutilizado na própria unidade de eletrodeposição, ou simplesmente comercializado. Foram obtidas sob condições favoráveis, em escala de laboratório, recuperações de cobre superiores a 99% após cinco horas de eletrólise de um banho contendo cerca de 26 g/L de cobre e 27 g/L de cianeto total. Foi obtida também uma redução substancial no teor de cianetos do banho, diminuindo significativamente a carga poluente do efluente a ser tratado.

PALAVRAS-CHAVE: efluente, cobre, cianeto, eletrorrecuperação.

1. INTRODUÇÃO

O cianeto é um complexante eficiente para o ouro, prata e outros metais. Esta propriedade permite que sais de cianeto sejam empregados com sucesso como agente lixiviante em minerações de ouro há mais de um século (Cheng *et al.*, 2002; Szyrkowicz *et al.*, 2005). Outro uso importante dos sais de cianeto ocorre nas indústrias de eletrodeposição, onde as propriedades complexantes do cianeto permitem a obtenção de depósitos metálicos finos, lisos e com alto poder de cobertura (Schlesinger e Paunovic 2000). Em ambos os casos, uma grande quantidade de efluentes contendo cianetos e metais pesados é gerada, havendo portanto necessidade de tratamento para reciclar ou destruir o cianeto contido nesses efluentes, bem como remover os metais pesados nele contidos, de modo a adequar o efluente aos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais.

A Casa da Moeda do Brasil (CMB) se utiliza do processo de eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono, em meio cianídrico, para a fabricação de moedas de um e cinco centavos, gerando dois tipos de efluentes cianídricos: águas de lavagem contendo cianeto e cobre numa forma diluída, em torno de algumas centenas de miligramas por litro, e o eletrólito contaminado, contendo também cobre e cianeto, porém num nível de concentração muito mais elevado, onde o cobre pode chegar a 27g/L e o cianeto de potássio a 13g/L. A contaminação se dá principalmente pela geração excessiva de carbonatos no banho alcalino, que prejudicam a qualidade do depósito de cobre quando presentes em concentrações superiores a 350 g/L. O eletrólito contaminado, conhecido como sangria, é removido continuamente da unidade de eletrodeposição de modo a manter o banho eletrolítico dentro de sua especificação de composição. Esses efluentes são tratados com hipoclorito de sódio, onde o cianeto é oxidado e o cobre é precipitado na forma de hidróxido, de acordo com as seguintes reações (Marsden e House, 1992):



O cianeto livre reage rapidamente com o hipoclorito para formar cloreto de cianogênio gasoso (reação (1)), que em soluções alcalinas é rapidamente hidrolisado, formando os íons cianato e cloreto (reação (2)). Se a concentração de hipoclorito for suficientemente elevada, o cianato é transformado em nitrogênio e gás carbônico, de acordo com a reação (3). O cianeto na forma de complexo fraco com certos metais, como o cobre, também é oxidado, de acordo com a reação (4), e o metal precipitado na forma de hidróxido. O efluente que sai deste tratamento deverá ter um teor residual de cianeto de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e um teor de cobre de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, para atender ao padrão de lançamento de efluentes estabelecido pelo CONAMA (Resolução 357 de 17 de março de 2005). Assim, o produto desse tratamento é basicamente uma lama de hidróxido de cobre em solução de cloreto de sódio. Essa lama se constitui num resíduo sólido perigoso, que deve ser armazenado e descartado de modo adequado.

Os processos eletrolíticos para tratamento de efluentes podem se tornar uma alternativa promissora por gerar menos, ou até mesmo nenhum resíduo e ainda permitir a eventual recuperação do metal numa forma pura, de acordo com as reações (5) e (6), que ilustram o caso de uma solução cianídrica contendo cobre.



No caso de efluentes cianídricos, estão relatados na literatura (Dutra *et al.*, 2002) vários estudos para o tratamento eletroquímico de soluções diluídas com eletrodos porosos, visando não só a oxidação do cianeto mas também a eventual recuperação de metais.

O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver uma célula eletrolítica para recuperar catódicamente o cobre da sangria da unidade de eletrodeposição da CMB numa forma pura, de modo que ele possa ser reutilizado na própria unidade de eletrodeposição ou mesmo comercializado. Um segundo objetivo seria a oxidação anódica do cianeto contido nessa sangria, que deve ocorrer simultaneamente à eletrorrecuperação do cobre, de modo a diminuir o impacto ambiental gerado por este efluente concentrado, no tocante ao cianeto, e diminuir o consumo de reagentes (principalmente o hipoclorito de sódio) utilizados na estação de tratamento de efluentes.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizados testes voltamétricos, empregando um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A, acoplado a um microcomputador com o software m270, para aquisição e tratamento de dados, para se obter informações a respeito dos potenciais de deposição das espécies presentes em solução. A célula de vidro empregada nos testes voltamétricos era composta de três partes: um compartimento central onde se encontrava o eletrodo de trabalho, um disco rotatório de aço inoxidável; o capilar de Luggin, onde se encontrava o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e finalmente o compartimento do contra-eleto electrodo (espiral de platina) que era separado do compartimento central, onde se encontrava o eletrodo de trabalho, por uma placa de vidro sinterizada, que funcionava como um separador mecânico, evitando a mistura das espécies formadas em cada um desses compartimentos. O eletrodo de trabalho era de aço inoxidável com 1cm^2 de área exposta, e a velocidade de rotação utilizada foi de 1500 rpm e a varredura de potencial foi realizada numa taxa de 3mV s^{-1} . Antes de cada teste voltamétrico purgou-se a solução com nitrogênio durante cerca de 40 minutos para se remover o oxigênio dissolvido.

Nos testes para a remoção eletrolítica do cobre foi utilizada uma célula de acrílico com apenas um compartimento e com um volume de 500 mL, alimentada por um reservatório de modo a tratar 1,0 L de solução. O esquema da célula e dos acessórios utilizados podem ser observados na Figura 1. Foram utilizados cinco anodos e quatro catodos com espaçamento de 1,0 cm. Para os catodos, foram utilizadas quatro telas de aço inoxidável AISI 304 dobradas seis vezes de modo a estender a área catódica específica, atingindo dessa forma $477,36\text{ cm}^2$ por catodo. Como anodos foram utilizadas cinco telas de titânio revestidas com óxidos de irídio e tântalo. A área de cada anodo foi de $88,00\text{ cm}^2$. As soluções utilizadas foram preparadas em laboratório simulando a formulação dos banhos eletrolíticos de uma linha de eletrodeposição, cuja composição é apresentada na Tabela I.

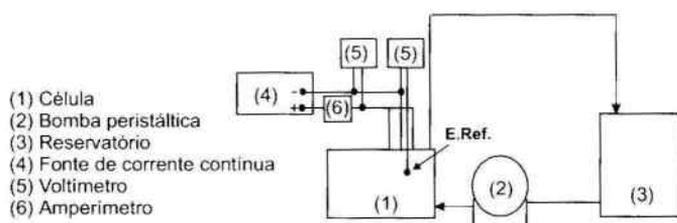


Figura 1 - Esquema da aparelhagem utilizada na eletrólise.

A concentração do teor de cobre foi monitorada pela técnica de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro modelo EspectrAA 200 Varian e também pela pesagem dos catodos antes e após a eletrodeposição. O teor de cianeto total foi monitorado pela técnica de espectrofotometria na região do UV-Visível, e o equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro modelo DR 2000 - Hach.

Tabela I - Composição química do banho eletrolítico.

Componente	Concentração (g L^{-1})
Cu	25 - 27
KOH	12 - 14
KCN	11 -13
K_2CO_3	350
Intensificador de brilho	2,5% vol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Diagrama de Equilíbrio

Em soluções cianetadas, o cobre está presente na forma iônica com valência um e complexado pelo íon cianeto, podendo formar diversos complexos de acordo com o equilíbrio estabelecido pelas reações apresentadas na Tabela II, às quais estão associadas as constantes de formação globais β_{1-4} (Lemos *et al.*, 2005).

Tabela II Reações de formação de complexo para o sistema cobre-cianeto, com as respectivas constantes de formação globais.

Reação	Constante de formação global, β_n	N ^o
$\text{Cu}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{CuCN}$	$3,09 \times 10^6$	(7)
$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1,82 \times 10^{15}$	(8)
$\text{Cu}^+ + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$7,01 \times 10^{19}$	(9)
$\text{Cu}^+ + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$3,55 \times 10^{21}$	(10)

Com base nos dados apresentados na Tabela II, o diagrama de distribuição dos complexos Cu(I)-CN, em função do logaritmo da concentração do íon cianeto, pode ser traçado, como mostra a Figura 2, onde α_0 , α_1 , α_2 , α_3 e α_4 representam respectivamente as frações de Cu^+ , CuCN , $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ presentes na solução. Pode ser observado que para concentrações do íon cianeto superiores a 10^{-3}M , as espécies predominantes são o triciano e o tetraciano complexo, sendo que a concentração de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ só se torna relevante para baixas concentrações de CN^- .

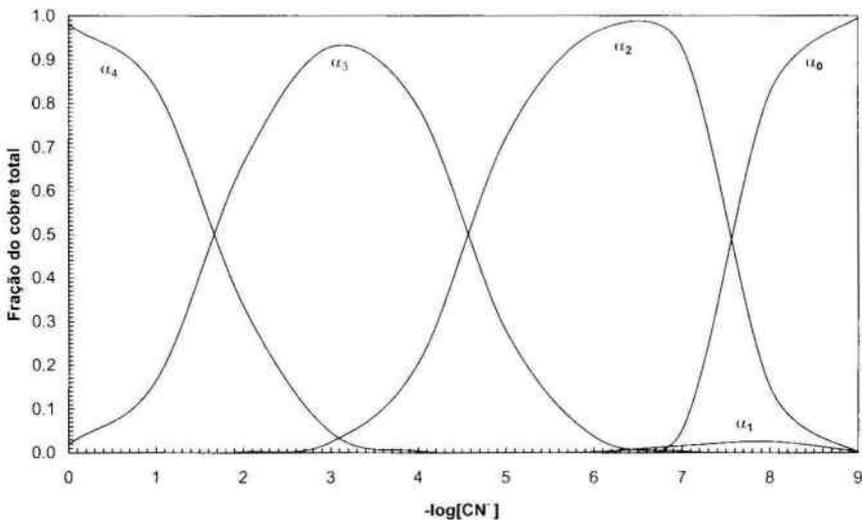


Figura 2 – Diagrama de distribuição dos complexos cuprosos de cianeto em função da concentração logarítmica de cianeto.

3.2. Testes Voltamétricos

Foram realizadas uma série de voltametrias que tiveram como objetivo definir os parâmetros ideais para os testes de remoção eletrolítica de cobre do efluente em estudo. A influência da presença de cobre na voltametria de varredura linear de um banho cianídrico é apresentada na Figura 3. Pode ser observado que a deposição de cobre se inicia num potencial ligeiramente inferior a -1300mV , atingindo um patamar de densidade de corrente limite que se inicia em torno de -1420mV , que deve estar associado à redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, cujo potencial de eletrodo padrão, E° ,

é de -1449 mV (vs. ECS). Em cerca de -1560 mV uma leve inflexão indica o início da redução do tetraciano-complexo de cobre ($E^\circ = -1536\text{ mV}$ vs. ECS), até um patamar de densidade de corrente limite em torno de -1680 mV .

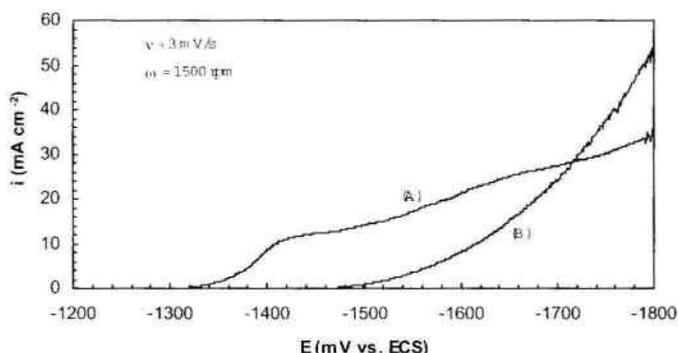


Figura 3 - Voltmetrias de varredura linear para solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 300 g L^{-1} de K_2CO_3 : (A): 26 g L^{-1} de cobre (I); (B): sem cobre.

A influência da velocidade de rotação do eletrodo na voltmetria de varredura linear é apresentada na Figura 4. Pode ser observado que o aumento da velocidade de rotação do eletrodo provoca um aumento na densidade de corrente catódica, principalmente na faixa de potencial de -1375 a -1500 mV , que corresponde à região do primeiro patamar de densidade de corrente limite. Isto indica que o aumento da vazão do eletrólito deve elevar a taxa de remoção de cobre, apenas se o processo estiver num regime de controle por transporte de massa.

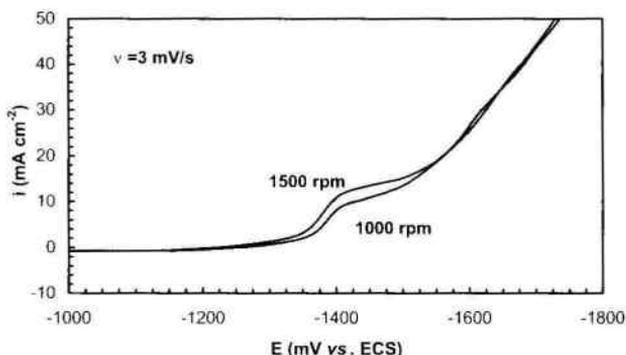


Figura 4 - Influência da velocidade de rotação do eletrodo na voltmetria catódica de varredura linear em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 300 g L^{-1} de K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre.

A influência da temperatura na voltmetria de varredura linear é apresentada na Figura 5. Pode ser observado que a elevação da temperatura de 25 para 50°C leva a um acréscimo significativo na taxa de eletrodeposição de cobre, despolarizando expressivamente as reações catódicas. Contudo, a prática industrial não recomenda o uso de temperaturas superiores a 60°C , provavelmente para evitar perdas excessivas de água por evaporação. Assim, os testes de recuperação de cobre foram conduzidos a 50°C .

3.3. Testes de Recuperação Eletrolítica de Cobre

Os resultados dos testes de remoção de cobre a partir de efluentes sintéticos e reais, de composição semelhante à da Tabela I, ao final de cinco horas de eletrólise, a 50°C , são apresentados na Tabela III. Pode ser observado que densidades de corrente mais elevadas favorecem a remoção do cobre da solução, o que está de acordo com as

voltametrias apresentadas nas Figuras 3-5. Ao final das cinco horas estabelecidas para os experimentos, quando se utilizou uma densidade de corrente de $9,43 \text{ mA cm}^{-2}$ obteve-se uma recuperação de cobre superior a 99%, tanto para o efluente sintético quanto para o efluente real. Adicionalmente, pode ser observado que o aumento da vazão do eletrólito de 0,27 para $0,50 \text{ L min}^{-1}$ leva a uma remoção de cobre ligeiramente superior, o que também está de acordo com o voltamograma apresentado anteriormente na Figura 4.

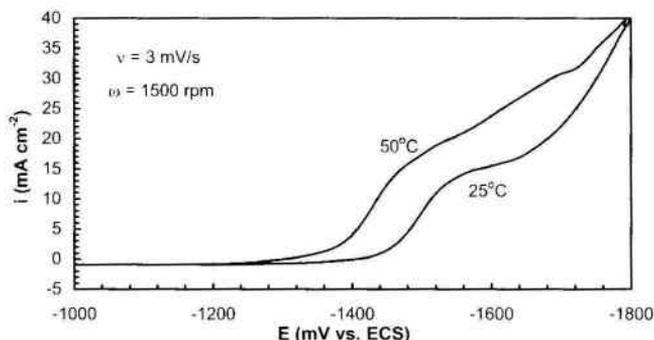


Figura 5 – Influência da temperatura na voltametria catódica de varredura linear em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 300 g L^{-1} de K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre.

Tabela III – Influência da densidade de corrente na recuperação de cobre de efluentes sintéticos e reais ao final de cinco horas de eletrólise.

Teste	Tipo de efluente	Vazão (L min^{-1})	Corrente (A)	Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Remoção de cobre (%)
1	sintético	0,27	3,8	1,99	48,33
2	sintético	0,27	10,0	5,24	75,15
3	sintético	0,27	12,0	6,28	87,90
4	sintético	0,27	14,0	7,33	96,80
5	sintético	0,27	16,0	8,38	98,73
6	sintético	0,27	18,0	9,43	99,92
7	industrial	0,27	18,0	9,43	99,88
8	industrial	0,50	18,0	9,43	99,95

A evolução da remoção de cobre com o tempo para duas diferentes vazões do efluente é apresentada na Figura 6. Pode ser observado que o aumento da vazão do eletrólito favorece a remoção do cobre do efluente ao longo de todo o experimento, até se atingir cinco horas de eletrólise, quando praticamente todo o cobre é recuperado do eletrólito independentemente da vazão.

O efeito da corrente elétrica da célula na eficiência de corrente catódica e no seu consumo energético por kg de cobre recuperado é apresentado na Figura 7. Pode ser observado que o aumento da corrente favorece o aumento do consumo energético e a diminuição da eficiência de corrente catódica. Ao final de cinco horas de eletrólise com uma corrente de 18 A o consumo energético ficou em torno de 11 kWh/kg de cobre e a eficiência de corrente ligeiramente maior que 10%. Esses valores podem ser considerados relevantes, uma vez que o cobre está sendo recuperado de um efluente altamente tóxico e numa forma pura sem geração de resíduos adicionais.

O cobre removido do efluente pela deposição sobre as telas de aço inoxidável pode ser recuperado na forma de placas catódicas convencionais de elevada pureza, através de uma simples redeposição numa solução ácida de sulfato de cobre, em condições semelhantes às utilizadas no eletrorefino de cobre, conforme demonstrado por Rocha (2005). Neste caso, o cobre sobre a tela funcionaria como anodo solúvel sendo redepositado sobre chapas de aço inoxidável.

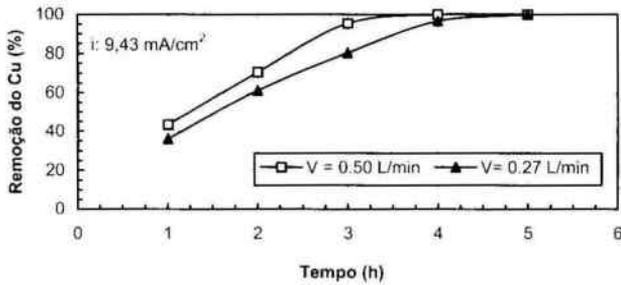


Figura 6 - Influência da vazão do eletrólito na remoção do cobre em função do tempo, em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 300 g L^{-1} K_2CO_3 ; e 26 g L^{-1} de cobre, com uma densidade de corrente de $9,43 \text{ mA cm}^{-2}$.

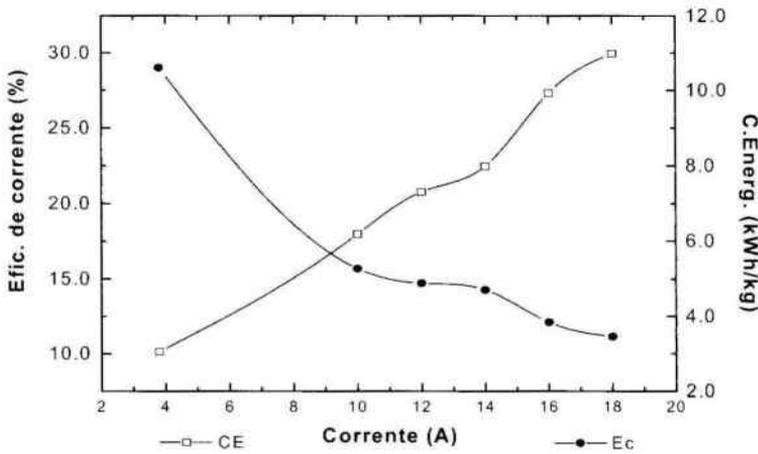


Figura 7 - Efeito da corrente elétrica da célula na eficiência de corrente catódica e no seu consumo energético após cinco horas de eletrólise.

A influência da corrente da célula na oxidação do cianeto, contido em solução semelhante a da Tabela I, após cinco horas de eletrólise, a 50°C , é apresentada na Tabela IV. Pode ser observado que o aumento da corrente da célula favorece a oxidação do cianeto contido no efluente. Para uma corrente de 18 A , mais de 99% do cianeto total contido no efluente é destruído, favorecendo a descontaminação do efluente e levando a uma economia substancial na quantidade de hipoclorito de sódio usada no tratamento final dos efluentes cianídricos. Adicionalmente, deve ser observado que com uma remoção de mais de 99% do cobre do efluente a quantidade de lama tóxica gerada deve ser substancialmente reduzida.

Tabela IV Influência da corrente da célula na destruição do cianeto.

Corrente (A)	Cianeto total oxidado (%)
14	98,77
16	98,31
18	99,66
18*	99,49

* Efluente industrial.

4. CONCLUSÕES

A célula desenvolvida em laboratório demonstrou a viabilidade técnica de se recuperar o cobre de efluentes cianídricos concentrados, provenientes da sangria de cubas de eletrodeposição, e ao mesmo tempo oxidar a maior parte do cianeto contido no efluente.

Os testes voltamétricos indicaram com clareza a influência da densidade de corrente, temperatura e vazão do eletrólito na eletrorecuperação do cobre do efluente cianídrico, observadas na célula usada para a remoção de cobre do efluente.

Após cinco horas de eletrólise, a 50°C e 18 A de corrente, de um litro de efluente contendo cerca de 26 g/L de cobre e 27 g/L de cianeto total, foi obtida uma recuperação de cobre de cerca de 99,9% e uma oxidação de 99,5% do cianeto total.

O processo ainda pode ser otimizado no sentido de diminuir o consumo energético ou diminuir o tempo da eletrólise.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida a dois dos autores (Dutra e Pombo) e a FAPERJ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cheng, S.C., Gattrell, M., Guena, T. & MacDougall, B. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. *Electrochimica Acta*, 47:20, p.3245-3256, 2002.

Dutra, A.J.B., Sobral, L.G.S., Lemos, F.A. e Santos, F.H.S. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. *REM*, 55:4, p.267-272, 2002.

Lemos, F.A., Dutra, A.J.B. & Sobral, L.G.S. Copper and Gold Electrowinning from Gold Plant Waste Streams. In: B. Wills (Editor), *Proc. PDMIW'05*, CD-ROM, 2005.

Marsden, J. & House, I. *The Chemistry of Gold Extraction*. Ellis Horwood, New York, p.496-498, 1992.

Rocha, G.P. Remoção eletrolítica de cobre de efluente cianídrico proveniente de unidade de eletrodeposição industrial. Dissertação de Mestrado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 84p., 2005.

Schlessinger, M. & Paunovic, M. *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons, New York, p.104-118, 2000.

Szpyrkowicz, L., Kelsall, G.H., Sout, R.M., Ricci, F. and Kaul, S.N. Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide Part I: in situ formation of the electrocatalytic film. *Chemical Engineering Science*, 60:2, p.523-533, 2005.