

# REMOÇÃO SELETIVA DE OURO E COBRE DE EFLUENTES CIANÍDRICOS

F. A. Lemos<sup>1</sup>, A. J. B. Dutra<sup>2</sup>, L. G. S. Sobral<sup>3</sup>

1 – COPPE/UFRJ-PEMM, Caixa Postal 68505, CEP 21.941-972, Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: lemos@metalmat.ufrj.br

2 – COPPE/UFRJ-PEMM

E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

3 – CETEM/MCT, Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: lsobral@cctem.gov.br

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a possibilidade de remoção de ouro de efluentes cianídricos contendo alta concentração de cobre. Testes preliminares de voltametria de varredura linear, empregando soluções sintéticas de ouro e cobre e eletrodo de disco rotatório de platina (0,37 cm<sup>2</sup>), indicaram ser possível remover ouro seletivamente, visto que a diferença entre os potenciais de equilíbrio variaram de 240 a 370 mV dependendo da concentração de cianeto da solução.

Os testes potencioestáticos de remoção de ouro, foram realizados no potencial de - 1400 mV em reator eletroquímico tipo “flow-by”, utilizando como eletrodos lâ de aço (catodo) e grafita (anodo) com vazão de eletrólito de 0,43 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, por um período de 120 minutos.

As soluções utilizadas apresentavam concentrações de cobre e ouro de 9000 mg dm<sup>-3</sup> e 2,0 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente.

Obteve-se uma remoção de 70% do ouro e 25% do cobre contido na solução, com um consumo energético específico de 13,93 kWh g<sup>-1</sup> Au.

A concentração de cianeto livre foi analisada ao longo dos testes, empregando eletrodo de íon seletivo de cianeto. A média no incremento da concentração de cianeto foi de 506,20 mg dm<sup>-3</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção seletiva de cobre, reciclagem eletroquímica de cianeto, reator tipo “flow-by”.

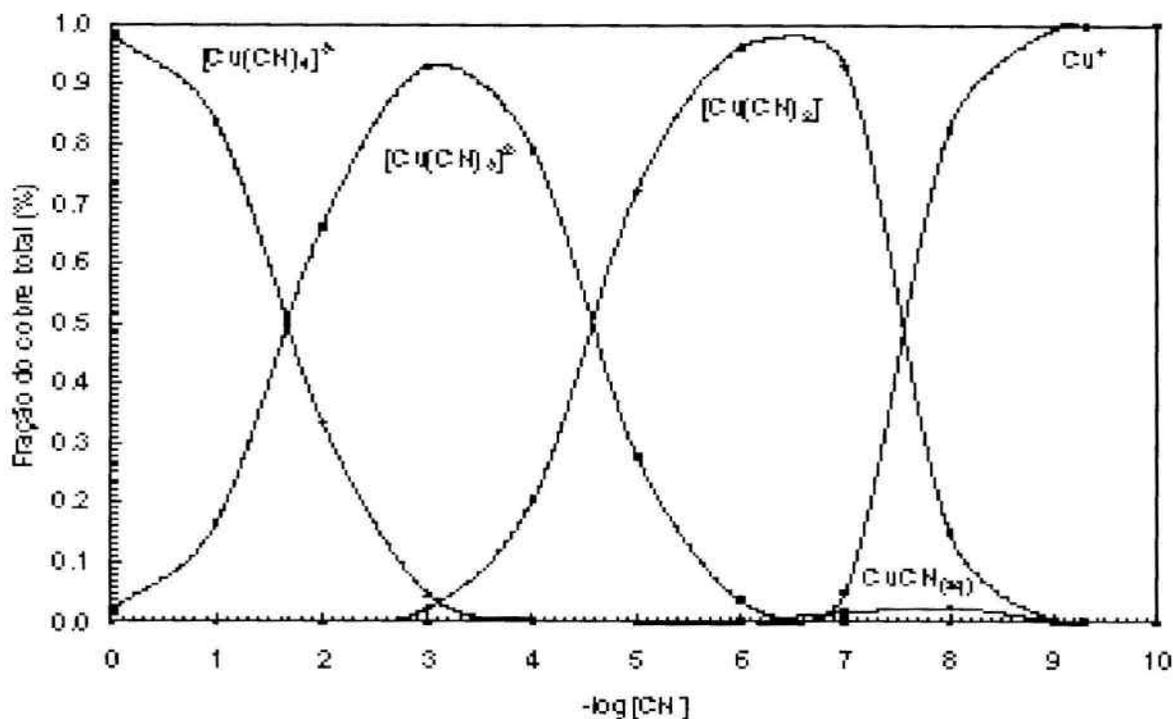
## 1. INTRODUÇÃO

O processo de adsorção de ouro em carvão ativado em polpa (CIP) é a rota hidrometalúrgica convencional de recuperação de ouro a partir de minérios empregando cianetação. Contudo, o aumento da necessidade de se processar minérios auríferos contendo teores elevados de cobre exige que novas tecnologias sejam desenvolvidas (Marsden e House, 1992).

As resinas de troca iônica tem sido utilizadas em algumas aplicações e continuam em desenvolvimento, estas são substratos mais versáteis que o carvão ativado, devido a possibilidade de se introduzir grupos funcionais específicos na matriz da resina no decorrer de sua síntese (Lukey, 2000).

Os minerais de cobre se dissolvem em diferentes graus em soluções alcalinas cianídricas, fato indesejado no processo de lixiviação de ouro devido ao aumento do consumo de cianeto e redução do teor de oxigênio dissolvido, retardando a taxa de dissolução do ouro, além de interferir no processo de recuperação subsequente, podendo afetar a pureza do produto final (Marsden e House, 1992).

O cobre pode estar presente em soluções cianídricas na forma de uma variedade de complexos ([Cu(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> e [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>) cuja concentração relativa é função da concentração de cianeto livre, como pode ser visto na Figura 1 (Lemos, 2002).



**Figura 1** - Diagrama de distribuição dos ciano-complexos de cobre como função da concentração de cianeto.

Soluções contendo complexos de cobre podem dissolver uma quantidade reduzida de ouro devido a maior estabilidade do complexo de cianeto de ouro. A identificação do complexo de cobre presente em solução é de vital importância, pois será um fator determinante na adsorção de ouro no carvão ativado ou resina (Lukey, 2000).

Os efluentes gerados na indústria minero-metalúrgica são usualmente tratados pela oxidação do cianeto a formas menos tóxicas empregando cloro, gerando um resíduo com teores elevados de metais pesados.

No presente trabalho estudou-se a remoção seletiva de ouro em efluentes contendo elevada concentração de cobre com reciclagem de cianeto por via eletrolítica pelo ajuste do potencial catódico. Esse processo mostra ser uma rota alternativa tanto na recuperação de ouro como no tratamento de efluentes provenientes da indústria minero-metalúrgica.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os testes voltamétricos foram realizados com potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273-A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e aquisição de dados pelo "software" Research Electrochemistry Software modelo 270/250.

Todos os testes voltamétricos foram realizados em célula de três eletrodo, utilizando contra-eletródo de platina, eletrodo de referência de calomelano saturado e eletrodo de trabalho de platina com área de  $0,37 \text{ cm}^2$ . A rotação do eletrodo foi regulada por meio de controlador de velocidade Oxford Electrodes, modelo MC-295. A velocidade de varredura escolhida foi de  $3,0 \text{ mV s}^{-1}$ . Os ensaios foram efetuados em atmosfera de nitrogênio, visando eliminar a presença de oxigênio em solução.

O reator eletroquímico utilizado nos experimentos de remoção de ouro e reciclagem de cianeto tipo "flow-by" era alimentado por duas bombas peristálticas Cole-Palmer e uma bomba peristáltica adicional para recircular o católito, visando desta forma melhorar o transporte de massa. O ajuste do potencial foi realizado por um potenciostato/galvanostato MCE 257 e o consumo de energia monitorado por um totalizador Yacogawa modelo MCP-5000.

O compartimento anódico continha uma solução de ferrocianeto de potássio, que no decorrer do processo eletrolítico era oxidado a ferricianeto de potássio. Este par foi escolhido devido possuir um potencial inferior ao da evolução de oxigênio, evitando assim a degradação do cianeto.

Foi empregada uma membrana catiônica Nafion, que garantia o balanço de cargas, permitindo a migração dos íons potássio disponibilizado no compartimento anódico durante a oxidação do ferrocianeto de potássio.

A solução contendo complexos de cobre foi preparada a partir de sais de  $\text{CuCN}$ ,  $\text{KCN}$  e  $\text{KOH}$  de alta pureza e água deionizada. Já a solução de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  foi obtida pela cianetação de ouro metálico de alta pureza.

As análises das concentrações de íons cuprosos e áureos, foram conduzidas por meio de técnica de absorção atômica, utilizando espectrofotômetro Varian modelo SpectrAA-2200. As determinações de íons de cianetos livres foram realizadas utilizando um eletrodo de íon seletivo Orion, modelo 90-02 de dupla junção contendo eletrodo de referência. As análises de cianeto total seguiram os procedimentos contidos na norma técnica da ABNT, NBR 12642 de 1999 (ABNT, 1992).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

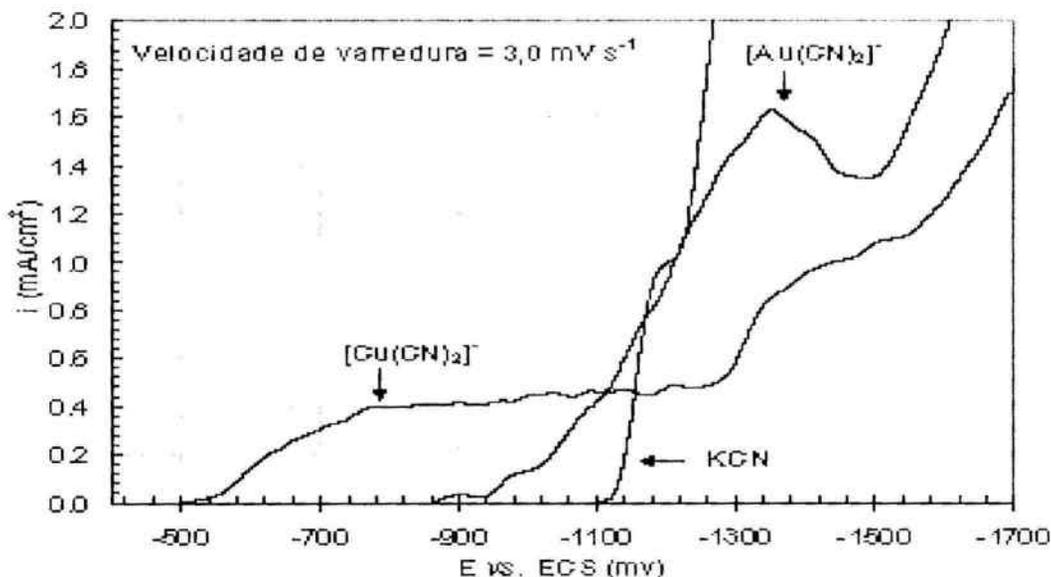
Nos estudos de Demidov (1974) para extração de ouro e cobre na purificação eletroquímica de águas residuais foi utilizada uma célula cilíndrica de aço inox contendo anodos de grafita e catodos de aço inox. Os íons de cobre foram separados por meio de membrana catiônica durante o processo de eletrólise, migrando entre 94,5 a 87,0% para o compartimento catódico. Nesse processo os íons de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Au}^+$  não conseguem passar através da membrana catiônica, permanecendo desta forma no compartimento anódico. Após a eletrólise, o ouro contido na solução cianídrica foi adsorvido em carvão ativado.

No presente trabalho, ao contrário do estudo de Demidov (1974), a proposta é remover seletivamente o ouro da solução pelo ajuste adequado do potencial catódico.

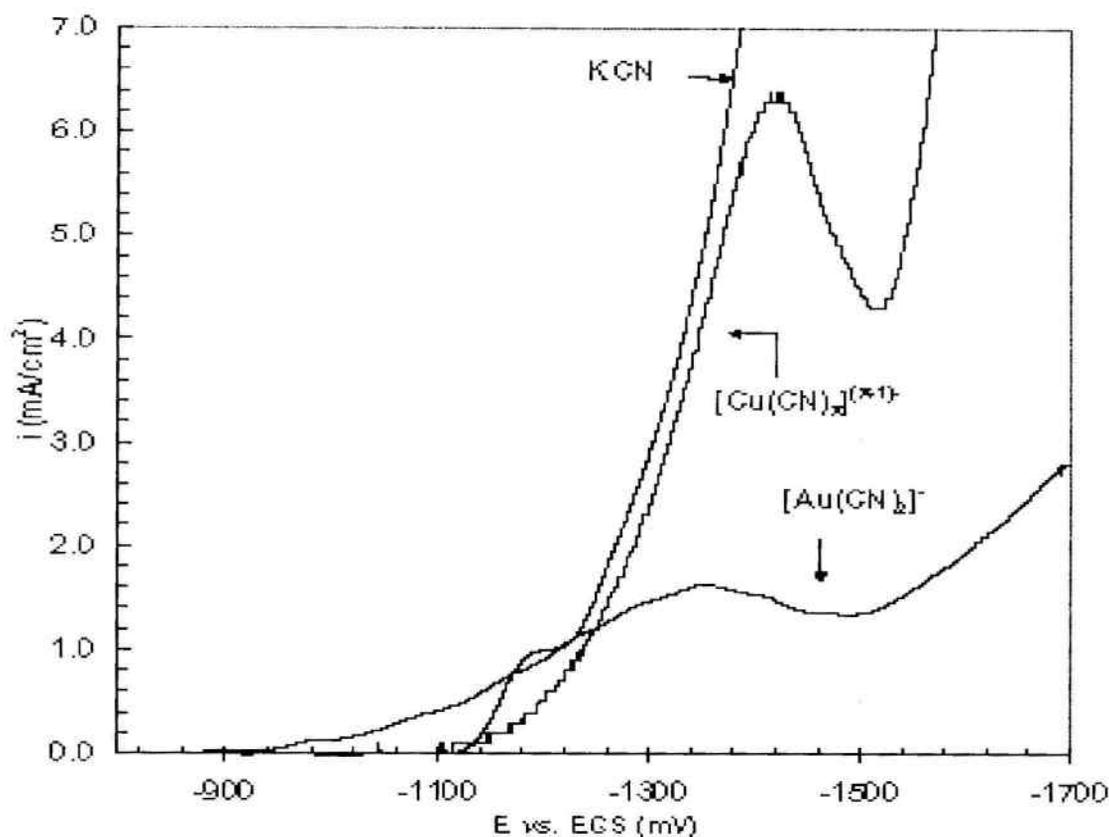
A Figura 2 mostra a sobreposição de voltamogramas de soluções contendo complexos de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  e  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$ .

Pode-se concluir que em soluções contendo baixa concentração de cianeto, onde o complexo de cobre predominante é o  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  ( $E^\circ = -0,444 \text{ V vs. EPH}$ ), ocorre primeiramente a remoção de cobre, como ilustrado na Figura 2.

Elevando a concentração de cianeto, os complexos de cobre predominantes em solução passam a ser o  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  ( $E^\circ = -1,204 \text{ V vs. EPH}$ ) e  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  ( $E^\circ = -1,291 \text{ V vs. EPH}$ ). Fazendo uma nova sobreposição com o voltograma de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  verifica-se que nesse caso ocorre primeiramente a remoção dos íons de ouro da solução, como ilustrado na Figura 3.

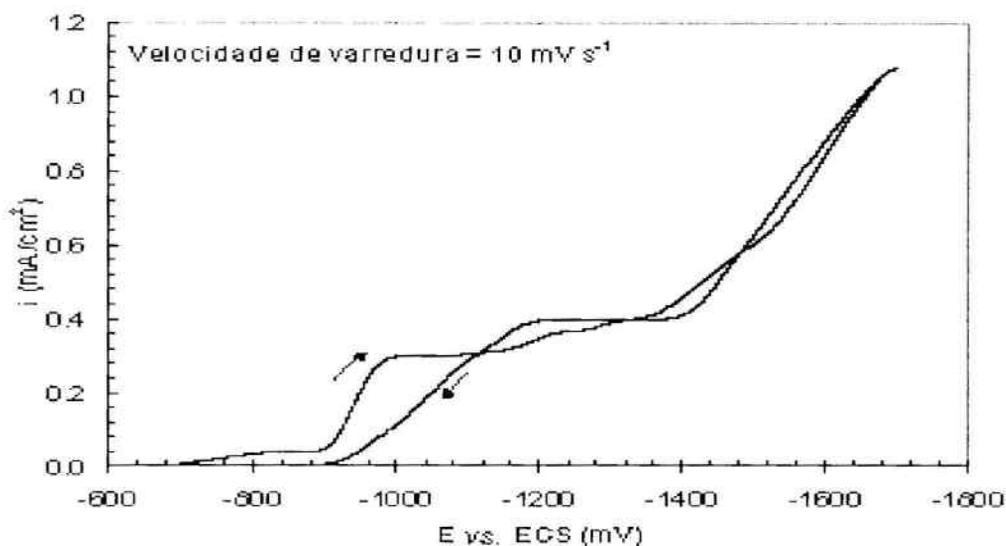


**Figura 2** - Voltametrias de varredura linear empregando eletrodo de disco rotatório de platina em soluções de  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$  ( $\text{Cu}^+ = 150 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\text{CN}^- = 60 \text{ mg dm}^{-3}$ ),  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{KCN}$  e  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{Au}^+ = 250 \text{ mg dm}^{-3}$ ).



**Figura 3** - Voltmetrias de varredura linear com eletrodo de disco rotatório de platina em soluções de  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)+}$  ( $\text{Cu}^+ = 250 \text{ mg dm}^{-3}$  e  $\text{CN}^- = 300 \text{ mg dm}^{-3}$ ),  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{KCN}$  e  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{Au}^+ = 250 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

A Figura 4 mostra a voltmetria cíclica de uma solução contendo complexos de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  e de  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)+}$ , indicando que deve se estabelecer uma concentração ideal de íons  $\text{CN}^-$  para que haja uma maior seletividade no processo de recuperação de ouro.



**Figura 4** - Voltmetria cíclica de solução contendo empregando eletrodo de disco rotatório de platina em soluções de  $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(x-1)+}$  e  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{Cu}^+ = 150 \text{ mg dm}^{-3}$  e  $\text{Au}^+ = 15 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

Os testes potencioestáticos de remoção de ouro, foram realizados no potencial de  $-1400 \text{ mV}$  em reator eletroquímico tipo "flow-by", utilizando como eletrodos lâ de aço (catodo) e grafita (anodo) com vazão de eletrólito de  $0,43 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , por um período de 120 minutos. A concentração de ouro na solução foi reduzida de  $2,0$  para  $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ , que representou uma remoção de 75% do ouro contido. A concentração de cobre ao final do experimento foi de  $6,75 \text{ g dm}^{-3}$ , que implicou em uma redução de 25%, conforme apresentado na Figura 5. O incremento da concentração de cianeto livre pode ser visto na Figura 6.

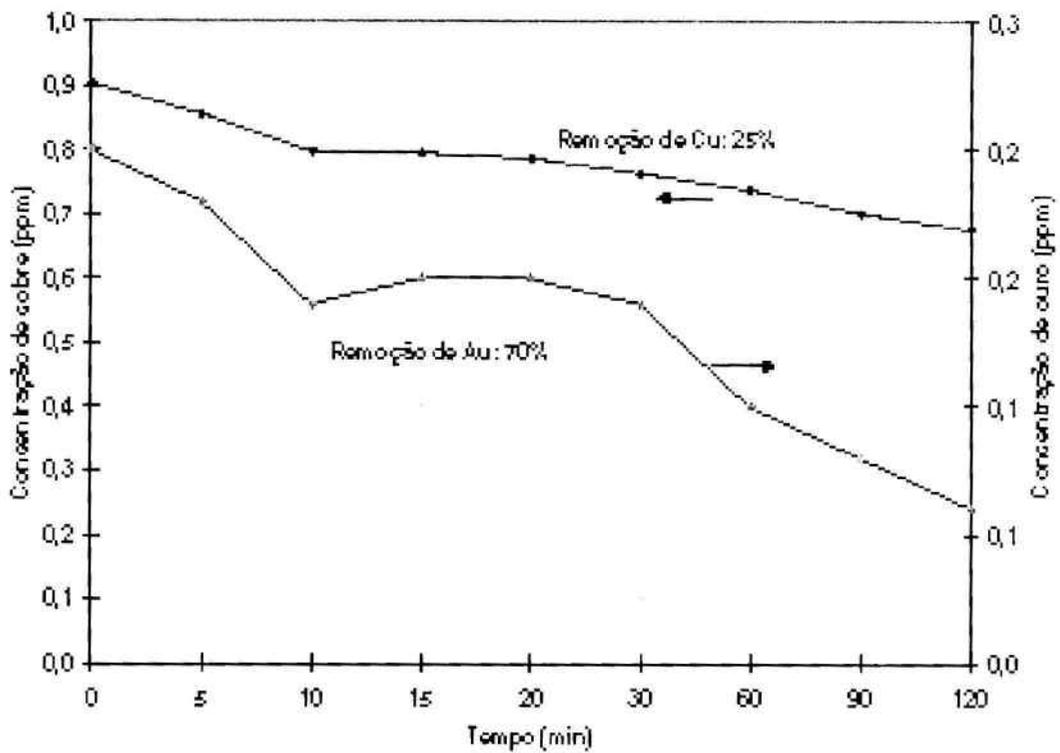


Figura 5 - Variação da concentração de cobre e ouro em solução em função do tempo de experimento.

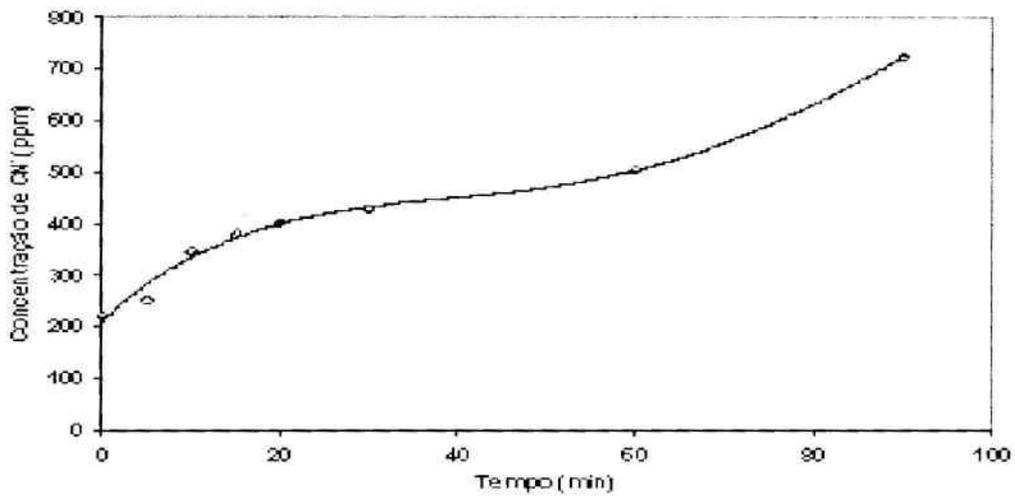


Figura 6 - Variação da concentração de cianeto livre em função do tempo de experimento.

A partir do acompanhamento do consumo de energia para o processo eletrolítico de recuperação de ouro, apresentado na Figura 7, foi possível calcular um consumo específico de 13,93 kWh/g de Au ao final do experimento.

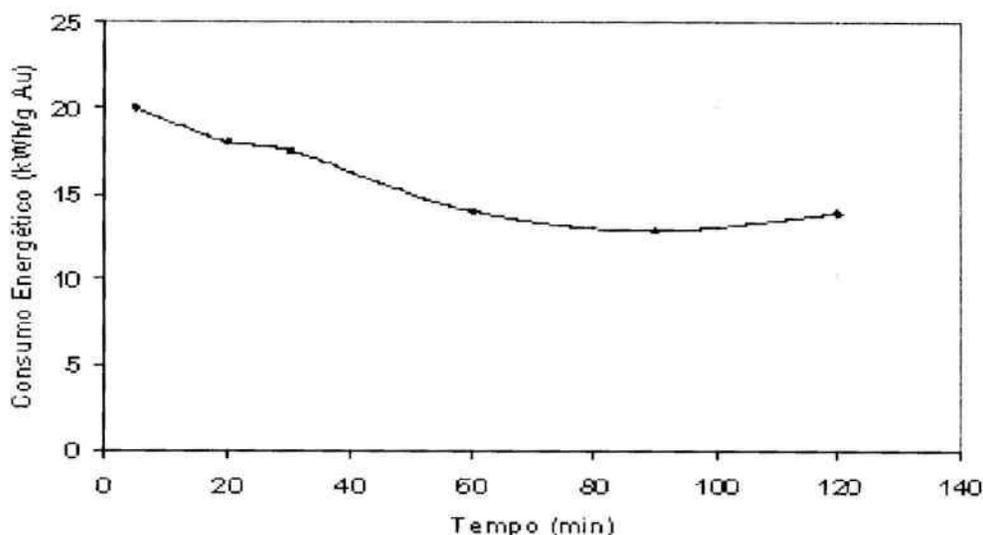


Figura 7 - Monitoramento do consumo de energia ao longo do processo eletrolítico de recuperação de ouro.

Como esperado, a eficiência de corrente decresce com a redução das espécies eletroativas em solução. Contudo a finalidade inicial desse trabalho era determinar a viabilidade do processo de recuperação seletiva de ouro em soluções contendo elevada concentração de cobre, não buscando em uma primeira etapa a otimização dos parâmetros. Desta forma acredita-se que os dados de eficiências de corrente apresentados na Figura 8, para os primeiros 20 minutos de experimento, poderão ser melhorados.

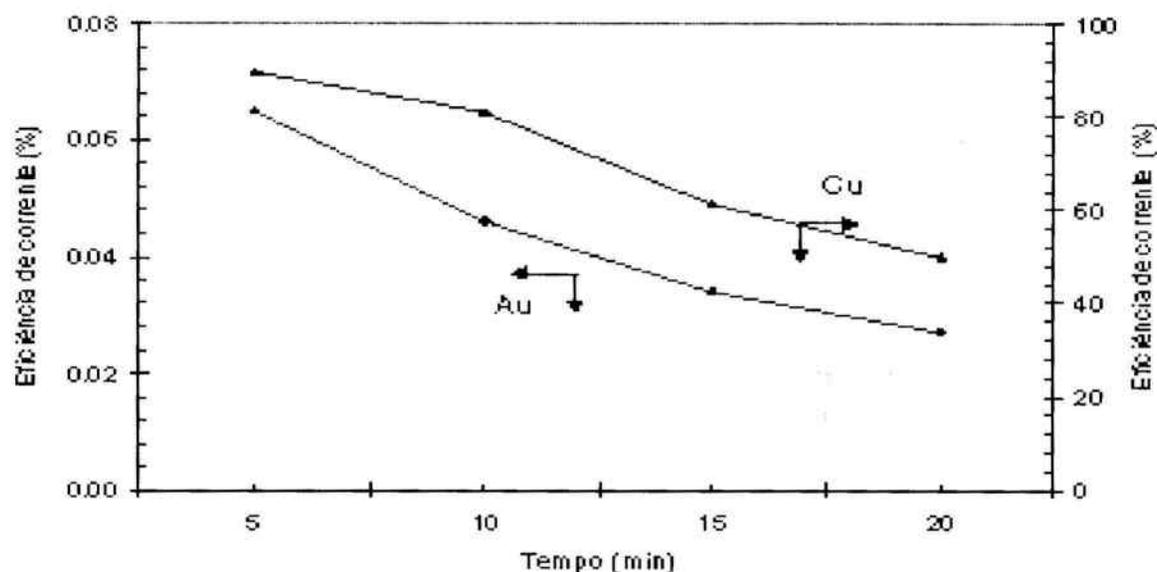


Figura 8 - Variação da eficiência de corrente com o tempo para recuperação de ouro e cobre em solução contendo inicialmente  $2 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Au}$  e  $9,0 \text{ g dm}^{-3} \text{ Cu}$ .

## 5. CONCLUSÕES

Observando os dados apresentados acima, verifica-se que para que se realize a remoção de ouro em soluções cianídricas com concentração elevada de cobre, faz-se necessário o conhecimento prévio da composição da solução, uma vez que o complexo de cobre presente será função da concentração de cianeto livre. A elevação do número de ligantes, no complexo de cobre (aumento da concentração de  $\text{CN}^-$ ), favorece a seletividade do processo como pode ser comprovado nos voltamogramas de varredura linear apresentados.

Apesar de serem dados preliminares o processo de remoção seletiva de ouro pela rota eletrolítica mostra ser um processo promissor tanto no processo de extração de ouro como no tratamentos de efluentes provenientes da indústria minero-metalúrgica e de galvanização. Desta forma novos experimentos estão em andamento visando à otimização das condições operacionais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Águas - Determinação de Cianeto Total - Métodos Colorimétricos e Titulométricos. Projeto 01:602.03-009/88, revisão da NBR 12642/1992.
- Demidov, V.I. Extraction of Au e Cu During Electrochemical Purification of Discard Cyanide Water. *Tsvetnye Metally/ Non-Ferrous Metals*, 12, p.57-59, 1974.
- Lemos, F.A., Remoção Eletrolítica de Cobre de Efluentes Aquosos com Reciclagem de Cianeto. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, p.51-60, 2002.
- Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., Chowdhury, R.L., Shallcross, D.C., Huntington, S.T. and Morton, C.J. The speciation of gold and copper cyanide complexes on ion-exchange resins containing different functional groups. *Reactive & Functional Polymers*, 44, p.121-143, 2000.
- Marsden, J. and House, I. *The Chemistry of Gold Extraction*, chapter 6, Ellis Horwood Limited, London England, p.259-281, 1992.