

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**ESTUDO SOBRE REUTILIZAÇÃO DOS CIANETOS EMPREGADOS NO
TRATAMENTO DE MINÉRIO AURÍFERO POR MEIO DE SOLUÇÕES
SINTÉTICAS E EFLUENTES DA CIANETAÇÃO**

Gerson Luis Miltzarek

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2000

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**ESTUDO SOBRE REUTILIZAÇÃO DOS CIANETOS EMPREGADOS NO
TRATAMENTO DE MINÉRIO AURÍFERO POR MEIO DE SOLUÇÕES
SINTÉTICAS E EFLUENTES DA CIANETAÇÃO**

Gerson Luis Miltzarek
Geólogo

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
2000

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Otávio Petter - UFRGS

Prof. Dr. Erwin F. Tochtrop Júnior - ULBRA

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick - UFRGS

Dr. Rubens M. Kautzmann - DNPM

Prof. Dr. Telmo Strohaecker

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, Outubro de 2000

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que tentam
fazer o melhor.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus agradecimentos a uma série de pessoas que tiveram participação importante neste trabalho.

Em primeiro lugar, gostaria de registrar meu agradecimento ao Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio, meu orientador, pelo apoio, pelas sugestões valiosas e pelas críticas que visaram o aperfeiçoamento do trabalho aqui realizado.

Na seqüência, mas em posição privilegiada, gostaria de agradecer aos professores que constituíram a banca examinadora, pelo tempo investido no exame do trabalho e pela crítica construtiva que reposicionou de maneira mais clara os objetivos inicialmente propostos. Incluirei aqui os professores Jose Luiz Cortina e Manuel Aguillar, da Universidade Politécnic da Catalunya, que auxiliaram o autor a entender melhor os intrincados mecanismos químicos envolvidos no trabalho.

Desejo agradecer a forma importante como os colegas do laboratório participaram deste trabalho. Seja com discussões, palpites, sugestões, ou apenas mantendo o clima saudável e de bom astral meu reconhecimento a Luis Carlos Bosi Tubino, Giovani Dalpiaz, Hamilcar Tavares Vieira Júnior, Albert Weizel, Edson Petter Filho, Eduardo Trindade, Fábio Larroyd, Isabela Lagreca, Lorenza Alberici, Marcela Juliana Silva Costa, Milton Carriconde, Paulo Nunes Conceição, Ricardo Silveira da Silva, Roberto Gliese e Sydney Sabedot.

Encaminhando para o final gostaria de agradecer de forma emocionada o auxílio recebido de minha família e de uma série de amigos, como Rubens Muller Kautzmann, Luis Augusto Colembergue Klujszo, Sérgio Luiz Klein, Prof. Dr. André Jablonski, Prof. Dr. Carlos Otávio Petter, Edison Thaddeu Pacheco, Liliana Féris, Míriam Cooper e Erny Meinhardt Júnior.

Finalmente, gostaria de agradecer a CAPES, pela bolsa de estudos concedida, e ao PPGEM, pela infra-estrutura e pessoal de apoio colocados à disposição do autor deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
2.1 Cianeto	06
2.2 Ouro	08
2.3 Cianetação	09
2.3.1 Química das Soluções de Cianeto	11
2.3.2 Química da Cianetação do Ouro	13
2.3.3 Degradação de Cianetos	14
2.3.4 Regeneração de Cianetos	15
2.3.5 Possíveis Interferências na Determinação de Cianeto	20
2.3.5.1 Ferrocianeto	20
2.3.5.2 Tiocianato	20
2.3.5.3 Cianato	21
2.3.5.4 Sulfito, Sulfeto e Tiosulfato	21
2.3.5.5 Carbonato	22
2.3.5.6 Nitrito e Nitrato	22
2.3.6 Processo AVR	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Testes de Cianetação	34
3.2 Testes de Destilação	36
3.3 Determinação de Cianeto Total por Meio de Destilação	37
3.4 Descrição do Processo AVR	38
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	41

4.1	Soluções Constituídas Estequiometricamente a Partir de Complexos Metálicos de Cianeto	41
4.1.1	Complexo Cianeto de Prata	43
4.1.2	Complexo Cianeto de Zinco	45
4.1.3	Cianeto de Cobre	47
4.1.4	Complexo Cianeto de Ferro	50
4.1.5	Complexo Cianeto de Ouro	52
4.1.6	Complexo Cianeto de Mercúrio	54
4.1.7	Comportamento Químico dos Complexos Metálicos de Cianeto em Solução Ácida	56
4.2	Soluções Sintéticas que Simulam um Efluente de Cianetação	61
4.3	Efluente de Cianetação Constituído a Partir de Concentrado de Minério	65
4.4	Efluentes da Lixiviação de Minério Aurífero	71
5	CONCLUSÕES FINAIS	79
6	DESENVOLVIMENTO FUTURO DA RECUPERAÇÃO DE CIANETOS	80
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
8	ANEXOS	84

LISTA DE FIGURAS

1- Ciclo do cianeto: mecanismos de degradação natural	03
2- Degradação das formas de cianeto no ambiente	05
3- Diagrama Eh/pH para o sistema CN-H ₂ O.....	12
4- Mecanismo eletroquímico da dissolução do ouro em solução de cianeto.....	13
5- Fluxograma simplificado do processo AVR	27
6- Quadro comparativo entre o processo AVR e duas variações.....	32
7- Dispositivo destilador para regeneração de cianetos.....	36
8- Estabilidade dos complexos metálicos de cianeto em meios ácidos.....	42
9- Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de KAg(CN) ₂	44
10- Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de KAg(CN)	45
11- Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de Zn(CN) ₂	46
12- Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de Zn(CN) ₂	47
13- Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de CuCN.....	49
14- Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de CuCN	50
15- Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de K ₄ Fe(CN) ₆	51
16- Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de K ₄ Fe(CN) ₆	52
17- Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de KAu(CN) ₂	53
18- Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de KAu(CN) ₂	54
19- Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de Hg(CN) ₂	55
20- Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de Hg(CN) ₂	56
21- Diagrama Eh-pH para o sistema Ag-CN-H ₂ O.....	58
22- Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-CN-H ₂ O.....	59
23- Diagrama de distribuição para complexos cianídicos de cobre.....	60
24- Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-CN-H ₂ O	61
25- Recuperação de cianetos a partir de efluentes sintéticos utilizando H ₂ SO ₄ 1N como acidificador	63
26- Recuperação de cianetos a partir de efluentes sintéticos utilizando HNO ₃ 1N como acidificador	64

27- Recuperações de cianeto total em efluente do concentrado de minério enriquecido em $K_4Fe(CN)_6$ após cinco testes	67
28- Índice de recuperação de cianeto a partir de um efluente de concentrado de minério enriquecido com $K_4Fe(CN)_6$	68
29- Recuperações de cianeto total em efluente de concentrado de minério enriquecido em CuCN (teste 1)	70
30- Índice de recuperação de cianeto a partir de um efluente de concentrado de minério enriquecido com CuCN (teste 1)	70
31- Recuperação de cianeto total a partir de dois efluentes de cianetação.....	77

LISTA DE TABELAS

1- Estabilidade relativa dos cianetos.....	07
2- Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de $KAg(CN)_2$	43
3- Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo concentrações crescentes de $Zn(CN)_2$	46
4- Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de $CuCN$	48
5- Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de $K_4Fe(CN)_6$	51
6- Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de $KAu(CN)_2$	52
7- Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de $Hg(CN)_2$	55
8- Constantes de equilíbrio do HCN e dos complexos metálicos de cianeto tratados neste estudo	58
9- Testes de destilação em solução sintética que simula um efluente de cianetação de minério aurífero, utilizando H_2SO_4 1N como acidificador.....	62
10- Testes de destilação em solução sintética que simula um efluente de cianetação de minério aurífero, utilizando HNO_3 1N como acidificador.....	64
11- Análise química elementar do minério de Fazenda Brasileiro por meio de espectrometria de absorção atômica.....	66
12- Recuperações de cianeto a partir de uma solução de cianetação acrescida com quantidades crescentes de $K_4Fe(CN)_6$	67
13- Recuperações de cianeto a partir de uma solução de cianetação acrescida com quantidades crescentes de $CuCN$ (teste 1)	68
14- Recuperações de cianeto a partir de uma solução de cianetação acrescida com quantidades crescentes de $CuCN$ (teste 2).....	69
15- Análise química elementar do minério de Riacho dos Machados por meio de espectrometria de absorção atômica	76
16- Resultados de regeneração de cianetos para dois efluentes de cianetação e dois diferentes acidificadores	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

g	grama
mg	miligrama
L	litro
mg/L	miligrama por litro
°C	graus Celsius
WAD	dissociável em ácido fraco
SAD	dissociável em ácido forte
AVR	acidificação – volatilização - reneutralização
AR	acidificação - reneutralização
ApVR	acidificação parcial - volatilização - reneutralização
UV	ultravioleta
g/t	gramas/tonelada
CIP	<i>carbon-in-pulp</i>
CIL	<i>carbon-in-leach</i>
K	constante de estabilidade
	ligação sigma
	ligação pi
K _{sp}	constante de solubilidade
µm	micrômetro
OD	oxigênio dissolvido
ppm	parte por milhão
pH	potencial de hidrogênio
Eh	potencial redox

RESUMO

Compostos de cianeto são largamente utilizados em plantas de beneficiamento de minérios auríferos, com o objetivo de facilitar a extração e a posterior concentração do metal precioso. Devido as altas concentrações de cianeto utilizadas, os efluentes gerados ao final do processo de tratamento contêm altos teores de cianeto livre e de complexos metálicos de cianeto em solução, caracterizando-se assim pelo elevado potencial de toxicidade.

Um processo de regeneração de cianetos, desenvolvido em escala laboratorial por meio de um aparato destilador, consiste em diminuir fortemente o pH da solução pela adição de ácido sulfúrico, visando assim converter o cianeto presente nas formas livre ou como complexo metálico em gás cianídrico, que é então volatilizado e recolhido numa solução alcalina para posterior reutilização.

Este trabalho tem como objetivos: (1) testar a eficiência do dispositivo destilador para determinação de cianeto total a partir de soluções sintéticas e de soluções de cianetação; (2) reconhecer as relações químicas que se estabelecem entre o cianeto e os metais durante o procedimento de destilação; (3) constituir parâmetros de controle de processo para os testes com as soluções da cianetação dos minérios auríferos; (4) demonstrar a aplicabilidade de um processo de regeneração de cianetos para soluções resultantes da cianetação de minérios auríferos para ser utilizado em plantas hidrometalúrgicas.

A destilação de soluções constituídas estequiometricamente por cianeto complexado com ferro, zinco e prata, em diferentes concentrações, apresentou altos teores de cianeto disponíveis para reciclagem; teores relativamente baixos foram obtidos a partir de complexo de cobre e muito baixos teores de cianeto foram disponibilizados a partir de complexos cianíticos de ouro e de mercúrio.

A regeneração de cianetos a partir de concentrado de minério e de minério aurífero submetidos ao processo de cianetação mostrou-se um procedimento possível de ser realizado. As recuperações de cianeto obtidas indicam que a aplicação de um método que reutilize cianetos existentes em efluentes de mineração pode otimizar o processo de obtenção do metal precioso e também contribuir para a melhora das condições ambientais na área de operação.

ABSTRACT

Cyanide compounds are widely used in gold ore processing plants in order to facilitate the extraction and subsequent concentration of the precious metal. Owing to the high cyanide concentrations employed in gold processing, effluents generated have high contents of free cyanide as well as metallic cyanide complexes, which lend them a high degree of toxicity.

The process under study, developed in laboratory scale with the use of a distillation apparatus, consists of highly decreasing the solution pH by adding sulfuric acid. Thus, the cyanide present in either free form or as a metallic complex is made volatile and the resulting cyanide gas is absorbed in an alkaline solution for reutilization.

This work aims at (1) testing the efficiency of the apparatus to determine the total cyanide from surrogate solutions, (2) recognizing the chemical relations between the cyanide and metals during distillation, (3) determining process control parameters for the tests with real cyanidation solutions of gold ores and (4) demonstrating the feasibility of a cyanide regeneration process for cyanidation solutions from gold ores to be used in industrial scale.

The distillation of solutions containing cyanide complexed with iron, zinc and silver in different concentrations presented high cyanide contents available for recycling. On the other hand, relatively low cyanide contents were verified in solutions with cyanide complexed with copper and very low in solutions in which the cyanide was complexed with gold and mercury.

The regeneration of cyanide from gold processing showed to be a viable procedure. Cyanide recoveries pointed to the fact that if a method for reutilization of cyanide contained in mining effluents is employed, the precious metal processing will become more efficient. Also, the environmental conditions in the area of the operation will be improved.

1 – INTRODUÇÃO –

Compostos de cianeto são amplamente utilizados na indústria da mineração, com o objetivo de extrair metais preciosos, principalmente ouro e prata, a partir de minérios auríferos sulfetados. Para possibilitar a extração dos metais preciosos, o minério é cominuído e agitado junto a uma solução diluída de cianeto na presença de oxigênio, chamado processo de lixiviação, permitindo assim a reação do cianeto com as partículas de ouro liberadas e a formação do complexo solúvel $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Ao final do processo de tratamento do minério são geradas soluções enriquecidas em cianeto livre, compostos de cianeto facilmente dissociáveis e complexos metálicos de cianeto. A partir deste fato, é possível encarar-se tais rejeitos sob dois aspectos, o econômico e o ambiental, embora, na prática, ambos os fatores estejam intimamente vinculados.

Do ponto de vista econômico e do desempenho da planta de tratamento, a possibilidade de reciclar reagentes que são usados para a obtenção do produto final pode, em certos casos, ser fator importante até mesmo para a viabilidade do empreendimento. No caso específico das plantas hidrometalúrgicas os gastos com cianeto respondem por parcela significativa dos custos do processo. A economicidade da recuperação de cianetos depende de fatores como a concentração de cianeto nas bacias de rejeitos, as dimensões das referidas bacias e os custos locais dos reagentes utilizados no processo. Estimativas apontam um custo de cerca de US\$ 0,70 a US\$ 1,50 o quilograma de cianeto recuperado. Assim, um procedimento de recuperação de cianeto torna-se competitivo, já que nova aquisição custa, em média, entre US\$ 1,00 e US\$ 1,65 o quilograma de cianeto entregue. (UniField, 1999)

Quanto ao aspecto ambiental são evidentes os benefícios alcançados ao se reduzir as concentrações de compostos e complexos de cianeto nos efluentes de mineração, que originalmente seriam encaminhados a bacias de decantação para serem submetidos a processos lentos e pouco seguros de degradação natural. Por outro lado, as legislações ambientais no Brasil e nos demais países restringem cada vez mais o uso de substâncias perigosas que possam causar danos à saúde humana e ao ambiente natural.

Em condições normais, o conteúdo de cianeto pode ser reduzido pelo mecanismo de degradação natural por meio da exposição da solução cianetada à radiação solar em grandes lagoas de decantação de rejeitos. Como o processo de degradação natural necessita de condições propícias de clima para atenuar a presença de cianeto de forma eficiente, muitas vezes é obrigatório utilizar algum procedimento de oxidação química para acelerar a destruição do cianeto no meio onde se encontra.

Processos oxidativos para degradação de cianeto em tanques de decantação, embora atinjam os objetivos propostos, são caros e podem causar efeitos ambientais colaterais. Ao mesmo tempo em que as empresas disponibilizam recursos para degradar e em seguida repor o cianeto para as operações da planta um produto comum da oxidação do cianeto, o CNO^- , pode gerar amônia, um composto potencialmente tóxico.

Assim, manter bacias de decantação preenchidas com grandes volumes de efluentes cianetados é um risco ambiental. Recentemente, milhares de peixes mortos foram o saldo inicial de um acidente ecológico que atingiu o Danúbio, o segundo maior rio da Europa, em consequência de um vazamento de cianeto. A contaminação alcançou, na sequência, países como a Bulgária e a Ucrânia. O desastre teve início numa mina de ouro situada na Romênia, junto a um dos grandes afluentes do Danúbio, o rio Tisza. Uma das bacias de rejeitos extravasou, fazendo com que 100 mil litros de efluentes contaminados com cianeto seguissem o curso do rio, sufocando assim todas as formas de vida. A concentração de cianeto no rio ultrapassou em 800 vezes o nível tolerado, atingindo peixes, plâncton e toda a cadeia alimentar do rio. Além disso, já que as águas do rio são amplamente utilizadas para irrigação, esta contaminação acarretou um desastre para a agricultura. A empresa responsável pela mina informou que a barreira de contenção não foi danificada, sendo que o transbordamento da bacia de sedimentação foi atribuído a forte precipitação pluviométrica ocorrida na área.

O cianeto é submetido a diferentes processos químicos e físicos de degradação e assimilação ao ambiente, conforme o meio onde se encontra. Na figura 1 são mostrados esquematicamente os mecanismos de degradação natural dos cianetos nos três ambientes comuns a uma bacia de rejeitos: os sedimentos de fundo, a massa líquida rica em cianetos e o meio atmosférico adjacente.

Uma série de processos envolvendo degradação natural de HCN/CN^- ocorre no meio atmosférico. O principal deles é a volatilização, que pode ser associada com difusão ou dispersão atmosférica. Também importantes, a ação da luz solar e da radiação ultravioleta provocam fotólise e conseqüente oxidação dos cianetos situados junto à superfície da bacia. Não tão significativa é a possível ocorrência de outros processos de degradação, embora abaixo dos limites de detecção, como a hidrólise para $[\text{NH}_3 + \text{HCOO}^-]$ e a oxidação biológica para $[\text{NH}_3 + \text{CO}_2]$. Finalmente, cianetos em baixíssimos teores fazem parte do metabolismo animal e, nestas condições, podem ser assimilados como nutrientes pelas plantas.

O principal processo envolvendo cianetos em bacias de rejeitos é a oxidação biológica por meio dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} . Os complexos de ferro e cianeto são sujeitos à oxidação biológica parcial, com etapa intermediária de degradação por UV, resultando $\text{NH}_3 + \text{HCO}_3^-$. A nitrificação biológica é conseqüência da oxidação biológica, resultando NO_2^- e NO_3^- . O HCN pode também sofrer hidrólise para $[\text{HCOO}^- + \text{NH}_4]$ e em seguida oxidação biológica $[\text{HCO}_3^- + \text{NH}_3]$ ou então por condensação pode se transformar em dímeros e trímeros (compostos formados pela adição de 2 ou 3 moléculas de um monômero) e em seguida oxidados biologicamente.

Nos rejeitos sólidos depositados no fundo da bacia ocorre atividade biológica anaeróbica, onde os cianetos são degradados, resultando basicamente os compostos CH_4 , NH_3 e CO_2 .

De uma forma esquemática é possível ver abaixo como se processa a degradação dos cianetos presentes nos efluentes de mineração e depositados em bacias de rejeitos:

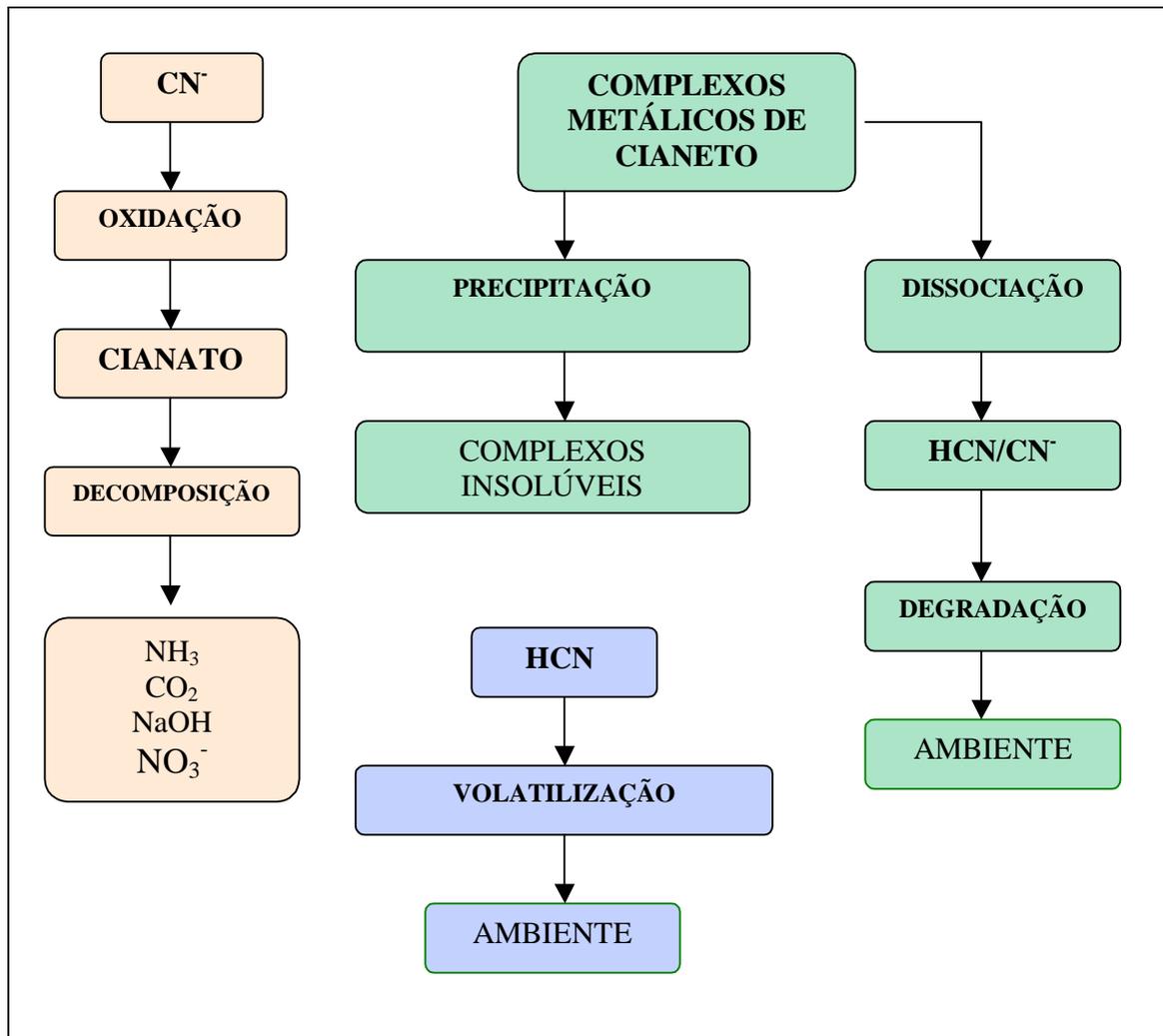


Figura 2 – Degradação das diferentes formas de cianeto no ambiente.

No caso de ser necessário empregar algum procedimento de oxidação química para rápida neutralização destes rejeitos os custos inerentes provavelmente inviabilizariam grande parte das operações mineiras atualmente existentes.

Desta forma um método seguro e prático para regeneração e posterior reutilização do cianeto presente nas soluções de rejeito das plantas de tratamento de minerais preciosos pode se tornar viável apesar da complexidade dos condicionantes do processo.

Este trabalho tem como objetivo testar a eficiência da uma metodologia para recuperação de cianetos utilizados em plantas hidrometalúrgicas de ouro, a partir de soluções sintéticas e de licores de lixiviação de minério aurífero, por meio de dispositivo destilador que simula os procedimentos do processo AVR.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA –

O objetivo deste capítulo é apresentar uma descrição sucinta dos fundamentos químicos e tecnológicos que darão sustentação às discussões dos temas abordados neste estudo. Será feita uma breve apresentação das características principais do ouro, e a forma como o minério aurífero deve ser processado para obter-se o efluente, a partir do qual o estudo foi desenvolvido. Finalmente, será apresentada a metodologia de regeneração de cianetos chamada AVR, a partir da qual foi realizada uma adaptação para laboratório, adotando-se a técnica de destilação de onde foram obtidos os dados experimentais.

2.1 - CIANETO –

O cianeto é um ânion de carga simples contendo quantidades unimolares de átomos de carbono e nitrogênio triplamente ligados: $C\equiv N^-$ ou CN^- . É um composto muito comum, produzido naturalmente por várias reações bioquímicas. Além disso, o cianeto é capaz de complexar em baixas concentrações com praticamente qualquer metal pesado. Algumas espécies de cianeto são altamente tóxicas, como o HCN, enquanto outras são relativamente inócuas e inertes.

Na espécie humana a extrema toxicidade do cianeto se deve a sua imediata reação com o Fe^{+3} no sangue e a conseqüente formação do complexo citocromo-oxidase-cianeto, que bloqueia a capacidade de utilização do oxigênio livre. A dose letal média para os seres humanos adultos situa-se entre 50 mg e 200 mg. Quanto ao ambiente, concentrações de cianeto livre maiores que 0,1 mg/L afetam espécies sensíveis em água doce ou salgada, enquanto que concentrações de HCN superiores a 0,05 mg/L são letais para os peixes.

Pelo caráter altamente tóxico do íon cianeto e dos complexos metálicos de cianeto, a legislação ambiental brasileira estipula a concentração de 0,2 mg de cianeto por litro de efluente como valor máximo de emissão.

Os complexos metálicos de cianeto são classificados de acordo com a força da ligação cianeto-metal. Cianeto livre refere-se às formas mais tóxicas de cianeto: o ânion cianeto (CN^-) e o gás cianídrico (HCN). A sigla WAD (cianetos complexos dissociáveis em ácidos fracos)

refere-se aos complexos de cianeto com metais como Cd, Cu, Zn e Ni. Por outro lado, a sigla SAD (cianetos complexos dissociáveis em ácidos fortes) refere-se aos complexos de cianeto com metais como Co, Au, Fe e Ag.

A tabela 1 sintetiza o comportamento dos cianetos quanto a sua estabilidade:

Tabela 1 – Estabilidade relativa dos cianetos. [Smith & Mudder, 1991]

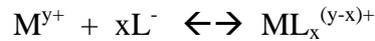
Cianetos livres	CN^- , HCN
Compostos simples prontamente solúveis	NaCN , KCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Compostos simples relativamente insolúveis	$\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, CuCN , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN
Complexos fracos	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$
Complexos moderadamente fortes	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-2}$
Complexos fortes	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$

Complexos são formados pela associação de duas ou mais espécies simples e podem ser aniônicos, catiônicos ou eletricamente neutros, dependendo do número e cargas dos componentes. Como exemplo, o ouro forma complexo aniônico com cianeto $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ e complexo catiônico com thiouréia $\{\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+\}$.

Os íons metálicos em solução aquosa são geralmente solvatados, devido à interação íon-dipolo entre o metal e a água. A complexação de íons metálicos resulta da substituição de moléculas de água que os circundam por íons complexantes (ou ligantes), os quais unem-se quimicamente às espécies metálicas.

As reações de complexação são importantes na hidrometalurgia do ouro, uma vez que determinam a dimensão da dissolução do ouro e de outros metais, afetam a recuperação de metais valiosos, o consumo de reagentes e a eficiência dos estágios subsequentes de tratamento. Por exemplo, a presença de cobre solúvel durante a lixiviação de cianeto aumenta o consumo de cianeto e pode interferir fortemente nos processos de adsorção de carvão, precipitação e eletrodeposição, reduzindo desta forma sua eficiência.

A reação de um cátion metálico $[M^{y+}]$ com um ligante aniônico $[L^-]$ em solução aquosa pode ser expressa na forma geral: [Smith & Mudder, 1991]



Por convenção, a água de hidratação é omitida para simplificar a expressão. O número de ligantes presentes no complexo (x) é o número de coordenação. Este valor, e as propriedades geométricas do complexo, são determinados pela estruturas eletrônicas das espécies iônicas envolvidas, principalmente seu tamanho, carga e polarização. A constante de equilíbrio (ou estabilidade) para esta reação é definida por:

$$K = \frac{[ML_x]^{(y-x)+}}{[M^{y+}][L^-]^x}$$

Cátions metálicos polivalentes podem reagir com os ligantes para formar uma série de complexos. A constante de estabilidade (K) pode ser definida para cada complexo metálico formado, resultando numa série de constantes de estabilidade para uma espécie metálica ou ligante particular.

A possibilidade de calcular a quantidade de cada espécie presente numa solução pode ser importante para a otimização de um processo; por exemplo, no sistema Cu-CN as diversas espécies são adsorvidas pelo carvão ativado em diferentes proporções, dependendo do pH e da concentração do cianeto livre.

2.2 - OURO –

O ouro é um dos poucos minerais que ocorre na natureza em estado nativo, formando ligas com prata, cobre, platina, bismuto, mercúrio, paládio, antimônio, rutênio, irídio e urânio. A mineralogia do ouro, relativamente simples, é constituída por teluretos (silvanita, calaverita, crennerita, petzita, nagyagita), aurostibita, fischerita e maldonita. (DNPM, 1984)

As principais propriedades físicas do ouro são o brilho natural e elevada pureza, maleabilidade e ductibilidade. Quanto às propriedades químicas, o ouro é um metal praticamente inerte em temperaturas e pressões ambientes. Embora seja um dos metais menos ativos quimicamente forma compostos que apresentam dois estágios de oxidação, o auroso (Au^+) e o áurico (Au^{+3}), constituindo complexos solúveis, tais como $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{AuCl}_4]^-$. O ouro não sofre oxidação em presença de ar, é solúvel em água régia e torna-se insolúvel quando submetido às soluções ácidas normais.

A forma de ocorrência é de fundamental importância para o tratamento de minério aurífero. Devido as suas propriedades siderófilas (fraca afinidade por oxigênio e enxofre e alta afinidade por metais), o ouro tende a concentrar-se nos fluidos hidrotermais residuais e subseqüentes fases metálicas ou sulfídicas, ao invés da fase silicatada, que se forma nos estágios iniciais de resfriamento do magma. Portanto, o ouro geralmente ocorre numa forma mineral diferente da maioria dos metais, o que permite uma extração seletiva a partir das associações minerais presentes no minério aurífero.

O caráter nobre e as diversas aplicações industriais do ouro tornam interessante o desenvolvimento de métodos eficientes de tratamento de minério aurífero. A obtenção do ouro a partir do minério é possível por meio de processos de concentração gravimétricos ou por lixiviação com soluções altamente oxidantes, ácidas e complexantes, seguido pela redeposição em uma forma mais concentrada. Quando o ouro aparece na forma nativa, em partículas muito finas, pode ser total ou parcialmente liberado pela moagem. Já como solução sólida em sulfetos o ouro não pode ser liberado por cominuição nem extraído por métodos tradicionais de beneficiamento, como a cianetação direta, sem sofrer prévio tratamento oxidante. [Smith & Mudder,1993]

2.3 - CIANETAÇÃO –

A maioria dos processos de extração de ouro utiliza cianetação para produzir soluções auríferas como um produto intermediário. A cianetação é um processo hidrometalúrgico baseado na dissolução de ouro em soluções de cianeto, com pH alcalino e na presença de oxigênio, e alcança maior efetividade quando as partículas de ouro estão liberadas a baixas granulometrias e livres de impurezas. [Marsden & House, 1992]

A dissolução do ouro contido em minério pela ação de soluções de cianeto é um processo em duas etapas, que pode ser descrito pela Equação de Elsner:



Se não estivessem presentes metais capazes de constituir complexos com o cianeto, soluções cianetadas relativamente fracas poderiam ser usadas para extrair ouro e prata que, assim, formariam complexos fortes com o cianeto. Porém, existem normalmente muitas espécies metálicas nos minérios, principalmente da série de metais de primeira transição na tabela periódica, os quais reagem com o cianeto para formar complexos metálicos, o que resulta em aumento de consumo de cianeto no beneficiamento e cuja consequência é a geração de uma solução residual enriquecida em constituintes insolúveis e potencialmente tóxicos.

Quando a cianetação é empregada na extração de ouro é necessário identificar no minério aurífero os minerais refratários e cianicidas. Ouro finamente disseminado na matriz de sulfetos, principalmente pirita, pirrotita e arsenopirita, ouro associado a teluretos, ouro e prata contidos na base metálica de sulfetos de ferro, cobre e zinco, e ouro presente em carbonatos comportam-se como materiais refratários, com fraca resposta às técnicas usuais de cianetação. A pirrotita e a calcopirita, por sua vez, consomem o agente lixiviante utilizado para capturar o ouro, apresentando, portanto, elevado potencial cianicida e interferindo na performance do processo de cianetação.

A lixiviação com uso de cianeto pode ser aplicada de diversas formas, porém dois processos são mais utilizados: CIP e CIL.

No método CIP [*carbon-in-pulp*] carvão ativado é colocado em contato com a polpa cianetada para adsorção do ouro solubilizado, após este ter sido complexado pelo cianeto. A polpa cianetada passa por uma série de tanques agitados mecanicamente e o carvão é movimentado no sentido contrário à polpa *por air lift*. O carvão ativado ao passar de tanque a tanque é enriquecido com Au e Ag, enquanto a polpa decresce no seu teor de ouro solúvel. O carvão carregado com ouro é então eluído por processo químico em alta temperatura para remoção do ouro e em seguida regenerado em forno rotativo especial de onde retorna ao processo.

No processo CIL [*carbon-in-leach*] o carvão ativado é colocado em contato com a polpa ao longo do processo de cianetação. A técnica CIL é empregada para minérios contendo grandes quantidades de material orgânico, cuja presença interfere na cianetação, já que como o carvão ativado é colocado no início do processo todo o ouro que vai sendo lixiviado é imediatamente adsorvido, impedindo desta forma o material orgânico de adsorver o ouro. Neste processo o consumo de cianeto é maior devido à presença do carvão no início da cianetação. Ao final do processo a solução é peneirada, o carvão é encaminhado à eluição e o efluente vai para a barragem.

2.3.1 – QUÍMICA DAS SOLUÇÕES DE CIANETO –

O íon cianeto (CN⁻) é isoeletrônico com o monóxido de carbono [CO] e o nitrogênio molecular [N₂]. Os átomos de carbono e nitrogênio na molécula de cianeto são unidos por uma ligação *sigma* (σ) e duas ligações *pi* (π). Em geral, o cianeto é quimicamente ativo, e sofre redução, oxidação e complexação com grande número de metais de transição, incluindo ouro e prata.

Os íons de cianeto hidrolisam-se em meio aquoso para formar cianeto hidrogênico molecular (HCN) e íons hidroxila (OH⁻), com conseqüente aumento no pH:



Por sua vez, o HCN é um ácido fraco que dissocia-se de forma incompleta em meio aquoso. Por outro lado, tanto o HCN como o CN⁻ podem ser oxidados a cianato na presença de oxigênio, sob condições favoráveis. A oxidação do cianeto a cianato durante a lixiviação não é desejável, já que contribui para a redução da concentração de cianeto livre.

O diagrama da figura 3 sugere que a oxidação deve ocorrer espontaneamente, porém agentes oxidantes fortes são necessários para a reação desenvolver-se a taxas significativas. Em soluções de cianeto aeradas a reação é extremamente lenta, porém pode ser acelerada pela ação de luz UV, calor, bactérias e catalisadores, como dióxido de titânio [TiO₂], óxido de

zinco [ZnO] e sulfeto de cádmio [CdSO₃]. Algumas destas reações de oxidação são importantes para a degradação do cianeto.

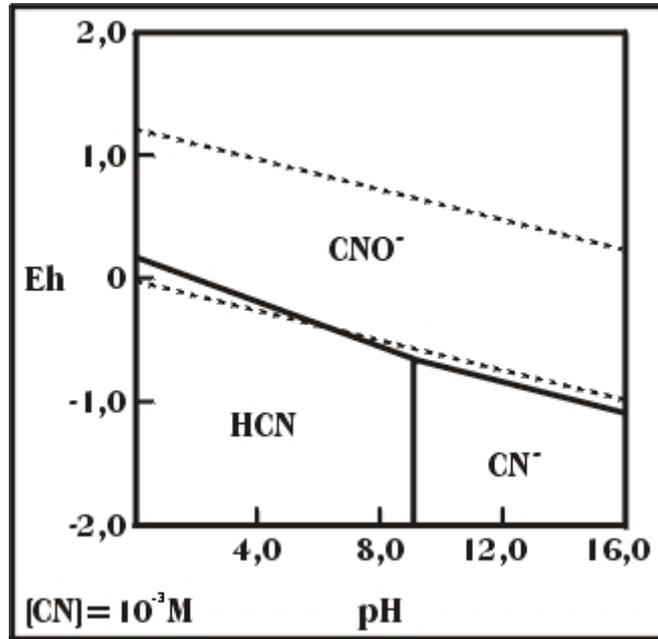
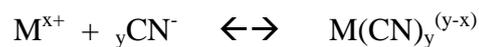


Figura 3 - Diagrama Eh/pH para o sistema CN-H₂O a 25°C. [Marsden & House, 1992]

O cianeto livre forma complexos com muitas espécies metálicas, principalmente com metais de transição [Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd], que variam amplamente em estabilidade e solubilidade:



Os complexos metálicos de cianeto podem formar sais duplos com uma variedade de cátions [Na, K, Ca, NH₄ e muitos outros íons metálicos]. Por exemplo, Fe(CN)₆⁻⁴, que é comum nos circuitos de lixiviação de ouro, forma um grande número de sais de variada solubilidade.

2.3.2 – QUÍMICA DA CIANETAÇÃO DO OURO –

Os fundamentos da química da cianetação do ouro foram estabelecidos por Elsner (1846) [eq. 1], onde foi postulado que o oxigênio atmosférico era essencial para a dissolução do ouro na solução de cianeto, segundo a reação: [Haque, 1992]



A dissolução do ouro na solução de cianeto é semelhante ao processo de corrosão do metal, no qual o oxigênio dissolvido é reduzido a H_2O_2 ou OH^- . Desta forma, o ouro é dissolvido anodicamente com liberação de elétrons, os quais reduzem o oxigênio dissolvido catodicamente a OH^- . A figura 4 mostra o mecanismo de transferência de elétrons do ouro no estado sólido ao oxigênio dissolvido. Tanto CN^- como O_2 permanecem adsorvidos na superfície do ouro dentro do limite da camada de Nernst. A taxa de dissolução do ouro depende da taxa de difusão do oxigênio ou do cianeto através da camada.

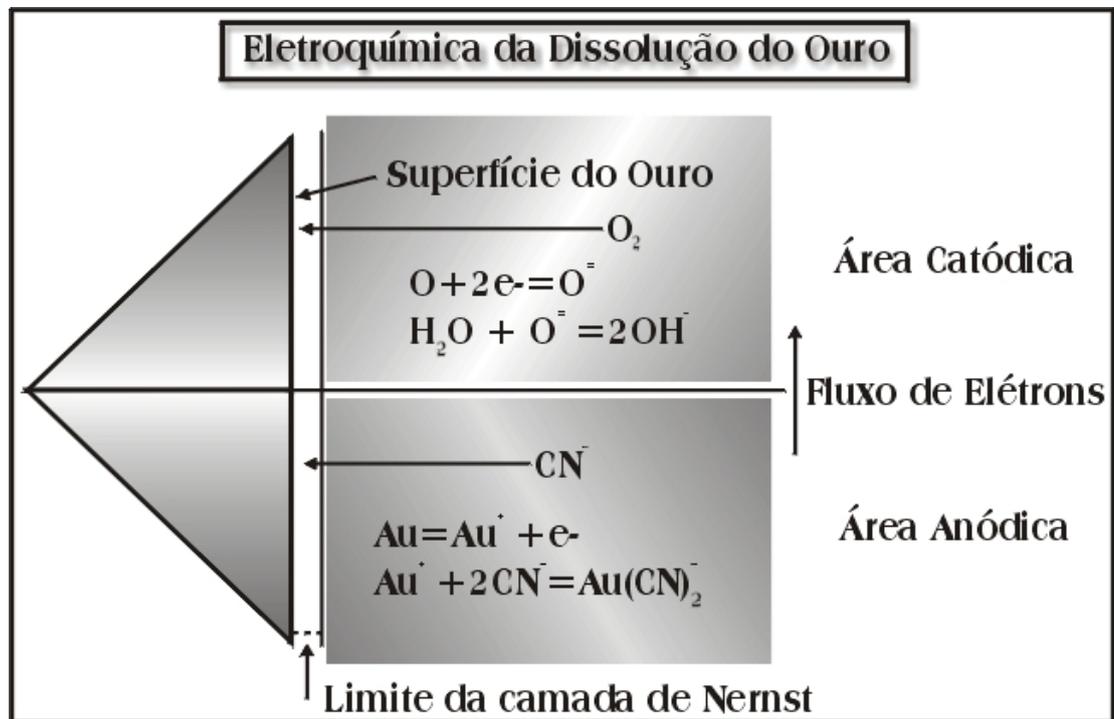
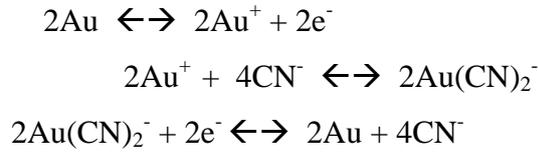


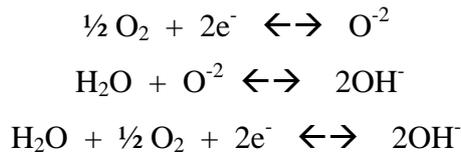
Figura 4 - Mecanismo eletroquímico da dissolução de ouro em solução de cianeto. [Haque, 1992]

As equações a seguir representam o mecanismo eletroquímico simplificado da cianetação de ouro:

Reações anódicas –



Reações catódicas –



A combinação das reações resultantes gera a equação de Elsner. [Eq. 1]

2.3.3 – DEGRADAÇÃO DE CIANETOS –

Existem diversos processos físicos, químicos e biológicos que visam a destruição dos cianetos presentes em efluentes tanto industriais como de tratamento de minérios auríferos. [Botz et alii, 1995]

Um dos mais comumente adotados é a degradação natural, para os casos onde houver grande incidência de luz solar e amplas áreas disponíveis, onde os rejeitos dos processos de tratamento possam ser armazenados em bacias de sedimentação. Nestes ambientes, em longos períodos de tempo, ocorre dissociação dos complexos de cianeto, com a formação de compostos menos tóxicos como cianato, dióxido de carbono, nitrogênio e compostos nítricos, associado à precipitação de metálicos.

Em situações onde a degradação natural é inviável adota-se procedimentos de oxidação química, utilizando-se uma série de reagentes, como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, ozônio, oxigênio, dióxido de enxofre, com diferentes rendimentos e custos geralmente elevados.

A biodegradação, por se tratar de um processo de degradação natural, possivelmente gera um efluente compatível com o sistema aquático no qual é lançado. Apesar deste apelo ambiental o processo ainda é pouco difundido, devido aos custos de implantação e

manutenção, além de necessitar de uma baixa taxa de alimentação de efluentes para ser operacional. É conhecida apenas uma aplicação industrial do processo de biodegradação para tratamento de efluentes com alta concentração de cianetos.

Diversos outros métodos de destruição de cianetos são referidos na literatura pesquisada, como catálise, eletrólise e fotólise, porém ainda não são aplicados em escala industrial.

2.3.4 – REGENERAÇÃO DE CIANETOS –

Processos que visam a regeneração de cianetos começaram a ser desenvolvidos desde que este reagente começou a ser utilizado no tratamento de minérios auríferos. Por tratar-se de um composto altamente tóxico e relativamente caro, as tentativas de reutilização de cianeto no processo industrial são incentivadas, e podem responder até pela economicidade do projeto de mineração nos casos de minérios de baixo teor em regiões com dificuldades de abastecimento de água.

A aplicação de processos envolvendo regeneração e reutilização de cianetos é estimulada por dois fatores. O primeiro é o custo crescente para degradar os cianetos nos níveis exigidos pelas leis ambientais nas bacias de rejeito ou para liberação ao ambiente. O segundo fator é que muitos minérios auríferos apresentam elevado consumo de cianeto em consequência da presença de metálicos, principalmente cobre, que reage e consome o cianeto durante a lixiviação do ouro. Na maioria dos casos, os custos para recuperar e reciclar os cianetos presentes nos rejeitos são significativamente menores do que a aquisição do produto. Quando este benefício é adicionado à diminuição dos custos para detoxificação das bacias de rejeito a possibilidade de regeneração de cianetos torna-se economicamente atrativa. [Fleming, 1998]

Existem diferentes procedimentos para concentrar e reciclar cianetos e estão incluídos em processos físicos e processos que envolvem adsorção e complexação. Será apresentada uma breve discussão acerca dos principais métodos que visam a reciclagem de cianetos.

O cianeto pode ser separado do meio aquoso pelo uso de membranas na eletrodialise ou na osmose reversa. [Young & Jordan, 1995] Na eletrodialise um potencial é aplicado através de dois eletrodos separados por uma membrana permeável a cianeto. A solução de cianeto é colocada em meia-célula contendo o cátodo [eletrodo negativo]. O cianeto, devido ao fato de ser carregado negativamente, irá migrar através da membrana e se concentrará na meia-célula contendo o ânodo [eletrodo positivo]. Na osmose reversa, pressão é aplicada à solução de cianeto a tratar, mas, neste caso, a água é forçada através de uma membrana impermeável a cianeto. Ambos os métodos são aplicáveis a soluções contendo cianetos livres e complexos metálicos de cianeto.

Cianetos complexos fracos e fortes podem ser reduzidos aos metais correspondentes pela aplicação de um potencial através de dois eletrodos imersos na mesma solução:



O cianeto livre é liberado, o que torna as soluções acessíveis a outros processos de tratamento e recuperação. Devido ao fato da reação de eletro-obtenção envolver a redução de um ânion para um cátodo, um eletrodo carregado negativamente, as recuperações metálicas são baixas. A eletro-obtenção é usada predominantemente para tratamento de ouro, porém tem sido testado para regeneração de cianetos. A performance do processo é maior para soluções concentradas, embora estudos venham sendo desenvolvidos para tornar esta tecnologia economicamente viável para soluções diluídas. [Young & Jordan, 1995]

No processo de hidrólise (ou destilação) o cianeto livre converte-se em gás cianídrico em meio ácido. Em razão de o gás cianídrico ter pressão de vapor acima da pressão de vapor da água e um ponto de ebulição menor, a separação do cianeto pode ser otimizada em temperaturas elevadas e/ou sob baixas pressões. As taxas de destilação também podem ser otimizadas pelo aumento da agitação, da razão ar/solução e da área superficial na interface ar/solução. O gás HCN pode ser retido e concentrado para posterior reciclagem em colunas de absorção/depuração convencionais. O gás cianídrico pode também ser liberado para a atmosfera, no caso da destilação ocorrer naturalmente em lagoas de decantação, especialmente em climas quentes e secos. [Young & Jordan, 1995]

Em situações que envolvem a separação de cianeto das soluções pela formação de complexos, o cianeto pode se tornar não reativo pela adição de cátions metálicos, a fim de favorecer a formação de complexos metálicos de cianeto ou de precipitados. No caso do Processo *Merrill-Crowe*, desenvolvido para recuperação de ouro, o zinco é adicionado à solução cianetada de ouro resultando na precipitação ou cementação de ouro. Ou seja, um cianeto complexo forte de ouro é substituído na solução por um cianeto complexo fraco de zinco, tornando a solução resultante mais favorável a outros métodos de tratamento. A cementação de ouro e outros metais em soluções de cianeto tem sido também realizada com Al, Cu e Fe.

Em processo semelhante, cátions Fe^{+2} ou Fe^{+3} são adicionados a soluções de cianeto para formar os respectivos complexos fortes $\text{Fe}[\text{CN}]_6^{-4}$ e $\text{Fe}[\text{CN}]_6^{-3}$. Estes ânions ferrohexacianeto e ferrihexacianeto podem ser considerados não tóxicos devido a sua alta estabilidade; contudo, tem sido feitos questionamentos acerca da sua fotodecomposição e, portanto, sua ampla estabilidade. Apesar disto, são desenvolvidos processos onde tais ânions podem precipitar como sais duplos.

Todos os compostos formados pelos processos que envolvem adição de íons metálicos são estáveis, mas é importante que o pH seja mantido ao longo do processo e após a sua formação, a fim de evitar sua dissolução. Além disso, a formação de complexos por adição metálica não se constitui propriamente num método para tratamento de cianeto. [Young & Jordan, 1995]

No tratamento de cianetos a flotação iônica convencional pode ser usada para separar os complexos fortes e os precipitados formados naturalmente ou por adição metálica. O processo é conduzido rapidamente a fim de evitar a decomposição e redissolução destas espécies. O processo de flotação iônica é eficiente para separar complexos fortes mas apenas parcialmente bem sucedido em relação aos complexos fracos. [Young & Jordan, 1995]

A tecnologia de extração por solventes foi originalmente desenvolvida para processar urânio, porém teve maior repercussão quando foi aplicada com sucesso ao processamento de cobre. No método de extração por solvente um diluente orgânico é usado para solubilizar ao menos um dos muitos extractantes orgânicos capazes de agir como solvatantes, quelantes ou trocadores de íons. O diluente deve ser imiscível em água e menos denso que esta, a fase

aquosa e o extractante devem permanecer diluídos e terem seletividade para as espécies aquosas em tratamento. O diluente e o extractante são chamados fase orgânica. Quando as fases orgânica e aquosa são misturadas, as espécies aquosas são removidas da fase aquosa pelo extractante.

Diferentes compostos químicos chamados modificadores podem ser adicionados às fases orgânica e aquosa para maximizar a extração. A mistura é suspensa após determinado tempo, em seguida a água e a carga orgânica são descarregadas, efetivando assim a separação das espécies. O processo é repetido para permitir a transferência das espécies orgânicas carregadas até uma segunda fase aquosa de menor volume. Em consequência, aumenta a concentração das espécies e assim a fase orgânica pode ser removida e reciclada.

Tem sido desenvolvidos métodos visando a extração seletiva de cianeto a partir de soluções geradas pelo tratamento de ouro usando amina como solvente extractante. Outras aplicações para extração por solventes para cianeto referem-se aos procedimentos de detecção analítica utilizados em colorimetria e, conseqüentemente, de interesse industrial para possível adaptação a um futuro processamento. Ainda muito pouco é relatado a respeito do uso de extração por solventes para recuperação de quase todas as espécies de cianeto.

Foi desenvolvido um processo de extração por solvente, visando a remoção de complexos cianetados de cobre a partir de soluções aquosas de cianeto com cobre e ouro, que foram geradas em circuitos de regeneração de ouro que tratam minérios contendo cobre solúvel em cianeto. O processo faz uso da tecnologia de extração por solvente para recuperar cianeto complexado com metais, tiocianato e cianeto livre a partir de soluções de cianeto clarificadas. O processo produz um liquor carregado com cianeto de cobre que é acessível às diferentes tecnologias de recuperação de cianeto e cobre existentes. O solvente utilizado pertence a um grupo de extractantes, constituído por uma mistura de amina quaternária e ácido fraco, caracterizando-se por alta capacidade de carregamento. [Davis et alii, 1998]

O processo proposto para recuperação de cianeto e cobre é realizado em três etapas: a primeira trata da recuperação de espécies de cianeto de cobre a partir de soluções de cianeto por meio de extração por solvente; em seguida, da remoção de espécies de cianeto de cobre da fase orgânica carregada; e, por fim, da recuperação de cobre por eletro-obtenção ou por

precipitação, e da recuperação de cianeto por eletrólise ou volatilização ácida e absorção em meio alcalino.

Um processo de recuperação de cianeto, patenteado Cyanisorb^R foi desenvolvido por Cyprus Gold New Zealand Ltd. O processo é usado para recuperar cianeto livre e complexos metálicos de cianeto fracamente ligados, provenientes de polpas ou soluções clarificadas, por meio de remoção de HCN em pH aproximadamente neutro. [Goldstone & Mudder, 1992]

O processo Cyanisorb apresenta alguma semelhança com a tecnologia acidificação/volatilização/reabsorção (AVR), com a diferença de que o processo Cyanisorb utiliza torres de condensação (*packed towers*) de alta eficiência, baixa pressão e pH moderado. O Cyanisorb recupera ambas as formas de cianeto, livre e complexado com metais, enquanto AVR utiliza tanques de aeração rasos, injetores de ar (*air blowers*) de alta pressão e pH baixo, para recuperar cianeto livre e precipitar complexos metálicos de cianeto.

Os processos que envolvem adsorção em minerais, carvão ativado e resinas apresentam a propriedade de adsorver cianetos da solução de processo. [Young & Jordan, 1995]

Solos, rejeitos e minérios contendo minerais como ilmenita [FeTiO₃], hematita [Fe₂O₃], bauxita [AlO•OH/Al(OH)₃] e pirita [FeS₂], bem como grupos minerais tais como feldspatos, zeolitas e argilas apresentam características indicativas de efetividade para adsorção de cianetos livres e complexos metálicos de cianeto. Dependendo do tipo de mineral, a adsorção de cianeto é geralmente uma combinação de dois mecanismos: troca iônica, precipitação ou interação coulombica. A adsorção do cianeto diminui a contaminação de águas superficiais e de subsolo, porém implica no aumento de consumo de cianeto no processo de lixiviação.

Carvões ativados são geralmente usados para tratar efluentes líquidos e gases. Quando aplicados a efluentes contendo cianetos mostram bom desempenho para concentrações diluídas de cianeto, aumentando a taxa de adsorção de complexos cianetos fortes e fracos quando houver pré-tratamento para cobre e prata. Devido aos carvões ativados possuírem alta porosidade e grande área superficial as taxas de adsorção são elevadas. A adsorção, contudo,

não é muito seletiva: cátions, ânions e espécies neutras podem ser adsorvidas simultaneamente em diferentes zonas por meio de troca iônica, solvatação, quelação e interações coulombicas.

Resinas são grupos poliméricos contendo uma variedade de grupos funcionais superficiais com capacidades quelantes ou trocadoras de íons, algo similar aos processos de extração por solvente. Podem ser seletivas e ter alta capacidade de adsorção, dependendo se as propriedades quelantes ou de troca iônica forem fortes ou fracas. Na década de 50 foi desenvolvida a primeira coluna com resina para recuperação de cianeto. Tem sido demonstrado desde então que complexos metálicos de cianeto adsorvem mais fortemente mas esta adsorção depende do tipo de resina e de como a solução e/ou a resina são pré-tratados. Em comparação com carvão ativado, as resinas podem ser mais competitivas, desde que elas não sofram contaminação orgânica, pois regeneram de forma mais eficiente, têm longa vida e desorvem rapidamente.

2.3.5 - Possíveis Interferências na Determinação de Cianeto – [Standard Methods, 1995]

2.3.5.1 - Ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ –

O ferrocianeto em solução de cianeto origina-se, principalmente, da pirrotita presente no minério. Esta reage com o cianeto de sódio para formar tiocianato e sulfeto ferroso. Este é oxidado rapidamente a sulfato que, por sua vez, reage com cianeto de sódio, formando ferrocianeto.

2.3.5.2 - Tiocianato –

É uma interferência comum para a maior parte dos métodos de determinação de cianetos. É gerado pela reação dos sulfetos em minérios ou em soluções de processo, ao reagir com o cianeto adicionado às soluções. O tiocianato, sob condições ácidas, e na presença de um oxidante forte, será convertido a cianeto livre com a conseqüente oxidação do enxofre. Sob tais condições, teores de cianetos referidos nas análises serão muito altos, tornando difícil a quantificação. Altas concentrações de tiocianato podem inviabilizar qualquer tentativa mais eficaz de analisar cianetos presentes no ambiente.

Em procedimentos de destilação sob ácido forte a conversão de tiocianato a sulfeto não é rápida, mas ocorre ao longo do processo com o sulfeto de hidrogênio sendo transferido ao recipiente absorvedor alcalino. Já para destilações em meios menos ácidos a interferência do tiocianato é mínima.

Quando o método cianeto total é aplicado para soluções de cianetação com alta concentração de tiocianato, a substituição do ácido fosfórico para ácido sulfúrico diminui a concentração de produtos de enxofre no frasco alcalino absorvedor, possibilitando a determinação de valores mais precisos de cianeto. Com padrões de cianeto em água deionizada, a substituição de ácido fosfórico produz melhores resultados em comparação com o método do ácido sulfúrico.

2.3.5.3 - Cianato [CNO⁻] –

O cianato é formado pela oxidação do HCN e é instável, principalmente em solução neutra ou ácida. Em solução ácida o cianato é hidrolisado prontamente à amônia. A concentração de amônia na amostra é medida pelo método eletrodo íon seletivo. A amostra é então acidificada com ácido sulfúrico e aquecida para provocar a hidrólise do cianato para amônia. Cianeto é liberado e coletado como hidróxido de sódio, como precaução de segurança. Amônia é novamente determinada na solução da amostra, e o cianato é medido pela diferença entre as determinações da amônia antes e após a hidrólise. O limite inferior de detecção do método é 1 mg/dm³ CNO⁻.

2.3.5.4 - Sulfito, Sulfeto e Tiosulfato –

Pirrotita, marcassita e pirita decompõem-se em variados graus em solução aerada de cianeto. Os produtos finais das reações são hidróxido férrico e/ou íon sulfato/sulfato de cálcio. Sulfito, sulfeto e tiosulfato podem ser formados como compostos intermediários. O íon sulfeto é particularmente importante, por inibir a cianetação. Em solução ácida, sulfito, sulfeto e tiosulfato são oxidados a sulfato, enxofre e tetrionato. A titulação, baseada nestas reações, fornece um método propício à determinação das três espécies; e cada uma delas pode ser determinada especificamente, se uma separação é realizada antes da titulação.

A exposição da amostra ao ar deve ser mínima, para prevenir a oxidação. Certos íons metálicos, como Cu^{+2} , podem catalisar a oxidação de sulfito para sulfato, com a exposição da amostra ao ar. Como uma precaução geral contra a auto-oxidação, soluções devem ser analisadas não além de seis horas após a amostragem.

2.3.5.5 - Carbonato –

O carbonato de bário é precipitado pela reação do cloreto de bário com carbonato solúvel. O carbonato de bário insolúvel é titulado com solução de ácido sulfúrico. A presença de qualquer radical ácido formando um composto insolúvel com bário provavelmente interferirá através de co-precipitação. Contudo, o único radical ácido provavelmente presente na solução de cianeto é o sulfito. Desta forma é aplicado um fator de correção para a interferência.

2.3.5.6 - Nitrito e nitrato –

Podem ser considerados interferentes potenciais para muitos métodos para teores a partir de 25 mg/L. Embora as interferências sejam em geral positivas, a adição de nitrato em amostras contendo cianeto total tem resultado em interferências negativas.

Sob condições de destilação fortemente ácidas carbonatos em altas concentrações provocam excessiva liberação de gases e podem reduzir o conteúdo de NaOH do frasco absorvedor.

Muitas formas diferentes de compostos de enxofre são formadas por decomposição durante a destilação, incluindo sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre e sulfeto de sódio. Tiosulfato decompõe-se para formar enxofre elementar e ácido sulfuroso, com liberação de SO_2 durante a destilação. Esta decomposição reduz a recuperação de cianeto. As amostras podem sofrer pré-tratamento com peróxido de hidrogênio para reduzir a interferência dos sulfetos. Contudo, um excesso de H_2O_2 oxidará rapidamente o cianeto e reduzirá o volume a recuperar.

Determinados elementos metálicos em altas concentrações podem interferir nas análises de cianeto em uma série de métodos. Cloretos cúpricos e mercúricos adicionados como catalisadores podem inibir as análises, principalmente se o tiocianato está presente. Mercúrio, devido a sua elevada volatilidade, pode difundir-se para o absorvedor e causar uma interferência negativa. Já metais como ferro, cobalto e mercúrio podem interferir com os métodos que trabalham com cianeto simples, ao formar complexos mais estáveis que não podem ser quantificados pelo método, e assim reduzindo o cianeto presente.

Uma condição importante para tratar as interferências é limitar o tamanho da amostra a menor concentração possível de cianeto aceitável para análises, a fim de diluir as concentrações dos componentes interferentes potenciais da amostra.

A interferência de espécies de enxofre pode ser minimizada pelos seguintes tratamentos:

- a. precipitação de sulfeto das amostras;
- b. precipitação de sulfeto a partir da solução de absorção;
- c. destilação em amostra de menor volume possível.

2.3.6 – PROCESSO AVR [Acidificação – Volatilização - Reneutralização] –

A recuperação de cianeto a partir de soluções de tratamento de ouro, por meio de acidificação, remoção e reabsorção de HCN foi denominada originalmente Processo *Mille Crows*. Este processo tratava da acidificação da solução clarificada, em seguida o HCN produzido pela acidificação era removido por um fluxo de ar e reabsorvido numa solução alcalina. [Smith & Mudder, 1991]

O processo *Mille Crows* foi utilizado na Mina Flin Flon, em Manitoba [Canadá] ao longo do período 1930-1975. A operação da planta envolvia a cianetação de um rejeito aurífero originado da flotação de um minério de zinco-cobre. Para condicionar a solução o pH foi ajustado para aproximadamente 2,5 com uso de ácido sulfúrico fornecido por uma planta de zinco eletrolítico.

O principal problema operacional encontrado foi a formação de gipsita e de precipitados de tiocianato de cobre nos tanques, devido ao muito baixo pH exigido pelo processo e às altas concentrações de sulfato geradas. Estes problemas foram minimizados por adaptações posteriores feitas ao processo. O processo foi utilizado por razões econômicas, e não ambientais, e não era adequado para trabalhar com rejeito em polpas. [Smith & Mudder, 1991]

Entre 1930 e 1950 um processo de regeneração de cianeto foi utilizado na Mina Pachuca [México]. A remoção de cianeto livre era realizada em pH ácido, empregando ácido sulfúrico gerado *in situ* pela combustão de enxofre. Os estágios de volatilização e reabsorção operavam em série. O sistema era fechado e o ar reciclado num ambiente com 100% de umidade para prevenir a evaporação. A operação foi projetada para tratar inicialmente 350 toneladas de solução/dia e mais tarde ampliada para processar cerca de 1100 toneladas de solução/dia. O cianeto obtido foi reciclado ao circuito metalúrgico, porém persistia a restrição para recuperar cianetos de soluções não clarificadas. [Smith & Mudder, 1991]

Ao longo dos anos 1970 o processo foi re-estudado e modernizado. O renovado interesse no processo deveu-se ao aumento de custos do cianeto e do seu tratamento. Pela primeira vez foram abordadas as reações químicas associadas ao tratamento das soluções cianetadas. O processo foi denominado como acidificação, volatilização e reneutralização ou Processo AVR, que é atualmente a terminologia adotada para recuperação e regeneração de cianeto das soluções de beneficiamento de minérios auríferos.

O Processo AVR foi avaliado como uma alternativa primária de tratamento para as soluções de rejeito, e utilizava valores de pH abaixo de 2 para permitir a remoção de cianeto total e cianeto complexado com ferro por meio de precipitação. Foram obtidas remoções de cianeto total superiores a 99%, e os efluentes tratados continham entre 0,10 e 4,0 mg/L de cianeto total. Além disso, foi demonstrada a alta eficiência da precipitação de metálicos com o uso de carbonatos [*lime*] no estágio de reneutralização. Porém, o processo era restrito ao tratamento de soluções consideradas não indicadas para o tratamento de resíduos sólidos [*tailing slurries*].

Um sistema de recuperação de cianetos em grande escala foi projetado e posto em operação na Mina de Ouro de Beaconsfield [Tasmânia]. O processo foi denominado PRC (Processo de Regeneração de Cianetos). Foi criada uma planta piloto em fluxo contínuo que estabeleceu alguns parâmetros de processo, como a razão ideal líquido-ar, tempo de remoção de HCN e volume de reagentes alcalinizantes usados para a reabsorção. A planta piloto foi projetada para tratar 1200 t/dia de solução clarificada, sendo mencionadas recuperações de cianeto próximas a 95%. [Smith & Mudder, 1991]

Os diversos sistemas de recuperação de cianeto descritos [laboratório, planta piloto e grande escala] demonstram serem aplicáveis para soluções cianetadas geradas pelo tratamento de minérios auríferos. Porém ainda persiste a dificuldade de tentar a regeneração de cianetos em soluções contendo materiais sólidos, devido aos problemas associados às propriedades físicas e químicas dos *slurries* em baixo pH e as dificuldades de infra-estrutura.

Ao longo da última década, foram desenvolvidas pesquisas visando otimizar processos para tratar *slurries*, ao minimizar os problemas químicos e estruturais associados com os antigos processos. Com base em detalhadas avaliações, tanto em planta piloto de fluxo contínuo quanto em laboratório, desenvolvidas na Mina de Golden Cross [Nova Zelândia], foi projetada uma planta de recuperação de cianetos comercial de grande escala para tratar rejeitos sólidos (*tailings slurries*). Este processo foi patenteado como Processo Cyanisorb (já descrito neste trabalho). [Goldstone & Mudder, 1992]

A outra operação comercial em grande escala de regeneração de cianetos conhecida é realizada na Mina DeLamar, em Idaho [EUA]. [Fleming, 1998]

No Brasil, a empresa Rio Paracatu Mineração S.A., localizada no estado de Minas Gerais, adotou um procedimento de regeneração e reciclagem de cianeto à planta de tratamento de ouro do tipo AVR. O dispositivo, após testes em escala piloto, foi posto em operação no ano de 1998.

Sistematizando os diversos procedimentos referidos podemos assumir que, com algumas exceções, o processo AVR envolve a acidificação do efluente da planta de

tratamento com o uso de ácido sulfúrico, reduzindo assim o pH de valores entre 10 e 7 para valores entre 5 e 3. O processo pode ser aplicado tanto para soluções como para polpas, embora o consumo de ácido seja menor quando tratando soluções, sendo que a recuperação de cianetos é mais eficiente. Durante a acidificação o cianeto livre e o cianeto fracamente complexado [Zn, Cd, Ni, Cu] são convertidos a gás cianídrico, que então sofre uma volatilização forçada quando a polpa ou a solução de rejeito é submetida a um fluxo de ar. O fluxo ar/gás cianídrico é depurado em uma solução cáustica ou lama caucária a fim de converter o HCN em íons de cianeto livre para reciclagem. É possível trabalhar com uma concentração de cianeto no lavador acima do limite de solubilidade do sal de cianeto sódico ou cálcico, embora um limite operacional aceitável situe-se em torno de 100 g/L de CN.

O fluxograma simplificado do processo AVR pode ser visto na figura 5:

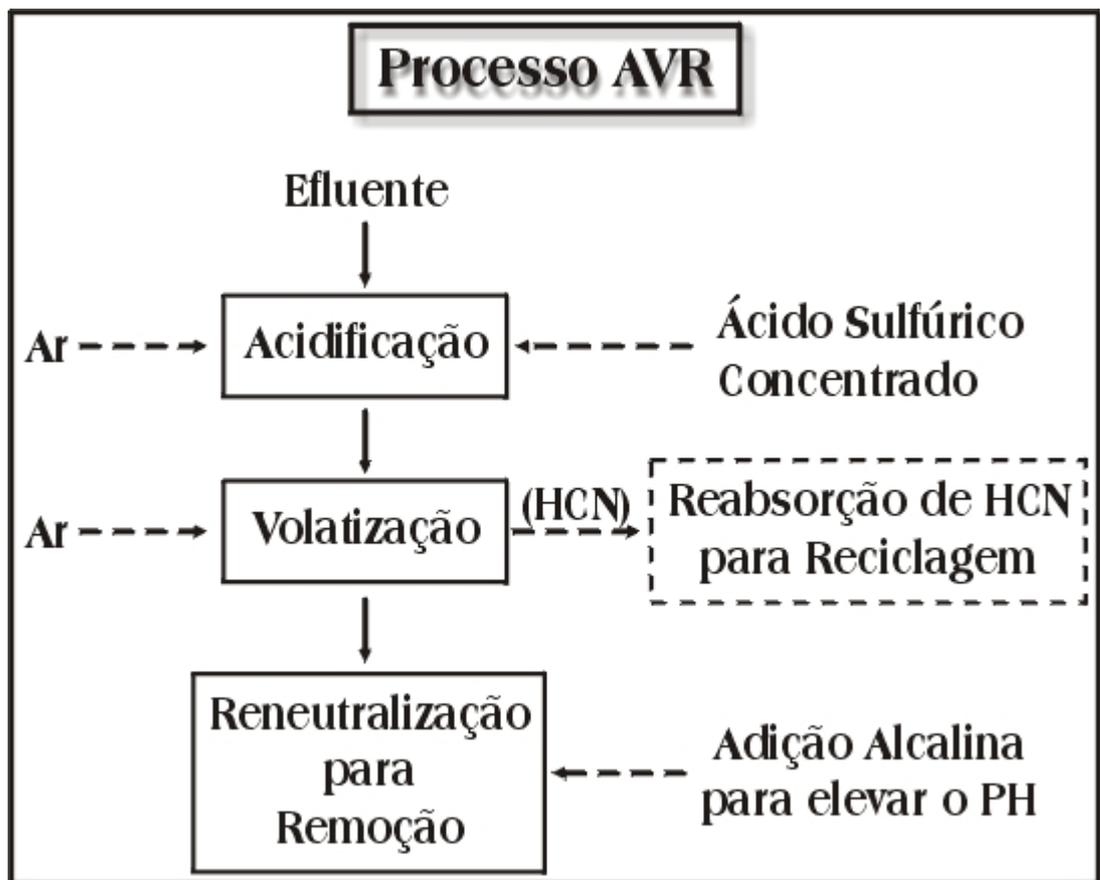


Figura 5 - Fluxograma simplificado do Processo AVR. [Marsden & House, 1992]

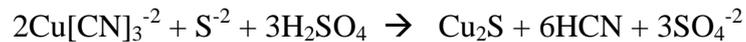
Quando o processo AVR é utilizado para rejeitos de plantas de ouro com alto teor de complexo cianeto de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ ocorre recuperação incompleta de cianeto. Isto se deve à formação de precipitado CuCN como produto final da reação:



Esta formação acarreta certos inconvenientes, principalmente quando se trata de polpas:

- apenas 67% do cianeto presente é recuperado numa forma reciclável;
- a fim de otimizar a recuperação do cianeto o pH deve ser reduzido para em torno de 2, o que implica elevado consumo de ácido;
- os rejeitos sólidos ainda contêm níveis elevados de cianeto na forma de CuCN, o que os torna indisponíveis para liberação ao ambiente. [Fleming, 1998]

Um processo alternativo, bastante semelhante ao AVR, é citado por Fleming (1998) para recuperar cianeto a partir de polpas. Neste processo íons sulfeto são adicionados à solução de cianeto junto com o ácido. Devido a extremamente baixa solubilidade das espécies de sulfeto de cobre [Cu_2S , $K_{sp}=10^{-48}$], quando comparada ao CuCN [$K_{sp}=10^{-20}$], a seguinte reação pode ocorrer:

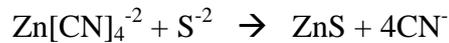


Podem ser destacadas algumas vantagens deste processo: (1) todo cianeto associado com cobre é recuperado e reciclado; (2) a reação ocorre em condições de pH entre 3 e 5, tornando menor o consumo de ácido em relação ao processo AVR; (3) o produto sulfeto de cobre é prontamente recuperado (por meio de filtração, quando tratando soluções ou por meio de flotação, quando tratando polpas) e pode ser vendido para fundições, aumentando o valor agregado do processo de recuperação de cianeto.

A reação é extremamente favorável termodinamicamente e o consumo de sulfeto é estequiométrico [meio mol de sulfeto por mol de cobre]. Embora estas vantagens o processo ainda não é aplicado em operações de grande escala. [Fleming, 1998]

Um processo muito semelhante, mas que permite o tratamento das soluções (ou polpas) contendo complexo cianeto de zinco, foi desenvolvido na mina mexicana de

Velardena. Neste processo, devido ao fato das espécies de sulfeto de zinco serem estáveis na presença de íons de cianeto livre, torna-se desnecessário acidificar os rejeitos, e o processo como um todo pode ser realizado sob condições alcalinas:



No processo desenvolvido para a operação Velardena a solução lixiviada com cianeto foi processada por *Merrill Crowe* [cementação com zinco], para a recuperação de ouro e prata. A solução originada do *Merrill Crowe* foi então tratada com sulfeto de sódio para precipitar o zinco que lixiviou do minério. Após precipitação de ZnS, a lama [*slurry*] contendo o ZnS precipitado e os íons cianeto regenerados foram reciclados diretamente ao lixiviado, onde o cianeto foi consumido. Foi considerado desnecessário filtrar o ZnS precipitado antes do reciclo, pois o mesmo seguiu diretamente para o descarte através da planta de lixiviação sem reagir com o cianeto nem afetar a eficiência da lixiviação.

Este processo pode ser aplicado em diversas situações onde zinco lixiviável está presente no minério e é necessário retirá-lo do fluxo de processo, ou onde *Merrill Crows* é realizado para recuperação de ouro/prata. [Fleming, 1998]

O Processo *Augment* recupera cianeto de cobre e cianeto livre diretamente das soluções ou polpas por meio de troca iônica. Neste processo a reação



é realizada numa matriz de resina de base forte e esta, quando reciclada à etapa de adsorção, com CuCN precipitado em seus poros, torna-se um adsorvente muito eficiente para cianeto de cobre e ânions de cianeto livre. A resina carregada é eluída em circuito fechado com uma célula de eletrodeposição [eletrólise], onde cobre metálico é retido no cátodo e os íons cianeto são regenerados. Após a eluição, a resina é regenerada com ácido sulfúrico para converter os íons $\text{Cu}[\text{CN}]_3^{-2}$ e $\text{Cu}[\text{CN}]_4^{-3}$ da resina eluída para CuCN.

Pelo fato de realizar as reações na fase resina e não na polpa lixiviada ou da solução o processo *Augment* apresenta as seguintes vantagens em relação aos processos citados acima:

- ácido sulfúrico não entra em contato com a solução, desta forma o consumo de ácido é medido estequiometricamente (2 moles de cianeto recuperados por mol de ácido consumido);
- a regeneração da resina é um processo mais seguro do que a acidificação e volatilização de HCN em grandes colunas nos processos citados. A regeneração da resina produz um pequeno fluxo de HCN concentrado, o qual é neutralizado com carbonato de cálcio [lime] ou NaOH, sem necessidade de ir até a fase de volatilização;
- cobre é recuperado como metal catódico (pureza 99,0% a 99,9%), o que aumenta o valor deste importante sub-produto do processo;
- o processo pode ser adaptado para recuperar ouro, além de cobre e cianeto, o que pode resultar em diminuição de custos ao eliminar plantas CIP ou Merrill Crows. [Fleming, 1998]

Um problema que se coloca quando a implantação de sistemas para reciclagem de cianetos parece ser a opção mais indicada é a presença de teores elevados de cobre nas soluções de tratamento de ouro.

Nos últimos anos a indústria mineral tem se ocupado cada vez mais com beneficiamento de minérios auríferos enriquecidos com cobre. Muitas plantas e projetos de mineração enfrentam diversas dificuldades técnicas para realizar o tratamento com resultados satisfatórios.

A cianetação de um minério aurífero rico em cobre requer muito alta concentração de cianeto livre, o que aumenta os custos para o tratamento do efluente. Conseqüentemente, a recuperação e reutilização de cianeto é altamente desejável. Contudo, a aplicação de AVR a soluções de cianeto de cobre apresenta algumas complicações.

A maior parte do cianeto não estará disponível para volatilização a menos que os cianetos complexos de cobre dissociem-se, pela adição de volume suficiente de ácido:



Quantidade considerável de cobre precipitado será produzida. Este precipitado pode catalizar a degradação do cianeto e, portanto, deve ser separado antes da etapa de volatilização. Finalmente, a acidificação da polpa de cianetação não deveria ser ambientalmente admitida, já que precipitado de cobre não deveria acumular-se em barragens de rejeitos, onde é sujeito à re-solubilização ao longo do tempo ou à liberação para o ambiente em caso de acidente.

Com o objetivo de contornar estes problemas foi testada a aplicabilidade do AVR em soluções contendo altos teores de cobre, em uma planta piloto com capacidade de processamento de cerca de 4000 litros. [Riveros & Koren, 1998]

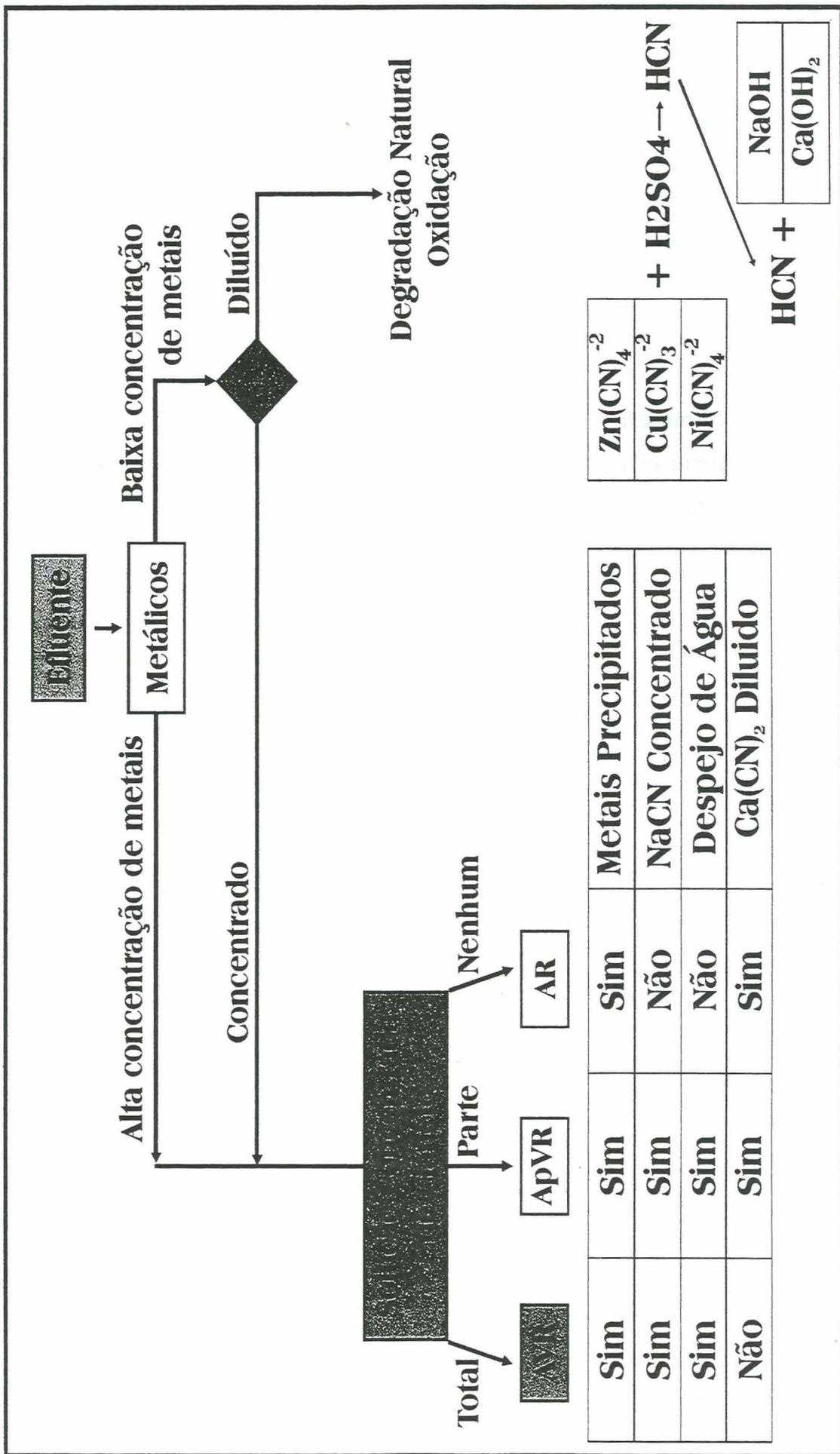
Concluíram os autores que: (1) a recuperação de cianeto a partir de soluções com alto teor de cobre, por meio de AVR, é tecnicamente aplicável, não implicando excessivo consumo de ácido para se obter uma precipitação de cobre de cerca de 90% em $\text{pH} = 2$; (2) o AVR pode oferecer rota econômica e segura em termos ambientais quando tratar soluções contendo altas concentrações de cobre e cianeto resultantes da cianetação de minérios auríferos enriquecidos em cobre.

A tecnologia AVR admite variações se a decisão sobre a sua implantação envolver parâmetros como economicidade do processo. Quando a solução cianetada é acidificada ambas as formas de cianeto, livre e fracamente complexado, são convertidas a HCN. Este é altamente solúvel em água, sendo liberado para o ar a taxas muito lentas. A maior parte dos complexos de cianetos metálicos dissocia-se e precipita, liberando assim mais HCN. Com suficiente acidificação pode ser gerada uma solução contendo HCN dissolvido e livre de complexos. A porção sólida é separada por decantação e reservada para simples deposição ou então para futura recuperação.

No procedimento padrão, a solução decantada é submetida a *air sparging*, a fim de liberar o HCN, que é então retido em um sistema de escrubagem alcalina para produzir uma solução cianetada concentrada. Esta solução pode ser usada como reagente adicionado à lixiviação. A solução praticamente livre de cianeto resultante da volatilização é reneutralizada a $\text{pH} 8-9$, por razões ambientais e de segurança, se for encaminhada à bacia de decantação.

Por outro lado, a liberação de HCN por aeração é muito exigente em energia e pode tornar o processo muito caro. Assim, foi desenvolvida uma variação do AVR: trata-se de ApVR (acidificação parcial, volatilização, reneutralização). Nesta metodologia grande parte da solução acidificada é simplesmente reneutralizada com carbonato de cálcio. Isto estabiliza o HCN convertendo-o a $\text{Ca}(\text{CN})_2$ e produz uma solução de cianeto relativamente diluída. [Riveros et alii, 1993]

Há, também, uma opção de tratamento da solução acidificada onde não há volatilização do cianeto, e é chamada AR (acidificação, reneutralização). Os metais são removidos mas não há produção de reagentes cianetados concentrados, como pode ser visto na figura 6:



Sim	Sim	Sim	Metais Precipitados
Sim	Sim	Não	NaCN Concentrado
Sim	Sim	Não	Despejo de Água
Não	Sim	Sim	Ca(CN) ₂ Diluído

Figura 6 - Quadro comparativo entre o Processo AVR e duas variações. [Riveros et alii, 1993]

Quando se questiona a validade ou não de adotar métodos de regeneração de cianetos um aspecto relevante a considerar é que, se a opção for a adoção de processos oxidativos para degradar os cianetos presentes em efluentes de mineração, estimativas indicam custos elevados sem créditos a obter. Por outro lado, projetos que visam a reciclagem de cianeto na própria planta indicam que o valor do cianeto recuperado compensa o custo do tratamento. Além disso, a vantagem econômica se aplica também a outras soluções de cianeto em virtude do consumo de ácido - a maior despesa do processo - ser proporcional a quantidade de cianeto recuperado, sugerindo que a relação custo/benefício será neutra.

Já quando se coloca a questão ambiental, então a vantagem de reciclar cianeto é evidente. Além das empresas de mineração dispenderem quantidades consideráveis de recursos para degradar e repor o cianeto, dados recentes indicam que o cianato [CNO⁻], produto comum da oxidação do cianeto, pode gerar amônia, um composto altamente tóxico para a vida aquática.

Além dos controles exercidos pelos órgãos ambientais, com base em legislações cada dia mais exigentes a respeito de emissões líquidas e gasosas, é imprescindível colocar em discussão a questão da disponibilidade cada vez menor de água para consumo humano, problema que deve se agravar dramaticamente nas próximas décadas.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS –

A utilização de cianetos na hidrometalurgia do ouro deve-se principalmente a grande estabilidade apresentada pelos complexos aurocianetos, mesmo em soluções contendo concentrações muito baixas de cianeto livre. Esta característica permite o uso de soluções diluídas de cianeto sem diminuir a eficiência do processo de tratamento.

Em comparação com o cianeto, a maioria dos reagentes alternativos que têm sido usados no beneficiamento formam complexos bem menos estáveis com o ouro. Desta forma, para estabilizar estes complexos e assim alcançar maiores taxas de reação torna-se necessário utilizar concentrações mais elevadas destes reagentes. Como o oxigênio se mostra pouco eficiente, devido a fatores cinéticos relacionados com sua baixa solubilidade em meio aquoso, o uso de reagentes mais caros e em altas concentrações, o que implica considerar uma fase de reciclagem, constituem fatores que ainda justificam a manutenção do cianeto como reagente universal para a extração do ouro.

Outra importante característica do íon cianeto que o recomenda para o tratamento de minérios auríferos é sua meta-estabilidade em meio aquoso, o que se deve a sua cinética relativamente lenta de oxidação a cianato, que é termodinamicamente estável. Este fato minimiza, em parte, o impacto ambiental do cianeto e, ao mesmo tempo, explica a tendência deste à degradação natural.

Por outro lado, uma ampla série de íons metálicos, como cobre, zinco, níquel, cobalto e ferro, formam complexos com o cianeto, reduzindo a concentração deste no meio. No caso de ferro e cobre é possível ajustar-se as condições de Eh e pH a fim de minimizar este consumo.

3.1 – Testes de Cianetação –

Os testes de cianetação foram realizados em béquer de cinco litros agitado mecanicamente, onde a polpa, que apresenta densidades entre 35% e 50% de minério, é mantida em contato com soluções alcalinas diluídas de cianeto.

Os fenômenos de transporte de massa são maximizados em polpas com baixas densidades, enquanto que em polpas mais densas o consumo de reagentes é menor. Por outro lado, sendo uma reação heterogênea, a área interfacial torna-se uma variável importante a ser considerada. Portanto, presença de grãos de ouro de tamanho mais grosseiro pode levar ao rebaixamento significativo da taxa de recuperação. Desta forma, a cianetação é realizada normalmente em material com granulometria [80% < 150 μm] e [80% < 45 μm], dependendo do balanço entre recuperação e custos de moagem, em vários estágios de agitação, e levando em conta a otimização do tempo de residência com os demais fatores determinantes do processo.

Para os testes de cianetação a polpa foi preparada com um quilograma de minério e um litro de água destilada. Utilizou-se pré-aeração durante duas horas, enquanto a concentração de NaCN situou-se em torno de 1000 mg/L e o tempo de ensaio foi de oito horas. Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico. Durante os ensaios foram controlados o pH e a concentração de cianeto e monitorados o nível de oxigênio dissolvido (OD), em um intervalo de 0 a 20 ppm, e o potencial redox Eh. [Kautzmann,1996]

A alcalinidade imposta à solução de cianetação, principalmente pela ação de óxido de cálcio [CaO], previne a hidrólise do cianeto e a conseqüente perda na forma de gás cianídrico. Em geral, a lixiviação é realizada com valores de pH entre 9,5 e 11,5, podendo haver a necessidade da correção de pH em etapas intermediárias do circuito. A lixiviação em meio alcalino é também, na maior parte dos casos, vantajosa no sentido de que possibilita menor solubilização dos minerais não metálicos, menor corrosão e custos de investimento em relação aos equipamentos utilizados. Em cada teste foi recolhido o liquor de cianetação para ser submetido aos testes de destilação para recuperação de cianetos.

Foram constituídas soluções sintéticas, visando simular as recuperações a serem obtidas com os efluentes reais durante os testes de destilação. Os íons metálicos utilizados foram aqueles mais comumente encontrados nos minérios auríferos brasileiros (ferro, cobre, zinco, prata, mercúrio). As soluções formadas estequiometricamente foram submetidas ao procedimento de destilação proposto por Standard Methods, 1995.

3.2 – Testes de Destilação –

Para os testes de destilação alíquotas de 250 mL de solução foram colocadas em frasco de Claissen, como pode ser visto na figura 7 abaixo. Neste recipiente juntou-se 5 mL de solução 1:1 de ácido sulfúrico, visando dissociar os complexos metálicos de cianeto e assim permitir a formação de cianeto na forma de HCN e liberação de elementos metálicos em solução. As amostras assim condicionadas foram destiladas durante períodos de tempo variáveis entre 30 minutos e uma hora. O gás cianídrico volatilizado da amostra ficou retido em um tubo de absorção contendo uma solução de 50 mL de NaOH 1M e 50 mL de água destilada, a partir da qual foram retiradas alíquotas de 10 mL para a determinação de cianeto total por titulação.

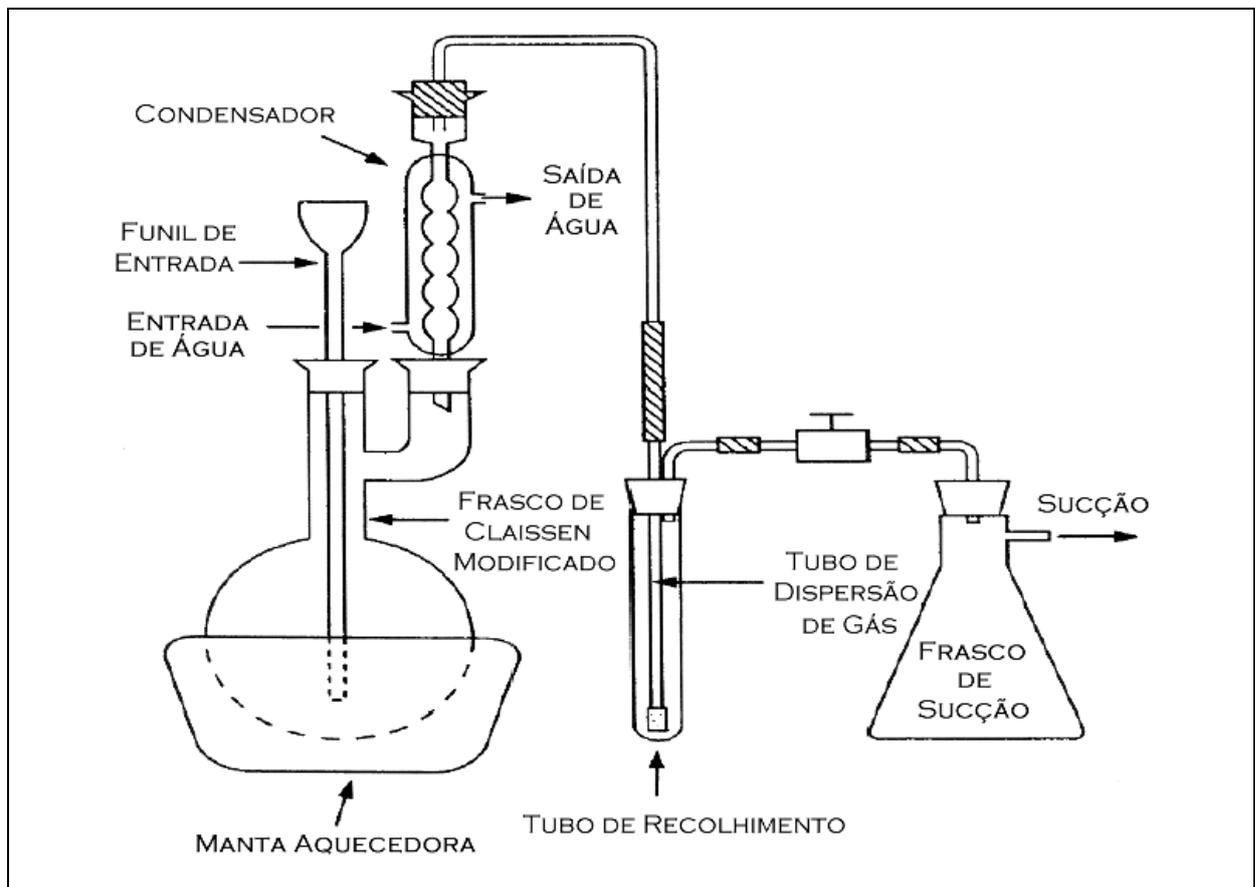


Figura 7 - Dispositivo Destilador para Regeneração de Cianetos. [Standard Methods, 1995]

3.3 - Determinação de Cianeto Total por Meio de Destilação –

O seguinte procedimento foi adotado para a determinação de cianeto total:

1. Uma alíquota de 250ml de amostra foi transferida para o frasco de *Claisen*. Se a amostra tivesse volume menor, seria diluída até 250ml com água deionizada.
2. Foram transferidos 50 mL de solução NaOH 1M e mais 50 mL de água deionizada para o tubo de absorção de gás cianídrico.
3. Todos os componentes foram conectados cuidadosamente, conforme o esquema apresentado na figura 7, observando que todos os arrolhamentos estivessem justamente colocados a fim de se evitar perdas. O tubo funil de alimentação deve estar a aproximadamente 6 mm do fundo do frasco de *Claisen*.
4. Uma bomba de vácuo foi conectada ao kitasato. Ligou-se o vácuo e regulou-se a vazão de ar através da bomba e da válvula existente entre o kitasato e o tubo de absorção de HCN. A vazão de ar ótima é de 1 até 2 bolhas de ar por segundo, observada na ponta do tubo funil de alimentação, no interior do frasco de *Claisen*. O borbulhamento também funciona como agitador. A vazão de ar foi mantida constante durante todo o ensaio.
5. A seguir foi ligada a manta aquecedora. A regulagem do calor é feita pelo potenciômetro da manta aquecedora. Usou-se o mínimo suficiente para que a mistura entrasse em princípio de ebulição. Não se permitiu que mais da metade do condensador fosse preenchido por vapor. Foi regulado o refluxo do condensador para 40 a 50 gotas por minuto, observadas na parte inferior do tubo condensador. Quando necessário foi aumentada a vazão da água de resfriamento que passa pelo tubo condensador.
6. Observando todos os parâmetros acima, ferveu-se a mistura durante 20-30 minutos. Ao final foi desligado o aquecimento e mantido o vácuo por mais 5 minutos.
7. Desligou-se o vácuo, aguardando algum resfriamento adicional se fosse o caso, desconectou-se o tubo de absorção de gás HCN, transferiu-se seu conteúdo para um frasco volumétrico adequado e padronizou-se o volume. Esta amostra de volume padronizado foi

encaminhada para a etapa de titulação com nitrato de prata para determinação de cianeto total. [Standard Methods, 1995]

O cianeto livre foi determinado diretamente por titulação, enquanto o cianeto total foi medido por titulação após destilação, de acordo com métodos analíticos padronizados. [Standard Methods, 1995] e [ABNT, 1992]

O CN^- proveniente da destilação e retido em um meio alcalino é titulado com padrão de nitrato de prata $[\text{AgNO}_3]$ para formar um complexo de cianeto solúvel $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Tão logo todo o CN^- tenha sido complexado e um pequeno excesso de Ag^+ tenha sido adicionado, este excesso é detectado como indicador sensível à prata, que muda rapidamente de cor, de amarelo para salmão. A destilação fornece uma concentração de 2,5:1. O indicador é sensível a 0,1 mg/L de Ag.

3.4 – Descrição do Processo AVR –

O processo AVR desenvolve-se em três etapas: (1) acidificação da solução; (2) volatilização do ácido cianídrico gerado, e (3) reneutralização da solução remanescente com elevação do pH para a faixa neutra.

Na etapa de acidificação da solução o rebaixamento do pH disponibiliza no meio os cianetos originalmente presentes na forma de complexos.

Durante a volatilização os cianetos livres e aqueles liberados pela acidificação são removidos da solução original.

Na reneutralização, cianeto na forma de gás cianídrico é recolhido em solução alcalina.

Neste trabalho adotou-se um procedimento de laboratório em pequena escala, que é o método de destilação para recuperação de cianeto total, conforme mostrado na figura 6, para simular as condições do processo AVR, o qual é utilizado em maior escala e que faz uso de

volatilização forçada de soluções cianetadas em câmaras de ar para permitir a reutilização de cianetos nas plantas hidrometalúrgicas.

A preservação e o armazenamento das amostras são etapas fundamentais para o bom desempenho de um programa analítico e é uma preocupação quando se trata de análise de cianeto. Foram desenvolvidos métodos de preservação para a maior parte dos parâmetros normalmente analisados. Contudo, existe pouca informação para definir o efeito da preservação sobre a integridade da amostra, ou se algum efeito sobre a preservação possa interferir numa análise em particular. [Smith & Mudder, 1993]

No caso do cianeto, análise imediata da amostra é o procedimento mais recomendável. A amostra deve ser refrigerada imediatamente a 4°C e analisada tão breve quanto possível. Qualquer outro procedimento implica baixa confiança nos resultados obtidos. A melhor decisão é utilizar procedimentos químicos para preservação somente quando necessário, ou seja, quando são compatíveis com o método de análise ou quando o processo conservativo se mostra aceitável no caso em referência.

Estudos recentes tratam de questões relacionadas com preservação de amostras e de cianeto. Em um dos casos, um estudo comparativo entre análises de cianetos dissociáveis em ácido fraco [WAD] sob refrigeração, amostras não preservadas estabilizadas com hidróxido de sódio a pH 12 ou superior mostram que a não preservação é bem sucedida em reter os componentes do WAD cianeto na amostra, se a amostra for refrigerada e analisada num período não superior a 24 horas.

O segundo caso parte da avaliação dos efeitos da preservação nas análises de cianeto total, livre e WAD, utilizando-se dois laboratórios diferentes para garantir a segurança dos resultados. As amostras foram tratadas para remover interferências potenciais pelo uso de oxidantes, pela adição de arsenieto de sódio, e para remover potenciais interferências pelos sulfetos, pela adição de nitrato de cádmio. Na prática as amostras mostraram-se incapazes de conter qualquer oxidante residual e não mostraram ser portadoras de qualquer teor detectável de sulfeto. Os dados mostram variabilidade considerável com as amostras de WAD cianeto sendo mais afetadas pela adição de preservantes. O efeito cumulativo da adição de preservantes sobre os valores de WAD cianeto é particularmente importante. No caso dos

valores de cianeto livre é difícil avaliar se os preservantes prejudicam as análises, já que repetir o método analítico neste nível é impraticável.

A escolha de um método de análise de cianetos deve envolver as seguintes etapas:

- caracterização completa da solução a analisar, enfocando em particular as espécies de cianeto presentes e os componentes potencialmente interferentes;
- conhecimento da química básica dos cianetos;
- conhecer a potencialidade do método e as suas limitações;
- conhecer os tratamentos possíveis para evitar ou reduzir as interferências. [Smith & Mudder, 1993]

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS –

Ao longo do estudo que tratou da reutilização de cianetos foram utilizadas diversas soluções, tanto sintéticas como as resultantes do processo de cianetação de minérios auríferos. Buscou-se, a princípio, testar a viabilidade de realizar em escala de laboratório um procedimento que permitisse recuperar o cianeto, na forma de gás cianídrico, presente no efluente tanto na forma livre quanto na forma de complexos metálicos de diferentes estabilidades, e assim discutir a potencialidade do processo para aplicação em maior escala.

Foram realizados inicialmente testes de destilação para determinação de cianeto total, utilizando soluções provenientes de ensaios de cianetação feitos em outros estudos, os quais tinham por objetivo testar diferentes procedimentos para aumentar a eficiência do processo de cianetação para recuperação de metais preciosos.

Constatou-se que, em condições normais de armazenamento, a concentração de cianeto não se alterou significativamente ao longo de um período de tempo estimado em alguns meses. Neste caso a diminuição da presença do cianeto no líquido residual pode ser atribuída à degradação natural, que pode ocorrer em pequena escala, mesmo em condições ideais de estocagem.

O objetivo destes testes foi verificar a funcionalidade do dispositivo destilador para regenerar cianetos, a partir de soluções de cianetação, e adotando-se metodologias recomendadas por Standard Methods (1995) e ABNT (1992).

Foram obtidas recuperações de cianeto que incentivaram a continuidade dos estudos, passando-se em seguida aos testes com soluções sintéticas, constituídas por complexos metálicos de cianeto (Fe, Cu, Zn, Ag, Au, Ni, Hg) padronizados.

4.1 - Soluções Constituídas Estequiometricamente a Partir de Complexos Metálicos de Cianeto -

Tendo como objetivos 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 efluentes sintéticos com soluções padrões preparadas a partir de complexos metálicos de cianeto, de preferência com os íons metálicos mais comumente encontrados nos minérios auríferos.

Os complexos metálicos de cianeto apresentam diferentes estabilidades dependendo das condições químicas do meio em que estão inseridos. De acordo com a figura 8, os complexos que apresentam maior estabilidade em meio ácido são os de cobalto, ouro e ferro, que mesmo em situações extremas de pH permanecem estáveis e não precipitam. Por outro lado, os complexos mais suscetíveis às variações de pH são os de zinco, níquel e cobre, nesta ordem.

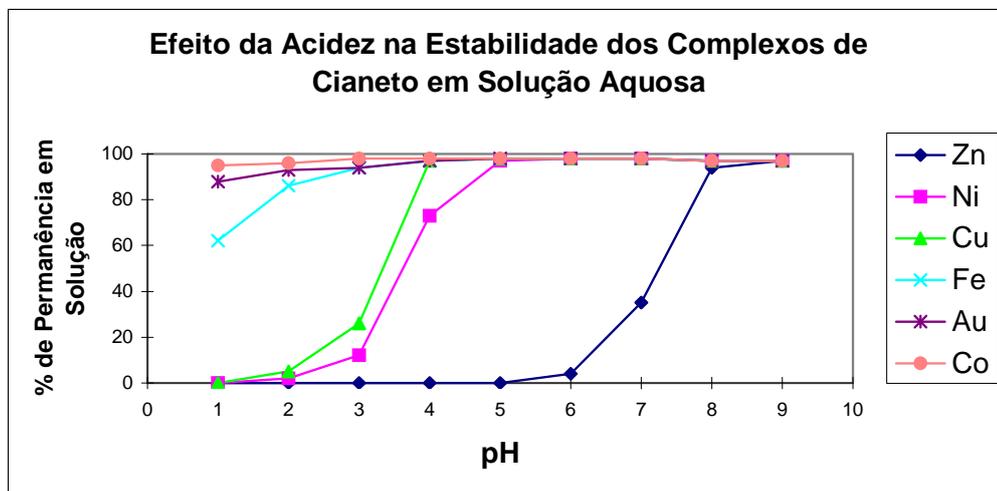


Figura 8 - Estabilidade dos complexos metálicos de cianeto em meios ácidos. [Marsden & House, 1992]

Em seguida serão descritos os testes de destilação realizados em soluções preparadas a partir de complexos metálicos de cianeto padronizados.

4.1.1 – Complexo Cianeto de Prata [KAg(CN)₂] -

Dos complexos metálicos de cianeto testados neste trabalho o que apresentou melhores recuperações de cianeto total após os testes de destilação foi o KAg(CN)₂ [tabela 2]. Em cada destilação foi usado um acidificador (H₂SO₄) com três diferentes concentrações [1N], [6N] e [12N], com o objetivo de comprovar se a concentração do acidificador constituiria um fator relevante para a recuperação de cianeto da amostra.

De acordo com os dados da tabela, nas vinte e uma destilações realizadas, as maiores recuperações foram obtidas nas amostras de menor concentração de cianeto inicial e quando submetidas ao acidificador mais concentrado.

Tabela 2 – Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de KAg(CN)₂.

[CN ⁻] _{inicial} (mg/L)	[CN ⁻] _{recuperado} (mg/L)			Recuperação (%)		
	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N
40	39,7	39,8	40	99,4	99,5	100
60	53,7	59,3	60	89,6	98,8	100
80	70	78,8	79,2	87,5	98,5	99
100	78	99,5	99,1	78	99,5	99,1
150	109	140,4	147,9	72,7	93,6	98,6
200	129,1	164,8	185,1	64,5	82,4	92,6
300	173	242,1	263,3	57,7	80,7	87,8

Para concentrações menores que 40 mg/L de CN⁻ o método titulométrico de determinação tornou-se impreciso. O complexo cianítico de prata nesta concentração inicial apresenta máxima recuperação de cianeto total independentemente da concentração do acidificador utilizado. Os valores de pH medidos na solução acidificada ao final dos ensaios situaram-se no intervalo 1-2, portanto abaixo da faixa de pH onde ocorre a dissolução do complexo e conseqüente liberação de gás cianídrico para ser absorvido no meio alcalino.

Os dados da tabela 2 permitem concluir que em presença de complexo cianítico de prata na solução em baixas concentrações, as recuperações de cianeto são elevadas mesmo quando o acidificador apresentar menor concentração. Se for objetivo otimizar ainda mais a recuperação de cianeto contido neste complexo, os resultados da tabela 2 indicam que o maior rendimento a se obter talvez não compense o maior volume de ácido a utilizar. Para valores

crecentes de concentração deste complexo as recuperações de cianeto tendem a diminuir com o acidificador menos concentrado.

Desta forma, a concentração ideal do acidificador a utilizar dependerá da concentração inicial de cianeto da amostra e do teor desejável de cianeto total que se deseja recuperar. A situação pode ser vista com maior clareza na figura 9:

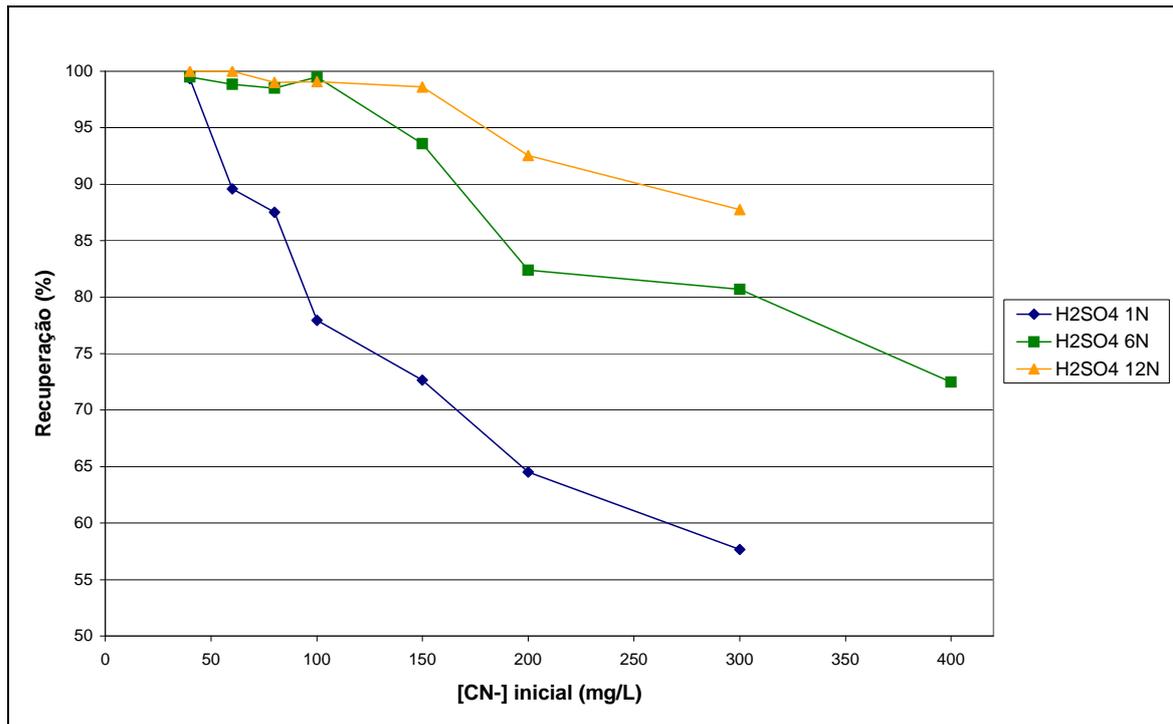


Figura 9 – Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de $[KAg(CN)_2]$.

Com a utilização do acidificador H_2SO_4 12N até concentrações de 150 mg/L as recuperações de cianeto podem ser consideradas máximas, dentro da margem de erro do método titulométrico de determinação. Para maiores concentrações as recuperações tendem a diminuir, porém permanecem acima de 85%. O acidificador H_2SO_4 6N apresenta desempenho bastante semelhante ao anterior e as recuperações de cianeto diminuem com o ácido sulfúrico menos concentrado.

A figura 10 demonstra que, para se manter o índice de recuperação alcançado nas amostras de menor concentração é necessário utilizar o acidificador mais concentrado nas amostras cuja concentração é mais elevada.

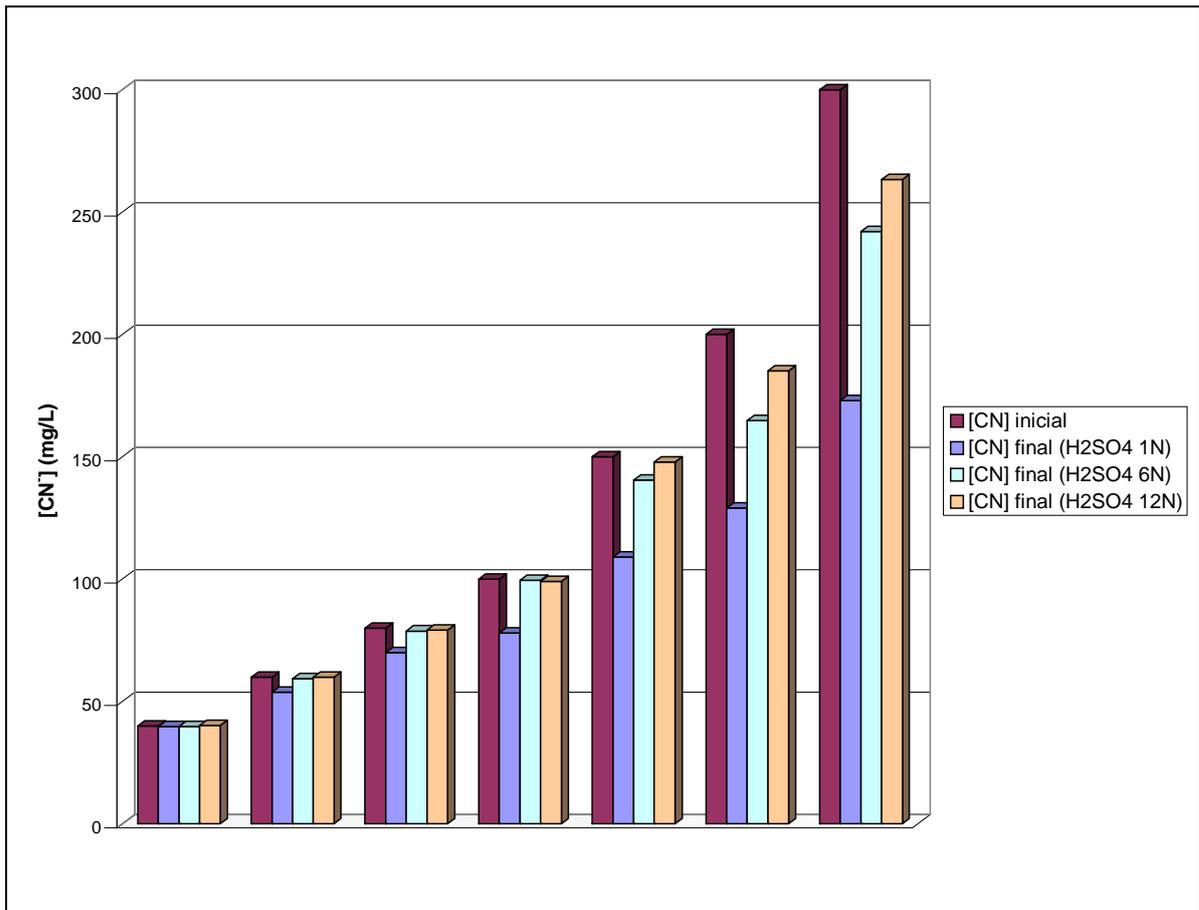


Figura 10 – Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de $KAg(CN)_2$, considerando-se volumes constantes.

Com base nos dados apresentados acima pode-se concluir que, devido a baixa estabilidade química do complexo cianeto de prata em meios ácidos, a recuperação de cianeto é facilitada e relativamente elevada, não sendo necessário utilizar um acidificador muito forte.

4.1.2 – Complexo cianeto de zinco $[Zn(CN)_2]$ –

Em relação ao complexo cianeto de zinco, a concentração do ácido sulfúrico e a concentração de cianeto no complexo não exercem influência relevante para o aumento da recuperação de cianeto total. De acordo com os dados da tabela 3, os valores de recuperação de cianeto são elevados e relativamente homogêneos, independentemente da concentração do acidificador adotada. As recuperações crescem quando se utiliza o ácido mais concentrado nas soluções mais diluídas, porém neste caso o consumo de ácido tende a ser maior que o cianeto potencial a recuperar.

Tabela 3 - Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo concentrações crescentes de $Zn(CN)_2$.

[CN ⁻] _{inicial} (mg/L)	[CN ⁻] _{recuperado} (mg/L)			Recuperação (%)		
	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N
25,1	22,9	22,9	22,5	91,2	91,2	89,7
49,8	41,3	41,6	43,5	82,8	83,6	87,4
74,9	63,8	64,1	62,3	85,1	85,6	83,1
100,0	87,4	86,3	83,3	87,4	86,3	83,3
149,8	129,4	127,9	127,2	86,4	85,4	84,9
200,0	167,7	167,3	170,3	83,8	83,7	85,2

De forma semelhante ao comportamento apresentado pelo complexo cianeto de prata, as recuperações tendem a diminuir quando é aumentada a concentração inicial de cianeto, porém esta tendência é pouco significativa. Este fato, juntamente com a baixa estabilidade apresentada por este complexo em meios fortemente ácidos torna o complexo cianeto de zinco aparentemente compatível com processos que visem a reutilização de cianetos.

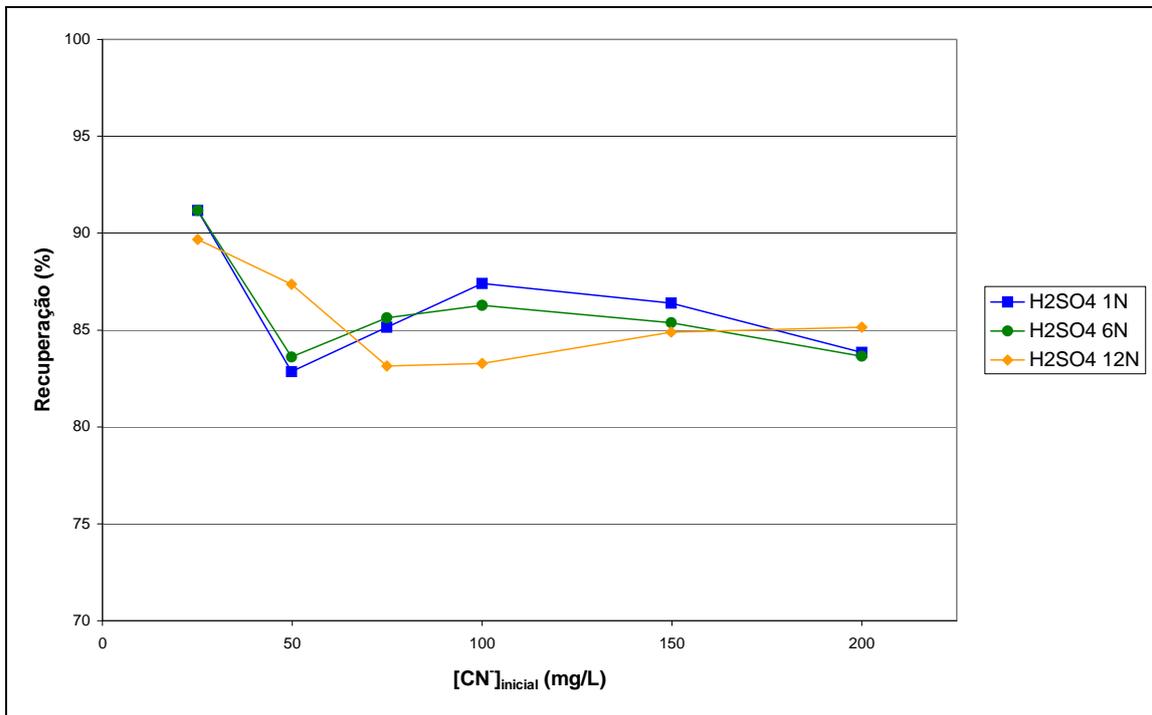


Figura 11 – Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de $[Zn(CN)_2]$.

De acordo com a figura 11, as recuperações de cianeto obtidas situam-se na faixa de 80%-90%. Este índice de aproveitamento mesmo com acidificador menos concentrado

indicou que o $\text{Zn}(\text{CN})_2$ é facilmente dissociável e não apresentou maiores dificuldades para liberação de cianeto em meio ácido para fins de reutilização.

Pela observação da figura 12, é perfeitamente demonstrado que as perdas de cianeto ao final dos testes de destilação são muito reduzidas, mesmo com aumento da concentração das soluções sintéticas de complexo cianeto de zinco.

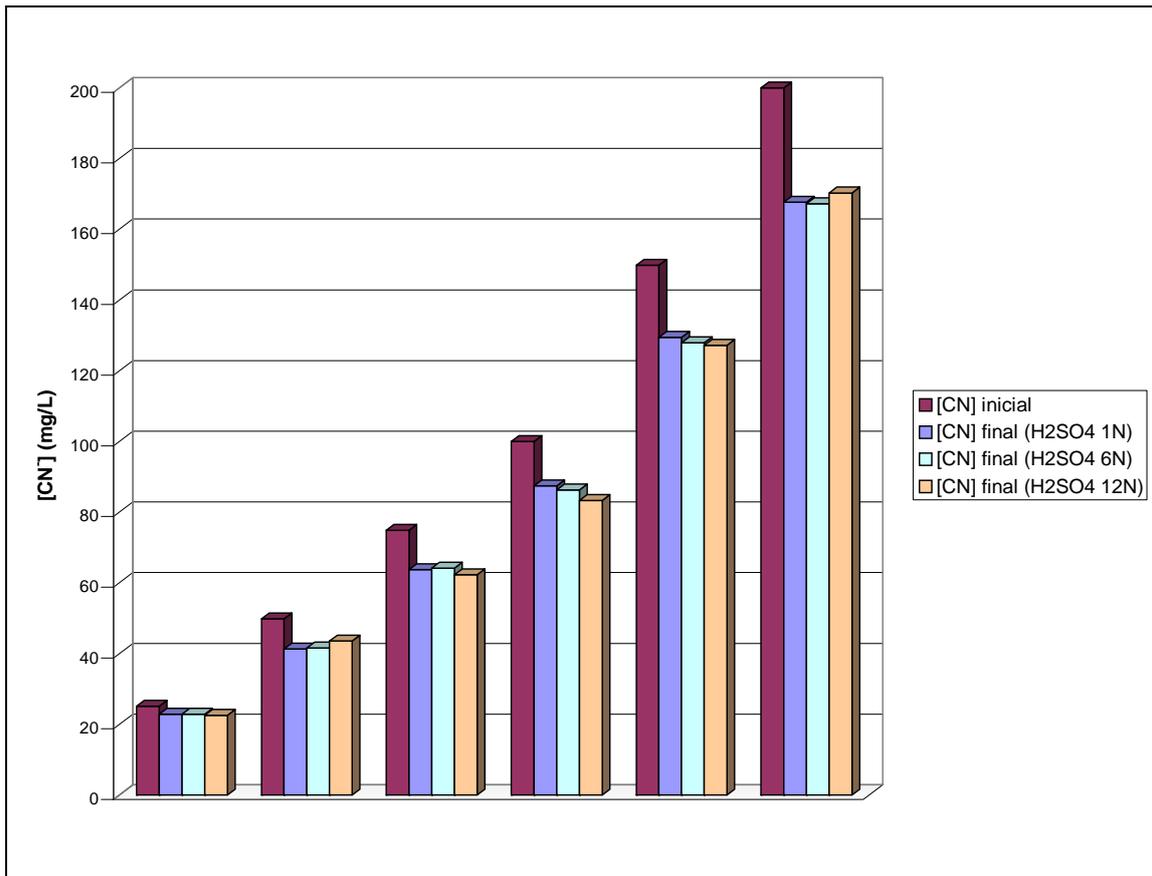


Figura 12 – Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$, considerando-se volumes constantes.

4.1.3 – Cianeto de cobre $[\text{CuCN}]$ –

Distinto comportamento apresentou o cianeto de cobre $[\text{CuCN}]$, conforme pode ser visto pelos dados apresentados pela tabela 4, onde as recuperações de cianeto total diminuiram fortemente com o aumento da concentração inicial de cianeto e mesmo com o aumento da concentração do acidificador os resultados obtidos não se tornaram satisfatórios.

Foram encontradas dificuldades durante a preparação da solução padrão, a partir da

qual foram retiradas as alíquotas para os testes de destilação, devido a baixa solubilidade do cianeto de cobre.

Procurou-se contornar esta dificuldade homogeneizando a solução com o uso de um agitador magnético, imediatamente antes de se recolher a amostra, tentando-se desta forma evitar erros na concentração inicial a ser encaminhada ao procedimento de destilação, devido a rápida precipitação do composto.

Tabela 4 - Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de CuCN.

[CN ⁻] _{inicial} (mg/L)	[CN ⁻] _{recuperado} (mg/L)			Recuperação (%)		
	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N
12,5	11,3	12,8	13,2	90,0	100,0	100,0
25,1	21,5	23,0	24,9	85,7	91,6	99,2
50	29,0	36,9	40,3	58,0	73,8	80,6
74,9	29,4	41,9	46,5	39,3	55,9	62,1
100	29,4	47,1	57,4	29,4	47,1	57,4
150	29,0	55,8	59,6	19,3	37,2	39,7
200	30,2	56,6	70,5	15,1	28,3	35,25

Para concentrações inferiores a 50 mg/L de cianeto inicial no CuCN são obtidos valores de recuperação de cianeto total acima de 80% com uso do acidificador mais concentrado, acima de 70% com o H₂SO₄ 6N e acima de 50% com o H₂SO₄ 1N.

Já para concentrações superiores a 50 mg/L, para se obter recuperações razoáveis de cianeto total torna-se necessário utilizar o acidificador mais forte e acima de 150 mg/L as recuperações de cianeto total caem de forma drástica.

A queda de rendimento observada pode ser atribuída ao material precipitado que fica presente como partículas sólidas em suspensão, menos suscetível ao ataque ácido (figura 13).

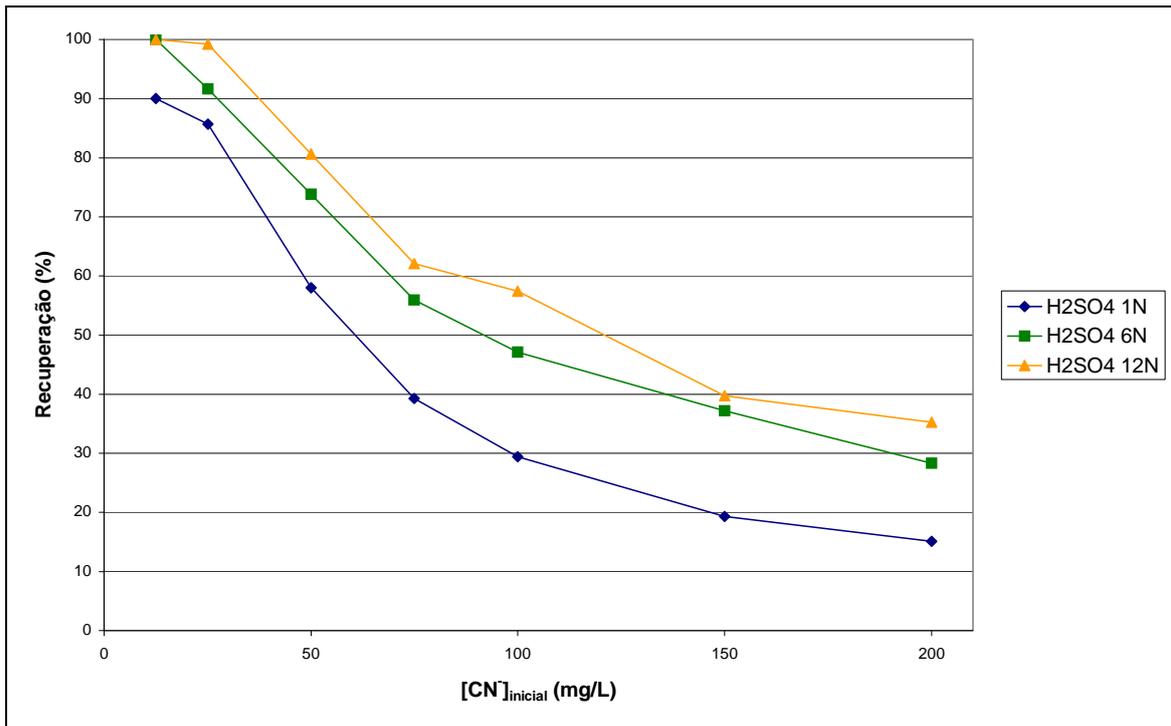


Figura 13 – Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de CuCN.

É bastante conhecida a dificuldade de se obter boas recuperações de cianeto pelo método AVR em efluentes de plantas hidrometalúrgicas que tratam minérios auríferos enriquecidos em cobre. [Riveros & Koren, 1998] A ampla predominância deste tipo de minério em todo o mundo torna interessante estudar com mais atenção o comportamento do cobre durante o processo de reutilização de cianetos, tanto em escala industrial (AVR) quanto de laboratório, como o abordado por este estudo, o que valoriza a discussão a partir de soluções sintéticas deste composto.

No trabalho referido foi avaliada a recuperação de cianeto a partir de uma solução de tratamento de ouro contendo teores de cobre na faixa de 400-900 mg/L. Foi determinado que acidificação a pH 2-3 resultou em balanço favorável entre geração de gás cianídrico, precipitação de cobre e consumo de ácido. Aproximadamente 75% do cianeto WAD (dissociável em ácido fraco) da alimentação foi recuperado, enquanto o restante precipitou junto com o cobre sob acidificação. Ao final do processo a volatilização do HCN alcançou eficiência acima de 98% e a reabsorção do gás cianídrico foi de praticamente 100% em soluções de NaOH.

A figura 14 demonstra a dificuldade de se obter melhores recuperações de cianeto em amostras de concentrações mais altas, mesmo com o acidificador mais forte.

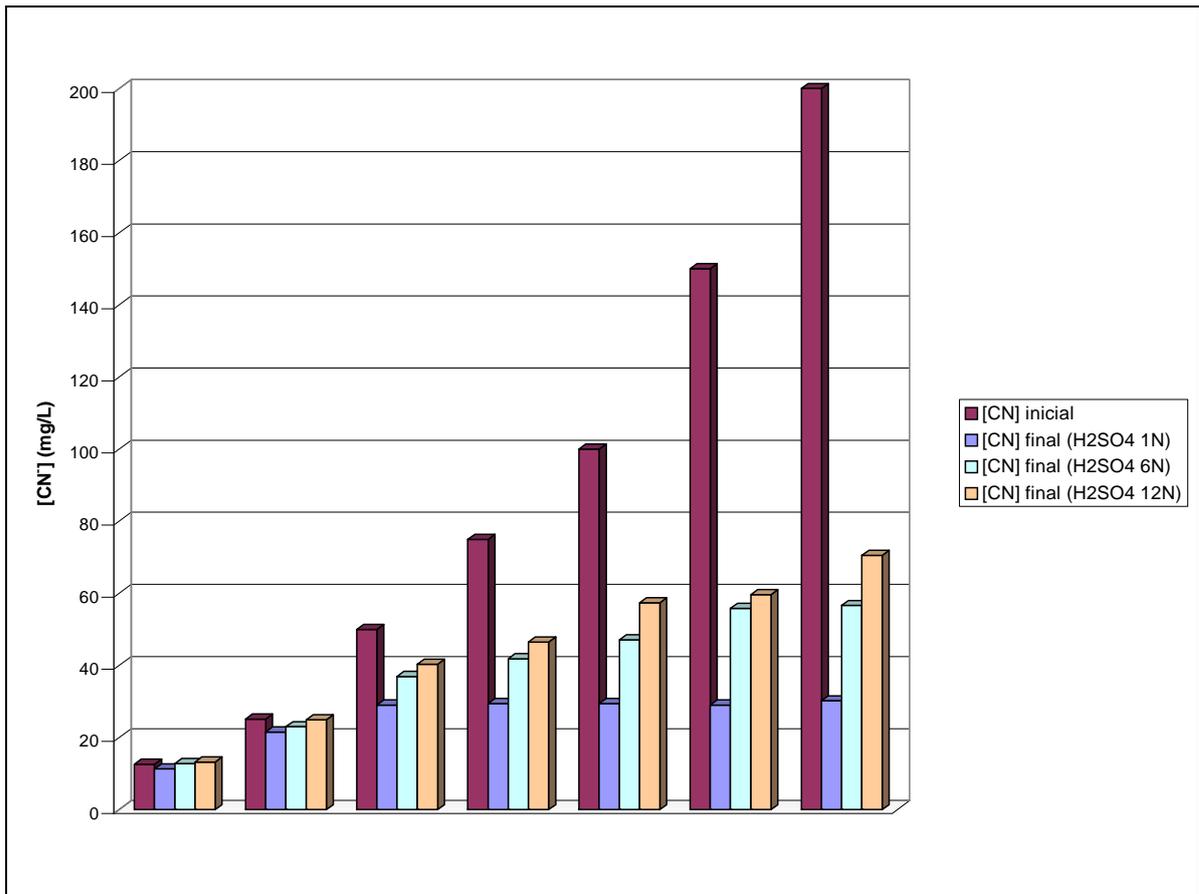


Figura 14 – Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de CuCN , considerando-se volumes constantes.

Foi constatado neste estudo que após os testes de destilação restou um precipitado em meio ácido (pH 1-2) onde provavelmente se encontre a porção de cianeto não liberada e portanto não determinada como cianeto total.

4.1.4 – Complexo cianeto de ferro $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ -

De acordo com os dados da tabela 5, as recuperações de cianeto total a partir de soluções de menor concentração de complexo ferrocianeto são muito significativas. Porém para soluções cujas concentrações estejam acima de 100 mg/L de cianeto inicial as recuperações tendem a manterem-se numa faixa constante entre 50% e 70%, para as concentrações de ácido sulfúrico utilizadas nas destilações.

Tabela 5 - Cianeto total recuperado de soluções contendo diferentes concentrações de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

[CN] _{inicial} (mg/L)	[CN] _{recuperado} (mg/L)			Recuperação (%)		
	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N
25	21,2	25	25	84,8	100	100
50	34,1	41,6	50,7	68,2	83,2	100
75	41,6	52,9	61,3	55,5	70,5	81,7
100	57,9	66,2	78,3	57,9	66,2	78,3
150	84,5	97,6	105,5	56,3	65,1	70,3
200	113,5	134,3	146	56,8	67,2	73,0
400	221,3	268,6	286,3	55,3	67,2	71,6

Esta situação é melhor visualizada na figura 15, em que os índices percentuais de recuperação de cianeto total na destilação de ferrocianeto de potássio são constantes com o aumento da concentração da amostra.

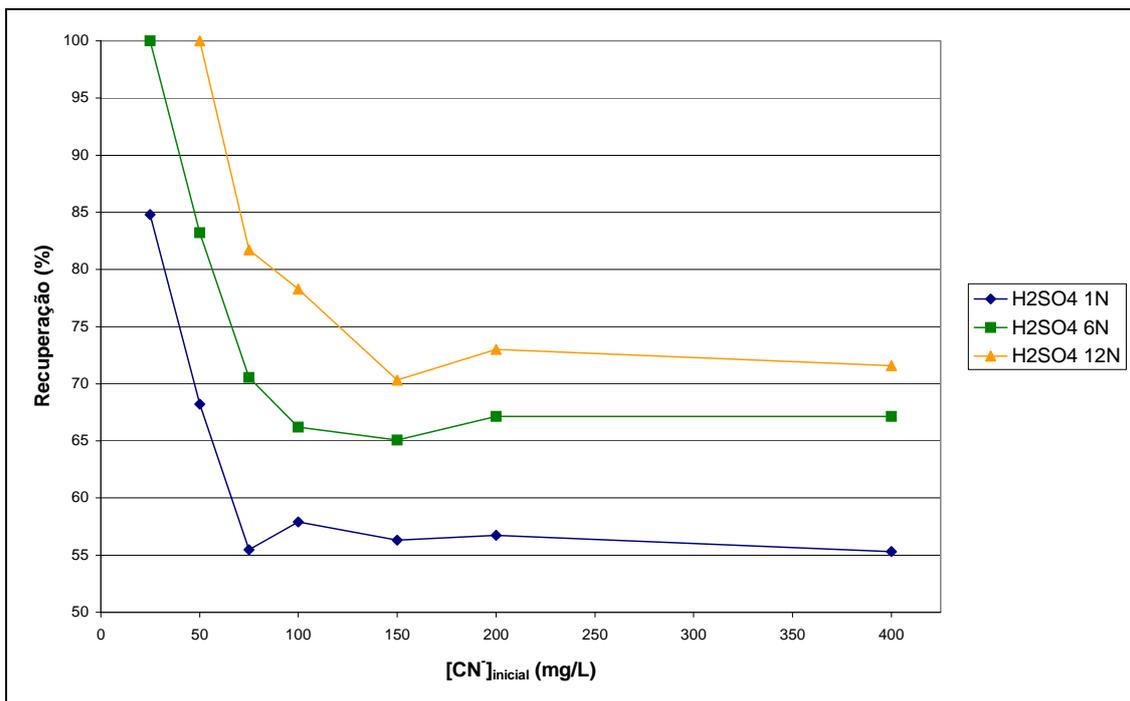


Figura 15 – Recuperações de cianeto total a partir de soluções sintéticas de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

De acordo com a figura 16, para concentrações de cianeto no complexo acima de 150 mg/L, as recuperações são relativamente constantes seja qual for a concentração do H_2SO_4 .

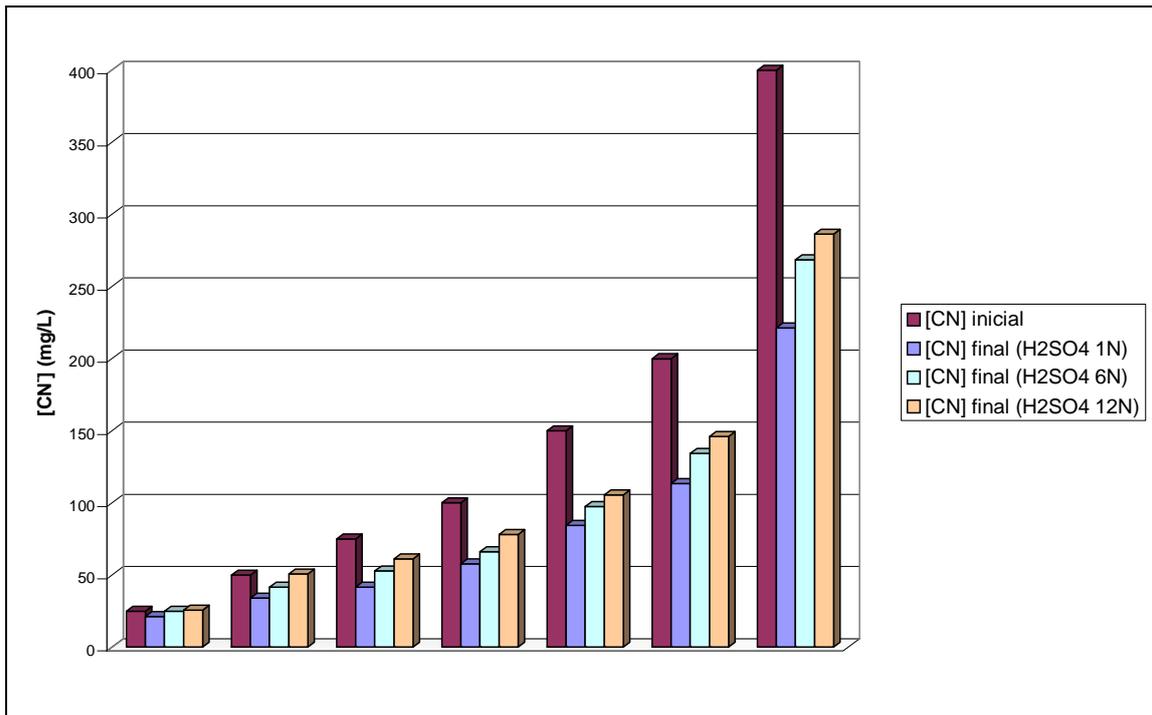


Figura 16 – Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, considerando-se volumes constantes.

A figura 16 demonstra com nitidez a perda de rendimento da recuperação de cianetos com aumento da concentração do complexo ferrocianeto, e a pequena influência exercida pelo aumento da concentração de H_2SO_4 .

4.1.5 – Complexo cianeto de ouro $[KAu(CN)_2]$ –

As soluções sintéticas constituídas a partir de aurocianeto de potássio em diferentes concentrações iniciais apresentaram valores de recuperação de cianeto total muito baixos, mesmo nas menores concentrações iniciais de cianeto (tabela 6).

Tabela 6 - Cianeto total recuperado em soluções com diferentes concentrações de $KAu(CN)_2$.

[CN] ⁻ inicial (mg/L)	[CN] ⁻ recuperado (mg/L)			Recuperação (%)		
	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N
25	9,0	7,1	10,1	36,1	28,6	40,6
50	10,9	12,8	18,0	21,8	25,5	36,0
75	13,1	21,4	24,4	17,5	28,5	32,5
100	16,9	25,9	32,3	16,9	25,9	32,3
150	22,9	35,6	43,1	15,3	23,8	28,8

Nas cinco destilações realizadas as recuperações de cianeto total se mostraram reduzidas mesmo nas menores concentrações escolhidas, como pode ser visto na figura 17:

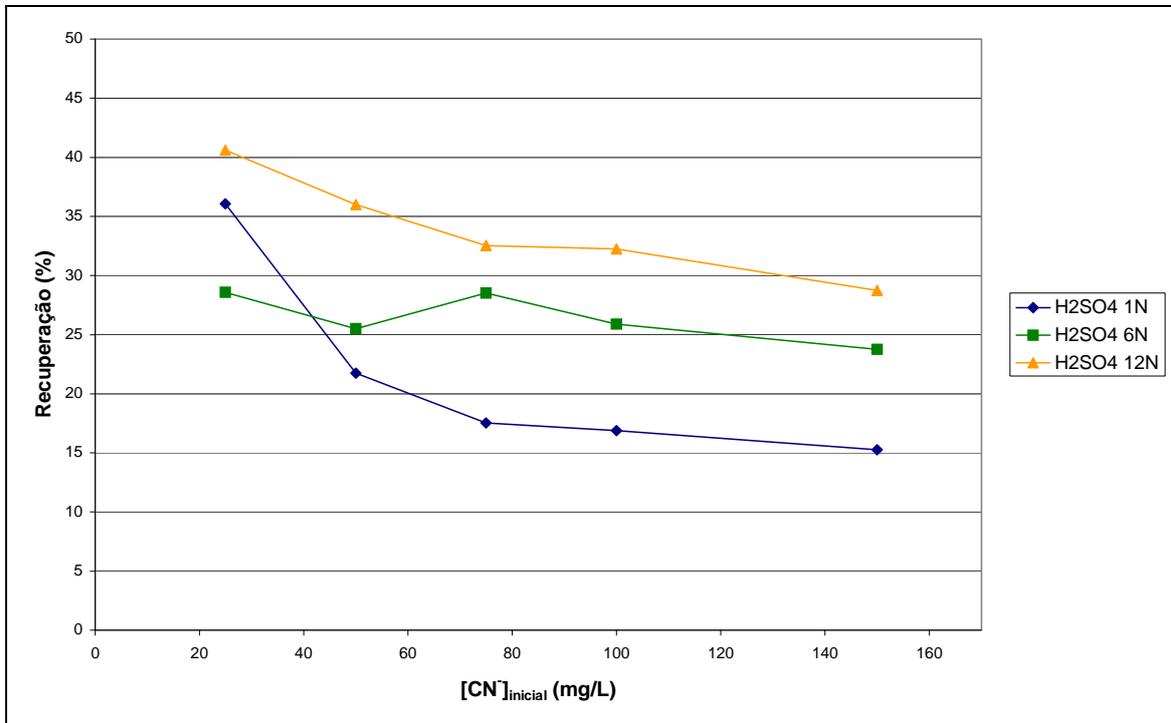


Figura 17 – Recuperação de cianeto a partir de soluções sintéticas de $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

No caso do complexo cianeto de ouro a concentração de acidificador ainda exerce certa influência para a recuperação de cianeto total, embora pelo teor de cianeto recuperado um gasto maior em ácido sulfúrico não seja recomendável sob o ponto de vista dos custos do processo.

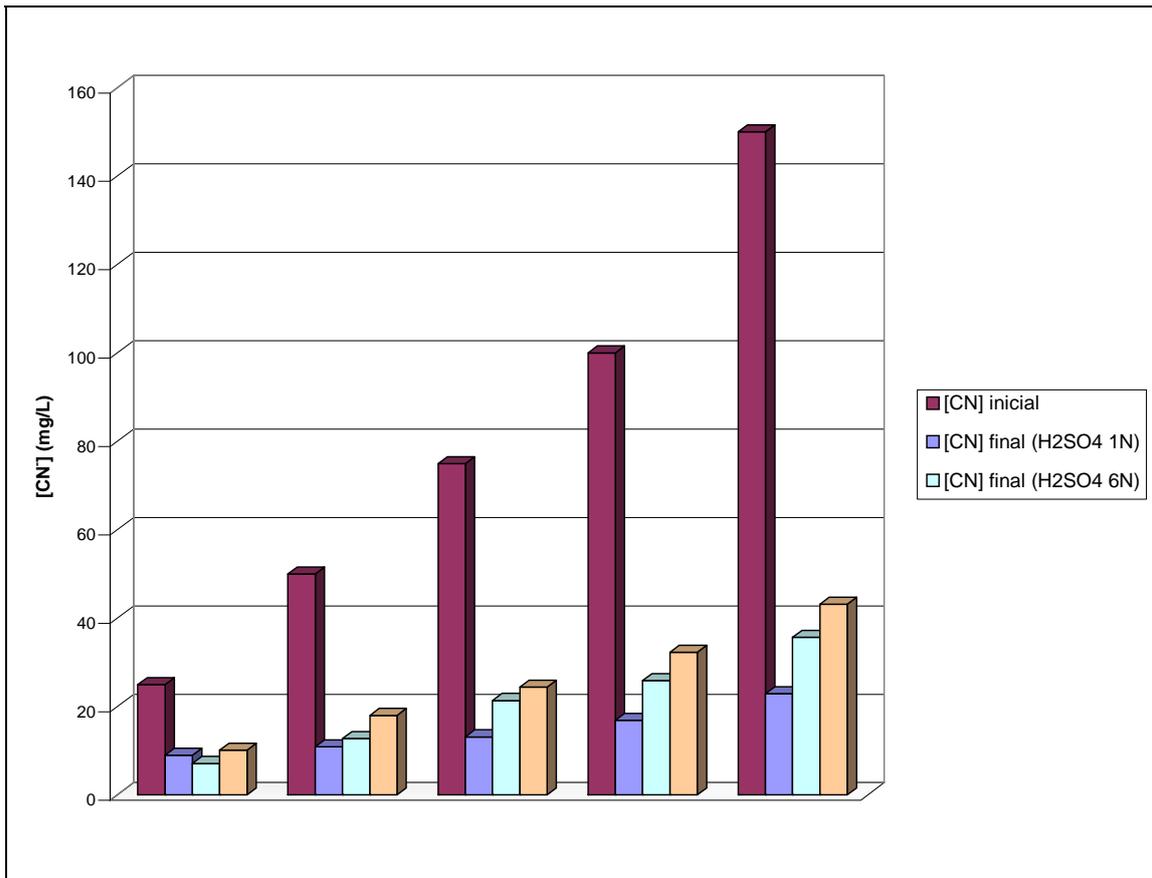


Figura 18 – Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de $\text{KAu}(\text{CN})_2$, considerando-se volumes constantes.

A figura 18 evidencia as baixas recuperações de cianeto total em soluções estequiométricas de aurocianeto de potássio, sugerindo alta estabilidade deste complexo em meios ácidos com pH extremamente reduzido ($\text{pH} \sim 1$).

4.1.6 – Complexo cianeto de mercúrio $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ -

O complexo cianeto de mercúrio, por sua vez, mostrou-se o mais resistente a liberar cianeto em solução ácida, mesmo com o uso de acidificador muito concentrado, de acordo com os dados da tabela 7:

Tabela 7 - Cianeto total recuperado a partir de soluções contendo diferentes concentrações de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

[CN] ⁻ inicial (mg/L)	[CN] ⁻ recuperado (mg/L)			Recuperação (%)		
	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N	H ₂ SO ₄ 1N	H ₂ SO ₄ 6N	H ₂ SO ₄ 12N
25,5	4,3	2,8	2,1	16,9	11,0	8,1
51,0	3,8	3,2	2,6	7,4	6,3	5,2
102,0	2,1	3,8	4,7	2,0	3,7	4,6
149,8	2,8	4,7	4,7	1,9	3,1	3,1
200,0	3,4	4,7	6,0	1,7	2,3	3,0

A alta estabilidade do complexo cianeto de mercúrio em meios extremamente ácidos pode ser atestada por meio das destilações realizadas a partir de soluções de concentrações iniciais de cianeto crescentes (figura 19):

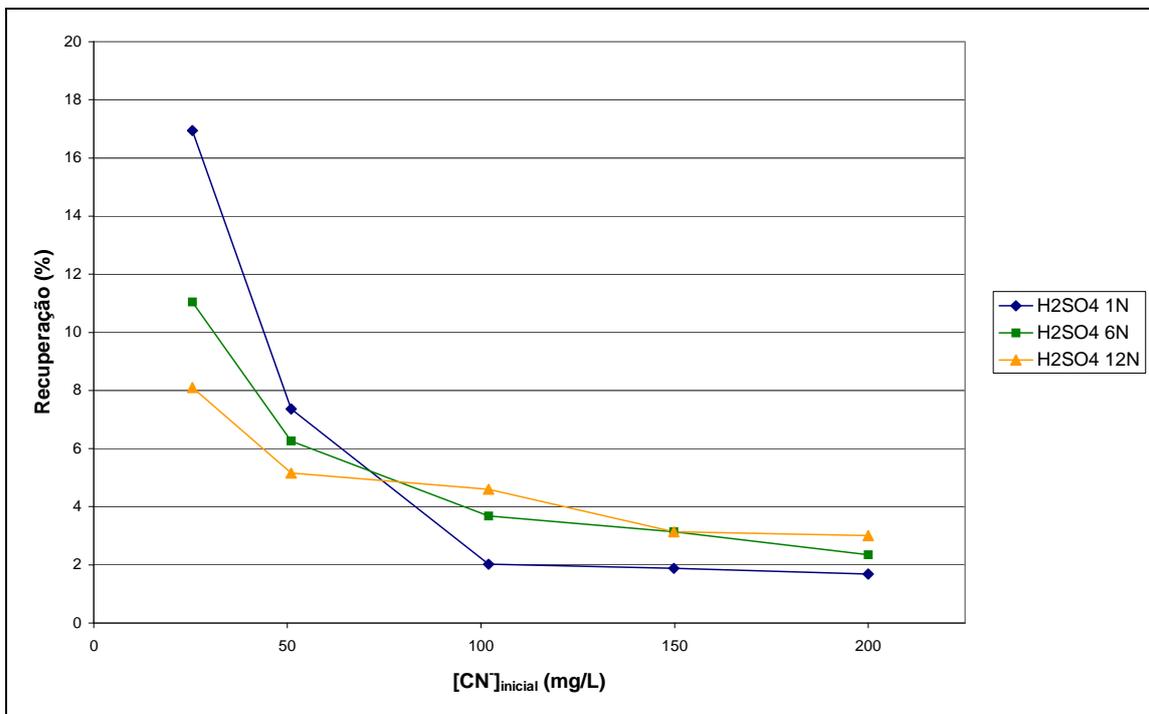


Figura 19 – Recuperação de cianeto a partir de soluções sintéticas de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Pela observação da figura 20 fica demonstrada a pequena liberação de cianeto, apesar do meio fortemente ácido, a partir de soluções de complexo cianeto de mercúrio preparadas estequiometricamente.

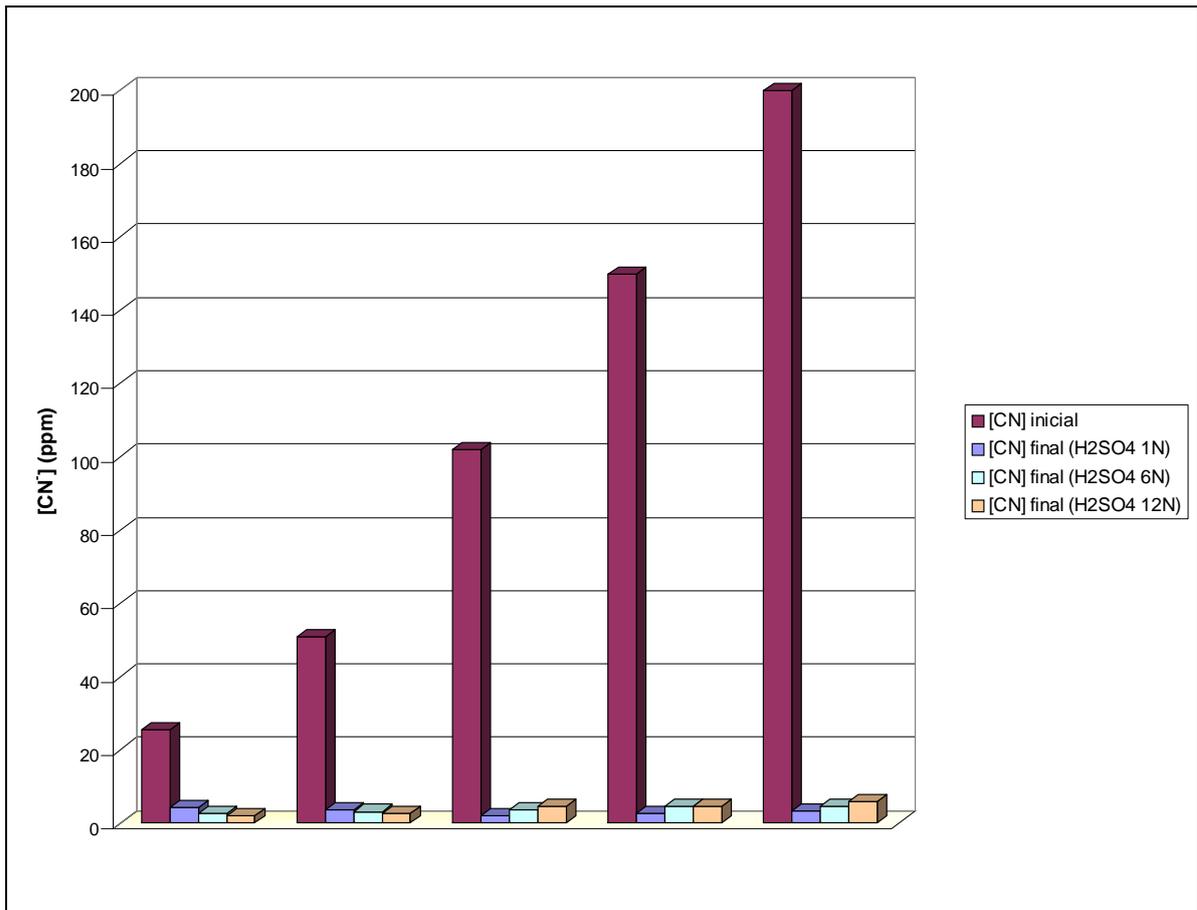


Figura 20 - Recuperações de cianeto total em relação à concentração inicial de cianeto em soluções sintéticas de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, considerando-se volumes constantes.

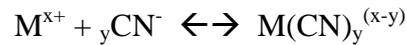
4.1.7 - Comportamento químico dos complexos metálicos de cianeto em solução ácida –

Ao tratar do comportamento químico dos complexos de cianeto em soluções de processo é conveniente relembrar as formas nas quais este reagente pode ser encontrado.

Assim, o cianeto total refere-se a todo cianeto inorgânico presente como cianeto hidrogeniônico, cianeto iônico ou complexo metálico inerte, como o ferrocianeto.

Já o cianeto livre é associado às formas encontradas como cianeto hidrogeniônico, cianeto iônico e certos cianetos metálicos que estão em equilíbrio com o cianeto hidrogeniônico. Os cianetos alcalinos e certos cianetos metálicos como os de Cd, Ni e Zn são prontamente convertidos a cianeto hidrogeniônico durante a destilação com ácido. Outros cianetos metálicos como os de Fe, Co, Tl, Hg e Ag demonstram muito maior resistência à decomposição em íons simples.

O cianeto livre forma complexos com muitas espécies metálicas, especialmente os metais de transição, os quais variam amplamente tanto em estabilidade como em solubilidade:



Complexos metálicos de cianeto são produtos da reação dos complexos metálicos simples com um excesso de íons de cianeto. Condições ácidas do meio podem causar a dissociação dos complexos, devido à formação e posterior liberação de HCN por volatilização, e o conseqüente aumento da mobilidade dos cátions de metais pesados.

Os complexos podem ser divididos em três grupos principais, tendo como base sua estabilidade: [Marsden & House, 1992]

- livres: HCN, CN⁻;
- dissociáveis em ácido fraco (WAD): logK < 30
- fortes: logK > 30.

Esta classificação é amplamente utilizada em análises de soluções de processo uma vez que ajudam a descrever o comportamento das espécies de cianeto presentes, ao mesmo tempo em que evitam a necessidade de fornecer detalhadas informações analíticas de cada complexo cianítico presente, o que simplifica muito os procedimentos analíticos.

Os complexos metálicos de cianeto podem formar sais duplos com uma variedade de cátions, como Na, K, Ca, NH₄ e muitos outros íons metálicos. Como exemplo pode-se citar o Fe(CN)₆⁻⁴, complexo comum nos circuitos de cianetação de ouro, que forma um grande número de sais de diferentes solubilidades. A formação e a solubilidade destes sais são fatores importantes para o tratamento e a disposição dos efluentes da planta.

Os diferentes comportamentos dos complexos metálicos de cianeto, quando submetidos a testes de destilação em meios fortemente ácidos e com diferentes concentrações iniciais de cianeto, calculadas estequiometricamente, podem ser explicados pelas distintas estabilidades apresentadas por estes complexos.

Com base nos dados da tabela 8 podemos considerar como complexos cianíticos fortes, ou seja, com alta estabilidade em meios ácidos os complexos cianíticos de ouro, ferro e

mercúrio, enquanto os complexos de zinco e prata e o cianeto de cobre comportam-se como complexos fracos ou WAD.

Tabela 8 – Constantes de equilíbrio [$\log K$] do HCN e dos complexos metálicos de cianeto tratados neste estudo.

Espécie	$\log K$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38,9
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	35,4
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	32,8
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	20,5
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	19,6
$\text{CuCN}_{(s)}$	19,5
HCN	9,2

Desta forma, as recuperações diferenciadas de cianeto total, obtidas por meio de destilação realizada a partir de soluções estequiométricas de complexos metálicos de cianeto padronizados, podem ser explicadas pela maior ou menor facilidade de instabilizar o complexo metálico de cianeto em meios fortemente ácidos e sob diferentes graus de concentração da solução destilada.

Foi constatado neste trabalho a pronta liberação do cianeto, quando o complexo cianítico de prata foi submetido a processo de destilação em meio fortemente ácido.

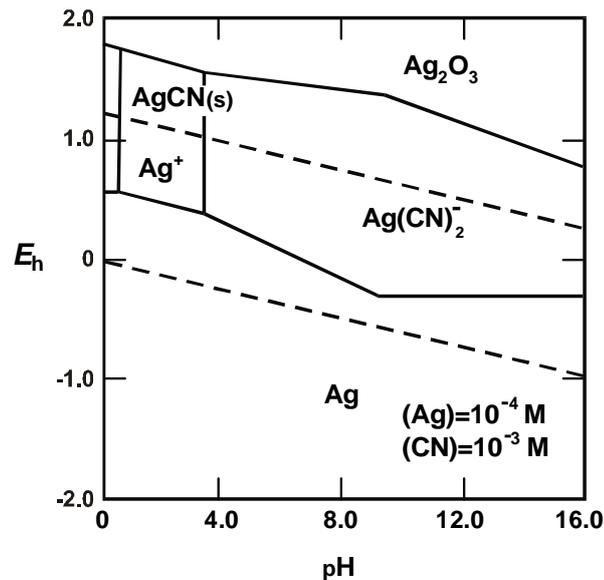


Figura 21 – Diagrama Eh-pH para o sistema Ag-CN-H₂O a 25°C. [Marsden & House, 1992]

O comportamento da prata em soluções de cianeto torna-se importante devido à presença comum deste metal associado às ocorrências de ouro. De acordo com o diagrama da figura 21, para as condições de pH dos testes de destilação (pH = 1-2) as formas de prata existentes são AgCN(s) e Ag^+ , sugerindo facilidade de liberação de cianeto nesta faixa de pH.

Foi constatado neste estudo dificuldade para liberação de cianeto a partir de CuCN em soluções ácidas. De acordo com o diagrama da figura 22, para os valores de pH dos testes de destilação a forma predominante de complexo cianítico de cobre existente é Cu(CN)_2^- .

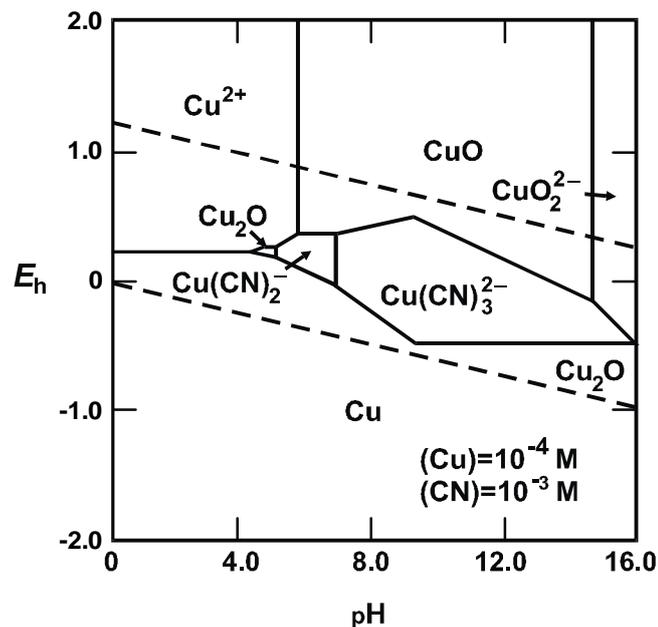


Figura 22 – Diagrama para o sistema Cu-CN- H_2O a 25°C. [Marsden & House, 1992]

Neste trabalho foi utilizado CuCN ao invés de complexo cianítico de cobre. Porém, como as constantes de estabilidade de ambas as formas são muito próximas, ou seja,



é possível relacionar ambas as formas quanto ao comportamento em meios fortemente ácidos.

A figura 23 apresenta um diagrama de distribuição de complexos cianíticos de cobre em função do pH. De acordo com Marsden & House (1992), o Cu(CN)_2^- é formado em pH inferior a 6 em meios com muito baixas concentrações de cianeto. Para pH inferior a 4 é favorecida a formação de CuCN .

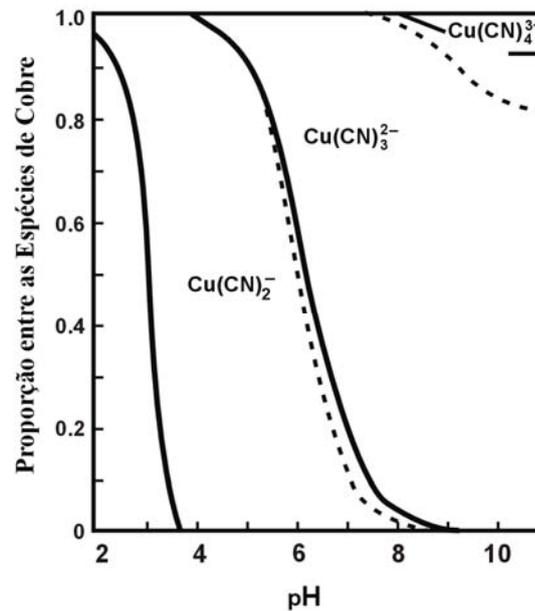


Figura 23 – Diagrama de distribuição para complexos cianídicos de cobre.[Marsden & House, 1992]

Devido ao fato da forma de cianeto de cobre predominante em pH muito baixo ser o CuCN, o qual possui muito baixa solubilidade e forma precipitado mesmo em condições extremas de pH (1-2), parcela significativa não se encontra favorável ao ataque ácido e em concentrações maiores o rendimento do processo torna-se baixo.

Já em relação ao ferrocianeto de potássio, a recuperação de cianeto é alta em baixas concentrações e torna-se constante com o aumento da concentração de complexo submetido à destilação. A figura 24 apresenta o diagrama Eh-pH deste complexo.

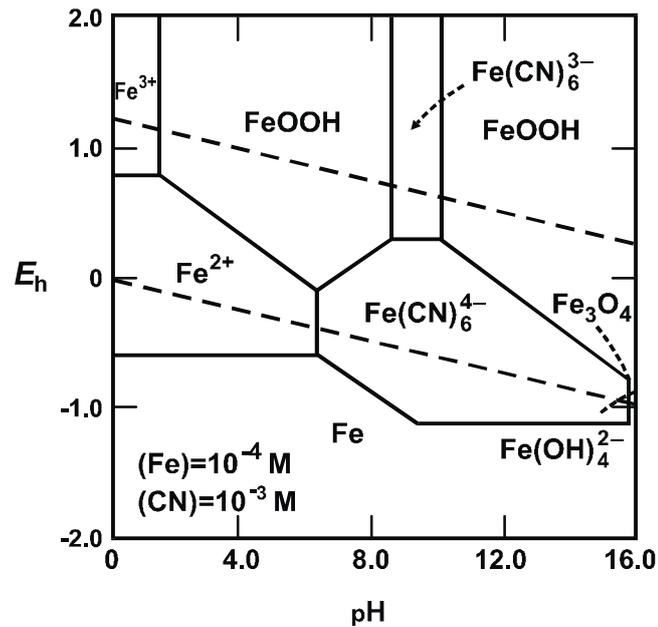


Figura 24 – Diagrama para o sistema Fe-CN-H₂O a 25°C. [Marsden & House, 1992]

Tanto os complexos Fe(II) como os Fe(III) são muito estáveis, mesmo em condições extremamente ácidas (figura 8) (tabela 8), assim, colocar em destilação concentrações crescentes de ferrocianeto implica em recuperações de cianeto constantes e, em consequência, rendimentos cada vez menores.

Os complexos de ouro e mercúrio, da mesma forma que o complexo ferrocianeto, são altamente estáveis, e apresentaram muito baixas recuperações de cianeto nas destilações em pH muito baixos (figura 8) (tabela 8).

4.2 - Soluções Sintéticas que Simulam um Efluente de Cianetação –

Na seção anterior foi estudado o comportamento de cada complexo metálico de cianeto isoladamente, quando submetido a testes de destilação para recuperação de cianeto total a partir de soluções padronizadas e em diferentes concentrações.

Com o conhecimento adquirido e tentando dar maior abrangência ao estudo dos complexos metálicos de cianeto constituídos sinteticamente, foi constituído um efluente que simula aproximadamente a composição química de um efluente de cianetação de minério aurífero, a partir das espécies $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ e $NaCN$.

Com este objetivo foram preparadas soluções aquosas adicionando as seguintes massas à água deionizada em quantidade suficiente para 1 litro:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–	1,9646 g
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	0,2238 g
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	–	0,1134 g
NaCN	–	0,8081 g

As concentrações finais obtidas foram as seguintes:

CN^-	–	850 mg/L
Cu^{2+}	–	500 mg/L
Ni^{2+}	–	50 mg/L
Fe^{2+}	–	15 mg/L

Assim constituídas, as soluções sintéticas foram submetidas a testes de destilação para regeneração dos cianetos presentes. Os resultados obtidos encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 9 – Testes de destilação realizados em solução sintética que simula um efluente de cianetação de minério aurífero, utilizando H_2SO_4 1N como acidificador.

Acidificador	[CN] inicial (mg/L)	[CN] final (mg/L)	pH final
H_2SO_4 1N	850,0	180,0	-
H_2SO_4 1N	850,0	164,5	-
H_2SO_4 1N	850,0	160,6	-
H_2SO_4 1N	850,0	187,7	2,5
H_2SO_4 1N	850,0	199,7	2,5
H_2SO_4 1N	850,0	203,6	1,8
H_2SO_4 1N	850,0	206,7	1,7
H_2SO_4 1N	850,0	196,6	1,6
H_2SO_4 1N	850,0	194,7	1,6

Foram realizadas nove destilações utilizando-se em cada uma delas 250 mL de solução sintética preparada conforme especificação acima referida. O cianeto liberado foi retido num volume de 100 mL, constituído por uma solução 1:1 de NaOH 1N e água deionizada. O volume de acidificador utilizado foi de 5 mL. Os valores finais de pH são aqueles determinados após o procedimento de destilação, que durou trinta minutos. Antes da destilação foi determinado titulometricamente o teor de cianeto livre, que em todos os testes foi zero, ou seja todo o cianeto presente na solução estava complexado.

A partir de uma concentração inicial de cianeto de 850 mg/L presente no efluente sintético foram recuperados em média 188 mg/L ao final da destilação, com um rendimento em torno de 22%. Esta baixa recuperação foi atribuída à presença de material particulado em suspensão que precipitou rapidamente sob acidificação, diminuindo assim a área de exposição do material ao ataque ácido.

Esta situação pode ser melhor visualizada na figura 25:

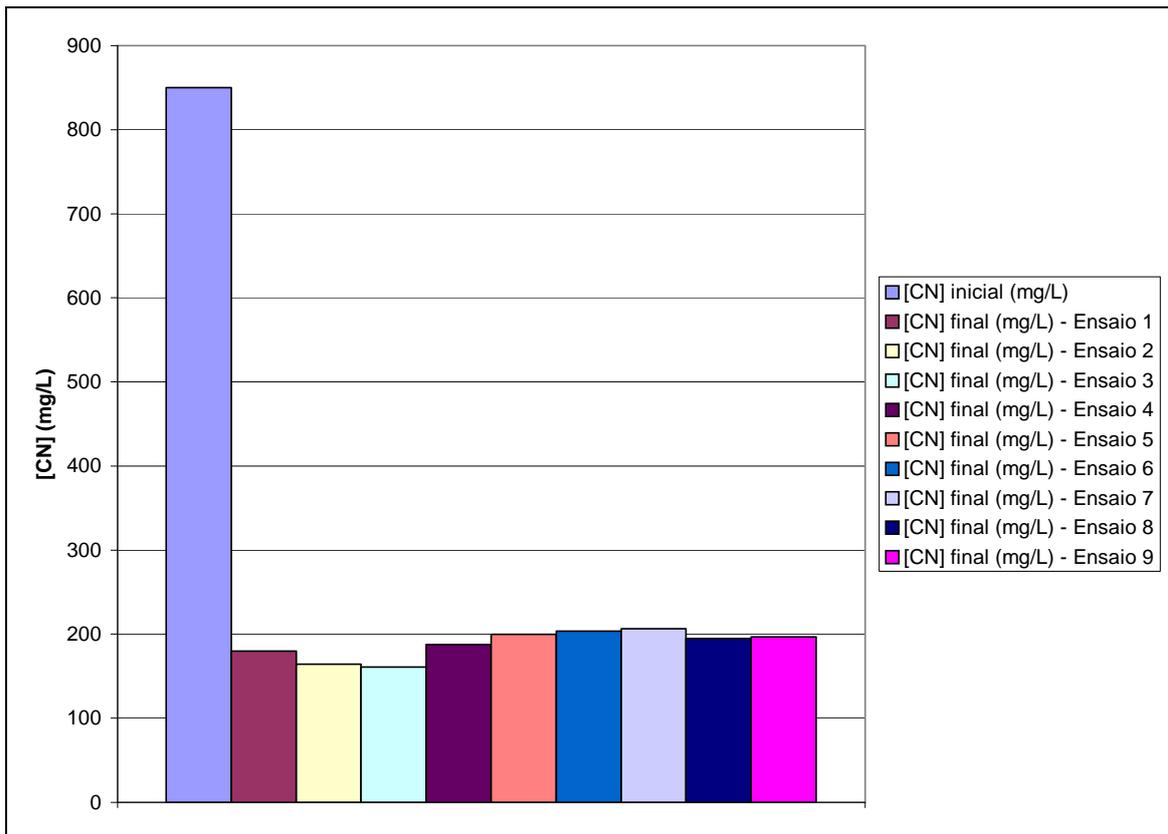


Figura 25 – Recuperação de cianetos a partir de efluentes sintéticos utilizando H_2SO_4 1N como acidificador.

Foram também realizados testes de destilação utilizando HNO_3 1N como acidificador, e mantendo-se todos os procedimentos analíticos e operacionais adotados nos experimentos que tiveram o H_2SO_4 1N como acidificador. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 10:

Tabela 10 - Testes de destilação realizados em solução sintética que simula um efluente de cianetação de minério aurífero, utilizando HNO₃ 1N como acidificador.

Acidificador	[CN] inicial (mg/L)	[CN] final (mg/L)	pH final
HNO ₃ 1 N	850,0	174,2	2,8
HNO ₃ 1 N	850,0	185,8	2,8
HNO ₃ 1 N	850,0	192,7	1,7
HNO ₃ 1 N	850,0	187,3	2,0
HNO ₃ 1 N	850,0	179,2	1,8
HNO ₃ 1 N	850,0	179,2	1,9

Estes resultados são bastante semelhantes àqueles obtidos com o uso de H₂SO₄ 1N como acidificador. A recuperação média de cianeto após seis destilações foi de 183 mg/L, com rendimento de 21,5%.

Na figura 26 estes resultados podem ser melhor demonstrados:

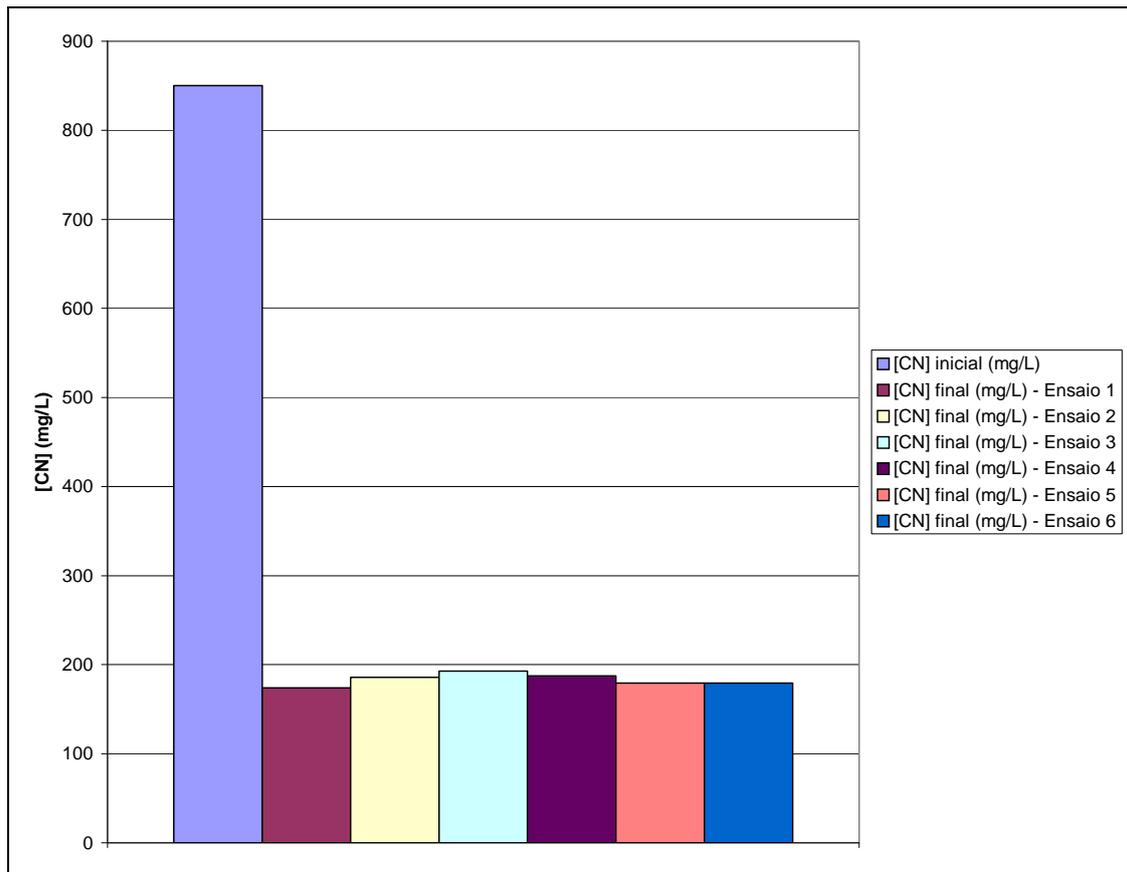


Figura 26 – Recuperação de cianetos a partir de efluentes sintéticos utilizando HNO₃ 1N como acidificador.

Estes resultados indicam que é possível obter cianeto por destilação a partir de uma solução constituída sinteticamente com materiais tão distintos quanto sulfatos metálicos, complexo ferrocianeto e cianeto sódico.

Os rendimentos obtidos foram percentualmente baixos, porém perfeitamente relacionados com aqueles alcançados com os complexos metálicos de cianeto individualizados (seção 4.1), quando se considera as faixas de concentração trabalhadas. Além disso, o uso de diferentes acidificadores não influenciou de forma significativa as recuperações de cianeto obtidas. Neste caso, pode-se optar pelo ácido sulfúrico que é mais barato e comumente pode ser produzido na área da planta.

O fato da solução preparada apresentar coloração do cobre revela relativa insolubilidade deste componente. Como todo o cianeto acrescentado à solução está complexado, como demonstra a determinação de cianeto total por titulometria ser zero, esta parcela pouco solúvel oferece resistência ao ataque ácido e dificulta em parte a disponibilização de cianeto no meio alcalino.

4.3 - Efluente de Cianetação Constituído a Partir de Concentrado de Minério –

Após obter certo conhecimento acerca do comportamento dos complexos metálicos de cianeto quando submetidos a procedimentos de destilação para liberação de cianetos em meio ácido, tentou-se determinar o comportamento dos complexos que apresentaram melhores resultados, incluindo-os em soluções originadas da cianetação realizada em um concentrado de minério aurífero.

A idéia de se utilizar um concentrado foi permitir desenvolver um procedimento de regeneração de cianetos sem a influência do enxofre, importante elemento constituinte dos sulfetos metálicos que predominam neste tipo de minério, os quais dificultam o processo de cianetação e podem causar problemas para a regeneração de cianetos, por causa da provável formação de tiocianato, um interferente importante na determinação de cianeto total.

Desta forma, foi escolhido para o trabalho o concentrado de minério de Fazenda Brasileiro, MG. A análise elementar parcial do minério aurífero, realizada por meio de

espectroscopia de absorção atômica, apresentou os seguintes teores para os constituintes principais, de acordo com a tabela 11: [Miltzarek et al., 1998]

Tabela 11 – Análise química elementar do minério de Fazenda Brasileiro por meio de espectrometria de absorção atômica.

ELEMENTOS	TEOR
Si	50,0 %
Fe	14,0 %
S	3,0 %
As	1,2 %
Al	10,0 %
Ca	5,0 %
Mg	1,5 %
Au	12,0 ppm
Ag	2,0 ppm

Para os testes de cianetação adotou-se os seguintes procedimentos analíticos:

- 1 litro de água deionizada;
- 20 gramas de concentrado de minério;
- 1 grama de NaCN;
- 0,05 gramas de CaO;
- pH 10-11.

O tempo de cianetação foi de quatro horas, sendo que após duas horas foi realizada titulação para determinação de cianeto total, visando corrigir a concentração inicial de cianeto no caso de consumo excessivo de NaCN.

A tabela 12 apresenta os valores de recuperação de cianeto total obtidos quando se acrescentou ao liquor da cianetação quantidades crescentes de cianeto calculadas estequiometricamente a partir do complexo metálicos de cianeto $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Tabela 12 - Recuperações de cianeto a partir de uma solução de cianetação acrescida com quantidades crescentes de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Proporção da mistura (vol.)		[CN] adic (mg/L)	[CN] inicial	[CN] final	Recuperação
Liquor	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	(complexo)	(mg/L)	(mg/L)	(%)
200	0	0	376,2	376,2	-
200	10	109,6	485,8	405,4	83,4
200	20	219,2	595,4	446,7	75,0
200	30	328,8	705	482,5	68,4
200	40	438,5	814,7	513,2	63,0
200	50	548,1	924,3	543,5	58,8

Teste de destilação realizado apenas com a solução de cianetação apresentou recuperação de cianeto total de praticamente 100%, demonstrando a ausência de possíveis interferentes e a factibilidade do processo de regeneração de cianetos.

A partir desta solução de cianetação com concentração de cianeto total conhecida, foram acrescentadas quantidades sucessivamente maiores de ferrocianeto de potássio, calculadas estequiometricamente. Os resultados obtidos sugerem que não houve incremento da complexação com o excesso de ferrocianeto em solução, uma vez que a curva de recuperação de cianeto é bastante semelhante às curvas obtidas quando se submeteu apenas o complexo ferrocianeto ao processo de destilação, de acordo com a figura 27:

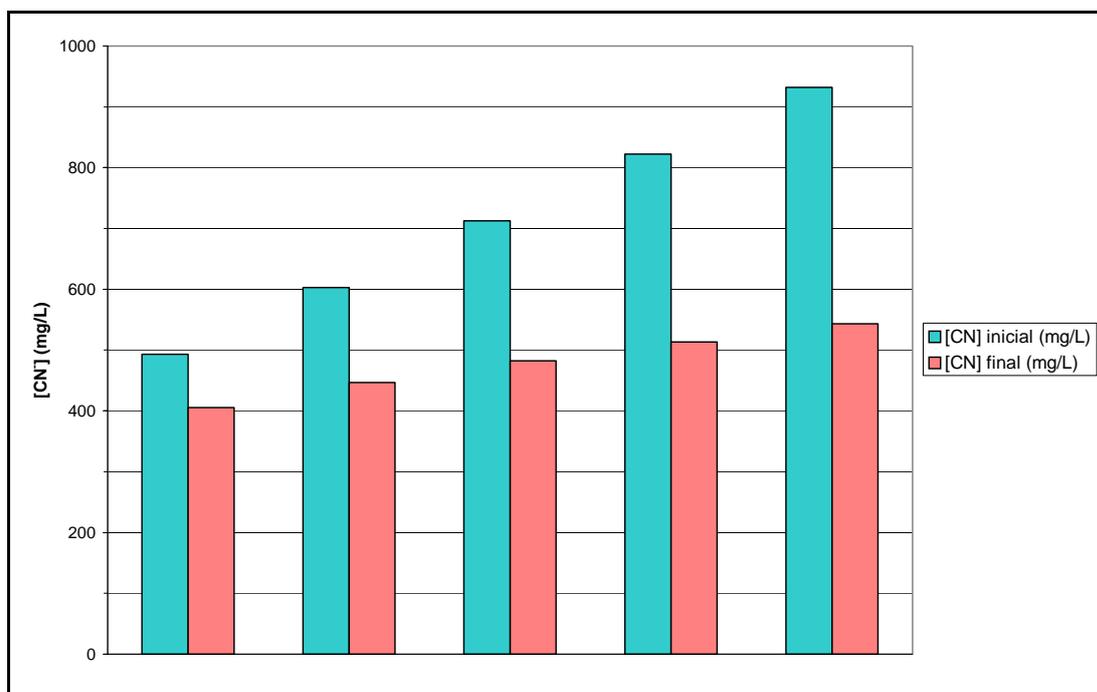


Figura 27 - Recuperações de cianeto total em efluente de concentrado de minério enriquecido em $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ após cinco testes.

Pela observação da figura 28 nota-se pouca diferença no perfil das recuperações quando comparadas aos testes realizados com as soluções sintéticas. Nos líquidos submetidos à destilação foi utilizado como acidificador o H_2SO_4 6N, sendo obtidos valores de $\text{pH} \cong 1,5$ para a solução acidificada.

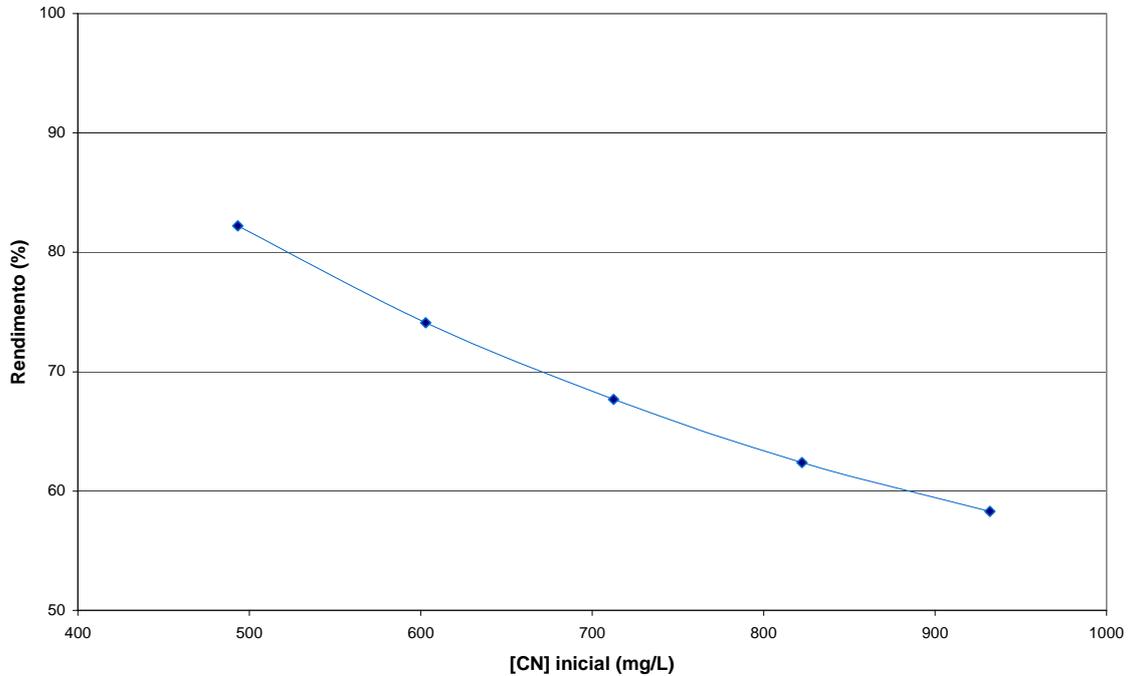


Figura 28 – Índice de recuperação de cianeto a partir de um efluente de concentrado de minério enriquecido com $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Foi testado também o cianeto de cobre, adotando-se idênticos procedimentos analíticos já referidos ao complexo ferrocianeto. Os dados obtidos após cinco testes de destilação aparecem na tabela 13:

Tabela 13 - Recuperações de cianeto a partir de uma solução de cianetação acrescida com quantidades crescentes de CuCN (Teste 1).

Proporção da mistura (vol.)		[CN] adic (mg/L)	[CN] inicial (mg/L)	[CN] final (mg/L)	Recuperação %
Liquor	CuCN				
200	0	0	362,1	362,1	-
200	10	39,2	401,3	398,3	99,2
200	20	78,5	440,6	409,7	93,0
200	30	117,6	479,7	424,3	88,4
200	40	156,9	519,0	432,9	83,4
200	50	196,1	558,2	417,2	74,7

O cianeto de cobre quando colocado em uma solução de cianetação em teores crescentes apresenta valores relativamente altos de recuperação de cianeto total. Devido ao fato deste composto ser altamente insolúvel e, assim, dificultar o procedimento de coleta de amostra para o ensaio, procedeu-se um segundo teste de destilação com os mesmos procedimentos realizados no teste precedente. Os resultados são mostrados na tabela 14:

Tabela 14 - Recuperações de cianeto a partir de uma solução de cianetação acrescida com quantidades crescentes de CuCN (Teste 2).

Proporção da mistura (vol.)		[CN] adic (mg/L)	[CN] inicial (mg/L)	[CN] final (mg/L)	Recuperação %
Liquor	CuCN				
200	0	0	311,5	311,5	-
200	10	39,2	350,7	337,3	96,2
200	20	78,5	390	362,1	92,8
200	30	117,6	429,1	410,1	95,6
200	40	156,9	468,4	379,8	81,1
200	50	196,1	507,6	387,7	76,4

Os valores de recuperação de cianeto deste segundo teste são semelhantes ao do primeiro, demonstrando ser possível obterem-se valores confiáveis por meio da reprodutibilidade de testes de destilação, mesmo partindo-se de uma solução de cianetação acrescida de teores estequiométricos de complexos metálicos de cianeto.

Esta situação pode ser melhor descrita pelas figuras 29 e 30:

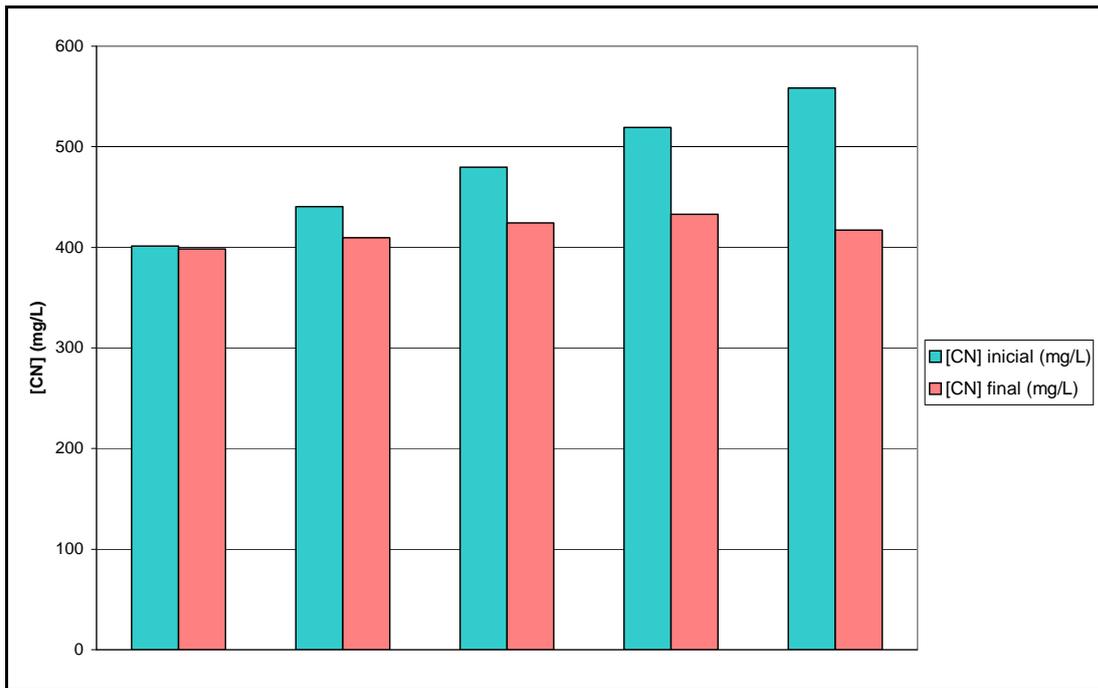


Figura 29 - Recuperações de cianeto total em efluente de concentrado de minério enriquecido em CuCN (teste 1).

As menores recuperações de cianeto total foram obtidas nas soluções de maior concentração de CuCN, resultado já indicado nos testes com soluções constituídas sinteticamente.

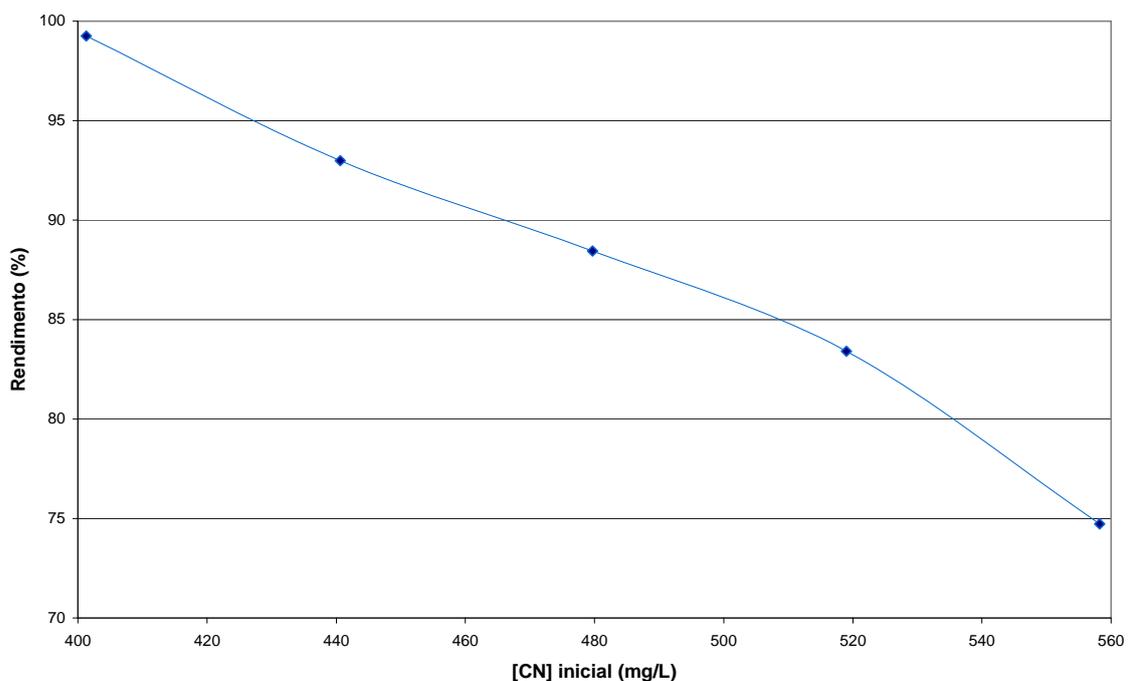


Figura 30 – Índice de recuperação de cianeto a partir de um efluente de concentrado de minério enriquecido com CuCN (teste 1).

Diferentemente do AVR tradicional, que realiza volatilização forçada de uma solução acidificada isenta de material em suspensão, o método de destilação realiza a volatilização da solução incluindo o material particulado. Mesmo garantindo-se permanente agitação do meio, a distribuição dos componentes da solução não é homogênea, tendendo a concentrar-se no fundo do recipiente e, desta forma, diminuindo a eficiência do ataque ácido e conseqüente liberação máxima de cianeto na forma de gás cianídrico para fins de reutilização.

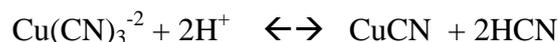
4.4 - Efluentes da Lixiviação de Minério Aurífero -

Nesta seção será abordada a recuperação de cianeto total, na forma de gás cianídrico, a partir de soluções resultantes do processo de cianetação. Antes da discussão dos resultados é conveniente fazer um breve relato dos problemas técnicos enfrentados em algumas das poucas plantas hidrometalúrgicas que utilizam procedimentos para reutilização dos cianetos empregados nos processos de cianetação para separação de metais preciosos.

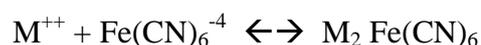
De acordo com Riveros et alii (1993), embora seja possível tecnicamente acidificar uma polpa cianetada até o estágio de dissociação dos complexos metálicos de cianeto, este procedimento implica em uma série de dificuldades operacionais, tais como:

- na presença de minerais e de cal residual aumenta o consumo de ácido;
- a volatilização de HCN a partir de polpas tem maior demanda de energia e é menos eficiente do que se fosse realizada numa solução clarificada, isenta de material em suspensão.

Quando uma solução contendo complexos cianetos metálicos é acidificada, a maior parte dos complexos é dissociada e os metais precipitam como sais de cianeto, liberando HCN no processo. O complexo cianeto de cobre é um exemplo típico:



Alguns complexos cianetos metálicos, como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, não se dissociam prontamente sob acidificação, e tendem a formar compostos insolúveis com outros cátions:



Para contornar esta limitação, Riveros et alii (1996) propõem utilizar a aeração para liberar HCN, seguido pela redissolução do HCN gasoso em uma solução alcalina, tal como é feito no processo AVR. Porém testes hidrometalúrgicos mostraram que a volatilização do HCN a partir de uma solução concentrada apresentou diversos problemas práticos, já referidos.

Em conseqüência, um procedimento mais simples foi testado, consistindo de acidificação, para promover a precipitação de metais, a separação do precipitado por filtração e a reneutralização do filtrado para gerar uma solução de cianeto purificada, que pode ser reciclada ao circuito de cianetação. Neste caso, devido ao fato da água ser também reciclada, nenhum efluente líquido é descartado no ambiente.

Em contrapartida, o ácido hidrocianico é líquido abaixo de 26°C, altamente solúvel em água e, conseqüentemente, possui baixa pressão de vapor. Na ausência de aeração ou agitação o HCN gasoso é formado a uma taxa muito lenta a partir de uma solução acidificada a temperatura ambiente.

Testes de aeração foram realizados para avaliar a eficiência da volatilização do HCN. Em pH 3, e após uma hora de agitação, foram detectados 35% do cianeto inicial que não havia sido volatilizado. Este resultado demonstra que a volatilização do HCN requer substancial quantidade de energia e que grande quantidade de cianeto tem sido efetivamente perdida durante a aeração. Sugerem os autores que a presença de cobre pode catalisar a oxidação do cianeto seja a explicação mais provável para este fenômeno.

Estes fatores tornam a etapa de volatilização pouco produtiva para a recuperação de cianetos:

- alto consumo de energia;
- longo tempo de aeração;
- altas perdas de cianeto.

Embora apenas a acidificação, sem a volatilização, não possa eliminar completamente todos os metais, esta não é a maior das preocupações, já que a intenção não é descarregar a

solução, mas reciclá-la ao circuito de cianetação. Cerca de metade do cianeto é precipitado, porém o restante permanece na solução como cianeto livre (não complexado) e está disponível à recuperação. A principal impureza que acompanha o cianeto é o tiocianato, que não é eliminado pelos procedimentos de acidificação e reneutralização.

Riveros et alii (1998) fazem um histórico da evolução do processo de reaproveitamento dos cianetos empregados no tratamento de minério aurífero para obtenção do metal precioso. Como é possível observar, os maiores problemas enfrentados e as soluções técnicas obtidas restringiram-se praticamente à etapa de volatilização do HCN.

Desta forma, em uma das plantas pioneiras em recuperação de cianetos, Flin Flon, Manitoba, uma *barren solution* clarificada proveniente da cementação com zinco foi acidificada com ácido sulfúrico, possibilitando a formação de um fluxo através de um sistema de filtros em contracorrente. A corrente de ar carreando HCN cruzou um reator horizontal onde uma lama calcárea foi produzida por meio de agitação mecânica. O gás cianídrico reagiu com esta lama calcárea, gerando uma solução de cianeto de cálcio para fins de reciclagem. O ar “lavado” foi, então, reciclado para a torre de volatilização.

Esta planta estabeleceu os conceitos básicos que foram aplicados nos subseqüentes processos AVR:

- volatilização em contracorrente em *packed columns*;
- reciclo do ar através de reatores de absorção e volatilização;
- absorção de HCN em lama calcárea.

Posteriormente buscou-se aumentar a eficiência da volatilização de HCN, além de aperfeiçoar os aspectos de segurança, utilizando pressão negativa, ou seja, o fluxo de ar é mandado às torres de volatilização e absorção por bomba de vácuo ao invés de exaustores. A vantagem se de utilizar pressão negativa é que em caso de falha o escape de ar deveria ir para dentro.

O consumo de energia necessário para volatilizar HCN é sempre um fator que eleva os custos do processo, assim, substancial economia pode ser obtida reduzindo a necessidade de

aeração. Partindo deste pressuposto, um efluente clarificado foi submetido à acidificação, como exigido para precipitar complexos metálicos de cianeto, para serem incorporados ao sedimento e então removidos. A maior parte da solução clarificada é então realcalinizada com lama calcárea e então reciclada ao circuito de beneficiamento. Apenas o efluente a ser destinado ao lago sofre aeração para recuperação do cianeto e subsequente reneutralização.

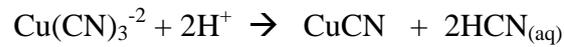
Foi proposto reduzir o consumo de ácido limitando a acidificação na faixa de pH 6-9,5. Deste modo, seria evitada a precipitação de metálicos, permitindo assim a recuperação de cianeto a partir da polpa. Embora a recuperação de cianeto a partir da polpa elimine os custos associados com a separação sólido-líquido este benefício é parcialmente prejudicado pela necessidade de maiores e mais complexas torres de aeração e maior consumo de energia, além do fato de que a recuperação de cianetos produz resultados satisfatórios apenas em pHs abaixo de 3.

A aplicação de AVR a seis diferentes efluentes de minerações canadenses exigiu acidificação a pH 2,5-3,0, a fim de se obter completa precipitação de metais e geração de HCN. De outra forma, um estudo comparativo de recuperação de cianetos sob várias condições constatou que volatilização a pH = 8 não recupera cianeto dos complexos metálicos de cianeto, principalmente os de cobre, zinco e ferro.

A maior parte das aplicações de AVR tem lidado com soluções de cianeto contendo concentrações relativamente baixas de metais. Nestas soluções, grande parte do cianeto está presente na forma livre, a qual é mais suscetível à volatilização do que sob a forma de complexo. Nos últimos anos a indústria mineral tem sido desafiada a trabalhar cada vez mais com beneficiamento de minérios auríferos enriquecidos com cobre. Muitas plantas e projetos de mineração ao redor do mundo fazem parte desta categoria e enfrentam diversas dificuldades para realizar o tratamento.

A cianetação de um minério aurífero rico em cobre requer muito alta concentração de cianeto livre, o que aumenta os custos para o tratamento do efluente. Conseqüentemente, a recuperação e reutilização de cianeto é altamente desejável nas operações mineiras. Contudo, a aplicação de AVR a soluções de cianeto de cobre apresenta algumas complicações.

A maior parte do cianeto não estará disponível para volatilização a menos que os cianetos complexos de cobre dissociem-se, pela adição de volume suficiente de ácido:



Com isto, será gerada quantidade considerável de cobre precipitado. Este precipitado pode catalisar a degradação do cianeto e, portanto, deve ser separado antes da etapa de volatilização. De outra forma, a acidificação da polpa cianetada não deveria ser ambientalmente admitida, já que precipitado de cobre não deveria acumular-se em bacias de rejeitos, onde é sujeito à ressolubilização ao longo do tempo ou à liberação maciça para a biosfera em caso de acidentes.

Os problemas encontrados na execução do AVR em escala industrial em grande parte não se repetem em escala de laboratório onde foram realizados os testes de destilação. Como se trabalha com menores volumes de soluções e em menores concentrações de reagentes as perdas do processo são mínimas. Assim a etapa de volatilização não se constitui em problema, bastando apenas seguir os procedimentos analíticos recomendados.

O minério aurífero de Riacho dos Machados foi submetido ao processo de cianetação, com o objetivo de se obter os efluentes de processo, a partir dos quais foram realizados os testes de destilação para regeneração de cianetos (planilhas 1-2) (anexo).

A análise elementar parcial dos minérios auríferos utilizados neste estudo, realizada por meio de espectroscopia de absorção atômica, apresentou os seguintes teores para os constituintes principais, de acordo com a tabela 15:

Tabela 15 – Análise química elementar do minério de Riacho dos Machados por meio de espectrometria de absorção atômica. (SAMPAIO et al., 1998)

ELEMENTOS	TEOR
Si	27,9 %
Fe	7,0 %
S	2,9 %
As	0,3 %
K	2,6 %
Au	7,7 ppm
Ag	3,5 ppm
Cu	106,0 ppm
Ni	120,0 ppm

Da composição elementar do minério apenas mercúrio, dentre os metálicos examinados na seção 1, não está presente. Desta forma a análise do comportamento individual dos complexos metálicos em meio ácido pode ser utilizada como um parâmetro de referência para os resultados obtidos com o procedimento de destilação da solução de cianetação.

Do processo de cianetação resultaram dois efluentes (A e B) (tabela 16), os quais foram submetidos ao processo de destilação, com o objetivo de recuperar o maior teor possível de cianeto total para fins de reutilização.

Tabela 16 – Resultados de regeneração de cianetos para dois efluentes de cianetação e dois diferentes acidificadores.

	pH final	[CN] inicial (mg/L)	[CN] final (mg/L)
Efluente A + H ₂ SO ₄ 50%	0,6	195,1	219,0
Efluente A + HNO ₃ 50%	0,8	195,1	216,2
Efluente B + H ₂ SO ₄ 50%	0,5	386,2	372,3
Efluente B + HNO ₃ 50%	0,6	386,2	374,3

Foram utilizados dois ácidos diferentes (H₂SO₄ e HNO₃), visando comparar os rendimentos obtidos e comprovar se o tipo de ácido utilizado no procedimento de destilação é fator relevante para aumentar a eficiência do processo de regeneração de cianetos.

É possível concluir, a partir dos dados da tabela 16, que ambos os ácidos têm desempenho semelhante, e, com base em testes já realizados, pode-se recomendar o uso de um ácido não tão concentrado. Na maior parte dos testes foi utilizado H₂SO₄ 1N com

resultados convincentes. Como já foi ressaltado, a utilização de um ácido mais concentrado pode até resultar em maior recuperação de cianeto, porém o gasto certamente não será compensador.

O efluente A apresentou valores imprecisos para a recuperação de cianetos, uma vez que foi recuperado um teor superior ao medido inicialmente. Como a concentração inicial medida foi baixa, pode ser considerado como imprecisão do método titulométrico ou a presença de alguma interferência este valor anômalo de cianeto total.

Já para o efluente B, de maior concentração inicial, a recuperação de cianeto foi praticamente total, sugerindo que se existe a presença de algum interferente, como o tiocianato, que persistiu mesmo após a pré-aração, expediente recomendado para evitar sua formação, para concentrações maiores de solução sua presença torna-se irrelevante.

Esta situação pode ser visualizada com maior clareza na figura 31:

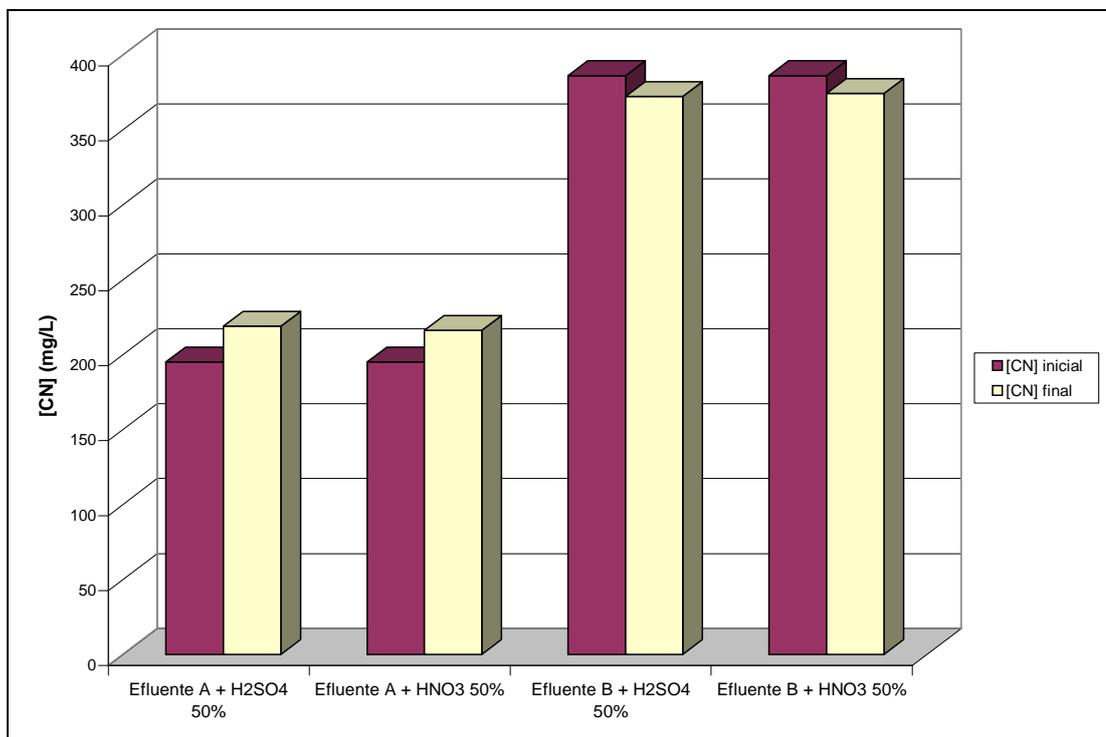


Figura 31 – Recuperação de cianeto total a partir de dois efluentes de cianetação.

As recuperações obtidas a partir da solução de cianetação permitem concluir que 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.

5 - CONCLUSÕES FINAIS -

Com o uso de soluções sintéticas constituídas por complexos metálicos de cianeto obteve-se a indicação de que a regeneração de cianetos é um processo exequível e que fornece significativos índices de recuperação de cianeto total.

A destilação de soluções constituídas por cianeto complexado com ferro, zinco e prata, em diferentes concentrações, apresentou altos teores de cianeto disponíveis para reciclagem; teores relativamente baixos foram obtidos a partir de complexo de cobre e muito baixos teores de cianeto foram disponibilizados a partir de complexos cianíticos de ouro e de mercúrio.

Testes utilizando liquores de cianetação de um concentrado de minério com aporte de complexos metálicos de cianeto forneceram indicadores de que, para efluentes com baixas concentrações iniciais de cianeto, a recuperação de cianeto total é relativamente alta sem a necessidade de maiores custos com acidificação da solução.

A destilação de soluções oriundas do processo de cianetação apresentou recuperações de cianetos muito elevadas para altas concentrações de cianeto inicial. Para concentrações menores, podem ocorrer interferências que podem mascarar o resultado final.

As recuperações obtidas a partir da solução de cianetação permitem concluir que 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.

6 - DESENVOLVIMENTO FUTURO DA RECUPERAÇÃO DE CIANETOS -

A vantagem real da recuperação de cianetos consiste na diminuição dos teores de cianeto e de metais que são destinados às áreas de deposição de rejeitos. Desta forma, diminui a necessidade de tratamento no final do processo ao mesmo tempo em que reduz o potencial de contaminação das águas superficiais e de subsuperfície.

A recuperação de cianeto não é tão satisfatória como processo primário de tratamento, quando se tratar de muito baixas concentrações de cianeto residual [$< 1,0$ mg/L], embora em muitos casos tais concentrações sejam alcançáveis. Porém, ao reduzir os níveis iniciais do cianeto destinado ao descarte e facilitando assim a atenuação natural, os valores de cianeto ao final do processo são rebaixados, permitindo um tratamento mais efetivo e seguro.

Diminuindo as concentrações de cianeto ao final do processo, processos convencionais de tratamento químico e biológico podem ser empregados para reduzir as concentrações residuais, que na maior parte dos casos não são obtidos ao tratar efluentes com maiores concentrações de cianeto e metais.

Os processos de recuperação de cianeto resolvem problemas econômicos e ambientais de modo satisfatório. Além disso, a recuperação de cianeto permite a utilização de maiores quantidades de cianeto durante a recuperação dos metais, aumentando assim a flexibilidade dos circuitos metalúrgicos existentes e projetados.

O gerenciamento da água e o tratamento de rejeitos nas operações mineiras exigem ações integradas para minimizar a geração de águas de baixa qualidade que irão necessitar de tratamento. Ações isoladas não são eficazes para atacar o problema da qualidade da água nas plantas de tratamento.

Existem, comercialmente ou em desenvolvimento, diversos processos de recuperação de cianetos. Entre estes, a aplicação de resinas de troca iônica de base forte para a recuperação de cianetos a partir de soluções contendo altos teores de complexos metálicos de cianeto. [Leão & Ciminelli, 1999]

Constantes de Formação de Complexos com Ligantes Inorgânicos -

CIANETO - CN⁻

Espécie	Reação				logβ_n	
Ácido Cianídrico	CN ⁻	+	H ⁺	<-->	HCN	β ₁ = 9,3
Ferrocianeto	Fe(CN) ₆ ⁻⁴	+	H ⁺	<-->	HFe(CN) ₆ ⁻³	β ₁ = 4,2
	Fe(CN) ₆ ⁻⁴	+	2H ⁺	<-->	H ₂ Fe(CN) ₆ ⁻²	β ₂ = 6,4
Cobre	Cu ⁺	+	2CN ⁻	<-->	Cu(CN) ₂ ⁻	β ₂ = 24,0
	Cu ⁺	+	3CN ⁻	<-->	Cu(CN) ₃ ⁻²	β ₃ = 28,6
	Cu ⁺	+	4CN ⁻	<-->	Cu(CN) ₄ ⁻³	β ₄ = 30,3
Mercúrio	Hg ⁺²	+	CN ⁻	<-->	HgCN ⁺	β ₁ = 18,0
	Hg ⁺²	+	2CN ⁻	<-->	Hg(CN) ₂ (aq)	β ₂ = 34,7
	Hg ⁺²	+	3CN ⁻	<-->	Hg(CN) ₃ ⁻	β ₃ = 38,5
	Hg ⁺²	+	4CN ⁻	<-->	Hg(CN) ₄ ⁻²	β ₄ = 41,5
Níquel	Ni ⁺²	+	4CN ⁻	<-->	Ni(CN) ₄ ⁻²	β ₄ = 31,3
Ouro	Au ⁺	+	2CN ⁻	<-->	Au(CN) ₂ ⁻	β ₂ = 38,3
	Au ⁺³	+	4CN ⁻	<-->	Au(CN) ₄ ⁻	β ₄ = 42,0
Prata	Ag ⁺	+	2CN ⁻	<-->	Ag(CN) ₂ ⁻	β ₂ = 21,1
Zinco	Zn ⁺²	+	CN ⁻	<-->	ZnCN ⁺	β ₁ = 5,30
	Zn ⁺²	+	2CN ⁻	<-->	Zn(CN) ₂ (aq)	β ₂ = 11,7
	Zn ⁺²	+	3CN ⁻	<-->	Zn(CN) ₃ ⁻	β ₃ = 16,7
	Zn ⁺²	+	4CN ⁻	<-->	Zn(CN) ₄ ⁻²	β ₄ = 21,6

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS –

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th edition, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Águas – Determinação de Cianeto Total – Métodos colorimétrico e titulométrico**: NBR 12642. Rio de Janeiro, 1992. 7p.

BOTZ, M.; DEVUYST, E.; MUDDER, T. **An Overview of Cyanide Treatment and Recovery Methods**. Cyanide Monograph. Mining Environmental Management. Terry Mudder Times Ltd., 1995. 20p.

CYANIDE RECOVERY INFORMATION – UniField Engineering, Inc. Montana, USA. 1999.

DAVIS, M. R. et al. A proposed solvent-extraction route for the treatment of copper cyanide solution produced in leaching of gold ores. In: **ALTA COPPER HYDROMETALLURGICAL FORUM**, 1998, Brisbane, Australia. 47 p.

DNPM. Perfil Analítico do Ouro. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia. Boletim n. 57, Brasília, 1984. 144 p.

FLEMING, C.A. Thirty Years of Turbulent Change in the Gold Industry. **CIM Bulletin**, Montreal, v.91, n.1025, p.55-67, 1998.

GOLDSTONE, A.; MUDDER, T. **Cyanisorb Cyanide Recovery Process Design, Commissioning and Early Performance**. Cyanide Monograph. Mining Environmental Management. Terry Mudder Times Ltd., 1992. 22p.

HAQUE, K.E. The Role of Oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore. **CIM Bulletin**, Montreal, v.85, n.963, p.31-38, 1992.

- 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.** Porto Alegre, 1996. 187p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LEÃO, V. A; CIMINELLI, V.S.T. Application of ion-exchange resins in gold hydrometallurgy. Solvent Extraction and Ion Exchange, vol.18, n. 3, p. 567-582, 2000.
- MARSDEN, J.; HOUSE, I. **The Chemistry of Gold Extraction.** Chichester: Ellis Horwood Limited, 1992. 595p.
- MILTZAREK, G.L. et al. Regeneração de cianetos por meio de tecnologia AVR aplicada a minérios auríferos com alto teor de enxofre. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 17., 1998, Águas de São Pedro, SP. Anais ... Águas de São Pedro: ABM, 1998. p. 611-619.
- RIVEROS, P. A.; MOLNAR, R. E.; McNAMARA, V. M. Alternative Technology to Decrease the Environmental Impact of Gold Milling. **CIM Bulletin**, Montreal, v.86, n.968, p.167-171, 1993.
- RIVEROS, P. A.; KOREN, D. Cyanide Recovery from a Gold Mill Barren Solution Containing High Levels of Copper. **CIM Bulletin**, Montreal, v.91, n.1025, p.73-81, 1998.
- SAMPAIO, C.H. ; MILTZAREK, G.L. ; KAUTZMANN, R.M. ; DALPIAZ, G. ; TOCHTROP, Jr. Studies on the Application of AVR to a Cyanide Effluent from Riacho dos Machados Ore, Southeastern Brazil. In: Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production. 1998, Balkema, Roterdan. Anais... 1998. p. 731-735.
- SMITH, A.; MUDDER, T. **The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes.** London: Mining Journal Books Ltd., 1991. 345p.

SMITH, A.; MUDDER, T. The Environmental Geochemistry and Fate of Cyanide. In: SOCIETY OF ECONOMIC GEOLOGISTS MEETING, 1993, Denver, Colorado. **Proceedings**. Cap. 14. 49p.

YOUNG, C.A.; JORDAN, T.S. Cyanide Remediation: Current and Past Technologies. In: ANNUAL CONFERENCE ON HAZARDOUS WASTE RESEARCH, 10. Proceedings. p.104-119.

8 - ANEXOS

PLANILHA 1 -

Minério : Riacho dos Machados

Aeração: 5 L/h

Agitação: 187 rpm

AgNO₃: 0,01914 mol/L

550 g água + 450 g minério

Hora	pH	mV	OD (mg/L)	T (°C)	mL AgNO ₃ (alíq 10 mL)	[NaCN] (g/L)	NaCN a repor (g)	NaCN total adic (g)	CaO adic (g)
08:00	-	-	-	25	-	-	-	-	-
09:40	6,76	0	1,8	23	-	-	-	-	0,35
10:00	9,28	-134	6,8	23	-	-	-	-	0,07
10:20	9,43	-142	8,0	22	-	-	-	-	0,08
10:30	9,99	-174	9,3	23	-	-	-	0,5500	-
11:00	10,00	-176	10,0	22	3,70	0,6940	0,0218	0,0218	0,05
12:00	10,16	-179	9,9	23	2,92	0,5477	0,0164	0,2652	-
13:00	10,28	-189	10,1	23	3,44	0,6452	0,0193	0,0193	-
14:00	10,31	-190	9,9	23	2,93	0,5496	0,0165	0,2642	-
15:00	10,38	-194	10,1	23	4,02	0,7540	0,0226	0,0226	-
16:00	10,39	-193	9,9	23	3,31	0,6209	0,0186	0,0186	-
17:00	10,33	-193	9,6	24	2,78	0,5214	-	-	-

Gerado: "efluente A"

$$[\text{NaCN}]/\text{g} = 98 * V_{\text{tit}} * M / V_{\text{alíq}}$$

PLANILHA 2 -

Minério: Riacho dos Machados

Aeração: 10 L/h

Agitação: 188 rpm

AgNO₃: 0,01914 mol/L

1100 g água + 900 g minério

Hora	pH	mV	OD (mg/L)	T (°C)	mL AgNO ₃ (alíq 10 mL)	[NaCN] (g/L)	NaCN a repor (g)	NaCN total adic (g)	CaO adic (g)
08:00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10:00	6,67	3	4,9	24	-	-	-	-	1,10
10:20	10,23	-184	7,5	24	-	-	-	-	0,20
10:40	10,58	-199	8,5	24	-	-	-	1,1000	-
11:40	10,48	-197	8,5	25	3,89	0,7296	0,0219	0,0219	-
12:40	10,41	-193	9,1	25	3,05	0,5721	0,0172	0,4878	-
13:40	10,46	-194	9,2	25	4,19	0,7859	0,0236	0,0236	-
14:40	10,45	-192	9,2	26	3,90	0,7315	0,0219	0,0219	-
15:40	10,43	-193	9,6	26	3,49	0,6546	0,0196	0,0196	-
16:40	10,43	-192	9,3	26	3,06	0,5740	0,0172	0,4858	-
17:40	10,44	-198	9,4	25	4,55	0,8534	0,0256	0,0256	-

Gerado: "efluente B"

$$[\text{NaCN}]/\text{g} = 98 * V_{\text{tit}} * M / V_{\text{alíq}}$$