UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CIANETO DE EFLUENTES HÍDRICOS ORIUNDOS DO BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO DE OURO PARA APLICAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

JULIANA ABREU DE FREITAS

OURO BRANCO - MG

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAOPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JULIANA ABREU DE FREITAS

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CIANETO DE EFLUENTES HÍDRICOS ORIUNDOS DO BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO DE OURO PARA APLICAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

Orientador:
Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido

OURO BRANCO – MG
2023

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A162a

Abreu de Freitas, Juliana.
AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CIANETO DE EFLUENTES HÍDRICOS ORIUNDOS DO BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO DE OURO PARA APLICAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL / Juliana Abreu de Freitas ; orientador Jorge David Alguiar Bellido. -- Ouro Branco, 2023.
42 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2023.

1. Cianeto. 2. Oxidação. 3. Tratamento de Efluente. 4. Processo Fenton. 5. Carvão Ativado. I. Alguiar Bellido, Jorge David, orient. II. Título.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 51 / 2023 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.019959/2023-32

Ouro Branco-MG, 25 de maio de 2023.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JULIANA ABREU DE FREITAS**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 23 DE MAIO DE 2023.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 28/05/2023 12:20)
JACKSON DE OLIVEIRA PEREIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DTECH (12.27)
Matrícula: 1532720

(Assinado digitalmente em 02/06/2023 17:49)
JORGE DAVID ALGUIAR BELLIDO
COORDENADOR DE CURSO - TITULAR
PPGEQ (13.13)
Matrícula: 1759475

(Assinado digitalmente em 25/05/2023 19:27)
JOSY ANTEVELI OSAJIMA FURTINI
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 005.910.789-88

Para verificar a autenticidade deste documento entre em **https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp** informando seu número: **51**, ano: **2023**, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **25/05/2023** e o código de verificação: **bb65c61072**

Agradecimentos

À Deus, por me permitir chegar até aqui e estar presente em todos os momentos, em especial nos que precisei de força, resiliência e paciência para prosseguir.

À minha família, pelo apoio, incentivo e amor em todos os momentos. Especialmente à minha mãe, Eva, que esteve do meu lado a todo tempo, com muita compreensão e paciência, sendo minha principal fonte de motivação. Ao meu pai, Dimas, e minha irmã, Fernanda, que, infelizmente, não estiveram presentes para acompanhar o encerramento desta etapa, mas estarão sempre juntos comigo no meu coração.

Ao Ronaldo, que com muito amor, carinho e companheirismo, me ouviu, amparou, incentivou e nunca me deixou desistir.

Ao orientador, Prof. Dr. Jorge David Alguiar Bellido, pelas palavras de apoio, orientação e ensinamentos e, acima de tudo, pela compreensão durante todos meus momentos de dificuldade.

Aos demais professores que me apoiaram em diversos momentos, pelas trocas, ensinamentos e sugestões de melhoria que enriqueceram meu trabalho.

Aos colegas e amigos, em especial à Bruna, que foi apoio incondicional desde o início do programa e esteve ao meu lado em todas as situações.

Aos meus gestores, Roberta e Vagno, por serem inspiração e me incentivarem acreditando no meu trabalho e capacidade, viabilizando o desenvolvimento deste projeto.

Aos colegas de trabalho, pela convivência e apoio durante a realização deste estudo.

À Universidade Federal de São João Del Rei, por fornecer um programa de alta qualidade e pelo auxílio financeiro fornecido em parte dele.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo incentivo ao programa.

Meu muito obrigada!

Resumo

O processo de extração do minério de ouro passa por diferentes etapas desde a pesquisa mineral até as etapas de processamento físico-químico, que utiliza reagentes químicos para extração, tais como o cianeto. Este trabalho tem como objetivo a avaliação da remoção de cianeto no efluente gerado após processo de beneficiamento de minério de ouro, buscando integrar a parte conceitual de literatura com testes em bancada e aplicação industrial, com otimização dos resultados. Foram estudadas rotas químicas de tratamento por oxidação utilizando peróxido de hidrogênio e processo Fenton e por adsorção em carvão ativado em batelada em aparelho de Jar Test. Os processos de oxidação foram, então, escalonados para escala industrial. Foi comprovado que estes processos são capazes de remover cianeto aos níveis solicitados para recirculação do efluente no processo, 1,0 mg/L de cianeto livre e 30,0 mg/L de cianeto total, atingindo remoção de 89% (± 2) de cianeto livre e 90% (± 3) de cianeto total. Foi então realizado estudo estatístico utilizando ferramenta DOE para avaliação da interação entre as dosagens de peróxido de hidrogênio e cloreto ferroso em diferentes valores de pH, a fim de otimizar a dosagem para reduzir os custos operacionais deste processo de descontaminação. Os resultados indicaram que é possível remover cianeto em quantidade suficiente para reuso do efluente (acima de 96% de remoção), utilizando quantidade 88% menor de peróxido de hidrogênio e quantidade 70% menor de cloreto ferroso, trabalhando-se em pH 3, resultando em menor gasto operacional para o tratamento do efluente.

Palavras-chaves: cianeto; oxidação; tratamento de efluente; processo Fenton; carvão ativado.

Abstract

Gold ore extraction process goes through different steps, from mineral research to physical-chemical processing steps, which use chemical reagents for extraction, such as cyanide. This work aims to evaluate the removal of cyanide in the effluent generated after the gold ore beneficiation process, seeking to integrate the conceptual part of the literature with bench tests and industrial application, with optimization of results. Chemical treatment routes were studied by oxidation using hydrogen peroxide and the Fenton process and by adsorption on activated carbon in batches in a Jar Test apparatus. The oxidation processes were then scaled up to an industrial scale. It was proven that these processes are capable of removing cyanide at the levels required for recirculation of the effluent in the process, 1,0 mg/L of free cyanide and 30,0 mg/L of total cyanide, reaching removal of 89% (± 2) of free cyanide and 90 % (± 3) of total cyanide. A statistical study was then carried out using a DOE tool to evaluate the interaction between the dosages of hydrogen peroxide and ferrous chloride at different pH values, in order to optimize the dosage to reduce the operational costs of this decontamination process. The results indicated that it is possible to remove cyanide in sufficient quantity to reuse the effluent (higher than 96% of removal), using 88% less hydrogen peroxide and 70% less ferrous chloride, working at pH 3, resulting in lower operating expenses for effluent treatment.

***Keywords*:** cyanide; oxidation; effluent treatment; Fenton process; activated carbon.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 4

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7

PROCESSO METALÚRGICO DE BENEFICIAMENTO DE OURO 7

FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO DE OURO 8

CIANETAÇÃO 9

TRATAMENTO DE EFLUENTES 10

REMOÇÃO DE CIANETO 11

3. MATERIAIS E MÉTODOS 14

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO 14

3.2. ANÁLISE PRELIMINAR 15

3.3. ESCALONAMENTO PARA ESCALA INDUSTRIAL 16

3.4. DESIGN OF EXPERIMENTS 18

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 20

4.1. ANÁLISE DO EFLUENTE BRUTO 20

4.2. RESULTADOS DAS ANÁLISES PRELIMINARES 21

Remoção de Cianeto por Oxidação com Peróxido de Hidrogênio 22

Remoção de Cianeto por Oxidação por Processo Fenton 24

Remoção de Cianeto por Adsorção com Carvão Ativado 26

Escalonamento para Escala Industrial 29

Design of Experiments 33

5. CONCLUSÕES 37

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 38

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 39

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma simplificado do processo metalúrgico de beneficiamento de minério de ouro (produto). 9
Figura 2: Aparelho de Jar Test utilizado nos testes de oxidação de cianeto em batelada. 15
Figura 3: pHmetro e titulador utilizados para medições de pH e determinação de concentração de cianeto no efluente. 16
Figura 4: Esquema de instalação do teste industrial. 17
Figura 5: Esquema de instalação do teste industrial após adição do segundo tanque. 18
Figura 6: Efluente bruto disposto em jarros para testes 21
Figura 7: Ponto de viragem durante a titulação do efluente bruto para determinação da concentração de cianeto 22
Figura 8: a) Início do experimento. b) Reação após 7 minutos. c) Reação após 15 minutos. 23
Figura 9: Amostras ao final do experimento, evidenciando a presença de material no fundo do jarro. 23
Figura 10: Amostras durante o segundo teste, com processo Fenton. 25
Figura 11: Indicativo de formação de azul da prússia. 25
Figura 12: Teste com carvão ativado para adsorção de cianeto livre em tanque agitado. 27
Figura 13: Avaliação da redução de concentração de cianeto livre por carvão ativado para cada razão sólido-líquido. 27
Figura 14: Resultados de cianeto livre para o teste com dosagem de H_2O_2 de 20 L/h e $FeCl_2$ de 5 L/h. 29
Figura 15: Resultados de cianeto total para o teste com dosagem de H_2O_2 de 20 L/h e $FeCl_2$ de 5 L/h. 29
Figura 16: Resultados de cianeto livre para o teste com dosagem de H_2O_2 de 25 L/h e $FeCl_2$ de 10 L/h. 30
Figura 17: Resultados de cianeto total para o teste com dosagem de H_2O_2 de 25 L/h e $FeCl_2$ de 10 L/h. 31
Figura 18: Resultados de cianeto livre para o teste com novo tanque. 32
Figura 19: Resultados de cianeto total para o teste com novo tanque. 32
Figura 20: Gráfico de Pareto com resultados de interação entre os fatores. 35
Figura 21: Superfície de resposta para interação a) H_2O_2 e $FeCl_2$ b) H_2O_2 e pH c) $FeCl_2$ e pH. 36

Lista de Tabelas

Tabela 1: Constantes de Estabilidade dos Complexos de Au(I) (Adaptado de Ciminelli e Gomes, 2002). 10
Tabela 2: Cianeto e seus complexos em relação a estabilidade (Adaptado de Chaguezac, 2018). .. 11
Tabela 3: Níveis e fatores definidos para análise fatorial. 19
Tabela 4: Matriz padrão definida para os experimentos. 19
Tabela 5: Valores médios mensais de cianeto livre e total no ano de 2022 para o efluente 20
Tabela 6: Resultados do primeiro teste de oxidação com peróxido de hidrogênio. 24
Tabela 7: Resultados para o segundo teste, com processo Fenton. 26
Tabela 8: Resultados do teste de remoção de cianeto livre por adsorção com carvão ativado. 27
Tabela 9: Resultados de remoção de cianeto para cada cenário de experimento. 33

1. INTRODUÇÃO

A indústria mineral compreende série de atividades que envolvem desde a pesquisa e prospecção até o tratamento e transformação de recursos minerais para que sejam utilizados de modo a agregar valor social e econômico (IBRAM, 2016). A extração de ouro é uma forma extremamente antiga de mineração e os esforços para este processo são grandes devido ao potencial do ouro de resistir a maioria dos químicos existentes (Lyu, 2019).

Além disso, é inevitável o processamento cada vez maior de maiores massas devido a menores teores de minerais de interesse (Oliveira *et al.*, 2004). Por isto, grandes volumes de rejeito são gerados no beneficiamento do minério e devem ser descartados ou armazenados em barragens de rejeito, que podem levar a falhas em instalações e causar desastres ambientais (Perini, 2021).

A ocorrência de ouro na natureza se dá na sua forma elementar ou em forma de ligas, ocorrendo com a prata, cobre, platina, mercúrio, dentre outros. Também pode ocorrer na forma de associação com minerais sulfetados, sendo os mais conhecidos a pirita (FeS_2) e a arsenopirita (FeAsS). Para separação do ouro destes materiais e sua dissolução, são utilizados processos químicos de extração através da combinação de agentes oxidantes com agentes complexantes específicos, que possuem capacidade de estabilizar os íons de ouro (Brandão, 2018; Ciminelli e Gomes, 2002).

Dessa maneira, pode-se utilizar sais de cianeto para lixiviação de minério de ouro para sua extração. Este processo, chamado cianetação, é um dos mais utilizados nas indústrias de mineração devido à alta solubilidade do ouro em soluções alcalinas de sais de cianeto diluídas, podendo ser de cianeto de sódio ou cianeto de potássio. A cianetação é baseada na capacidade do cianeto de formar complexos com as partículas de ouro, que se tornam complexos estáveis. (Ciminelli e Gomes, 2002; Pereira *et al*, 2018)

O cianeto de sódio (NaCN) é o agente lixiviante mais utilizado para dissolução do ouro, sendo que existe um valor máximo a partir do qual o efeito do cianeto já não é relevante na taxa de dissolução, e isto está ligado ao pH da solução. Além disso, a dosagem de cianeto deve estar ligada ao tipo de minério que está sendo processado (Habashi, 1967, *apud* Vicente, 2014).

O NaCN é solúvel em água, se dissociando em Na^+ e CN^-. O íon cianeto liberado então hidrolisa formando ácido cianídrico (HCN). O ácido cianídrico possui elevada pressão de vapor, podendo gerar formação de gás HCN, altamente tóxico, e, por isso, o processo de cianetação deve ser conduzido em pH elevados, que minimizem formação de gás (Ciminelli e Gomes, 2002).

O consumo de cianeto no circuito de processamento mineral de ouro depende da operação utilizada e do tipo do minério, sendo usualmente entre 200 g/t a 400 g/t em usinas que trabalham com minério oxidado (Moura, 2005). O cianeto, na sua forma livre, é o responsável pela formação de complexos com ouro e a presença deste composto é desejável na lixiviação. Porém, o cianeto pode formar complexos fortes com outros metais associados ao ouro, como o cobre, ferro e zinco. Isto impacta diretamente nos resultados de recuperação metalúrgica de minério e estes compostos não são desejáveis no processo (Vicente, 2014). Além disso, quando o material apresenta outros componentes que consomem cianeto ao complexar, o consumo pode ser mais elevado, na ordem de 2500 g/t (Moura, 2005). Desta forma, o efluente gerado após a lixiviação de ouro pode conter diversos tipos de complexos de cianeto em altas concentrações, devido à alta dosagem do agente lixiviante (Vicente, 2014).

As espécies de cianeto podem apresentar toxicidade de diversas formas, sendo que em solução aquosa ácida, ocorre formação de cianeto de hidrogênio, gasoso ou aquoso, na forma de ácido cianídrico (HCN), mais tóxico que o íon livre de cianeto. A toxicidade deste composto está ligada ao fato de que, quando em contato com o organismo, seja por meio de ingestão, inalação ou contato, ele é rapidamente distribuído e atua bloqueando o transporte de oxigênio no metabolismo das células, afetando os processos vitais do organismo (Petry *et al.*, 2019).

Desta maneira, após processo de beneficiamento de minério de ouro é gerado efluente que contém resíduos de cianeto, que deve ser tratado tanto para fins de reutilização deste efluente no processo, visando a remoção de íons livres que possam formar complexos que não sejam com ouro, quanto para fins de descarte, a depender da necessidade. Para a reutilização do efluente, os parâmetros de concentração de contaminantes deve ser estabelecido pelos responsáveis pelo processo industrial. Já para o descarte de efluentes industriais, legislações estabelecem limites máximos permitidos de concentração, de acordo com a forma que o cianeto se apresenta, como cianeto livre, ou cianeto total (CONAMA 430/2011; COPAM 8/2022).

Desta forma, o presente trabalho avaliou a remoção de cianeto de efluentes oriundos do beneficiamento de mineiro de ouro, objetivando definir a técnica de tratamento e os parâmetros de dosagem mais adequados a serem empregados em escala industrial.

Objetivo Geral

Avalição da utilização de peróxido de hidrogênio, processo Fenton e de carvão ativado na remoção de cianeto em efluente de beneficiamento de minério de ouro, objetivando o tratamento em escala industrial.

Objetivos Específicos

- Caracterizar o efluente bruto real quanto a concentração de cianetos livre e total;
- Avaliação da oxidação de cianeto livre utilizando peróxido de hidrogênio e processo Fenton em escala de bancada (Jar Test);
- Avaliação da remoção de cianeto livre por carvão ativado em Jar Test em batelada;
- Realizar o escalonamento do tratamento com processo Fenton para escala industrial para remoção de cianeto livre e cianeto total;
- Utilização de ferramenta DOE para otimização das dosagens de peróxido de hidrogênio e cloreto ferroso e pH.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Processo Metalúrgico de Beneficiamento de Ouro

O minério, ao ser lavrado, nem sempre se encontra da maneira necessária para uso, sendo necessário seu beneficiamento para melhorar propriedades e características físico-químicas. A concentração do minério explora estas características para realizar a separação seletiva do bem mineral. Para isso, o minério é submetido a diversas operações unitárias, iniciando pela cominuição, que abrange etapas de britagem e moagem, que fará com que o minério atinja a granulometria necessária de liberação (Luz e Lins, 2018).

A operação de britagem pode ser aplicada para rochas em diferentes tamanhos, de 1000 a 10mm, não existindo padrão de circuito de operação, já a moagem trabalha em faixas mais finas. Na britagem, as partículas grosseiras irão sofrer a ação de forças de impacto ou de compressão. Já na moagem, os mecanismos utilizados são de abrasão e arredondamento, e se restringem às partículas mais finas (Luz, Almeida e Braga, 2018).

Os produtos das etapas de cominuição são gerados de maneira a atender as necessidades de processo para liberação do mineral de interesse, podendo estas ser adequação de granulometria, aumento de área específica, separação de partículas, dentre outras. A definição do circuito pode ser feita através de ensaios de extração metalúrgica, etapa subsequente do processo (Sampaio e Júnior, 2018).

O tratamento hidrometalúrgico compreende diversas etapas de extração de metais, tendo como principais processos a separação do metal e da ganga e a dissolução do mineral-minério de interesse em meio aquoso. Posteriormente, existem as etapas de recuperação do metal (Ciminelli, 2007).

O processo de lixiviação consiste na dissolução seletiva do mineral através do contato da forma sólida, o minério, com uma fase aquosa que contém ácidos, bases ou agentes complexantes em condições específicas de pressão e temperatura. Para o processo do ouro, majoritariamente, se utiliza cianeto, e chama-se o processo de cianetação. Este ocorre em meio alcalino e pode ser realizada de várias formas como através de pilhas de minério, de tanques estacionários e de tanques com agitação (Ciminelli, 2007). Os tanques agitados são largamente utilizados para tratar minérios que requerem o processo de moagem, com teores superiores a 2 g/ton de ouro. Nestes tanques, as recuperações são superiores a 90% (Ciminelli e Gomes, 2002).

A etapa de tratamento do que foi produzido na lixiviação tem como objetivo a purificação da solução, através da separação dos elementos de ganga que também foram dissolvidos, e a concentração da solução de metal dissolvido para posterior recuperação (Ciminelli, 2007). Este processo pode ocorrer através de adsorção em carvão ativado visando, neste caso, a adsorção do ouro solúvel em solução cianetada. Fatores que afetam a adsorção são o tipo da matéria-prima do carvão e a granulometria já que, menor a granulometria do carvão, maior a taxa de adsorção de ouro. O processo se dá através do carregamento do carvão, em que o cianocomplexo $Au(CN)^{2-}$ é adsorvido nos poros do carvão. (Freitas e Costa, 2002).

No processo, a polpa que vem dos tanques de lixiviação flui, por gravidade, para os tanques com agitação mecânica em que o carvão ativado flui em contra-corrente. O carvão com maior carregamento entra em contato com a polpa mais rica e o menos carregado mistura-se a solução menos concentrada. A polpa segue pelos tanques através da gravidade de forma contínua, e o transbordo de cada tanque possui uma peneira para reter partículas de carvão (Freitas e Costa, 2002).

O carvão é, então, transferido em batelada para peneiras, que retém as partículas de carvão e permitem a polpa passar. Este carvão alimenta a coluna de dessorção, na qual ocorre o processo de eluição e a solução concentrada resultante deste processo é enviada para a etapa de eletrorrecuperação (Freitas e Costa, 2002).

O carvão ativado é um material que possui elevada capacidade de adsorção dos cianocomplexos de ouro, por isso a dessorção do ouro adsorvido nele, a eluição, é um processo que não é simples. O processo chamado Zadra é o mais utilizado para esta tarefa, sendo feito por meio de lavagem a alta temperatura com solução de NaOH/NaCN. Este processo Zadra pode ser feito de três diferentes maneiras, sendo o primeiro realizado à pressão atmosférica e temperatura entre 85 e 95°C, o segundo à pressão de 3 a 5 atm e temperatura entre 120 e 140°C e o terceiro à pressão atmosférica, a 95°C e uso de álcool como solvente orgânico, que acelera o processo (Freitas e Costa, 2002).

A última etapa do processo hidrometalúrgico visa a recuperação do ouro, sendo utilizada a eletrorrecuperação, ou eletrodeposição, processo que se baseia na diferença de potencial entre cátodos e ânodos que são submergidos na solução aquosa concentrada proveniente da etapa anterior e as partículas de ouro são depositadas nestes eletrodos. Este processo obtém diretamente o ouro metálico com elevada pureza (Ciminelli, 2007).

Fluxograma Simplificado de Beneficiamento de Minério de Ouro

No caso da indústria analisada neste estudo, o processo metalúrgico compreende as etapas de Britagem, Moagem, Espessamento, Lixiviação, CIP (Carbon in Pulp), Eluição e Eletrodeposição.

A polpa que não contém mais ouro é inertizada para remoção de cianeto e posteriormente filtrada para separação de sólidos e líquidos. O efluente líquido gerado é reutilizado no processo, enquanto o sólido vai para empilhamento. Um resumo destas etapas pode ser visto na Figura 1.

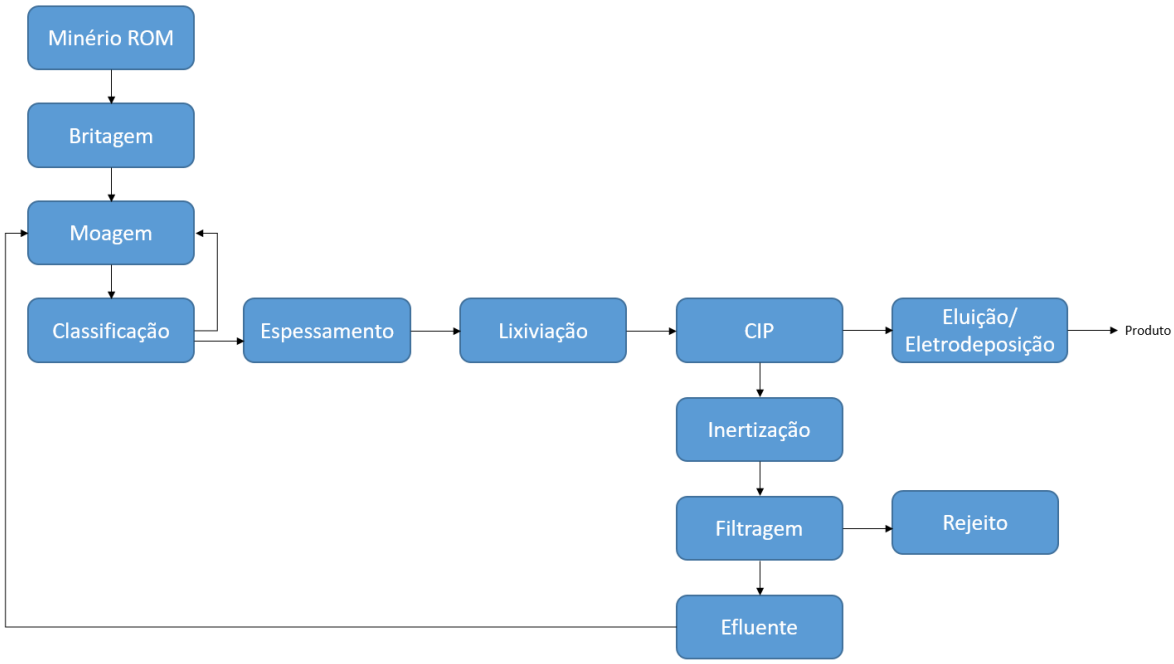

Figura 1: Fluxograma simplificado do processo metalúrgico de beneficiamento de minério de ouro (produto).

Cianetação

O processo de cianetação ocorre após a etapa de espessamento e pode ser antecedida, também, por etapa de pré-oxidação, que pode se dar através da agitação da polpa de minério em pH alcalino, que promove uma pré-oxidação do minério, causando a passivação de sulfetos solúveis (Ciminelli e Gomes, 2002).

Existe a possibilidade de utilização de pilhas para a lixiviação com cianeto, através de dois processos, *dump leaching* e *heap leaching*. Convencionalmente, são utilizados tanques com agitação, processo conhecido como *vat leaching*, devido a características operacionais mais simples, baixos investimentos e boa recuperação metalúrgica (Unda, 2016.)

A reação que ocorre dentro dos tanques de lixiviação está descrita na Equação 1. O ouro, em sua forma metálica, reage com o cianeto livre no meio aquoso e, na presença de oxigênio e íons de hidrogênio, é formado o complexo dicianoaurato (Ciminelli e Gomes, 2002).

$$2Au_{(s)} + 4CN^{-}_{(aq)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow 2Au(CN)^{-}_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{Equação 1}$$

Os complexos formados com o íon de ouro possuem diferentes estabilidades, sendo o complexo dicianoaurato bastante estável, mesmo que na presença de baixa concentração de cianeto livre, visto que sua constante b é elevada e isto indica maior concentração de produto em comparação aos reagentes (Ciminelli e Gomes, 2002). A Tabela 1 traz os valores das constantes para diferentes complexos de ouro.

Tabela 1: Constantes de Estabilidade dos Complexos de Au(I) (Adaptado de Ciminelli e Gomes, 2002).

Complexo	log b[1]
$Au(CN)_2^-$	38
$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$	23,3
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	28,7
$Au(SCN)_2^-$	17,1
$AuBr_2^-$	12
$AuCl_2^-$	9

1 b representa a constante de equilíbrio para a seguinte reação de complexação do metal: $Au^+ + nC^{m-} = Au(C)_n^{1-m}$

Para o processo metalúrgico, é interessante que o complexo dicianoaurato esteja presente em maior proporção na polpa de minério do que outros complexos auríferos, pois o ouro deste complexo em específico é o que será recuperado em etapas posteriores (Ciminelli e Gomes, 2002).

Tratamento de Efluentes

A composição de rejeitos depende muito do minério tratado, dos tipos de reagentes utilizados nos processos de beneficiamento, e do tamanho do minério moído, sendo os rejeitos compostos, geralmente, de metais pesados, metaloides, materiais sulfetados, radioativos e cianetados (Lyu *et al*, 2019)

Para tratamento de efluentes, são conhecidas técnicas convencionais baseadas em métodos de transferência de fase ou destruição de contaminantes. No primeiro caso, ocorre a redução de volume de meio contaminado, porém a contaminação é apenas transferida para uma fase diferente, tendo-se a separação de efluente limpo e resíduo, como caracterizado pela filtração, coagulação, precipitação, floculação, dentre outros. Os processos destrutivos são caracterizados pela oxidação dos contaminantes, degradando-os a outros elementos menos tóxicos, tendo como mais conhecido os processos oxidativos avançados (POA's) (Chaguezac, 2018).

Os POAs são caracterizados pela geração do radical hidroxila (OH·) e, quanto mais radicais gerados, mais eficiente o processo. Dentre agentes oxidantes conhecidos, destacam-se o radical hidroxila com potencial redox de 2,80, enquanto o ozônio possui potencial de 2,08 e o peróxido de hidrogênio de 1,78 (Munter *et al*., 2001 *apud* Chaguezac, 2018).

Como objetivo do desenvolvimento deste estudo é aplicação do tratamento em escala industrial numa mineradora, é ideal que sejam empregadas técnicas de tratamento de fácil operação e manutenção, trabalhando com reagentes que sejam potentes e gerem menos componentes tóxicos após o tratamento, além de se trabalhar com a otimização de gastos com reagentes.

Remoção de Cianeto

A utilização de cianeto no processo de lixiviação não é exatamente seletiva visto que o cianeto tem capacidade de solubilizar outros tipos de metais e minerais (Bas *et al.*, 2015). Quando o cianeto está em contato com estes metais dissolvidos, ocorre a formação de complexos metálicos de cianeto. Os complexos podem ser considerados WAD (*weak acid dissociable*), ou seja, dissociáveis em ácidos fracos, como acontece com complexos de Cu, Ni, Zn, Ag, Hg e Cd, ou SAD (*Strong acid dissociable*), ou seja, dissociáveis em ácidos fortes, com é o caso do Fe, Pt, Co, Au e Pd (Jiménez-Prieto *et al.*, 2020). A Tabela 2 traz a separação das espécies de cianeto e seus complexos.

Tabela 2: Cianeto e seus complexos em relação a estabilidade (Adaptado de Chaguezac, 2018).

Grupo	Espécies
Cianeto livre	CN^-
	HCNaq
Complexos fracos	$Zn(CN)_4^{2-}$
	$Ag(CN)_2^-$
	$Cd(CN)_4^{2-}$
	$Ni(CN)_4^{2-}$
	$Cu(CN)_3^{2-}$
	$Cr(CN)_6^{3-}$
	$Mn(CN)_6^{3-}$
Complexos fortes	$Fe(CN)_6^{3-}$
	$Co(CN)_6^{4-}$
	$Au(CN)_6^-$

O ferro é o elemento mais comumente encontrados em minérios e rochas, normalmente na forma de sulfetos, como no caso da pirita (FeS_2) e pirrotita (FeS). Em contato com águas alcalinas, estes sulfetos reagem e liberam íons de ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}). Os complexos de cianeto e ferro são formados pela ligação de íons de ferro liberados no efluente, e de íons de cianeto livre, sendo eles o ferrocianeto $Fe(CN)_6^{3-}$ e ferricianeto $Fe(CN)_6^{4-}$, que são complexos altamente estáveis e fortes (Chaguezac, 2018). A formação se dá pelas Equações 2 e 3.

$$2Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} \qquad \text{Equação 2}$$

$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} \qquad \text{Equação 3}$$

No minério de ouro, também pode haver a presença de íons de cobre e zinco, que formam complexos fracos com o cianeto, conforme as Equações 4 e 5 (Chaguezac, 2018).

$$2Cu^{2+} + 7CN^- + 2OH^- \rightarrow 2Cu(CN)_3^{2-} + 2CNO^- + H_2O \qquad \text{Equação 4}$$

$$ZnO + 4NaCN + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2NaOH \qquad \text{Equação 5}$$

Do ponto de vista ambiental, é de extrema importância o tratamento correto para eliminação destes tipos de complexos com metais pesados, pois eles têm a capacidade de bioacumular, e são persistentes no meio ambiente. Por isso, a indústria mineral busca alternativas para reduzir o uso de cianeto, muito embora, para a maioria a utilização continua sendo preferida. O tratamento do efluente gerado neste cenário geralmente tem um custo elevado devido ao volume e às altas concentrações do cianeto presentes no mesmo (Jiménez-Prieto *et al.*, 2020).

O volume de efluente gerado ao final processo de beneficiamento do minério de ouro tem a ver com a necessidade de produção, além de estar ligado às características do minério. O processo produtivo de ouro utiliza água em diferentes etapas. A água nova é captada no rio da região e é utilizada para alimentar o processo na etapa de moagem, que é feita a úmido. Desde esta etapa, então, o processo conta com a presença de água, na forma de polpa de minério, que entra em contato com reagentes químicos nas etapas posteriores, de lixiviação, *Carbon in Pulp*, filtragem e espessamento. O rejeito em forma de polpa é filtrado e o efluente gerado é utilizado para completar a alimentação do processo de moagem, o que torna o processo sustentável e reduz a necessidade de maior volume de água nova.

Dessa forma, é importante que seja analisada a qualidade deste efluente que está sendo reutilizado para avaliar o impacto do mesmo no processo metalúrgico. Além disso, conhecendo-se o

efluente, é possível estudar e desenvolver rotas de tratamento adequadas para remover e/ou reduzir os contaminantes críticos para o processo e, quando necessário, realizar a adequação do efluente para descarte na natureza, conforme os padrões de qualidade necessários pelos órgãos ambientais.

Por isso, diferentes metodologias foram desenvolvidas para atingir os padrões necessários de tratamento destes efluentes. A maioria destes métodos envolve a oxidação do cianeto, que pode acontecer por cloração alcalina, por reação com peróxido de hidrogênio catalisada com cobre, ozonização, fotocatálise com TiO_2, mas também envolve outros métodos de eliminação como adsorção com carvão ativado, radiação ultravioleta, biodegradação, dentre outros. Ainda assim, é necessária dosagem elevada de reagentes e tempos elevados de reação para eficiência de tratamento, ou seja, redução da concentração de cianeto no efluente até valores menores que os permitidos pelas legislações que regem o descarte de efluentes (Jiménez-Prieto *et al.*, 2020).

A cloração alcalina pode ser muito efetiva por oxidar cianeto livre e cianocomplexos metálicos, porém pode ocorrer a formação de componentes organoclorados, que são tóxicos. Já o peróxido de hidrogênio é muito menos tóxico, sua decomposição gera água e oxigênio, conforme Equação 6 (Jiménez-Prieto *et al*., 2020; Dzombak *et al.*, 2006 *apud* Valenzuela, 2018).

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \qquad \text{Equação 6}$$

A reação do peróxido de hidrogênio com o cianeto se dá por meio da Equação 7 abaixo, nas quais o cianeto livre é convertido em cianato, que é muito menos tóxico (Vuono *et al.*, 2021).

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O \qquad \text{Equação 7}$$

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+ \qquad \text{Equação 8}$$

Quando em meio alcalino, a reação é otimizada e o íon cianato consegue hidrolisar em amônia, conforme Equação 8 (Vuono *et al.*, 2021).

Outro processo de remoção de CN^- se dá por meio da precipitação, adicionando-se íons metálicos que contribuam para formação de complexos estáveis. Como já citado anteriormente, o cianeto forma complexo forte com íons de ferro, sendo este uma alternativa para remoção do cianeto livre. O complexo pode ser separado do efluente posteriormente (Tang *et al.*, 2019).

A adição de íons de ferro concomitantemente com peróxido de hidrogênio é conhecida por processo Fenton, possuindo propriedades oxidantes fortes a partir da geração de radicais hidroxila, conforme Equação 9, chamada reação de Fenton (Harber e Weiss, 1934 *apud* Rocha, 2014).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \qquad \text{Equação 9}$$

A reação de Fenton é intensificada em pH ácido. Uma desvantagem desse processo é devido ao alto custo dos reagentes empregados (Tang *et al.*, 2019). Reagentes a base de sais de ferro podem ser utilizados nesta situação. Por exemplo, a solução de cloreto ferroso possui diversos complexos com íons cloreto e hidróxido, a depender do pH do meio, possuindo íons Fe^{2+} quando em equilíbrio (Lee, 2004). A reação que traduz esta liberação do íon na solução de cloreto ferroso está descrita pela Equação 10.

$$FeCl_2^{\circ} \rightleftarrows Fe^{2+} + Cl^{-} \qquad \text{Equação 10}$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi dividido em quatro partes. Na primeira parte, o efluente bruto foi caracterizado através da análise da concentração de cianeto livre e total durante o ano de 2022. Na segunda parte do estudo, foram conduzidos testes preliminares na forma de ensaios em Jar Test, em escala de bancada, visando avaliar a oxidação de cianeto livre e, também, remoção de cianeto livre por adsorção. Posteriormente, a terceira parte do estudo consistiu na avaliação do escalonamento das metodologias avaliadas para escala industrial, tendo como base os resultados obtidos nos testes preliminares. Para avaliar estes testes industriais, foram realizadas análises de concentrações de cianeto livre e cianeto total. Após esta etapa de testes industriais, foi realizada a quarta parte do estudo, através de DOE (*Design of Experiments*), que objetivou o modelamento de mais rodadas de teste em bancada, com o objetivo de otimizar a dosagem dos reagentes empregados. As rotas testadas em escala de bancada utilizaram como parâmetros de tratamento a remoção de cianeto livre.

3.1. Caracterização do Efluente Bruto

Esta etapa foi feita através de coletas diárias de amostras na lagoa de estocagem, que recebe o efluente do *overflow* do espessador da planta de filtragem, conforme ilustrado no fluxograma presente na Figura 1. Este efluente alimenta um tanque de recirculação na planta metalúrgica, que é o responsável pela alimentação do processo de moagem.

Desde a coleta até a análise, as amostras foram conservadas com adição de solução de hidróxido de sódio 1 N qsp pH 12, ao abrigo de luz e refrigeração a 4ºC (APHA, 2023). O efluente

foi analisado para determinação de cianeto livre através do método de titulação solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) e, para determinação de cianeto total, o efluente foi destilado e posteriormente titulado com solução de $AgNO_3$ (APHA, 2023).

3.2. Análise Preliminar

Conforme estudado na revisão de literatura, foram propostas para este estudo a avaliação de duas rotas de oxidação de cianeto livre em batelada e uma rota de tratamento por meio de adsorção em carvão ativado. Foi-se utilizado como parâmetro para avaliação da eficácia do tratamento a medição de cianeto livre por ser um método rápido, fácil e quantitativo de concentração de cianeto no efluente.

O efluente bruto utilizado para os testes foi coletado no tanque de recirculação. Como reator, foi utilizado equipamento de Jar Test JTC MILAN (Figura 2), com rotação até 260 rpm, contendo 3 jarros com capacidade de 1 L.

Figura 2: Aparelho de Jar Test utilizado nos testes de oxidação de cianeto em batelada.

Os parâmetros analisados para o efluente bruto e após reação, em cada teste, foram pH e concentração de cianeto. Para leitura de pH, foi coletada uma alíquota de 40 mL de efluente bruto e tratado em cada teste e a leitura foi feita utilizando pHmêtro Digimed DM-23 (Figura 3), calibrado nos dias de análise com padrões de pH 4, 7 e 10. Para análise de cianeto, cada alíquota coletada foi filtrada em papel filtro. Após a filtragem, 20 mL foram adicionados a um erlenmeyer de 100 mL, no qual foram adicionadas 0,5 mL da solução indicadora de rodamina (0,02% w/w acetona). Então, para determinação da concentração de cianeto livre procedeu-se a titulação com solução de $AgNO_3$, com auxílio de titulador VITLAB (Figura 3) (APHA, 2023).

Figura 3: pHmetro e titulador utilizados para medições de pH e determinação de concentração de cianeto no efluente.

Os testes foram realizados em triplicata. Para o primeiro teste de oxidação, dosou-se 1 mL de solução peróxido de hidrogênio 50% (v/v) em cada jarro. As amostras foram colocadas sob agitação de 120 rpm. Foram coletadas alíquotas de 40 mL após 30, 45 e 60 minutos para análise de pH e cianeto.

No segundo cenário de teste de oxidação, foi analisada a reação Fenton, com dosagem 1 mL de solução de peróxido de hidrogênio 50% (v/v) e 0,25 mL de solução de cloreto ferroso 10% (v/v) em cada jarro. As amostras também foram agitadas sob rotação de 120 rpm, porém, com base nos resultados obtidos pelo teste anterior, foram coletadas alíquotas de 40 mL após 30 minutos para análise de pH e cianeto. Para avaliar a clarificação do efluente e a geração de lodo, foi adicionado 0,5 mL de solução de floculante aniônico 0,15% (m/v) ao final do teste.

O terceiro teste tem como base o processo de adsorção de cianeto por carvão ativado, modificando-se a razão sólido-líquido e o tempo de contato. Assim como nos testes de oxidação, foi realizado teste em batelada em Jar Test com agitação contínua. Para cada jarro, foi adicionada quantidade diferente de carvão, sendo 5, 10 e 15 g para cada 1 L de amostra. A rotação escolhida foi de 200 rpm para promover agitação. O tempo de contato foi avaliado através da coleta de amostras após 30, 45 e 60 minutos e análise de pH e cianeto.

A remoção de cianeto livre foi calculada conforme Equação 11.

$$Remoção\ (\%) = \frac{(Conc.efluente\ bruto - conc.final\ do\ teste)}{Conc.efluente\ bruto} x\ 100 \qquad \text{Equação 11}$$

3.3. Escalonamento para Escala Industrial

Após a avaliação dos três tratamentos analisados na etapa preliminar deste estudo, foi proposto escalonamento dos testes para escala industrial, utilizando-se o segundo teste de oxidação,

com peróxido de hidrogênio e cloreto ferroso. O objetivo do teste em escala industrial foi avaliar se os resultados observados se aproximam do cenário de bancada, além de ter sido possível também avaliar a eficiência de remoção de outros tipos de cianeto além dos íons livre.

Para esta operação, foi necessária a instalação de um tanque com capacidade de 3m³ em planta industrial para testes. O tanque possui agitador e foram instaladas duas bombas do tipo diafragma para dosagem contínua de peróxido de hidrogênio e cloreto ferroso. Foi instalada uma bomba para alimentar o tanque instalado, com vazão mínima de 10 m³/h. Após o tratamento, o efluente era então bombeado de volta ao tanque de estocagem que alimenta processo metalúrgico. A Figura 4 traz o desenho esquemático do sistema instalado.

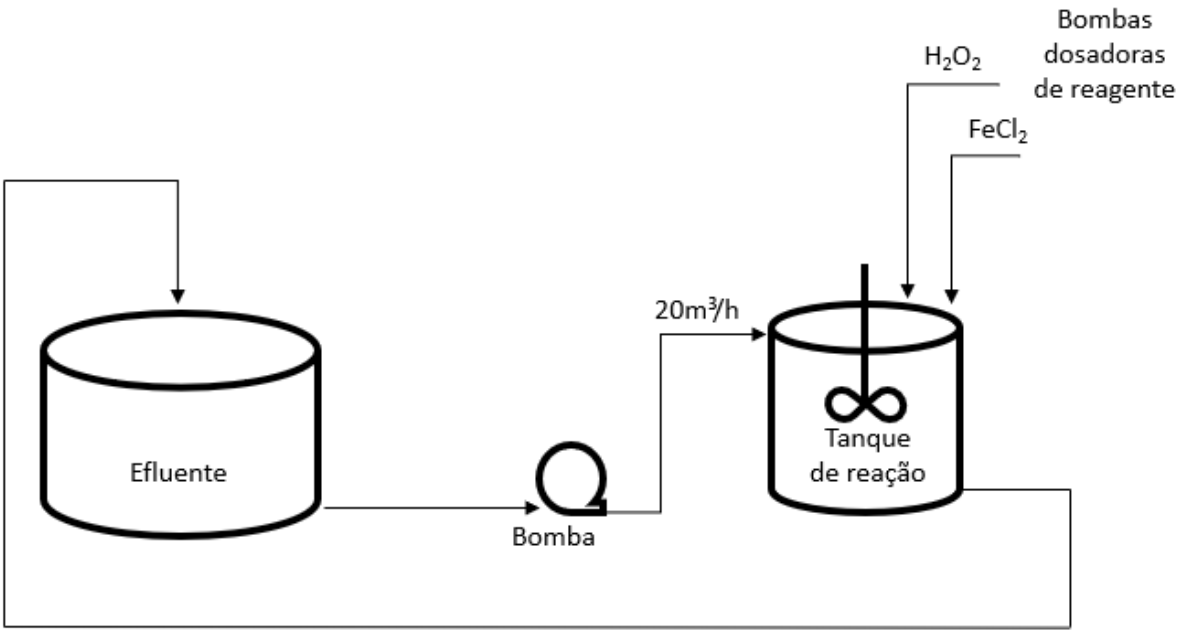

Figura 4: Esquema de instalação do teste industrial.

O tanque de reação foi alimentado com uma média de 20 m³/h de efluente, e a dosagem de químicos foi de 20 L/h de peróxido de hidrogênio 50% (v/v) e 5 L/h de cloreto ferroso 10% (v/v) na fase inicial de testes, denominada 1° Teste. Com esta dosagem, foi possível reproduzir a mesma proporção de estequiometria de oxidação de peróxido de hidrogênio e de íons de ferro analisada nos testes de bancada realizados anteriormente. Foi mantida a alimentação deste tanque de maneira constante pelo período de uma semana para adequação do efluente e avaliação. Foram instalados pontos de coleta de efluente antes e depois do tanque de reação. Ao longo do período de uma semana, foram coletadas 111 amostras.

A medida em que os resultados foram analisados, foi observada a necessidade do aumento da dosagem de reagentes químicos para verificar o impacto na remoção de cianeto. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi elevada para 25L/h e de cloreto ferroso para 10L/h, sendo este o 2° Teste. Foram coletadas 112 amostras no período avaliado.

Foi verificada a necessidade de aumentar o tempo de contato para ocorrer a reação, por isso, para aumentar o tempo de reação, foi adicionado outro tanque de 3m³, sendo no total volume de 6m³ para reação. No primeiro tanque, foi mantida a agitação e a dosagem de peróxido de hidrogênio 50% (v/v) e cloreto ferroso 10% (v/v). O efluente então era encaminhado para o segundo tanque por gravidade para completar o tempo de reação e, na sequência, bombeado de volta ao processo, conforme Figura 5. Este foi denominado 3° Teste e foram coletas 69 amostras.

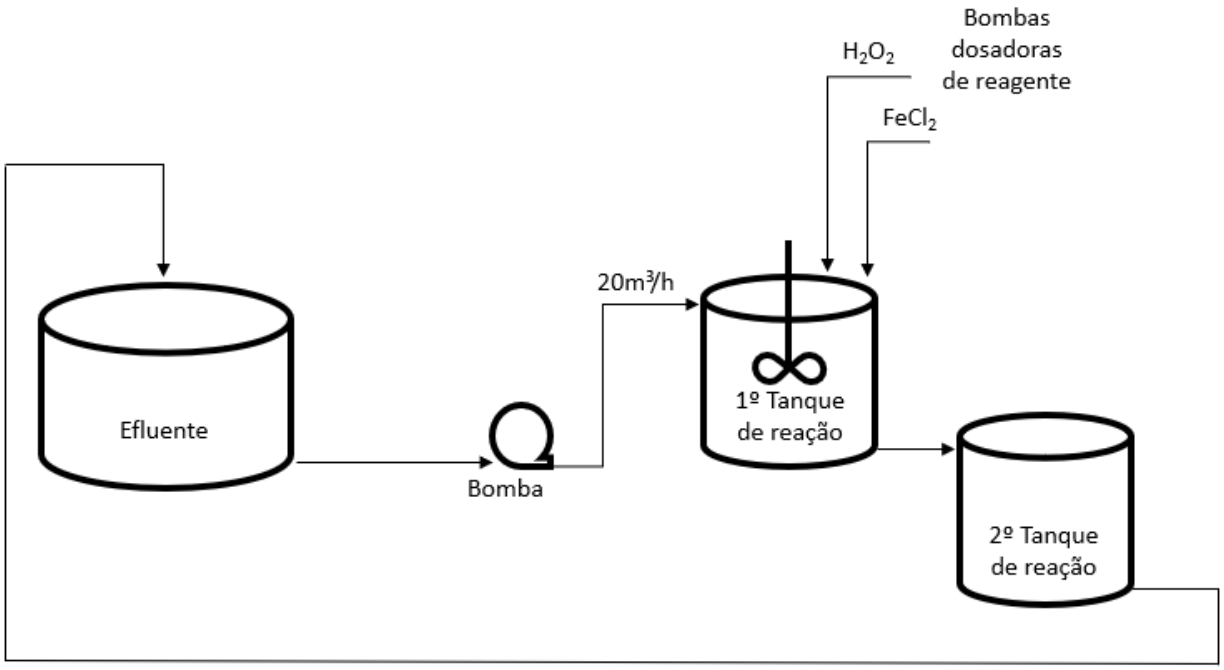

Figura 5: Esquema de instalação do teste industrial após adição do segundo tanque.

3.4. Design of Experiments

Depois de realizados os testes preliminares e o teste em escala industrial, analisou-se os resultados e decidiu-se realizar estatística das metodologias aplicadas para tratamento a fim de buscar otimização de dosagem de reagentes, mantendo-se a eficácia de tratamento.

Para tal, foi definido um planejamento experimental através de análise fatorial 2^3, sendo os fatores dosagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dosagem de cloreto ferroso ($FeCl_2$) e pH. Os níveis e fatores definidos estão na Tabela 3.

Tabela 3: Níveis e fatores definidos para análise fatorial.

Níveis	Dosagem de H_2O_2 (mL)	Dosagem de $FeCl_2$ (mL)	pH
-1	0,10	0,10	3
0	0,15	0,15	7
1	0,20	0,20	10

A matriz padrão para planejamento foi gerada através do software Statistica 7® e está disposta na Tabela 4. De acordo com o modelamento realizado, foram realizados, então, 13 diferentes experimentos. Seguiu-se com a dosagem especificada para cada experimento, deixando cada reação em Jar Test ocorrer por 30 minutos. Para cada experimento, fez-se a leitura do valor de pH do efluente bruto e, para os ajustes de pH utilizou-se ou solução de hidróxido de sódio 1 N ou solução de HCl 1 N, conforme necessidade, considerando desvio de ± 0,10. O valor de resposta considerado para cada experimento foi o percentual de remoção de cianeto livre, calculado conforme Equação 11.

Tabela 4: Matriz padrão definida para os experimentos.

Experimento	Dosagem de H_2O_2 (mL)	Dosagem de $FeCl_2$ (mL)	pH
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise do Efluente Bruto

Os resultados das análises do efluente que é retornado para o processo metalúrgico para ser utilizado novamente no processo ao longo dos meses do ano de 2022, estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Valores médios mensais de cianeto livre e total no ano de 2022 para o efluente

Mês	Cianeto Livre (mg/L)	Cianeto Total (mg/L)
jan/22	15,59	109,63
fev/22	13,11	112,22
mar/22	22,77	208,8
abr/22	25,86	353,61
mai/22	12,04	112,36
jun/22	27,19	151,78
jul/22	14,01	199,33
ago/22	8,4	84,92
set/22	24,04	128,45
out/22	17,14	130,95
nov/22	9,48	180,1
dez/22	5,58	171,12
Mediana	16,27	141,37
Desvio Padrão	7,20	71,69

O processo de cianetação é baseado na capacidade dos íons de ouro se solubilizarem na presença de íons de cianeto livre. Dessa forma, a depender da quantidade de íons liberados de ouro presentes no minério, para que estes sejam captados com a maior eficiência possível, é necessária maior dosagem de cianeto de sódio. A definição desta dosagem e de todo processamento mineral, é baseada nas características do minério e este pode apresentar mineralogia complexa, teores baixos e cristais menores que exigem mais esforços para liberação e também abordagens que podem gerar

potenciais subprodutos ou implicações ambientais (Schneider *et al.*, 2016), como neste caso, impactando diretamente na alta concentração de contaminantes no efluente gerado pelo processo.

Além da contribuição de cianeto pelas variações de dosagem, a água da polpa que está nos tanques de lixiviação é composta por parte do efluente gerado pelo próprio processo de beneficiamento, que também contribui para a presença de cianeto residual no circuito, o que explica a variação da concentração de cianeto no efluente, indicada pelo desvio padrão.

É importante esta análise para entender o nível de saturação do efluente e medidas mitigatórias que possam ser aplicadas no processo para que este efluente tenha uma boa qualidade para reuso. Para minimização dos impactos da concentração do cianeto no efluente reutilizado, é recomendado que o cianeto livre se encontre menor que ou igual a 1,0 m/L e cianeto total menor que ou igual a 30,0 mg/L.

Observa-se que os valores de cianeto livre no efluente se encontram entre 5,58 e 27,19 mg/L, e de cianeto total entre 84,92 e 353,61 mg/L, ou seja, estão bem acima do valor recomendado para a reutilização. Considerando a mediana das concentrações, é necessária a remoção de 94% do cianeto livre e 81% de cianeto total.

4.2. Resultados das Análises Preliminares

O efluente coletado para realização dos testes possuía coloração pouco esverdeada, conforme Figura 6, e possuía pH 6,89.

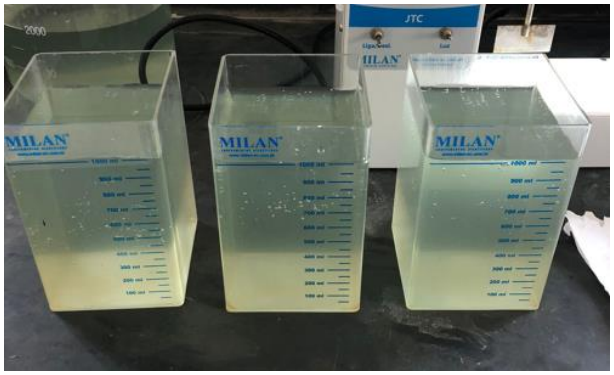

Figura 6: Efluente bruto disposto em jarros para testes

O ponto de viragem da titulação para determinação da concentração de cianeto foi verificado quando a solução passou de amarelo para salmão, conforme indicado na Figura 7. O resultado encontrado foi de 29,76 mg/L de cianeto livre.

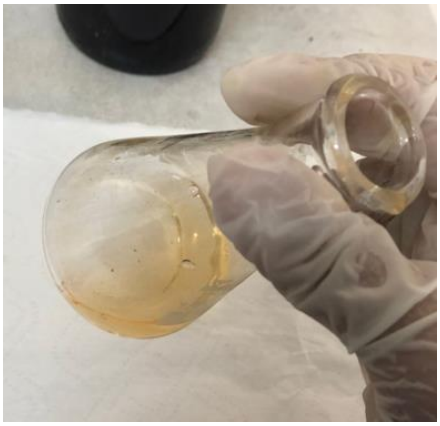

Figura 7: Ponto de viragem durante a titulação do efluente bruto para determinação da concentração de cianeto

Remoção de Cianeto por Oxidação com Peróxido de Hidrogênio

A relação estequiométrica na reação de oxidação do cianeto com o peróxido de hidrogênio é de 1,31:1 gH_2O_2/gCN^- e, nos testes realizados, para 1 L de efluente, existem 29,76 mg de CN^-, então esse valor deve ser considerado para a dosagem, resultando na proporção $0{,}039gH_2O_2/0{,}02976gCN^-$. Entretanto, com base no conhecimento do efluente e nos processos avaliados na literatura, estabeleceu-se dosagem em excesso de peróxido de hidrogênio em relação a estequiometria, tendo sido utilizada a proporção $0{,}60gH_2O_2/0{,}02976gCN^-$.

O início do teste está ilustrado na Figura 8a. Com 7 minutos de reação, já foi possível observar a oxidação acontecendo, conforme Figura 8b, através da mudança de coloração. A coloração marrom se manteve nos jarros das amostras, conforme identificado na Figura 8c, tirada aos 15 minutos de reação, até o fim da realização do teste.

a)

b)

c)

Figura 8: a) Início do experimento. b) Reação após 7 minutos. c) Reação após 15 minutos.

Ao final dos 60 minutos, foi observada formação de material sólido decantado no fundo do jarro, conforme indicado na Figura 9.

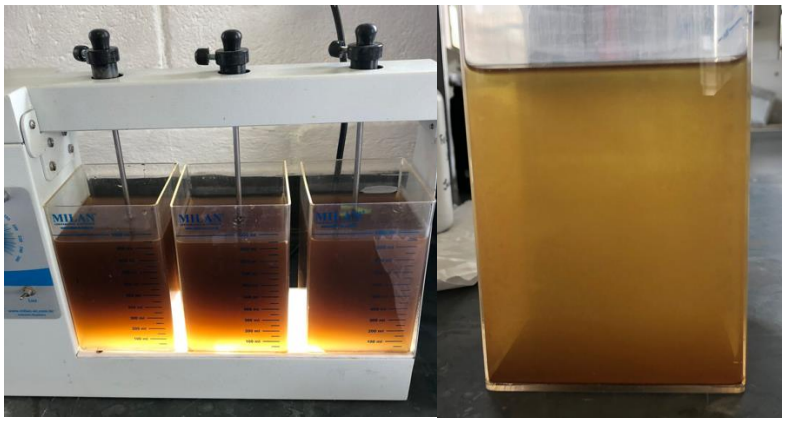

Figura 9: Amostras ao final do experimento, evidenciando a presença de material no fundo do jarro.

Importante ressaltar que a presença deste material precipitado pode indicar que houve oxidação de outros contaminantes presentes no efluente, visto que a dosagem de peróxido de hidrogênio foi em excesso e seu poder oxidante é alto. Entretanto, para os objetivos deste estudo foi analisada apenas a atuação do peróxido de hidrogênio na oxidação do cianeto livre presente no efluente. Os resultados de leitura de pH e de cianeto livre estão dispostos na Tabela 6.

O valor médio de concentração de cianeto livre com 30 minutos foi de 0,23 mg/L e com 45 minutos 0,18 mg/L, indicando 99% de remoção. Para a reutilização deste efluente, o valor de cianeto livre deve estar abaixo de 1,0 mg/L, portanto, 30 minutos já é tempo suficiente para o tratamento. Para fim de descarte do efluente, é necessário que o cianeto livre esteja em concentrações <0,20 mg/L

(CONAMA 430/2011; COPAM 8/2022), logo é necessário maior tempo de reação para finalidades de disposição de efluentes, no mínimo 45 minutos.

Tabela 6: Resultados do primeiro teste de oxidação com peróxido de hidrogênio.

Tempo de reação (min)	**30**		**45**		**60**	
Amostra	pH	CN livre (mg/L)	pH	CN livre (mg/L)	pH	CN livre (mg/L)
1	7,30	0,21	7,45	0,17	7,37	0,16
2	7,48	0,26	7,63	0,21	7,62	0,20
3	7,55	0,21	7,63	0,17	7,70	0,16
Média	7,44	0,23	7,57	0,18	7,56	0,17
Desvio Padrão	0,13	0,03	0,10	0,02	0,17	0,02

Teixeira e colaboradores (2013) realizaram testes com H_2O_2 com razão estequiométrica de 1:1 e pH mantido a 9, obtendo resultados de remoção de 20 a 30% para cianeto, mostrando que esta combinação de fatores possa ser ineficaz. Porém, nos estudos de Tu e colaboradores (2019), foi possível se alcançar remoção de mais de 90% de cianeto, aumentando-se a dosagem de H_2O_2 para valores acima de 0,006 g até 0,010 g, assim como evidenciado neste primeiro teste, visto que foi necessária dosagem de 0,60 g de H_2O_2 para remoção de 99% de cianeto livre.

Em relação ao pH, normalmente este não é um parâmetro rigorosamente controlado para reação de oxidação de cianeto com peróxido de hidrogênio, sendo conduzida a pH natural do efluente (Schneider, 2009). Porém, no estudo de Tu e colaboradores (2019), foi avaliado que a remoção de cianeto é próxima de zero em pH menor que 6, enquanto para valores acima de 7 a remoção aumenta gradativamente, se tornando constante em pH 12. Assim com observado nos experimentos, uma vez que a remoção de cianeto aconteceu conforme o esperado para todos os experimentos, que se encontraram em pH acima de 7.

Remoção de Cianeto por Oxidação por Processo Fenton

No segundo cenário, foi analisada a reação Fenton, e a relação estequiométrica de íons de ferro liberados em relação a concentração de cianeto é de 1:2,80 gFe^{2+}/gCN^{-}, e proporção aqui utilizada foi de excesso em relação a estequiometria. A adição de cloreto ferroso transformou a amostra de efluente de esverdeado para azul escuro, conforme ilustrado na Figura 10.

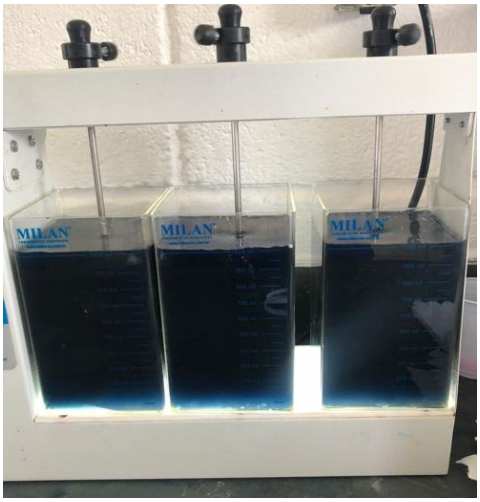

Figura 10: Amostras durante o segundo teste, com processo Fenton.

A partir da Figura 11, é possível observar a coloração azul de partículas que aparecem no papel filtro ao filtrar a amostra tratada, indicando a formação de precipitado de azul da prússia, o que demonstra a geração de íons hexacianoferratos, assim como aconteceu no estudo de Tu e colaboradores (2019). Neste caso, a remoção do cianeto livre se dá por precipitação e não somente por oxidação, como quando é adicionado apenas peróxido de hidrogênio. Para este tipo de tratamento, conforme realizado no teste, é necessária filtração ou separação dos precipitados para descontaminação do efluente.

Pela estequiometria, é necessária proporção molar de 0,17 de Fe^{2+}/CN^{-} para conversão do íon livre de cianeto em $Fe(CN)_6^{4-}$, porém, de acordo com os estudos de Adams (2001), a proporção de 0,10 é insuficiente e apenas em proporções iguais ou maiores que 0,5 é notada a formação de azul da prússia em forma de precipitados. No experimento aqui realizado, foi adotada proporção de 0,5 e, assim como indicado por Adams (2001), foram observados precipitados de azul da prússia.

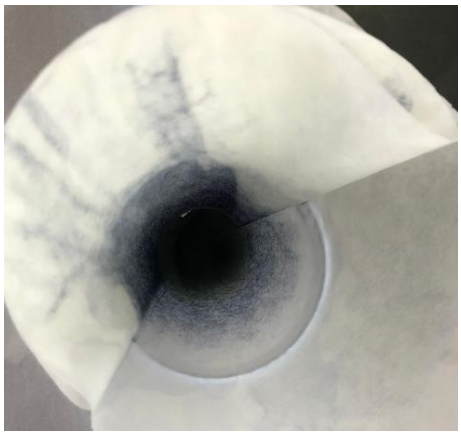

Figura 11: Indicativo de formação de azul da prússia.

Os resultados de leitura de pH e de cianeto livre estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados para o segundo teste, com processo Fenton.

Tempo de reação (min)	**30**	
Amostra	pH	CN livre (mg/L)
1	6,98	0,18
2	7,31	0,19
3	7,31	0,19
Média	7,20	0,19
Desvio Padrão	0,19	0,01

Foi observada que a reação Fenton realizada experimentalmente foi capaz de remover o cianeto livre presente no efluente bruto, atingindo valores menores que 1,0 mg/L, exigidos para o reuso, com taxa de remoção de 99%. Também foi atingida a concentração para descarte do efluente, que é menor que 0,20 mg/L (CONAMA 430/2011; COPAM 8/2022).

Jafari, Golbaz e Kalantari (2013) estudaram a performance do processo Fenton na remoção de cianeto em soluções aquosas, conseguindo atingir uma taxa de remoção de 92%, com proporção molar inicial de cianeto de 0,4 mM/L e de Fe^{2+}/H_2O_2 de 0,046 mM/L, sendo que a concentração de Fe^{2+} foi de 0,27 mM. No estudo aqui realizado, também foi possível a remoção de cianeto, mantendo a proporção molar de Fe^{2+} em 0,27 mM, mas alterando-se a proporção molar de peróxido de hidrogênio, uma vez que a proporção de cianeto presente no efluente real era de 1,14 mM/L, superior a analisada por Jafari, Golbaz e Kalantari (2013).

Também foi observado que neste o estudo, o pH fora da faixa ótima de utilização da reação Fenton não teve efeito negativo na remoção. Mas é necessário neste caso atentar-se ao aumento de pH, visto que em valores acima de 8, pode acarretar na remoção incompleta de íons cianeto, devido a competição com íons hidroxila presentes no meio (Schneider, 2009).

Remoção de Cianeto por Adsorção com Carvão Ativado

O valor de cianeto livre no efluente bruto nesta análise foi de 23,09 mg/L e o pH da amostra estava em 7,72. O estudo foi registrado pela Figura 12.

Figura 12: Teste com carvão ativado para adsorção de cianeto livre em tanque agitado.

Os resultados estão na Tabela 8 e a Figura 13 mostra a correlação entre a redução da concentração de cianeto livre para cada razão sólido-líquido de carvão para efluente, analisada em cada um dos intervalos de tempo de 30, 45 e 60 minutos.

Tabela 8: Resultados do teste de remoção de cianeto livre por adsorção com carvão ativado.

Tempo de reação (min)	**30**		**45**		**60**	
Amostra	pH	CN livre (mg/L)	pH	CN livre (mg/L)	pH	CN livre (mg/L)
5g	7,82	1,77	7,84	1,56	7,78	1,04
10g	8,12	1,62	8,09	1,46	8,07	0,94
15g	8,22	1,25	8,22	1,41	8,24	0,83

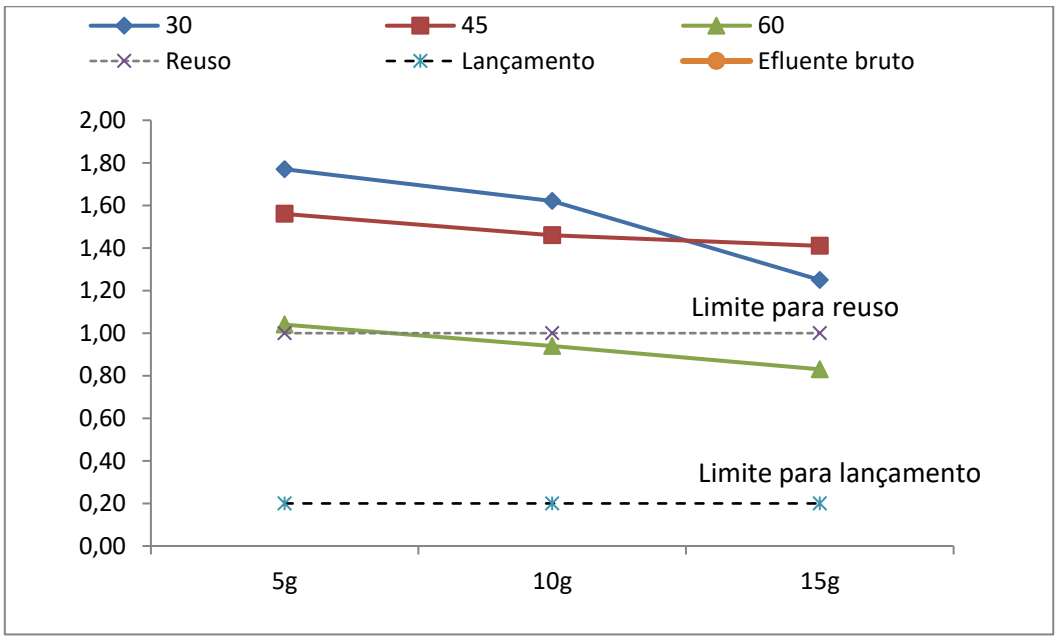

Figura 13: Avaliação da redução de concentração de cianeto livre por carvão ativado para cada razão sólido-líquido.

A partir dos resultados, observou-se que independentemente da razão sólido-líquido utilizada, em 60 minutos, é possível remover quantidade suficiente de cianeto para que a concentração no efluente seja igual ou menor que a desejada para reuso (1,0 mg/L). Entretanto, para fins de descarte do efluente, o carvão não se mostrou eficiente nos testes realizados, pois seria necessária a redução em concentrações abaixo de 0,20 mg/L (CONAMA 430/2011; COPAM 8/2022).

O íon cianeto é nucleófilo, ou seja, quando em contato com a superfície do carvão ativado, ele pode substituir o OH^- presente nos grupos funcionais da superfície (Dash, 2008). No estudo de Guo e colaboradores (1993), foi avaliado o efeito do pH na remoção de cianeto, para concentrações diferentes de cianeto. Em concentrações baixas (0,04mM) foi observada ligeira melhora na remoção para pH entre 8 e 9 e, nesta faixa de pH, é possível ocorrer troca iônica entre o cianeto e grupos funcionais da superfície do carvão. Dash, Balomajumder e Kumar (2008) estudaram a remoção de complexos de cianeto em diferentes faixas de pH e obtiveram os melhores resultados para os complexos ZnCN e FeCN em pH de 5 a 7. Depci (2012) obteve os melhores valores de remoção de cianeto nas faixas de pH de 7 a 7,5.

Neste estudo, como o efluente contém diversos tipos de metais que podem formar complexos com cianeto, o valor de pH do efluente bruto (7,72) foi mantido para avaliação. Foi observado que o pH praticamente não variou com o tempo e a concentração de cianeto livre foi reduzida ao longo do tempo, chegando a valores de 96% de remoção, após 60 minutos, com razão de 15 g de carvão por litro de efluente.

De acordo com os estudos de Adhoum e Monser (2000), o uso de carvão ativado puro na remoção de cianeto atinge valores de até 5 mg/g na faixa de 20 mg/L de cianeto adicionado a amostra estudada. Porém, neste estudo, só foi possível obter remoção de 4,41 mg/g. Deve-se levar em consideração que a concentração de cianeto no efluente era maior, 23,09 mg/L, por se tratar de efluente real. Para atingir esta capacidade adsortiva, foi utilizado 5 g de carvão, em contato com o efluente por 60 minutos.

Analisando os resultados para as outras quantidades de carvão testadas, muito embora a amostra contendo maior quantidade de carvão tenha removido maior quantidade de cianeto do efluente, foi avaliado que a quantidade de carvão não mostrou diferença na capacidade adsortiva e a quantidade de 5g foi suficiente para remoção desejada. Portanto, a avaliação da utilização do tratamento com carvão ativado para a escala industrial deve considerar o dimensionamento de tanques para fornecer o devido contato sólido-líquido para remoção do contaminante.

Escalonamento para Escala Industrial

Os resultados para o 1º Teste em escala industrial estão descritos na Figura 14.

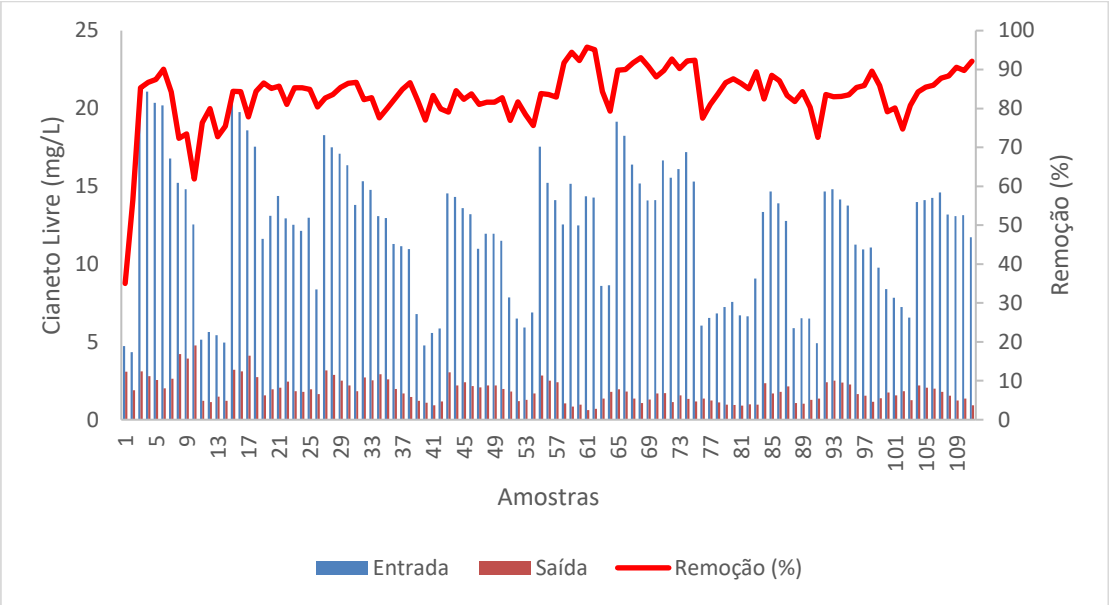

Figura 14: Resultados de cianeto livre para o teste com dosagem de H_2O_2 de 20 L/h e $FeCl_2$ de 5 L/h.

O valor médio medido de cianeto livre na entrada do tanque foi de 12,22 mg/L (± 4,36) e na saída foi de 1,88 mg/L (± 0,79), o que resulta em uma remoção média de 83% (± 8). Portanto, a dosagem de peróxido de hidrogênio neste teste não se mostrou eficiente para remoção do cianeto livre para reutilização do efluente no processo industrial.

A Figura 15 traz os resultados das análises de cianeto total.

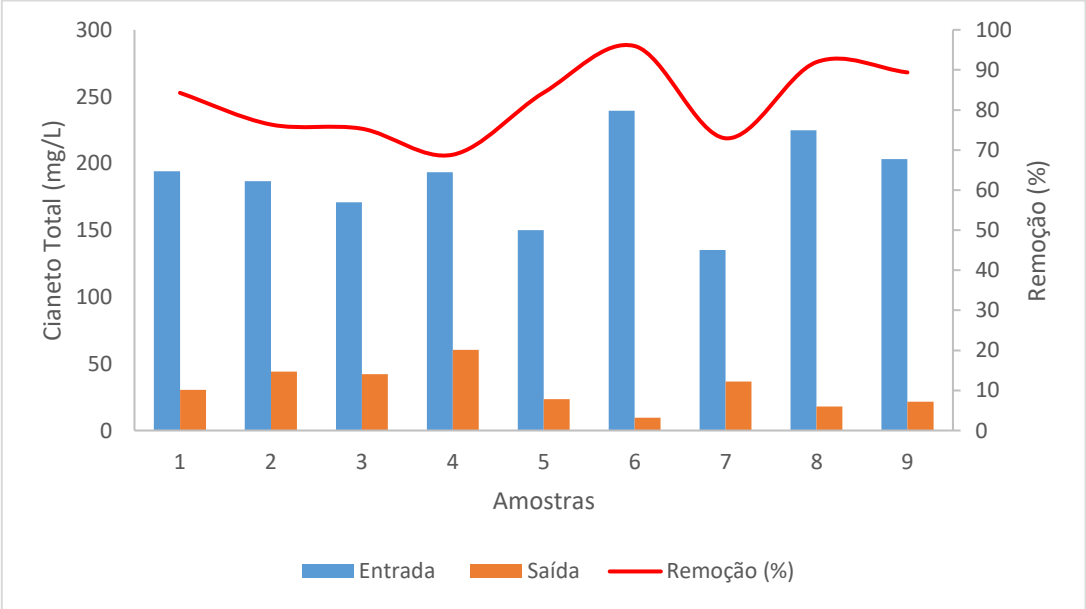

Figura 15: Resultados de cianeto total para o teste com dosagem de H_2O_2 de 20 L/h e $FeCl_2$ de 5 L/h.

Para o cianeto total, a concentração inicial média foi de 188,65 mg/L (± 33,18), e na saída a média foi de 31,85 mg/L (± 15,60), resultando em porcentagem de remoção de 82% (± 9). Neste caso, em termos de remoção, o valor é um pouco menor do que para o cianeto livre, mas em questão de concentração desejada para reuso do efluente, o valor obtido na saída é próximo do desejado de 30,0 mg/L.

O pH inicial do efluente foi analisado e variou entre 7,01 e 7,69 (± 0,10) durante o período analisado. Não foi necessário ajustar o pH, visto que, para pH superior a 8, acontece remoção incompleta de cianeto pois ocorre concorrência dos íons com os radicais hidroxila e o íon ferroso precipita na forma de hidróxido de ferro (Schneider, 2009). Além disso, observou-se que o pH sofreu redução durante o tratamento, sendo lidos na saída valores entre 6,02 e 6,75 (± 0,10), o que indica que alguns complexos de cianeto WAD podem estar de dissolvendo, na presença da solução ácida, assim como observado por Adams (2001), que concluiu que o valor ótimo de precipitação destes complexos é entre 5,50 e 6,50, assim como avaliado neste estudo.

A Figura 16 traz os resultados para o período de testes com o aumento da dosagem de reagentes químicos.

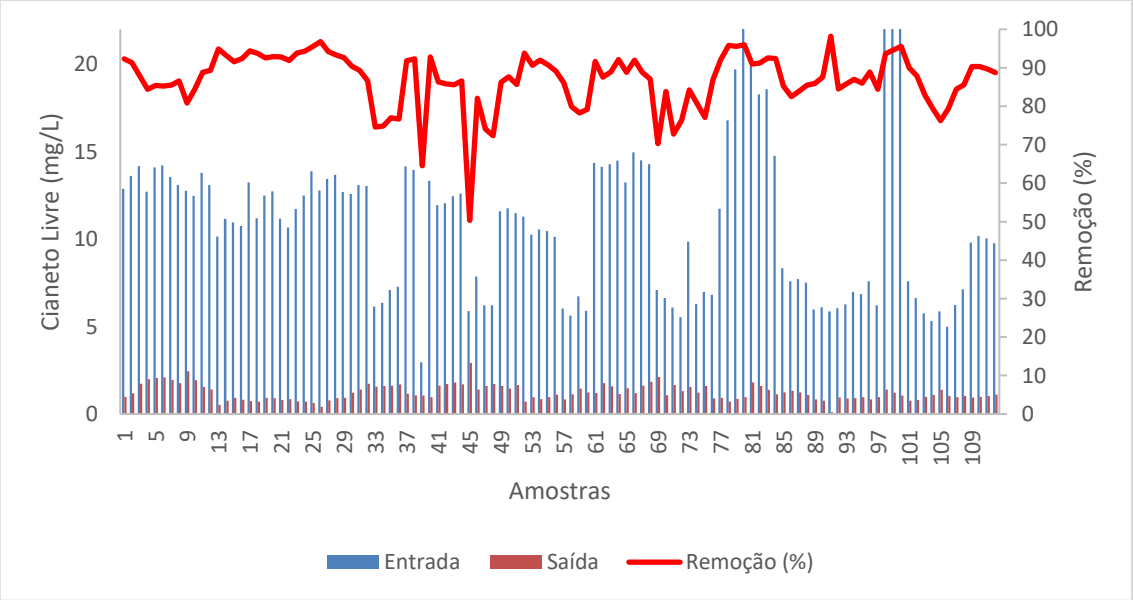

Figura 16: Resultados de cianeto livre para o teste com dosagem de H_2O_2 de 25 L/h e $FeCl_2$ de 10 L/h.

Neste teste, para cianeto livre, obteve-se valor médio de entrada de 10,92 mg/L (± 4,29) e de saída de 1,23 mg/L (± 0,45), resultando em remoção média de 87% (± 7). Observa-se que, ao aumentar a dosagem de reagentes químicos em 25% para o peróxido de hidrogênio e 50% para o cloreto ferroso, a estequiometria da reação de oxidação de cianeto é favorecida, e a eficiência de remoção aumenta em 4% em relação ao 1º Teste. Porém, assim como no 1º Teste, a concentração

final de cianeto livre não atinge valor desejado para reuso do efluente, que deve ser menor que ou igual a 1,0 mg/L. A Figura 17 traz os resultados para cianeto total.

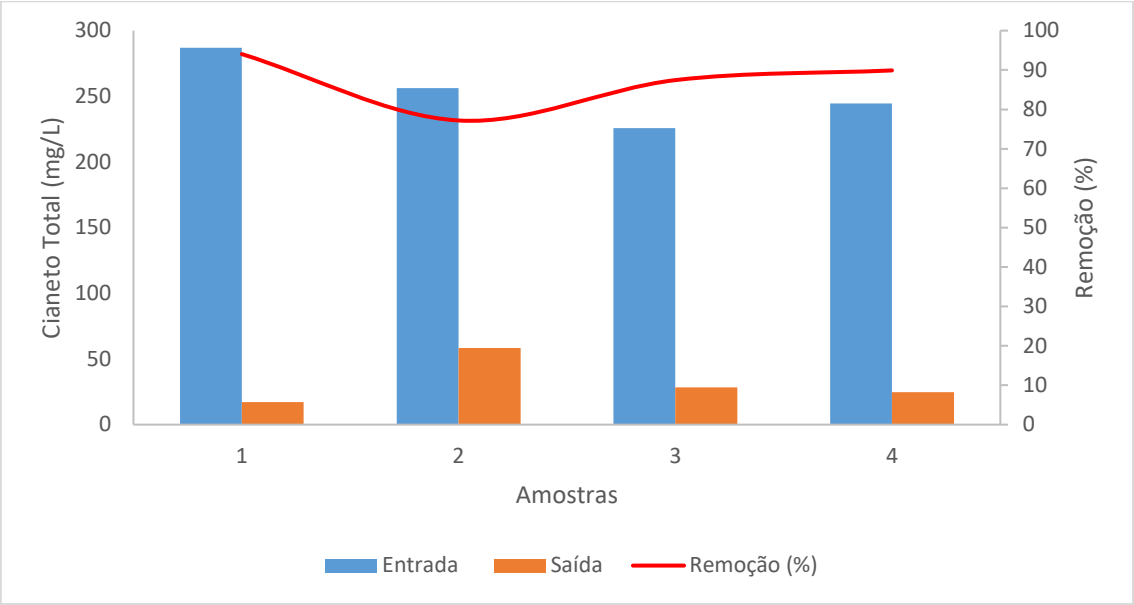

Figura 17: Resultados de cianeto total para o teste com dosagem de H_2O_2 de 25 L/h e $FeCl_2$ de 10 L/h.

Para o cianeto total, a concentração inicial de cianeto total média foi de 253,34 mg/L (± 25,74) e de saída de 32,15 mg/L (± 18,14), com porcentagem de remoção de 87% (± 7). Nota-se que, neste teste, a porcentagem de remoção de cianeto total também aumentou em relação ao teste anterior, em 5%. Entretanto, foi observado que tanque possui uma limitação de 3m³ de volume, o que diminui o tempo de residência para que ocorra a reação de oxidação que ocorre entre os oxidantes e o cianeto.

Os resultados do 3º Teste, que buscaram este aumento do tempo de reação, estão a seguir, na Figura 18.

Conforme o esperado, o aumento do tempo de reação confirma o impacto na porcentagem de remoção de cianeto livre, aumentando para 89% (± 2). A concentração de cianeto livre na entrada dos tanques foi de 7,99 mg/L (± 1,51) em média, e de 0,84 mg/L (±0,13) na saída. Ou seja, nesta conformação, é possível que o efluente seja reutilizado no processo, já que o valor médio de saída é menor que 1,0 mg/L.

O resultado para cianeto total está na Figura 19. Em relação ao cianeto total, o valor médio encontrado na entrada foi de 207,27 mg/L (± 38,96) e na saída de 21,84 (± 8,23), alcançando valor médio de remoção de 90% (± 3). Concluiu-se que o 3º Teste foi efetivo para atingir os objetivos de reuso do efluente no tratamento, visto que o valor médio de cianeto total foi menor que o almejado de 30,0 mg/L.

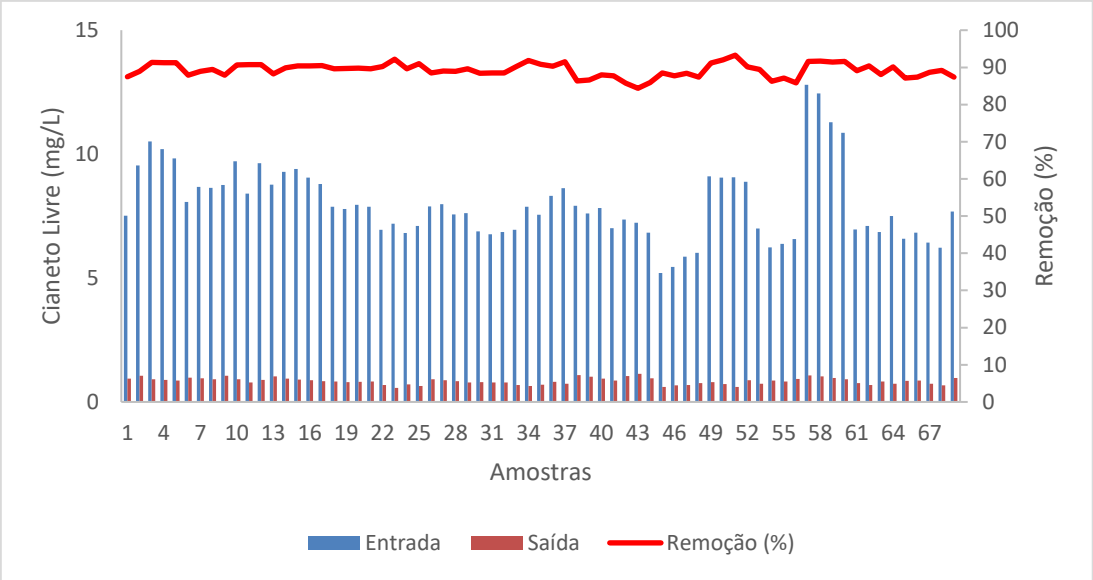

Figura 18: Resultados de cianeto livre para o teste com novo tanque.

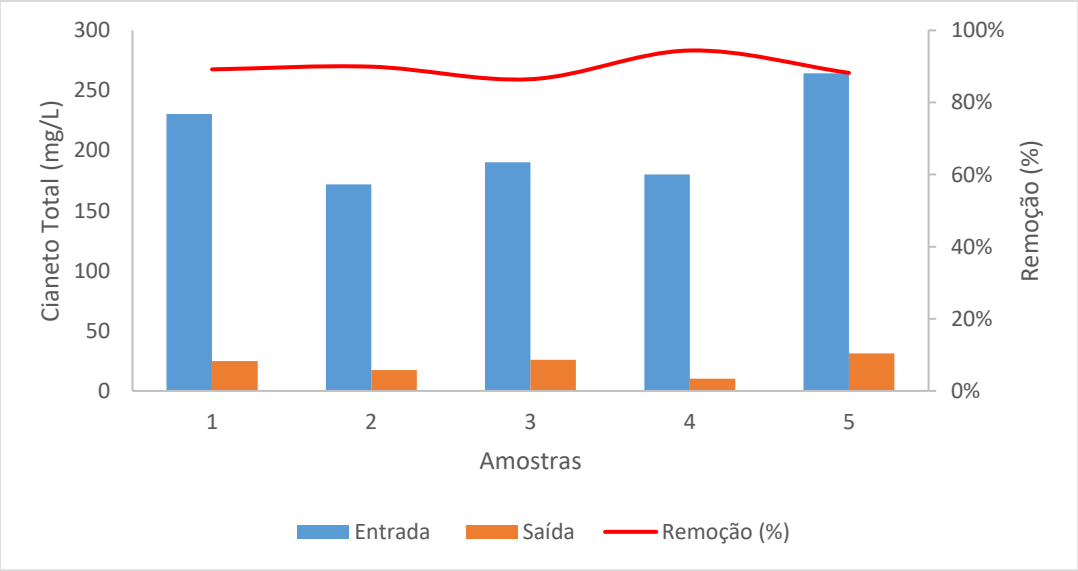

Figura 19: Resultados de cianeto total para o teste com novo tanque.

Além disso, também foi possível atingir o valor desejado para cianeto livre, conforme já analisado anteriormente. Durante o teste, foi possível observar em campo que ocorreu precipitação de complexos de cianeto, e isto é confirmado pelos resultados pois foram encontradas menos espécies de cianeto no efluente, visto a redução na concentração. Este comportamento já era esperado, conforme foi observado nos testes de Adams (2001) de precipitação de complexos de cianeto, visto que não foram observadas espécies de cianeto em solução após 6 horas de experimentos e, neste teste, aumentamos o tempo da reação.

Foi possível observar que os testes industriais no 1º e 2º Testes não reproduziram completamente os resultados esperados de bancada, que já indicavam o atingimento da remoção necessária. Porém, possível motivo para esta diferença foi a capacidade de volume do tanque de reação, que impacta no tempo de contato dos reagentes com os contaminantes. Isto se confirma no 3º Teste, no qual o tempo é aumentado através da adição de um novo tanque e, com este incremento, o teste replica os resultados de bancada, atingindo os valores desejados para reuso do efluente.

Vale ressaltar que, se o objetivo é descarte do efluente, nenhum dos testes industriais se mostra eficiente conforme foi indicado nos testes de bancada, pois seria necessária a redução em concentrações abaixo de 0,20 mg/L para cianeto livre e o mínimo obtido foi 0,84 mg/L, e menor que 1,0 mg/L para cianeto total, sendo o mínimo obtido 21,84 mg/L (CONAMA 430/2011; COPAM 8/2022), sendo assim necessário empregar maiores esforços operacionais para alcançar este propósito.

Design of Experiments

Os resultados de remoção de cianeto livre para cada um dos 13 experimentos estão dispostos na Tabela 9, indicando as dosagens de reagentes e pH referentes a cada teste. O efluente bruto utilizado para estes testes apresentou resultado de cianeto livre de 23,88 mg/L e o pH medido foi 7,72.

Tabela 9: Resultados de remoção de cianeto para cada cenário de experimento.

Experimento	Dosagem de H_2O_2 (mL)	Dosagem de $FeCl_2$ (mL)	pH	Remoção de Cianeto (%)
1	0,10	0,10	3	98,91
2	0,20	0,10	3	99,78
3	0,10	0,20	3	99,56
4	0,20	0,20	3	98,69
5	0,10	0,10	10	98,25
6	0,20	0,10	10	99,78
7	0,10	0,20	10	98,69
8	0,20	0,20	10	98,91
9	0,15	0,15	7	100,00
10	0,15	0,15	7	99,78
11	0,15	0,15	7	99,78
12	0,15	0,15	7	99,56
13	0,15	0,15	7	99,78

Com base no valor inicial de cianeto livre, seria necessário se atingir remoção de 96% para se alcançar concentração menor que 1,0 mg/L exigida para reuso do efluente. Avaliando os resultados, é possível afirmar que qualquer cenário testado atinge o objetivo de reuso do efluente, sendo que a remoção média obtida pelos experimentos foi de 99,34% e a mínima foi 98,25%. Avaliando-se para fins de descarte do efluente (CONAMA 430/2011; COPAM 8/2022), é possível afirmar que nem todos os experimentos garantem eficácia de tratamento, visto que seria necessário a remoção de no mínimo 99,16% de cianeto livre para esta finalidade. Os experimentos que apresentam resultado acima deste número desejado são 2, 3, 6, 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

Os menores resultados de remoção obtidos foram observados nos experimentos em que foi utilizada menor dosagem de ambos os reagentes, tanto em pH ácido ou básico, e menor dosagem de peróxido de hidrogênio, em pH alcalino, indicando que a dosagem mais baixa não é eficiente para remoção de cianeto. Para avaliar a influência destes fatores observados foi feita a análise inserindo os valores no software Statistica 7®.

Foi realizado o teste F para os parâmetros analisados, obtendo-se valor de F=12,93, maior que o tabelado de 4,28, indicando que o teste estatístico é válido. Para avaliar a interação entre os fatores sugeridos no estudo, é utilizado o teste de hipóteses, no qual são definidas duas hipóteses e é avaliado o valor-p obtido através da análise estatística para conclusão (Montgomery e Runger, 2003). A hipótese nula aqui adotada é a de que não existe interferência entre os parâmetros adotados, ou seja, as dosagens e o pH não interferem entre si. Já a hipótese alternativa, indica que eles conversam entre si. O valor-p obtido para cada interação entre os fatores foi, em todos os casos, acima de 0,05, valor do intervalo de confiança. Ou seja, neste caso, não se rejeita a hipótese nula e hipótese alternativa é um complemento (Montgomery e Runger, 2003).

Isto quer dizer que os reagentes dosados separadamente, em diferentes valores de pH não interferem significativamente no resultado de remoção, mas também podem ser aplicados em conjunto para melhorar a eficácia desejada. Analisando-se especificamente a variável de dosagem de peróxido de hidrogênio sozinha, seu valor-p é menor que 0,05, indicando que se rejeita a hipótese nula, ou seja, é mais significativo a dosagem de peróxido de hidrogênio junto com algum outro fator, seja ele a dosagem do cloreto ferroso ou alteração do pH. Isto pode ser observado através do gráfico de Pareto ilustrado na Figura 20.

O gráfico de Pareto indica maior significância para a interação entre as variáveis de dosagens de peróxido de hidrogênio e cloreto ferroso, e esta interação é o que ocorre para que aconteça a oxidação pelo processo Fenton (Harber e Weiss, 1934 *apud* Rocha, 2014).

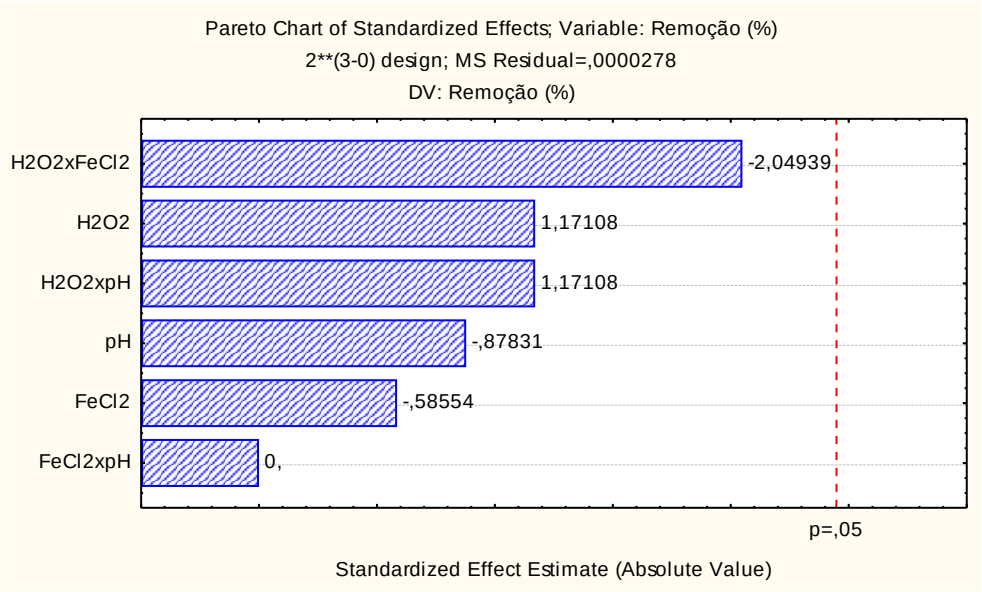

Figura 20: Gráfico de Pareto com resultados de interação entre os fatores.

Outras variáveis que apresentaram significância para os testes foram a dosagem pura de peróxido de hidrogênio ou sua dosagem interagindo com pH, o que confirma o que foi indicado neste estudo, que o peróxido de hidrogênio é forte agente de oxidação de cianeto e, normalmente, trabalhando-se com pH é possível a remoção de cianeto livre, faixa de 10, e de cianocomplexos metálicos oxidáveis, abaixando-se pH para 9 a 9,5 (Schneider, 2009), e para reação Fenton, em pH ácido (Tang *et al.*, 2019).

Para analisar a interferência da dosagem no percentual de remoção de cianeto, foram geradas 3 superfícies de resposta, comparando as dosagens dos dois reagentes e a dosagem de cada um em relação ao pH. As superfícies de respostas obtidas estão na Figura 21 abaixo e indicam que a interação entre a dosagem de peróxido de hidrogênio e pH são bastante significativas para os resultados.

Como visto na Figura 21a, pode-se observar que a variável dosagem de peróxido de hidrogênio tem maior influência na remoção de cianeto quanto maior for, mas a dosagem de cloreto ferroso não influencia neste caso. É possível notar que para menor dosagem de peróxido de hidrogênio, valores acima de 0,15 mL, ainda se mantém influência na remoção. Já na Figura 21b, observa-se a relação entre a dosagem de peróxido de hidrogênio e o pH, evidenciando-se, também, que é possível a redução da dosagem do peróxido de hidrogênio para 0,15 mL, mas trabalhando-se com pH próximo a 3, indicativo de ocorrência da reação Fenton (Tang *et al.*, 2019) ou pH próximo a 10, que indica a ocorrência de oxidação de cianeto (Schneider, 2009). A Figura 21c mostra que também é possível reduzir a dosagem de cloreto ferroso, visto que há maior influência em dosagens

abaixo de 0,15 mL em pH igual ou menor que 3, outra vez indicando que a reação Fenton tem melhor eficácia em pH ácido (Tang *et al.*, 2019).

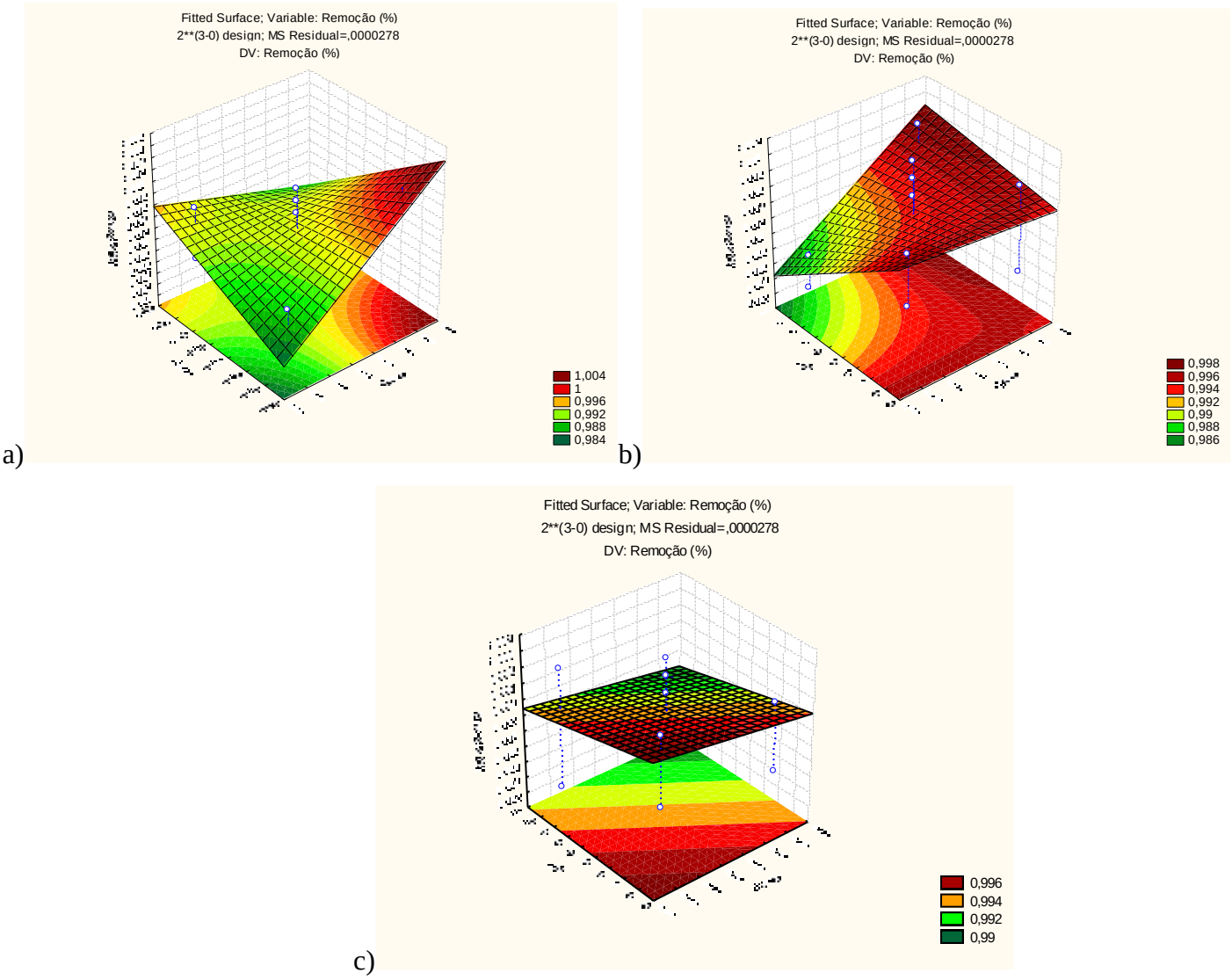

Figura 21: Superfície de resposta para interação a) H_2O_2 e $FeCl_2$ b) H_2O_2 e pH c) $FeCl_2$ e pH.

Através de toda análise feita é possível indicar que o tratamento do efluente para remoção de cianeto por oxidação pode ser ajustado em dosagens mais baixas, conforme o objetivo do estudo. É proposta a redução de dosagem de peróxido de hidrogênio para 0,15 mL e de cloreto ferroso para 0,15 mL, trabalhando-se em pH próximo a 3. Comparando-se esta dosagem proposta através dos estudos estatísticos com a dosagem utilizada para os testes industriais, observa-se que é possível obter uma redução de 88% no consumo de peróxido de hidrogênio e de 70% no consumo de cloreto ferroso. Esta redução representa valores significativos para economia de gastos com reagentes.

5. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho, foi possível avaliar e estudar sobre tópico recorrente na indústria mineral, o tratamento de rejeitos líquidos gerados pelo processamento do minério. Foi possível caracterizar o efluente quanto a concentração de cianeto, propondo rotas de tratamento simples, em escala de bancada, para remoção de cianeto aos níveis desejáveis para reutilização do efluente no processo metalúrgico. Os testes de oxidação de cianeto através da adição de peróxido de hidrogênio no efluente mostraram-se eficaz para remoção de cianeto livre (99%), além de serem a tecnologia mais limpa para tratamento. O processo Fenton indicou o mesmo resultado de remoção de cianeto livre (99%), além de se mostrar alternativa eficiente para remoção de complexos de cianeto. O carvão ativado se mostrou como opção de remoção de cianeto livre (96%), porém é necessário avaliar o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente a fim de melhorar o processo adsortivo.

Foi possível realizar o escalonamento dos tratamentos oxidativos para escala industrial, de forma simples e de fácil operação, tendo a oportunidade de avaliar o processo e propor ajustes operacionais. Após os ajustes, foi possível obter sucesso na remoção de cianeto livre (89% ± 2) e cianeto total (90% ± 3), atingindo a concentração mínima necessária para o reuso do efluente, menor que 1,0 mg/L para cianeto livre e menor que 30,0 mg/L para cianeto total. Além disso, foi possível aplicar a ferramenta estatística DOE para modelamento de experimentos de bancada a fim de otimizar o consumo de reagentes empregados nos tratamentos industrias, indicando que, reduzindo a dosagem de peróxido de hidrogênio em 88% e de cloreto ferroso em 70%, trabalhando em pH próximo a 3, é possível manter a remoção de cianeto acima de 96%, conforme o necessário para remover quantidade suficiente para reutilizar o efluente no processo metalúrgico.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão, indica-se a exploração das técnicas aqui apresentadas em combinação com outras técnicas de tratamento de contaminantes para remover outros deletérios presentes no efluente. Recomenda-se a avaliação de maior tempo de contato entre carvão ativado e efluente para remoção de cianeto. Também se indica a otimização das técnicas utilizadas e/ou outras técnicas para atingir a remoção de cianeto nos valores necessários para descarte em corpos hídricos, conforme legislações vigentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, M. D. A Methodology for Determining the Deportment of Cyanide Losses in Gold Plants. Minerals Engineering, Vol. 14, No. 4, Págs. 383-390, 2001.

ADHOUM, N.; MONSER, L. Removal of Cyanide from Aqueous Solution Using Impregnated Activated Carbon. Chemical Engineering and Processing, Vol. 41, Págs. 17-21, 2002.

APHA - American Public Health Association. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Washington DC, 2023.

BAS, A. D.; KOC, E.; YAZICI, Y. E.; DEVECI, H. Treatment of Copper-Rich Gold Ore by Cyanide Leaching, Ammonia Pretreatment and Ammoniacal Cyanide Leaching. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 25, Págs. 597-607. 2015.

BRANDÃO, P. K. Caracterização de Rejeito da Mineração de Ouro Por Meio do Uso de Extrações Sequenciais. Anais da XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação: 26 anos incentivando novos talentos para o setor mineral. CETEM/MCTIC. Rio de Janeiro, 2018.

CHAGUEZAC, D. F. C. Estudo de Degradação do Complexo Cianometálico Ferricianeto [$Fe(CN)_6^{3-}$] dos Efluentes da Mineração Aurífera por Meio de Fotocatálise com TiO_2. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Ed. 2. Vol.3. São Paulo, 2003.

CIMINELLI, V. S. T. Hidrometalurgia. Tecnologia Mineral. Tendências Tecnológicas. CETEM. 2007.

CIMINELLI, V. S. T. ; GOMES, A. D. Princípios da Cianetação. Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Cap.3. p.59-94. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2002.

DASH, R. R.; BALOMAJUMDER, C.; KUMAR, A. Removal of Cyanide from Water and Wastewater Using Granular Activated Carbon. Chemical Engineering Journal, Vol. 146, Págs 408-413, 2009.

Deliberação Normativa Conjunta No. 8, de 21 de dezembro de 2022, COPAM. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

DEPCI, T. Comparison of Activated Carbon and Iron Impregnated Activated Carbon Derived From Gölbasi Lignite to Remove Cyanide from Water. Chemical Engineering Journal, Vol. 182-182, Págs. 467-478, 2012.

FREITAS, L. R., COSTA, R. S. Recuperação do ouro dissolvido. Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. Cap.4. CETEM/MCT.Rio de Janeiro, 2002.

GUO, R.; CHAKRABART, C. L.; SUBRAMANIAN, K. S.; MA, X.; LU, Y.; CHENG, J.; PICKERING, W. F. Sorption of Low Levels of Cyanide by Granular Activated Carbon. Water Environment Research, Vol. 65, No. 5, Págs. 640-644, 1993.

Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM). Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração. Instituto Brasileiro de Mineração. Ed. 1. Brasília, 2016.

JAFARI, A. J.; GOLBAZ, S.; KALANTARI, R. R. The Study of Fenton Performance in Removal of Cyanide from Aqueous Solution**.** Iranian Journal of Health and Environment, Vol. 5, No. 4, Págs. 423-432. 2013.

JIMÉNEZ-PRIETO, Y. J. ESPERANZA-PÉREZ, G.; RAMÍREZ-GONZÁLEZ, S.; ALOMAS-VICENTE, I. Assessment of Technological Alternatives for Cyanide Waste Waters Management in Gold Ores Processing Plant. Revista Cubana de Química, Vol. 32, No. 2, Págs. 218-231. 2020.

LEE, M. Chemical Equilibria in Ferrous Chloride Acid Solution. Metals and Materials International, Vol. 10, No. 4, Págs. 387-392. 2004.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M.; BRAGA, P. F. A. Britagem e Moagem. Tratamento de Minérios. Ed. 6. CETEM. 2018.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Introdução ao Tratamento de Minérios. Tratamento de Minérios. Ed. 6. CETEM. 2018.

LYU, X.; ANNING, C.; WANG, J.; CHEN, P.; BATMUNKH, I. Determination and Detoxification of Cyanide in Gold Mine Tailings: a Review. Waste Management & Research, Vol. 37, No. 11, Págs. 1117-1126. 2019.

MALHOTRA, S.; PANDIT, M.; KAPOOR, JC.; TYAGI, DK. Photo-Oxidation of Cyanide in Aqueous Solution by the UV/H_2O_2 Process. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 80, Págs. 13-19. 2005.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. Ed. 5. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 2012.

MOURA, W. Especiação de Cianeto para Redução do Consumo no Circuito de Lixiviação de Calcinado da Usina do Queiróz. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2005.

OLIVEIRA, M. L. M.; LUZ, J. A. M.; LACERDA, C. M. M. Espessamento e Filtragem. Departamento de Engenharia de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2004.

PEREIRA, A. C., GOMES, M. R. S., MANFRIDINI, A. P. A. Exploratory Tests for Leaching Gold Associated With Limonitic Ore. Brazilian Applied Science Review, Vol. 3, No. 2, 2019.

PERINI, L. Caracterização da Variabilidade de Rejeitos de Mineração de Ouro e sua Influência na Análise do Efeito da Velocidade no Ensaio CPTu. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal De Santa Catarina. Florianópolis, 2021.

PETRY, V. M.; MISTURA, C. M.; VIEIRA, Y.; FOLETTO, E. L. Tratamento de Efluentes Simulados Contendo Íons Cianeto da Indústria de Tingimento de Ágatas. Revista CIATEC – UPF, Vol. 11, No. 1, Págs. 116-125, 2019.

Resolução No. 430, de 13 de maio de 2011, CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução No. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

ROCHA, N. H. Estudo do Processo Fenton Homogêneo na Remoção de Matéria Orgânica do Lixiviado da CTR Zona Da Mata. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.

SAMPAIO, J. A.; JÚNIOR, H. D. Cominuição. Tratamento de Minérios. Ed. 6. CETEM. 2018.

SCHNEIDER, C. L.; MATIOLO, E.; NEUMANN, R.; GOMES, O. F. M. Beneficiamento de minérios. Recursos Minerais no Brasil: Problemas e Desafios. Academia Brasileira de Ciências. Págs. 257-262. Rio de Janeiro, 2019.

TANG, J.; SHI, X.; SUN, C.; ZHUANG, H.; NING, K.; ZHANG, C. Comparison Treatment of Cyanide by Chemical Precipitation, Fenton and Fluidized-Bed Fenton Process with Suspended Carrier Coated Iron Oxide: Parameter Optimization and Mechanism. Desalination and Water Treatment, Vol. 158, Págs. 245-255. 2019.

TEIXEIRA, L. A. C.; ARELLANO, M. T. C.; MARQUEZ-SARMIENTO, C. O.; YOKOYAMA, L.; ARAUJO, F. V. F. Tratamento de Efluentes Contendo Cianeto por Oxigênio Singlete Gerado Através da Reação de Peróxido de Hidrogênio e Hipoclorito

de Sódio. Anais do XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology. Goiânia, 2013.

TU, Y.; HAN, P.; WEI, L.; ZHANG, X.; YU, B.; QIAN, P.; YE S. Removal of Cyanide Adsorbed on Pyrite by H_2O_2 Oxidation Under Alkaline Conditions. Journal of Environmental Sciences, Vol. 78, Págs. 287-292. 2019.

UNDA, A. G. R. Lixiviação em pilhas de minérios de ouro de baixo teor incorporada ao processo de tanques agitados, "Carbon in leaching", uma alternativa econômica no norte do Uruguai. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

VICENTE, C. M. Ensaios Exploratórios de Lixiviação de Minérios de Ouro. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2014.

VUONO, D. C.; VANNESTE, J.; FIGUEROA, L. A.; HAMMER, V.; AGUILAR-HUAYLLA, F. N.; MALONE, A.; SMITH, N. M.; GARCIA-CHEVESICH, P. A.; BOLAÑOS-SOSA, H. G.; ALEJO-ZAPATA, F.; POLANCO-CORNEJO, H. G.; BELLONA, C. Photocatalytic Advanced Oxidation Processes for Neutralizing Free Cyanide in Gold Processing Effluents in Arequipa, Southern Peru. Sustainability, Vol. 13, No. 17, Págs. 1-15, 2021.