

Efeito estrutura da matriz na adsorção de cianocomplexos metálicos em resinas de poliestireno

Josiane Costa Riani

Grupo de Tratamento de Resíduos Sólidos e Reciclagem - Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. E-mail: josiane.riani@poli.usp.br

Versiane Albis Leão Carlos

Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola de Minas - UFOP. E-mail: versiane@demet.em.ufop.br

Carlos Antônio da Silva

Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola de Minas - UFOP. E-mail: casilva@demet.em.ufop.br

Resumo

O objetivo desse trabalho é a utilização de resinas de troca-iônica, base forte, na adsorção de cianocomplexos metálicos, visando a sua reciclagem. São utilizadas soluções sintéticas que simulam diferentes efluentes da lixiviação do minério de ouro, contendo concentrações de ferro, de zinco e de cobre, variando entre 50 e 500mg/l. São realizados ensaios de adsorção, em batelada, utilizando dois tipos de resinas comerciais: Ionac SR-7 (matriz de poliestireno, tripropilamônio quaternário como grupo de troca) e Dowex 1X8 (matriz de poliestireno, trimetilamônio quaternário como grupo de troca). Em ambas resinas houve uma adsorção maior do cianocomplexo de zinco com relação aos outros cianocomplexos metálicos existentes em solução. A ordem do carregamento, nesse caso, foi Zn>Cu>Fe. A resina Dowex 1X8 apresentou um maior carregamento dos cianocomplexos de zinco e de cobre, quando comparados com os carregamentos da outra resina. As diferentes afinidades são discutidas em função das características físico-químicas dos complexos e das estruturas das resinas.

Palavras-chave: reciclagem, resinas, troca-iônica, cianocomplexos.

Abstract

This work aims the recycling of cyanide applying strong base ion exchange resins for the adsorption of metallic cyanocomplexes. The experiments were carried out with synthetic solutions simulating those found in the cyanidation of gold ores. The solutions are made up of copper, iron and zinc with concentrations ranging from 50mg/L to 500mg/L. Batch adsorption experiments were carried out with two commercial strong base resins: Ionac SR-7 (polystyrene, tripropylammonium) and Dowex 1X8 (gel type, polystyrene, trimethylammonium). The tripropylammonium resin Ionac SR-7 presents a larger loading of zinc cyanide compared with those of copper and iron. The affinity sequence observed was Zn>Cu>Fe. Dowex 1X8 resin shows the highest uptake of both zinc and copper due to its high exchange capacity. The affinity sequence is similar to that of Ionac SR-7 resin. The different affinities achieved are discussed based on both the physic-chemical features of the complexes and the resin structure.

Keywords: recovery, resins, ion exchange, cyanocomplexes.

1. Introdução

A cianetação é o processo de produção de ouro, via hidrometalurgia, que envolve a solubilização do metal em meio aquoso e em presença de agentes oxidantes e complexantes. O agente complexante é o cianeto, o qual complexa o ouro na forma do composto $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (Costa et al., 1995, Ciminelli, 1995). Além de solubilizar o ouro, o cianeto adicionado solubiliza e complexa outros metais de transição presentes na solução. No processo CIP (*Carbon in Pulp*), tal solução é levada para tanques com agitação, os quais contêm carvão ativado que adsorve o complexo de ouro, seletivamente, deixando em solução grande parte dos outros cianocomplexos metálicos existentes. Após a adsorção do ouro no carvão ativado, a solução deve ser descartada, enquanto o carvão segue para a próxima etapa, a eluição (Costa et al., 1995). Essa solução de descarte contém o íon cianeto, o qual é extremamente tóxico. Com relação a espécies aquáticas, o íon cianeto dissolvido e seus sais solúveis podem ser letais quando em concentrações superiores a 0,1 mg/l (Costa et al., 1995).

Uma série de acidentes em barragens de rejeitos com soluções de descarte contendo cianetos metálicos tem sempre grande repercussão na mídia, devido à elevada mortalidade de peixes provocada por esses acidentes. Como reação a estes, a mineração de ouro com cianeto de sódio foi proibida em alguns países europeus e em alguns estados americanos. Em países como o Brasil, onde o banimento não parece provável, para se ter um melhor controle do gerenciamento do uso de lixiviante foi adotado o “cyanide management code”, que estabeleceu, entre outros procedimentos, o limite máximo de 50mg/l de cianeto WAD (*weak acid dissociable*) em barragens de rejeitos de mineração do ouro. Como na maioria das minerações o nível de cianeto nas soluções enviadas para as barragens é maior que esse valor, a indústria do ouro está implantando métodos de destruição ou de reciclagem de cianeto. A reciclagem apresenta a vantagem de se diminuir o custo do reagen-

te, considerado o mais caro insumo químico do processo. Nesse sentido, considera-se a utilização de resinas de troca iônica, base forte, para adsorção de cianocomplexos metálicos presentes nos efluentes de usinas hidrometalúrgicas, proporcionando, assim, a reciclagem do agente lixiviante.

Resinas são substratos versáteis para a adsorção de íons em solução, devido à presença de grupos funcionais específicos, que podem ser introduzidos na sua matriz, durante a síntese. Conseqüentemente, várias resinas podem ser desenvolvidas para adsorção seletiva de cianocomplexos metálicos (Lukey et al., 2000). Elas apresentam uma considerável afinidade por cianocomplexos dos metais de transição, tais como os cianocomplexos de ferro, zinco e cobre. Além de poder tratar, tanto soluções clarificadas, como polpa, as resinas possuem uma gama de características físico-químicas, tais como tipo de matriz, grupo de troca, porosidade, entre outras, as quais proporcionam uma facilidade na escolha da resina mais adequada para determinada aplicação.

No presente trabalho, experimentos de adsorção de cianocomplexos metálicos, existentes em diversos tipos de efluentes da cianetação de ouro, em resinas de troca-iônica, base forte, são discutidos. O objetivo desses experimentos é avaliar a influência dos grupos de troca na adsorção dos cianocomplexos em resinas de troca-iônica.

2. Materiais e métodos

Os experimentos foram realizados utilizando-se soluções sintéticas produzidas a partir da solubilização de cianeto de cobre (CuCN , 99%, *Aldrich*), ferrocianeto de potássio trihidratado ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98.5%, *Isofar*) e sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, *Synth*) em cianeto de sódio (NaCN , 95%, *Synth*), de forma a se ter uma concentração de cianeto livre maior ou igual a 400mg/l. As concentrações dos metais em soluções variaram entre 50 e 500mg/l, para os cianocomplexos metálicos, em pH $10,5 \pm 0,5$. Dessa maneira, pode-se avaliar o comportamento da adsorção dos cianocomplexos para diferentes concentrações dos metais em solução. Foram utilizadas as resinas Ionac SR-7 e Dowex 1X8, cujas características estão apresentadas na Tabela 1.

Primeiramente, as resinas foram ativadas em solução 1mol/l de KCl por um período de 24 horas. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25°C, colocando-se em contato 1ml de resina com 0,1l de solução de adsorção em “shaker”. O pH da solução foi ajustado com NaOH para $10,5 \pm 0,5$. Aliquotas foram coletadas em diferentes períodos, sendo a fase aquosa analisada para seu teor de cobre, de ferro e de zinco. Em todos os experimentos, a concentração dos metais em solução foi determinada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica (AA), usando o equipamento Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 100.

Tabela 1 - Resinas aniônicas comerciais estudadas no presente trabalho.

Nome Comercial	Classificação Comercial	Capacidade Total (mmol/ml)	Características
Ionac SR-7	Base forte	0,8	Matriz poliestireno, tripropilamônio quaternário, macroporosa
Dowex 1X8	Base forte	1,2	Matriz poliestireno, trimetilamônio quaternário, tipo gel

3. Resultados e discussão

Os experimentos foram realizados em batelada, à temperatura de 25°C, em “shaker”. As soluções utilizadas nos experimentos foram soluções sintéticas que abrangem os efluentes da cianetação do minério de ouro.

A Figura 1(a-c) apresenta os resultados dos carregamentos relativos (razão da concentração de metal na resina, pela concentração de metal inicialmente em solução), em função do tempo, para a resina Ionac SR-7.

A resina Ionac SR-7 (matriz de poliestireno, grupo de troca tripropilamônio quaternário) apresentou uma alta afinidade para o zinco em relação aos outros metais, tendo, assim, uma ordem de carregamento $Zn > Cu > Fe$, em todas as concentrações estudadas. Por exemplo, analisando-se o carregamento de uma solução de 500mgCu/l, 100mgFe/l e 50mgZn/l (Figura 1a), os resultados obtidos mostram uma ordem de carregamento de Zn (95%) seguido pelo Cu (28%) e Fe (3,5%). Uma seqüência de carregamento semelhante foi observada por Leão et al. (1998) ao realizarem experimentos de adsorção de cianocomplexos metálicos, utilizando uma resina com grupo de troca trietilamônio (Imac HP555s, matriz poliestireno), que também é um grupo volumoso. Para uma solução contendo 500mgCu/l, 50mgNi/l e 15mgFe/l, os autores observaram a seguinte seqüência de afinidades $Ni(93\%) > Cu(64\%) > Fe$ (menor que 25%). Resultados semelhantes foram também observados por Riveros (1993) na mesma resina. Deve-se destacar o baixo carregamento de ferro apresentado pela resina Ionac SR-7. No ensaio contendo 500mg/l de Fe (Figura 1b), o carregamento do metal é de apenas 10% do valor inicial em solução. Isto destaca a alta afinidade dessa resina por íons mono e bivalentes. Além disso, é possível observar, na Figura 1 (a-c), a rejeição do ferro, o que comprova a baixa afinidade para o íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Após 30 minutos, a concentração de ferro na resina tende a diminuir, enquanto a de zinco está aumen-

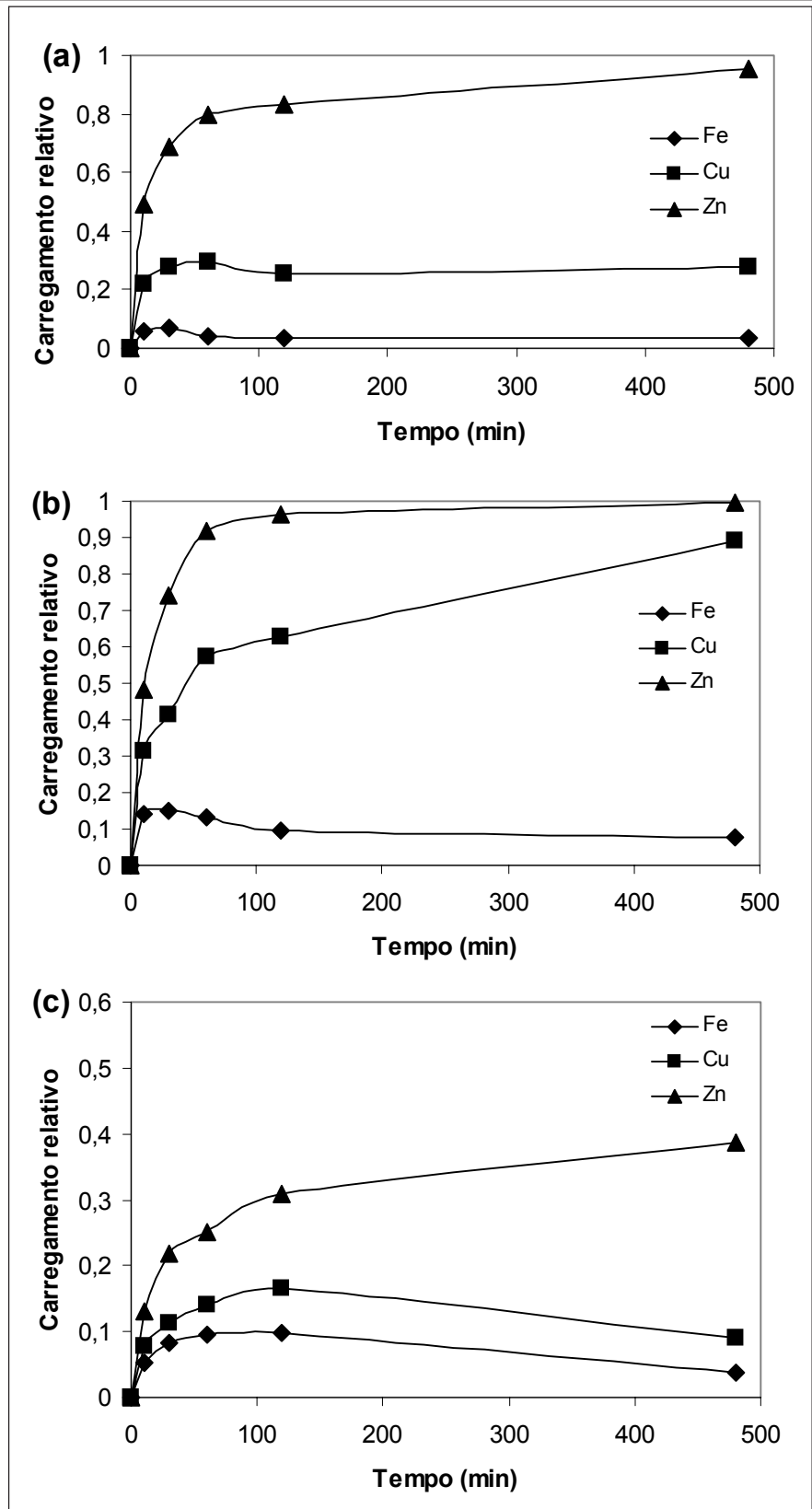


Figura 1 - Carregamento relativo dos cianocomplexos de cobre, de zinco e de ferro na resina, base forte, Ionac SR-7. Concentração inicial da solução: 50mgZn/l, 500mgCu/l e 100mgFe/l (a); 100mgZn/l, 50mgCu/l e 500mgFe/l (b) 500mgZn/l, 100mgCu/l e 50mgFe/l (c).

tando, o que indica a substituição do ferro pelo zinco. Riveros (1993) também observou a rejeição do ferro na resina Imac HP555s. Durante o carregamento desta última, foi observada a oxidação do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de forma a facilitar o carregamento do cianeto do metal na resina (Leão et al., 2001). Esse fenômeno pode também ocorrer no caso da resina estudada no presente trabalho, uma vez que o impedimento estérico é importante para esse grupo funcional. O fenômeno da rejeição é também observado para o cobre, só que em menor magnitude, para os ensaios contendo 100mgCu/l e 500mgCu/l. Apesar de o cobre formar diferentes complexos em solução, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, Lukey et al. (2000) mostraram que resinas contendo o grupo *tripropilamônio* adsorvem preferencialmente o íon $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. A afinidade da resina pelo complexo bivalente de cobre foi também observada por Leão et al. (2001), para resinas contendo o grupo *trietilamônio*. Entretanto o complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ não parece ter geometria adequada para a adsorção na resina Ionac SR-7, uma vez que o carregamento do cobre é reduzido. Os carregamentos de zinco e de níquel são semelhantes no presente trabalho e no de Leão et al. (1998), pois esses cianocomplexos são bivalentes. O baixo carregamento do cobre e do ferro, em comparação com o do zinco, foi também observado por Lukey et al. (1999), em experimentos de adsorção, em resinas sintéticas contendo o grupo de troca *tripropilamônio*.

A resina Dowex 1X8 (matriz de poliestireno, grupo de troca *trimetilamônio*) (Figura 2 (a-c)) apresentou um maior carregamento de zinco e de cobre, se comparado com os carregamentos da resina Ionac SR-7 (Tabela 2). Isto se explica pela maior capacidade de troca dessa resina, tipo gel, se comparada com a resina Ionac SR-7 (Tabela 1), sendo que a seqüência de carregamento foi a mesma obtida para a resina Ionac SR-7, $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe}$. Riveros (1993) também obteve essa ordem de carregamento, na resina Amberlite IRA-400, tipo gel, matriz de poliestireno, que é semelhante à resina Dowex 1X8. Tal seqüência de afinidade também foi

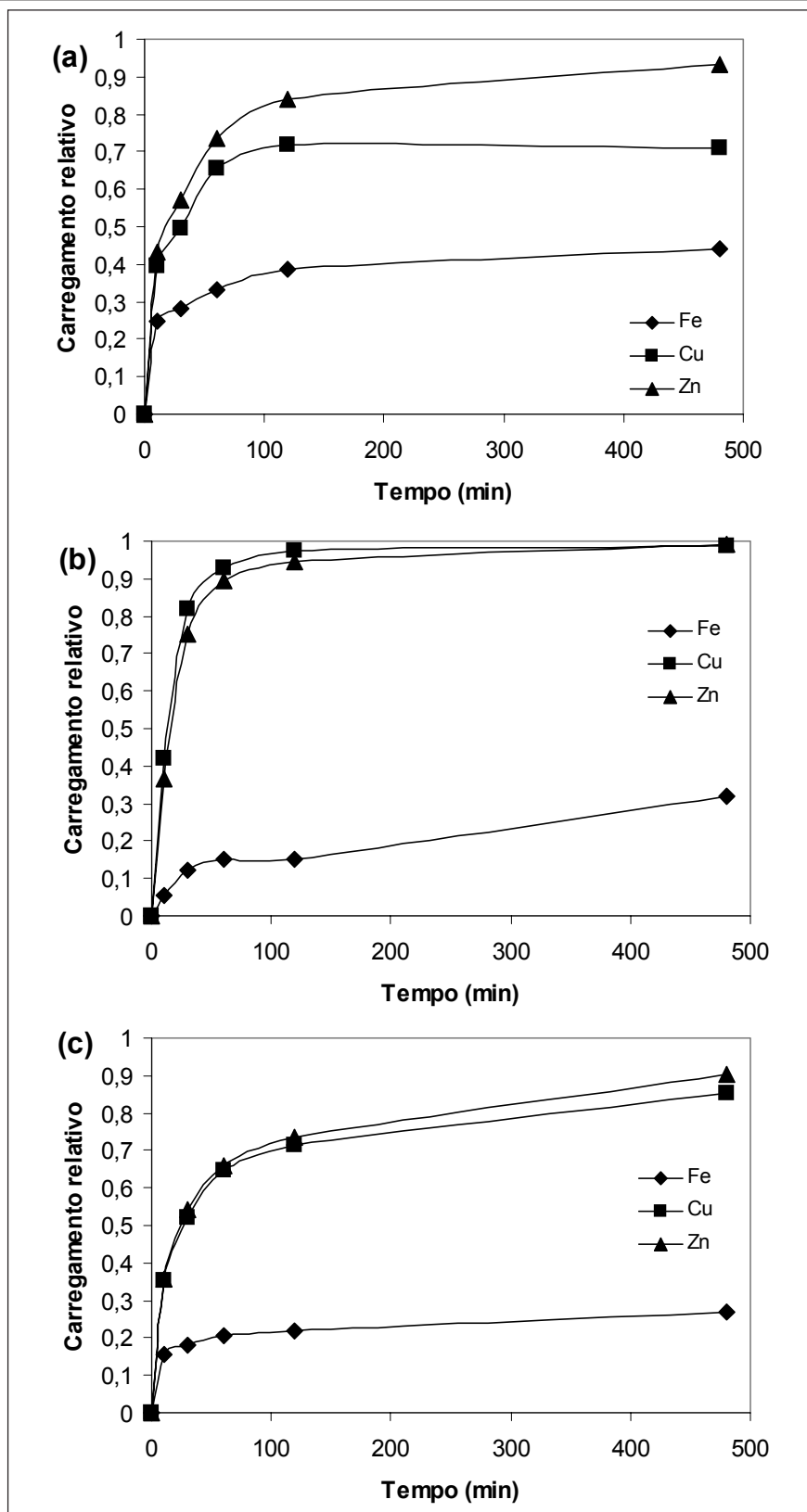


Figura 2 - Carregamento relativo dos cianocomplexos de cobre, de zinco e de ferro na resina, base forte, Dowex 1X8. Concentração inicial da solução: 500mgCu/l, 100mgFe/l e 50mgZn/l (a); 500mgFe/l, 100mgZn/l e 50mgCu/l (b) 500mgZn/l, 100mgCu/l e 50mgFe/l (c).

Tabela 2 - Carregamento metálico total (mg-metal/ml de resina) nas resinas Ionac SR-7 e Dowex 1X8.

Conc. Inicial em solução (mg/l)			Carregamento metálico total na resina (mg metal/ml de resina)					
			Ionac SR-7			Dowex 1X8		
Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn
100	500	50	0,4	13,0	5,0	4,5	34,3	4,7
500	50	100	3,7	4,4	10,6	15,6	4,8	9,6
50	100	500	0,2	0,9	20,0	1,3	8,6	45,2

observada por Kordosky et al. (1993), para uma solução contendo 10mgCu, 10mgFe/l e 2mgZn/l, na resina A161L (matriz de poliestireno, base forte) e por Costa et al. (1995), na resina Ionac ASP-1P. Considerando-se o carregamento relativo dos três metais, observa-se uma maior adsorção dos complexos de cobre e de ferro nessa resina, em comparação com os resultados obtidos para a resina SR-7. Para a resina Dowex, o carregamento relativo do cobre é próximo (Figura 2a) ou praticamente igual ao do zinco (Figuras 2b e 2c), enquanto o carregamento relativo de ferro é maior do que o observado na resina SR-7. Resultados semelhantes foram observados por Leão e Ciminelli (2000), para a resina Amberlite IRA-900 (matriz de poliestireno, grupo de troca *trimetilamônio*, macroporosa). A solução sintética utilizada nos experimentos realizados pelos autores tinha a seguinte concentração: 500mgCu/l, 50mgNi/l e 15mgFe/l. Foi observada a seguinte ordem de afinidade: Ni (93%), seguido pelo Cu (64%) e Fe(41%), ou seja, essa resina também apresentou afinidade por complexos bivalentes.

O menor carregamento de ferro observado na resina Ionac SR-7 (grupo de troca *tripropilamônio* quaternário), em comparação com o da resina Dowex 1X8 (Tabela 2), é devido à presença do grupo *tripropilamônio*, o qual possui uma cadeia longa (Figura 3). Isto faz com que a mobilidade do grupo amônio quaternário seja diminuída, dificultando, assim, o carregamento de íons de alta valência, tais como o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Conseqüentemente,

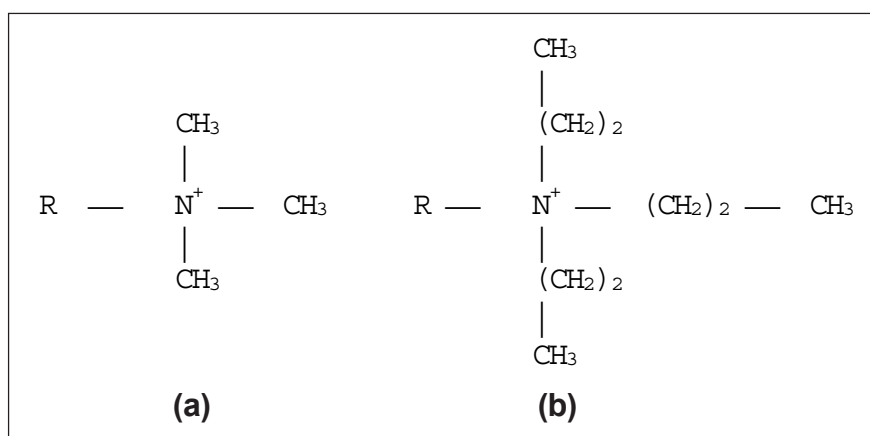


Figura 3 - Estrutura do grupo *metilamônio* quaternário (a) e *propilamônio* quaternário (b). R representa a matriz da resina.

te, o carregamento de íons de baixa valência na resina é favorecido, pois requerem que um número menor de grupos funcionais apresente geometria adequada para adsorção. A alta afinidade da resina Ionac SR-7, para o complexo de zinco, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, é devida, então, à carga do complexo. Por outro lado, o carregamento do cianocomplexo de ferro na resina Dowex 1X8 foi maior. Esse resultado era esperado, pois tal resina possui o grupo *trimetilamônio* (Figura 3a), o qual possui maior mobilidade se comparada com o grupo *tripropilamônio* (Figura 3b) e, com isto, o carregamento de íons com alta valência não é desfavorecido, como acontece com a resina Ionac SR-7. A distribuição espacial dos grupos *trimetilamônio* favorece o carregamento do cianocomplexo de zinco, o que gera carregamentos elevados do metal na resina Dowex 1X8. A menor concentração de grupos de troca e o arranjo espacial do

grupo *propilamônio* geram menores carregamentos de zinco na resina Ionac SR-7, quando a saturação se aproxima. Entretanto a afinidade da resina pelo metal fica evidente, quando o carregamento de zinco é comparado com o do ferro e o do cobre. O cobre, por formar dois cianocomplexos diferentes nas condições experimentais do presente trabalho, apresenta uma afinidade intermediária. Como conseqüência, a geometria trigonal planar do complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, embora possua a mesma valência que o cianocomplexo de zinco, parece apresentar menor afinidade pelos grupos de troca da resina do que a tetraédrica do íon $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, devido à maior afinidade da resina por este último.

4. Conclusões

Resinas de troca-iônica, base forte, são capazes de adsorver cianocomple-

xos metálicos de efluentes com diferentes concentrações de metais, em solução. As diferentes estruturas das resinas, como tipo de matriz e grupo de troca, permitem a escolha da resina mais adequada para determinada aplicação. A ordem de carregamento das resinas Ionac SR-7 e Dowex 1X8 foi Zn>Cu>Fe, sendo que a resina Ionac SR-7 apresentou os menores carregamentos dos cianocomplexos de ferro e de cobre, devido à presença de grupos *propila* na sua estrutura. De acordo com os resultados do presente trabalho, a adsorção de cianocomplexos metálicos em resinas contendo grupos de troca volumoso é desfavorecida devido à pouca mobilidade dos mesmos.

5. Agradecimentos

Agradecimento ao apoio financeiro dos programas RECOPE-FINEP, Institutos do milênio e da Fundação Gorceix. Em especial, à Universidade de Liège e

ao governo da Bélgica, que permitiram a montagem do NVMM e forneceram a bolsa de mestrado à J. C. Riani.

6. Referências bibliográficas

- COSTA, R. S., QUADRO, A. L. E CIMINELLI, V. S. T. Tratamento de efluentes, contendo cianeto, através da utilização de resinas de troca iônica. *Metalurgia e Materiais*, v.51, p. 896-901, 1995.
- CIMINELLI, V. S. T. Tecnologia de extração do ouro: desenvolvimento e desafios. *Brasil Mineral*, v.12, n. 135, p. 32-42, 1995.
- KORDOSKY, G. A., KOTZE, M. H., MACKENZIE, J. M. W. AND VIRNIG, M. J. New solid and liquid ion exchange extractants for gold. XVIII International Mineral Processing Congress. *Proceedings...* Sydney, p. 1195-1203, 1993.
- LEÃO, V. A., CIMINELLI, V. S. T. Application of ion exchange resins in gold hydrometallurgy. A Tool for Cyanide Recycling. *Solvent Extraction Ion Exchange*, v. 18, n. 3, p. 567-582, 2000.
- LEÃO, V. A., COSTA, R. S., CIMINELLI, V. S. T. Cyanide recycling using strong base ion

exchange resins. *Journal of Metals*, v. 50, n. 10, p. 71, 1998.

- LEÃO, V. A., LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, J. S. J., CIMINELLI, V. S. T. The dependence of sorbed copper nickel cyanide speciation on ion exchange resin type. *Hydrometallurgy*. Amsterdam, v. 61, n.2, p. 105-119, 2001.
- LUKEY, C.G., VAN DEVENTER, J.S.J., CHOWDHURY, R.L., SHALLCROSS, D.C. The effect of salinity on the capacity and selectivity of ion exchange resins for gold cyanide. *Minerals Engineering*, v. 12, n.7, p. 767-785. 1999.
- LUKEY, C.G., VAN DEVENTER, J.S.J., CHOWDHURY, R. L., SHALLCROSS, D.C., HUNTINGTON, S. T., MORTON, C. J. The speciation of gold and copper cyanide complexes on ion-exchange containing different functional groups. *Reactive & Funcional Polymer*, v. 44, p. 121-143, 2000.
- RIVEROS, P. A. Seletivity aspects of the extraction of gold from cyanide solutions with ion exchange resins. *Hydrometallurgy*, v. 33, p. 43-58, 1993.

Artigo recebido em 21/01/2004 e
aprovado em 15/07/2004.

REM - Revista Escola de Minas 68 anos divulgando CIÊNCIA.

REM: a mais antiga revista técnico-científica do setor mineiro-metalúrgico.

Assine e Publique
