

Comparação de soluções salinas na eluição de resinas poliméricas de diferentes matrizes carregadas com cianocomplexos de ouro e cobre

Adélia Moreira Oliveira

Mestranda do Programa de Pós Graduação da REDEMAT
E-mail: adeliampo@pop.com.br

Versiane Albis Leão

Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFOP
E-mail: versiane@demet.em.ufop.br

Carlos Antônio da Silva

Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFOP
E-mail: casilva@demet.em.ufop.br

Resumo

Resinas troca iônica base forte destacam-se como uma alternativa para reduzir o impacto do uso de CN^- pela indústria do ouro. Embora a adsorção com resinas possa ser facilmente realizada, a eluição enfrenta alguns problemas, sendo a etapa-chave do processo. O objetivo desse trabalho é estudar o carregamento e a eluição das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], carregadas com cianocomplexo de ouro e cobre. As resinas foram carregadas em ensaios batelada a 25°C e depois eluídas, em coluna, com soluções 1,0mol/L dos eluentes NaSCN e $NaNO_3$. As soluções 1mol/L de íons nitrato de sódio não foram capazes de eluir o cianeto de ouro de resinas com matriz de poliestireno (Purolite A500[®]). Por outro lado, eluíram ambos os complexos da resina poliacrílica (Bayer AP247[®]). Tanto na resina Purolite A500[®], quanto na resina Bayer AP247[®], o eluente NaSCN aumenta a recuperação e a velocidade de eluição dos cianocomplexos metálicos, quando comparado com o eluente $NaNO_3$.

Palavras-chaves: ouro, cobre, eluição, resina troca iônica, cianocomplexos.

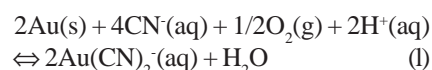
Abstract

Ion exchange resins can be applied in cyanide recycling to address growing environmental concerns about the use of cyanide during gold extraction. Although sorption with resins can be easily accomplished, elution is the key step and presents some problems. This work aims to study both loading and elution of two resins with different matrixes, Purolite A500[®] and Bayer AP247[®], loaded with copper- and gold cyanocomplexes. Both resins were loaded at 25°C (batchwise) and column elutions were performed at 50°C with either 1mol/L $NaNO_3$ or NaSCN solutions. It has been found that 1mol/L nitrate solutions could not elute gold from polystyrene resins (Purolite A500[®]). Conversely, both cyanocomplexes were removed from the Bayer AP247[®] resin. For both resins, NaSCN (1mol/L) solutions increased metals yield as well as elution rates of both complexes.

Keywords: copper, gold, elution, ion exchange resin, cyanocomplexes.

1. Introdução

O ouro, metal nobre, ocorre, geralmente, na natureza, no estado elementar, como decorrência do seu caráter inerte em meio aquoso aerado. A dissolução do metal requer a combinação de um agente oxidante, como o oxigênio, com agentes complexantes específicos, como os íons cloro, tiouréia, cianeto, tiosulfato, capazes de estabilizar os íons auroso ou áurico em solução (Ciminelli & Gomes, 2002). O processo de cianetação baseia-se na capacidade do cianeto em formar um complexo muito estável com o ouro. A elevada constante de estabilidade de formação do complexo $Au(CN)_2^-$, $\beta = 2 \times 10^{38}$, demonstra essa afirmação (Ciminelli, 1995). A reação global de cianetação é apresentada pela equação 1.



As condições termodinâmicas permitem, também, que alguns dos metais de transição, presentes na composição mineralógica do minério, sejam complexados (Ciminelli & Gomes, 2002). Após a complexação dos metais presentes, essa solução segue para a etapa de adsorção em carvão ativado, onde o cianocomplexo auroso é adsorvido, seletivamente, no carvão, deixando, em solução, os demais cianocomplexos metálicos. Outra rota de processo envolve a cementação do ouro com pó de zinco. Depois da adsorção (ou cementação), a solução deve ser descartada, enquanto o carvão carregado, separado da polpa do minério, é enviado para a etapa de eluição (ou o ouro precipitado segue para a etapa de fundição) (Ciminelli, 1995). Em ambos os casos, os efluentes contêm cianocomplexos metálicos e, também, íon cianeto, os quais são extremamente nocivos.

Em função da grande toxicidade que o cianeto apresenta, ao ser liberado para o meio ambiente, principalmente no que se refere à vida aquática dos rios que recebem esses efluentes, a legislação ambiental vem tornando-se cada vez mais

rigorosa, em relação aos limites permitíveis no descarte. Isso implica a necessidade de desenvolvimento tecnológico, no que diz respeito ao tratamento de efluentes, para destruição/recuperação do cianeto, e à busca de reagentes alternativos (Ciminelli, 1995).

Entre os processos de recuperação do cianeto, destaca-se a adsorção de cianeto ou cianocomplexos de soluções cianetadas em resinas de troca iônica. A finalidade dessa adsorção é concentrar o cianeto em um menor volume e, depois da dessorção, o cianeto ser recirculado. Embora a adsorção com resinas possa ser facilmente realizada, a eluição enfrenta alguns problemas, sendo a etapa-chave do processo. A eluição de resinas de base forte não é simples, pois a ligação da resina com cianocomplexo é bastante forte. Entre as alternativas disponíveis, estão soluções salinas concentradas, envolvendo, por exemplo, íons tiocianato e nitrato, que competem com o cianocomplexo pelos sítios de adsorção na resina (Freitas & Costa, 2002).

No presente trabalho, é estudada a adsorção de cianocomplexo de ouro e cobre em duas resinas de troca iônica base forte de diferentes matrizes e é, também, estudada a aplicação dos reagentes $NaNO_3$ e $NaSCN$ na eluição dessas.

2. Materiais e métodos

As características das resinas de troca iônica, utilizadas nos experimentos

desse trabalho, estão apresentadas na Tabela 1.

Os experimentos de adsorção dos cianocomplexos foram realizados utilizando-se soluções sintéticas. A solução de cianeto de cobre era produzida a partir da solubilização do cianeto de cobre ($CuCN$, 99%, Aldrich) e cianeto de sódio ($NaCN$, 95%, Nuclear) dissolvido em água deionizada. O ouro metálico (Au , 99%) foi dissolvido em cianeto de sódio ($NaCN$, 95%, Nuclear) solubilizado em água deionizada. A partir dessas duas soluções, era produzida a solução de trabalho. A concentração da solução de carregamento, para a resina Bayer AP247[®], foi 400mgAu/L com 120mgCu/L e 200mgCN/L. Para a resina Purolite A500[®], a concentração foi de 200mgAu/L com 300mgCu/L e 200mgCN/L; ambas soluções em pH $10,5 \pm 0,50$. As concentrações das soluções empregadas, no carregamento das resinas, foram aquelas que permitiram um carregamento adequado para os ensaios de eluição.

Primeiramente, as resinas foram ativas em água deionizada, por um período de 24 horas. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, à temperatura de 25°C, colocando em contato 1mL de resina com 100mL de solução de adsorção, em erlenmeyers de 250mL. O tempo de duração do ensaio de carregamento foi de 3 horas. Terminados os experimentos, a mistura resina-solução foi filtrada em papel de filtro faixa preta e a fase aquosa analisada para o

Tabela 1 - Resinas de troca iônica comerciais estudadas no presente trabalho

Nome Comercial	Classificação Comercial	Capacidade Total(meq/mL)	Características
Bayer AP247 [®]	Base forte	1	Matriz poliacrílica, trimetilamônio quaternário, macroporosa
Purolite A500 [®]	Base forte	1,15	Matriz poliestireno-divinilbenzeno, trimetilamônio quaternário, macroporosa

teor de cobre e de ouro através da técnica de espectroscopia de absorção atômica (AA), usando o equipamento Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 100.

Para a realização dos experimentos de eluição, as resinas carregadas foram dispostas em microcolunas encamisadas. As soluções eluentes foram preparadas a partir da dissolução de 1,0mol/L de NaNO_3 (99%, Fluka Chemika) ou NaSCN (98%, Synth) em água deionizada e com um excesso de 200mgCN⁻/L em pH 11,00-11,50. Esses experimentos foram conduzidos à temperatura de 50°C. A coluna foi alimentada com um leito de 10mL de resina carregada. A solução de eluição foi passada em fluxo ascendente de 1mL/min/mL-resina. Foram passados, através da coluna, um total de 20 volumes de leito. A concentração do metal no eluato foi determinada por espectroscopia de absorção atômica.

3. Resultados e discussão

3.1 Adsorção

Os ensaios de adsorção para os cianocomplexos foram realizados em batelada, à temperatura de 25°C, em “shaker”, objetivando carregar as resinas para serem eluídas posteriormente.

Em soluções cianetadas, o ouro forma um único complexo do o íon cianeto, o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Essa espécie é estável, tanto em pH ácidos, quanto alcalinos e, também independe da concentração de cianeto livre em solução. Já o cobre forma um precipitado insolúvel com cianeto (CuCN , $K_{ps,0} = -19,5$) e os complexos $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ($\log\beta_{2,0} = 23,8$), $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ($\log\beta_{3,0} = 28,5$) e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ($\log\beta_{4,0} = 30,1$) (Hefter, 1991). A Figura 1 apresenta o diagrama de distribuição de espécies, para os três complexos solúveis de cianeto, em função da concentração de cianeto livre. Observa-se, para a concentração de cianeto livre, utilizada no presente estudo (7,69mmol/L), que as espécies predominantes, na etapa de carregamento, são $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ (76,4%) e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (23,4%). Essas duas espécies são as predominantes nas lixívias do processo de cianetação do ouro (Xue et al., 1984).

Realizando os ensaios de adsorção de cianocomplexos na resina Purolite A500®, com uma solução de concentração inicial 200mgAu/L, 300mgCu/L e 200mgCN⁻/L, em pH 10,5±0,5, obtém-se um carregamento médio de 31,8mgCu/mL-resina e de 15,7mgAu/mL-resina, em 3 horas de experimento. A caracterização da resina carregada com os cianocomplexos de ouro e cobre, por espectroscopia Raman, indicou a presença do cianocomplexo de ouro e dos dois cianocomplexos de cobre na fase polimérica (Oliveira, 2005).

O carregamento médio obtido para a resina Bayer AP247®, quando carregada com uma solução de concentração inicial de 400mgAu/L, 120mgCu/L e 200mgCN⁻/L, em pH 10,5±0,5, foi de 13,8mgCu/mL-resina e de 21,4mgAu/mL-resina, também em ensaios de 3 horas. Da mesma forma que para a resina de matriz de poliestireno, observou-se a presença dos cianocomplexo de ouro e de dos dois cianocomplexos de cobre, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, na resina Bayer AP247® carregada. Entretanto a concentração do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ era, significativamente, maior do que a do complexo bivalente (Oliveira, 2005). Esse comportamento está associado ao maior caráter hidrofílico de resinas poliacrílicas, em comparação com resinas polies-

tirênicas, que favorecem o carregamento de complexos de maior valência (Leão et al., 2001).

3.2 Eluição

A seleção de eluentes, para a eluição de resinas de troca iônica carregadas com cianocomplexos metálicos, é crítica, para a aplicação industrial da técnica. Vários sistemas foram testados e os resultados mostraram que a eluição ácida provoca o envenenamento da resina, quando estas estão carregadas com cianocomplexos de ferro e ou de cobre. Como os complexos dos dois metais são comuns nas lixívias de ouro, a eluição ácida restringe-se a resinas carregadas apenas com cianeto de zinco. Por outro lado, o envenenamento das resinas é desfavorecido, quando a eluição é conduzida com soluções alcalinas de sais monovalentes. Em função disso, nesse trabalho, é comparada a eluição de dois sistemas salinos (SCN^- e NO_3^-) de resinas com diferentes matrizes. As Figuras 2 e 3 apresentam os perfis de eluição da resina Purolite A500® (matriz de poliestireno) com os eluentes NaNO_3 e NaSCN , respectivamente.

Ao analisar o perfil de eluição da resina Purolite A500® (matriz de poliestireno), com NaNO_3 (Figura 2), verifica-se

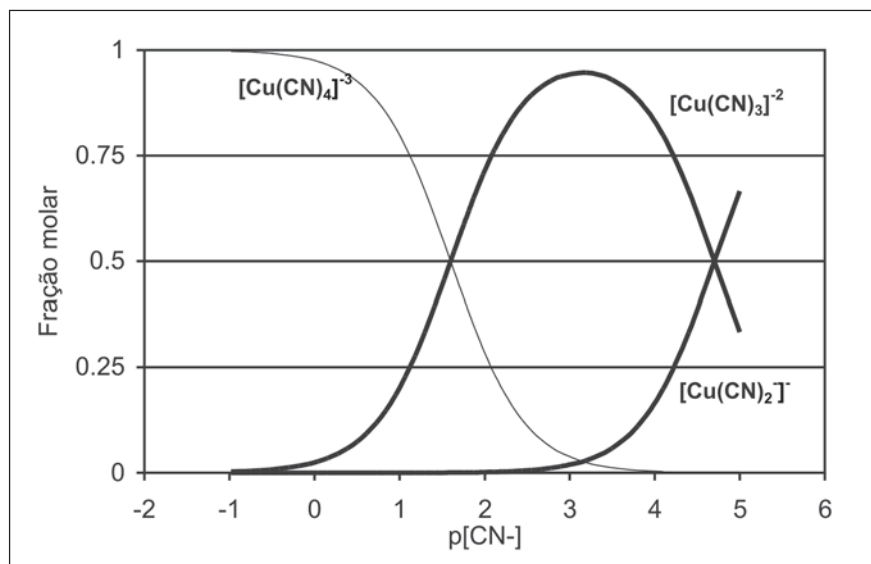


Figura 1 - Diagrama de distribuição de espécies para o sistema cobre-cianeto. Temperatura: 25°C, força iônica: 0,1mol/L. $p[\text{CN}^-] = -\log[\text{CN}^-]$.

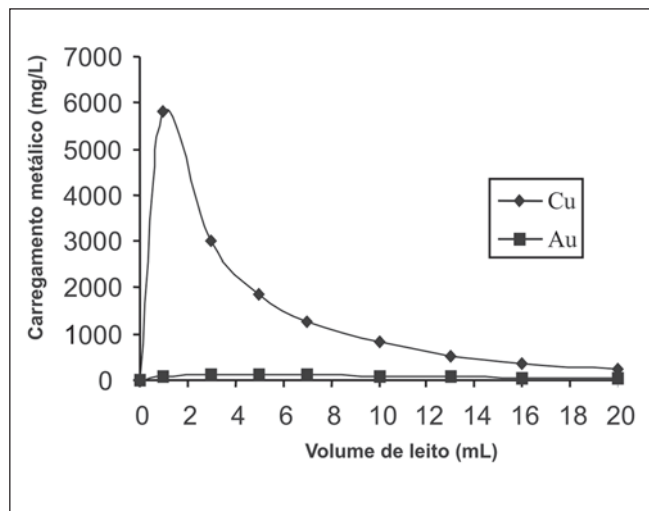


Figura 2 - Perfil de eluição dos cianocomplexos de cobre e de ouro da resina Purolite A500®, usando-se soluções 1,0mol/L de NaNO₃, contendo entre 300 e 400mg/L de cianeto livre; pH 11,00-11,50; 50°C. Carregamento da resina: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.

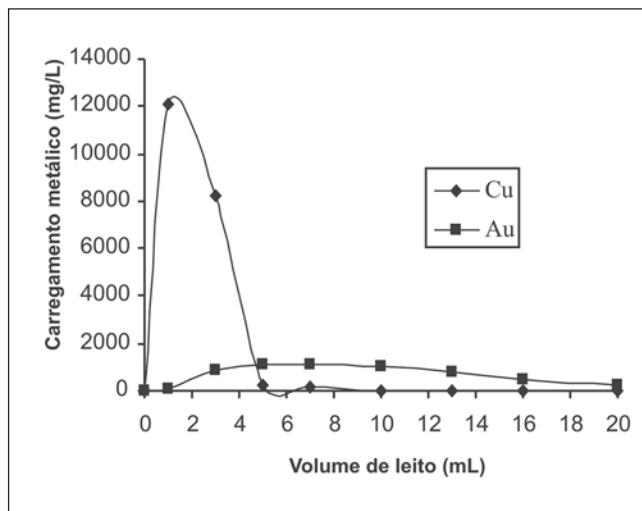


Figura 3 - Perfil de eluição dos cianocomplexos de cobre e de ouro da resina Purolite A500®, usando-se soluções 1,0mol/L de NaSCN, na presença de cianeto livre (300 a 400mg/L); pH 11,00-11,50; 50°C. Carregamento da resina: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.

que o eluente NaNO₃ não se mostra eficiente na concentração de cianocomplexo de ouro, em fase aquosa, uma vez que este não foi eluído da resina. A área sobre as curvas de eluição mostra que, após passados 20 volumes de leito coluna, sua recuperação alcança apenas 9,7%. A recuperação do cobre atinge, após 20 volumes de leito, 76,0%. Além disso, a concentração máxima no eluato é de 6,0g/L. Resultados semelhantes foram obtidos por Riani (2003), em experimentos de eluição, utilizando 1,0 mol/L de NaNO₃, à temperatura de 50°C. A resina utilizada, Dowex 1X8® (matriz poliestireno, tipo gel), possuía uma matriz semelhante à da resina Purolite A500®. A recuperação do cianocomplexo de cobre atingiu cerca de 75% no final dos 20 volumes de leito passados através da resina. A eluição do complexo de ouro não foi estudada pela autora.

Quando utilizam-se soluções 1mol/L NaSCN (Figura 3), mais uma vez a eluição do cobre é mais rápida do que a do ouro. Observa-se, nos primeiros 3 volumes de leito, que a concentração de cobre no eluato atinge 12,0g/L (89,9% do cianocomplexo de cobre é eluído). A eluição do ouro é mais lenta (a concentração do metal em solução é menor), porém, ao final do ensaio, a recuperação do ouro alcança os mesmos 89,9% obser-

vados para o cobre. Esses resultados indicam que o íon tiocianato é melhor eluente do que o íon nitrato, na mesma concentração. Segundo Riveros (1993), matrizes de poliestireno possuem um pequeno grau de hidrofobicidade, o que favorece a afinidade por íons pouco hidratados, como [Au(CN)₂]. A maior afinidade da resina pelo cianeto de ouro torna sua eluição mais lenta.

Resultados semelhantes foram observados por Lukey et al. (2000), quando estudaram a eluição de cianocomplexos metálicos de resinas possuindo os grupos de troca trimetilamina e dimetilamina, com 2,0mol/L de KSCN. Os autores atribuíram a rápida eluição do complexo de cobre à sua geometria de hidratação. O cianocomplexo de cobre é, predominantemente, trigonal planar. Conseqüentemente esse cianocomplexo foi menos associado ao grupo funcional da resina, quando comparado com o cianocomplexo de ouro, linear. Outro fator determinante foi a menor afinidade que resinas de matriz hidrofóbica (poliestireno) apresentam por cianocomplexos mais hidratados, como o de cobre. Os autores também observaram que o perfil de eluição do ouro perfazia um pico largo ao longo de uma cauda.

As Figuras 4 e 5 apresentam os perfis de eluição da resina Bayer AP247® com os eluentes NaNO₃ e NaSCN, respectivamente.

Para a eluição da resina Bayer AP247® (matriz poliacrílica), tanto com NaNO₃, como com NaSCN, Figuras 4 e 5, verifica-se que a eluição do ouro é mais fácil (e mais rápida) do que para as resinas de matriz de poliestireno, o que gera uma concentração do metal no eluato (cerca de 3,5g/L) bem superior à observada no eluato da resina Purolite A500® (<2,0g/L) (Figura 4). A análise da área sobre as curvas de eluição indica que cerca de 91,0% do cianocomplexo de ouro é eluído em apenas 8 volumes de leito, utilizando soluções 1,0 mol/L de NaNO₃, à temperatura de 50°C. Essa rápida eluição sugere uma baixa afinidade das resinas de matriz poliacrílica por esse cianocomplexo. A eluição do cobre foi mais lenta. A concentração máxima do metal, em solução, é menor do que a do ouro e é necessário um maior volume de eluente para a extração do metal (Figura 4). Ao final de 20 volumes de leito, a recuperação, em cobre, é de 68,4%. Riani (2003) observou comportamento semelhante no sistema contendo cobre, ferro e zinco.

Analisando a Figura 5, observa-se que o íon tiocianato, em relação ao NO₃⁻,

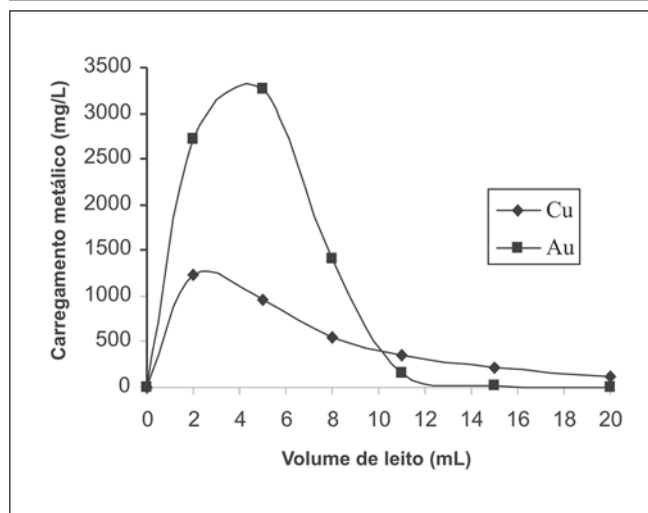


Figura 4. Perfil de eluição dos cianocomplexos de cobre e de ouro da resina Purolite Bayer AP247® com soluções 1,0mol/L de NaNO_3 e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50°C. Carregamento de 13,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.

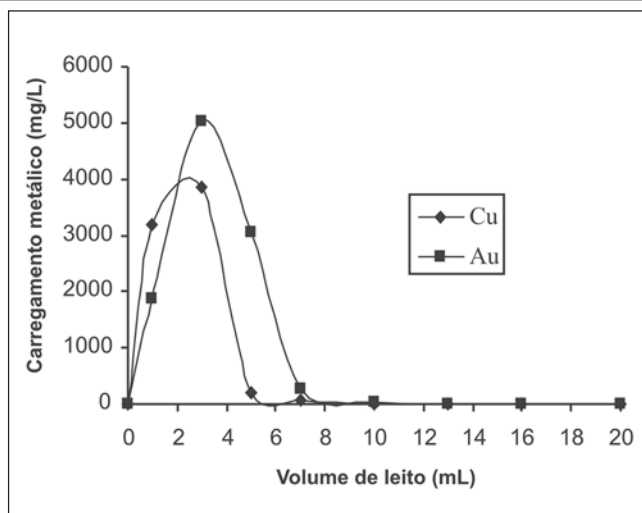


Figura 5 - Perfil de eluição dos cianocomplexos de cobre e de ouro da resina Bayer AP247® com soluções 1,0mol/L de NaSCN e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50°C. Carregamento de 13,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.

é mais efetivo na eluição das resinas carregadas com os cianocomplexos de ouro e de cobre. Em apenas 3 volumes de leito, a concentração de cobre, no eluato, atinge 4,0g/L (78,8% de recuperação). A concentração de ouro, em solução, é um pouco menor (5,0g/L). Ao final do ensaio, a recuperação do cianocomplexo do metal alcança 88,0%. Riani (2003) realizou experimentos com a mesma resina utilizada no presente trabalho e conseguiu 92% de recuperação de cobre com 1,0 mol/L de NaSCN , a 50°C.

Considerando o tipo de matriz da resina Bayer AP247® e a geometria de hidratação dos complexos, o perfil encontrado foi o esperado. Resinas de matriz hidrofílica (Bayer AP247®) adsorvem mais fracamente complexos menos hidratados (tais como o $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), o que justifica a rápida eluição do ouro da resina. Analisando, ainda, o perfil de eluição da resina Bayer AP247®, observa-se que o eluente NaNO_3 também pode ser utilizado para concentrar, tanto o cianocomplexo de ouro, quanto o de cobre em solução. Entretanto, o rendimento de eluição do cobre é menor do que o do ouro. Além disso, não existe seletividade durante a eluição. Ambos os metais são eluídos concomitantemente, o que requer uma etapa posterior de separação dos dois cianocomplexos.

4. Conclusões

Através das análises dos perfis de eluição da resina Purolite A500®, nota-se que o eluente NaNO_3 elui cobre e não elui o ouro dessa resina. Já o eluente NaSCN elui ambos complexos. Na eluição da resina Bayer AP247®, observa-se que ambos os eluentes, NaNO_3 e NaSCN , eluem bem, tanto o cobre, com o ouro dessa resina. Verifica-se que o tipo de matriz influencia a eluição do cianocomplexo de ouro e que o eluente NaNO_3 não se mostra bom extrator de ouro da resina Purolite A500®.

5. Referências bibliográficas

- CIMINELLI, V. S. T. Tecnologia de extração do ouro: desenvolvimento e desafios. *Brasil Mineral*, ano XII, n. 135, p. 32-42, 1995.
- CIMINELLI, V. S. T., GOMES, A. D. Princípios da cianetação. In: TRINDADE, R. B. E., FILHO, O. B.(ed.). *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. Cap.3, p. 59-94. 322p.
- FREITAS, L. R., COSTA, R. S. Recuperação do ouro dissolvido. In: TRINDADE, R. B. E., FILHO, O. B.(ed.). *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. Cap.4, p. 95-134. 322p.
- HEFTER, G. T., MAY, P. M. Chemical speciation in hydrometallurgical cyanide solutions. In: PROCEEDINGS OF EXTRACTIVE METALLURGY CONFERENCE, 1991, Perth, WA. *Anais...* 1991. p.139-143.
- LEÃO, V. A., LUKEY, C.G., VAN DEVENTER, J. S., CIMINELLI, V. S. T. The effect of resin structure on the loading of copper and iron cyanocomplexes. *Solvent Extraction Ion Exchange*, v. 19, n. 3, p. 509-530, 2001.
- LUKEY, C.G., VAN DEVENTER, J.S.J., SHALLCROSS, D.C. The effect of functional group structure on the elution of metal cyanide complexes from ion-exchange resins. *Separation Science and Technology*, v. 35, n. 15, p. 2393-2413, 2000.
- OLIVEIRA, A. M. *Eluição de resinas base forte carregadas com complexos metálicos de ouro e de cobre*. Ouro Preto: REDEMAT/UFOP- CETEC-UEMG, 2005. 82f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).
- RIANI, J. C. *Estudo de adsorção de cianocomplexos de cobre, ferro e zinco em resina de troca iônica, base forte*. Ouro Preto:REDEMAT/UFOP-CETEC-UEMG, 2003. 87f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).
- RIVEROS, P. A. Selectivity aspects of the extraction of gold from cyanide solutions with Ion exchange resins. *Hydrometallurgy*, v. 33, p. 43-58, 1993.
- XUE, T., OSSEO-ASARE, K., CIMINELLI, V. S. T. Solution chemistry of cyanide leaching systems. In: PRECIOUS METALS: MINING, EXTRACTION AND PROCESSING, 1984. Los Angeles. *Anais...* 1984. p.173-188.

**Artigo recebido em 22/07/2005 e
aprovado em 16/12/2005.**