

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

AVALIAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA O EMPREGO NA HIDROMETALURGIA DE  
MINÉRIOS AURÍFEROS

Rubens Müller Kautzmann

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre  
1999

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

AVALIAÇÃO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA O EMPREGO NA HIDROMETALURGIA DE  
MINÉRIOS AURÍFEROS

Rubens Müller Kautzmann  
Engenheiro de Minas

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

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre  
1999

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

Orientadores:

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio - PPGEM/UFRGS

**Prof. Dr. José Luis Cortina Pallas – Universitat Politècnica de Catalunya**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Manuel Aguilar Sanjuan - Universitat Politècnica de Catalunya

Profa. Dra. Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli – Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Otávio Petter – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Prof Dr. Telmo Roberto Strohaecker**

Coordenador do PPGEMM - UFRGS

# SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
1.1 APRESENTAÇÃO.....	2
1.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	2
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
2.2 O MINÉRIO DE OURO.....	6
2.1.1 Depósitos Minerais de Ouro.....	7
2.1.2 Caracterização Tecnológica.....	8
2.2 PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS AURÍFEROS.....	9
2.2.1 Lixiviação.....	9
2.2.1.1 Lixiviação em pilha ( <i>Heap Leaching</i> ).....	10
2.2.1.2 Lixiviação em piscina ( <i>Vat Leaching</i> ).....	10
2.2.1.3 Lixiviação em polpa ( <i>Pulp Leaching</i> ).....	11
2.2.2 Concentração do ouro.....	11
2.2.3 Recuperação do ouro.....	12
2.3 INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS; LIXIVIAÇÃO – ADSORÇÃO.....	13
2.3.1 Processo CIP ( <i>Carbon-In-Pulp</i> ).....	13
2.3.2 Processo CIL ( <i>Carbon-In-Leaching</i> ).....	14
2.3.3 Eluição de carvão ativado.....	15
2.4 EMPREGO DE RESINA DE INTERCÂMBIO IÔNICO NA HIDROMETALURGIA.....	16
2.4.1 Absorventes Poliméricos.....	17
2.4.1.1 Resinas Tipo Gel.....	18
2.4.1.2 Resinas Tipo Macroporosa.....	18
2.4.1.3 Resinas Tipo Isoporosa.....	19
2.4.1.4 Resinas Tipo Fibra.....	19
2.4.2 Resinas Aniônicas.....	19
2.4.2.1 Trocadores Aniônicos Base Forte.....	20
2.4.2.2 Trocadores Aniônicos Base Fraca.....	20
2.4.3 Resinas Impregnadas.....	21
2.4.4 Resinas Quelantes.....	22
2.4.5 Propriedades e Parâmetros de Interesse ao Processo.....	22
2.4.5.1 Tamanho de Partícula.....	23
2.4.5.2 Umidade e Densidade.....	23
2.4.5.3 Porosidade e Inchamento.....	26
2.4.5.4 Estabilidade.....	27
2.4.5.6 Capacidade.....	28
2.4.5.6 Cinética.....	29

2457 Seletividade.....	30
2458 Eluição.....	31
2459 Regeneração.....	33
2.5 COMPARAÇÃO ENTRE CARVÃO E RESINAS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO EM POLPA.....	34
<b>3 MATERIAIS E MÉTODO.....</b>	<b>36</b>
3.1 ENSAIO SEM BATELADA (BATCH).....	36
3.1.1 Reator Convencional.....	36
3.1.2 Reator de Kressman-Kitchener.....	37
3.1.3 Reator de Tubos (Rotary Mixer).....	37
3.1.4 Reator Convencional para Testes com Fibras.....	38
3.2 ENSAIO SEM COLUMA.....	38
3.3 REATIVOS E SOLUÇÕES.....	38
3.3.1 Produção e Caracterização de Lixívias Minerai.....	39
3.3.1.1 Lixiviação de polpa mineral.....	40
3.3.1.2 Lixiviação dos aglomerados de Rejeito de Garimpo.....	40
3.3.2 Caracterização dos Lixiviados.....	41
3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	42
3.5.1 Determinação da Concentração de Cianeto Livre.....	42
3.5.2 Análise dos Teores de Elementos Metálicos em Solução.....	42
3.5.3 Avaliação do pKa das Resinas.....	42
3.5.4 Análise Composicional – Espectroscopia de infravermelho.....	43
3.5.5 Porosidade – Área Superficial Interna.....	43
3.5.6 Identificação das Ligações Químicas.....	43
3.5.7 Observação Estrutural da Resina.....	44
3.5.8 Análise do Conteúdo de Nitrogênio e Cloro Totais.....	44
3.6 PROCEDIMENTOS DE IMPREGNAÇÃO.....	44
<b>4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>46</b>
4.1 AVALIAÇÃO DO USO DE RESINA TROCADORA DE IONS EM BASE A ESTRUTURAS HIPER-RETICULADAS (HYPER-SOL-MACRONET <sup>TM</sup> ) PARA EXTRAÇÃO DE OURO EM SOLUÇÃO CIANETADA.....	47
4.1.1 Introdução.....	47
4.1.2 Caracterização das resinas HYPER-SOL-MACRONET <sup>TM</sup> .....	48
4.1.3 Propriedades Físicas.....	49
4.1.4 Dependência do pH na extração do aurocianeto.....	50
4.1.4.1 Determinação experimental da carga efetiva de Cl e pKa.....	50
4.1.4.2 Determinação analítica dos conteúdos de N e de Cl nas resinas.....	53
4.1.4.3 Extração do Au(CN) <sub>2</sub> em função do pH.....	53
4.1.5 Carregamento de Ouro.....	54
4.1.5.1 Modelos de equilíbrio de adsorção.....	56
4.1.6 Natureza da espécie de Au(I) adsorvida.....	58
4.1.6 Cinética de extração de Au(CN) <sub>2</sub> .....	59
4.1.7 Comparação entre resina MN100 e Carvão Ativado.....	60
4.1.8 Modelo Cinético.....	60
4.1.9 Seletividade da resina MN100.....	63
4.1.10 Influência da concentração de cianeto livre.....	67
4.1.11 Eluição.....	68
4.1.12 CONCLUSÕES.....	72
4.2 EXTRAÇÃO SELETIVA DE Au E Hg DE SOLUÇÃO CIANETADA UTILIZANDO FIBRA INTERCAMBIADORA DE IONS BASE-FRACA (FIBAN AK22).....	73
4.2.1 Introdução.....	73
4.2.2 Características das fibras FIBAN.....	74
4.2.3 Testes de extração.....	75
4.2.3.1 Teste de Carregamento.....	75
4.2.3.2 Testes de Seletividade.....	76
4.2.4 Estudo de extração da Fibra AK22.....	77
4.2.4.1 Determinação experimental do pKa e capacidade de carga efetiva em Cl.....	77
4.2.4.2 Extração do Au(CN) <sub>2</sub> em função do pH.....	78
4.2.4.3 Estudo de Extração Seletiva de Au e Hg.....	79

4.2.4.4 Cinéticas de extração do ouro e mercúrio.....	82
4.2.4.5 Estudo de Carregamento de Ouro e Mercúrio.....	83
4.2.4.6 Eluição.....	84
4.2.5 Mecanismo de intercâmbio iônico da fibra AK22 na extração de Au e Hg.....	85
4.2.6 Avaliação da extração de cobre do efluente CIP da mina de Rio Narcea.....	86
4.2.6.1 Extração Seletiva.....	86
4.2.6.2 Estudo de Eluição.....	87
4.2.6.3 Recuperação do cobre do efluente CIP da Mina de Rio Narcea.....	88
4.2.7 Estudo qualitativo da hidrodinâmica de interação fibra/solução.....	90
4.2.8 Sugestão de equipamento de laboratório para o estudo de processos empregando fibras.....	93
4.2.9 CONCLUSÕES.....	94
4.2.10 CONSIDERAÇÕES.....	95
<b>4.3 ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE AUROCIANETO EM RESINA DE TROCA IÔNICA FUNCIONALIZADA COM GRUPO PIPERAZINA.....</b>	<b>96</b>
4.3.1 Introdução.....	96
4.3.2 Característica da resina aniônica funcionalizada com grupo piperazina.....	96
4.3.2.1 Característica Ácido-Base.....	97
4.3.3 Análise por espectro FTIR da resina-piperazina em diferentes pH.....	98
4.3.4 Análise por XPS da resina-piperazina a diferentes pH.....	99
4.3.5 Propriedades da extração do aurocianeto.....	101
4.3.5.1 Estudo por espectroscopia Infravermelho do carregamento da resina-piperazina.....	102
4.3.5.2 Análise por XPS da resina-piperazina carregada com ouro a diferentes pH.....	104
4.3.6 Estudo da eluição.....	106
4.3.7 Isoterma de adsorção do aurocianeto.....	108
4.3.8 Mecanismos de adsorção.....	110
4.3.9 Eficiência e seletividade de extração.....	110
4.3.10 Cinética de extração.....	111
4.3.4 CONCLUSÕES.....	117
<b>4.4 AVANÇOS DAS INVESTIGAÇÕES EM EXTRAÇÃO DE OUROCIANETADO EMPREGANDO RESINAS DE TROCA IÔNICA.....</b>	<b>118</b>
4.4.1 Resinas Impregnadas.....	118
4.4.1.1 Resultados.....	119
4.4.2 Fibras funcionalizadas com grupo Guanidina.....	121
4.4.3 Resinas Purolite A830W e A832.....	122
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>125</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>
<b>APÊNDICES</b>	

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Elementos possíveis de formar complexos com o ouro. <sup>10</sup>	7
Figura 2.2 – Fluxograma geral do Processo CIP <sup>28</sup>	14
Figura 2.2 – Fluxograma geral do Processo CIL <sup>28</sup>	15
Figura 2.4 – Limites semi-quantitativos de aplicação dos diferentes processos de separação. Troca Iônica (IX), Extração por Solvente (SX), Membranas Líquidas Suportadas (SLM) e Membranas Líquidas Emulsionadas (LSM)	17
Figura 2.5 – Modelos Estruturais dos tipos de resinas trocadoras de íons: <sup>31</sup> (a) Gel, (b) Macroporosa e (c) Isoporosa.	18
Figura 3.1 - Tipos de Reator Empregados	37
Figura 3.2 – Reator para trabalho com material de adsorvente fibroso	38
Figura 3.3 - Montagem de ensaio de extração/eluição: $d_1 = 0,5\text{cm}$ , $h_1 = 1\text{cm}$ ; $d_2 = 2\text{cm}$ , $H = 18\text{cm}$ , $h_2$ variável.	39
Figura 3.4 – Lixiviação em piscina do aglomerado de rejeito de garimpo.	41
Figura 4.1.1 - Imagem por MEV de gota da resina MN100, aumento 15.000 x; (a) superfície da resina, (b) seção interna.	50
Figura 4.1.2 – Comportamento em relação ao pH da extração de Cl, resina MN100 e MN300: massa = 0,2g, vol=20 ml.	51
Figura 4.1.3 – Determinação do volume de equivalência e $\text{pH}_{50}$ para amostras de resina MN300, massa = 0,2g, volume = 20 ml. (a) $\text{pH} = f(\text{vol.HCl})$ , (b) $d\text{pH}/d\text{vol} = f(\text{vol.HCl})$	52
Figura 4.1.4 – Determinação do pKa da resina MN300: (a) $\alpha = f(\text{pH})$ ; (b) $\text{pH} = f\{\log(\alpha/1-\alpha)\}$	53
Figura 4.1.5 – Extração de ouro (mgAu/g de resina) em função do pH de equilíbrio; Duração 6 h, [Au] = 20ppm; relação de fases $\approx 100$ ml/g.	54
Figura 4.1.6 – Carregamento de ouro nas resinas MN100 e MN200 em função da concentração de equilíbrio em solução.	55
Figura 4.1.7 – Carregamento de ouro na resina MN100 em função do volume de solução passante pela coluna. Teste em coluna, massa = 0,5g, volume = 1500 ml, [Au]=10 ppm.	56
Figura 4.1.8 - Isoterma de Langmuir, equilíbrio do ouro no sistema solução/resina MN100	57
Figura 4.1.9 - Registro do espectro Infravermelho de amostra de resina MN300 carregada com ouro.	58
Figura 4.1.10 – Cinética de extração de ouro pela resina MN100 à diferentes relações resina/solução (g/L); [Au] = 10ppm, pH inc.= 10; pH fin.= 8.	59
Figura 4.1.11 – Cinéticas de extração de ouro da resina MN100 e carvão ativo: Relação resina/solução 1g/L, [Au]inic.= 5 ppm, masa=0,5g, volume.= 500ml, pHinic.=10,5, pHfin.= 8.	60
Figura 4.1.12 – Curvas dos modelos empíricos de adsorção: (a) relação de fases 4g/L, [Au]inic.=10ppm, pHinic.= 10,5; (b) relação de fases 0,6 g/L, [Au]inic.=1,6 ppm, pHinic.=10.	63
Figura 4.1.13 – Carregamento seletivo da resina MN100 em função do volume: solução sintética, pH = 9.	64
Figura 4.1.14 – Extração em lixívia mineral; [Au] = 9,8 ppm. [Ag] = 2,3 ppm, [Cu] = 25,8 ppm, [Ni] = 5,4 ppm, [Fe] = 41,1 ppm, pH inic. = 10, pH fin. = 8, [CN]inic.= 130 ppm e [CN]fin = 0.	64
Figura 4.1.15 – Diagrama para $\text{Hg}^{2+}$ , $\log[\text{CN}^-]$ -pH	67
Figura 4.1.16 – Efeito da concentração de cianeto na extração de ouro; [Au] = 25ppm, relação solução/resina = 100 (w/w).	67
Figura 4.1.17 – Relação entre pH e [Au] em solução ao longo do tempo de extração: Resina MN100 = 0,125g, vol.=500 ml, [NaCN]inic.= 250 mg/L, [NaCN]fin.= 80 mg/L	68
Figura 4.1.18 – <i>Stripping</i> do ouro com NaCN 5g/l e NaCN 5g/L-40% etanol; Resina MN100, carga inicial = 14 mgAu/g	70
Figura 4.1.19 – Carga e descarga de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ; resina MN100, massa = 0,045 g, Extração: [Au]inic. = 50,4 ppm,	

[Au] <sub>fin</sub> = 40,3 ppm, pH <sub>inic</sub> = 9,2, pH <sub>fin</sub> = 7,5; <i>Stripping</i> : eluente NaCN 5g/L-40% etanol, [Au] <sub>fin</sub> =11,5, pH = 11,5.....	70
Figura 4.1.20 – Comparação de carga e descarga entre resinas MN100 e MN300.....	71
Figura 4.1.21 – Efeito da temperatura na eluição da resina MN300.....	71
Figura 4.2.1 – Carregamento de ouro nas fibras A5 e AK22; massa = 0,2 g, volume = 20 ml, tempo = 3h.....	75
Figura 4.2.2 – Curvas de: (a) pH = f(vol.HCl) e (b) $\delta pH/\delta vol.HCl = f(vol.HCl)$ .....	77
Figura 4.2.3 – Curvas para determinação do pK <sub>a</sub> (pK <sub>H1</sub> ) da fibra AK22: (a) $\alpha = f(pH)$ ; (b) $pH = f\{\log(\alpha/1-\alpha)\}$ .....	78
Figura 4.2.4 – Extração/Eluição do Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> em fibra AK22: massa = 0,2 g, volume = 100 ml, [Au] = 10 ppm .....	79
Figura 4.2.5 – Diagrama de equilíbrio do sistema Hg – CN.....	80
Figura 4.2.6 – Efeito do pH na distribuição das espécies de cianeto de mercúrio: (a) [CN]=0; (b) [CN]=100mg/g .....	80
Figura 4.2.7 – Extração de Au e Hg para diferentes condições de pH e [CN]; Fibras AK22 <sub>SO4</sub> e AK22 <sub>CN</sub> ; [Au] e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:100 ww (solução/fibra), Duração 3 h.....	81
Figura 4.2.8 – Extração de Au e Hg em função do pH; (a) Fibras AK22 <sub>SO4</sub> e (b) AK22 <sub>CN</sub> ; [Au] e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:200 ww (solução/fibra), Duração 2 h. ....	82
Figura 4.2.9 – Cinética de extração de Au (a) e Hg (b): Fibras AK22 <sub>SO4</sub> e AK22 <sub>CN</sub> ; [Au] = 7 ppm e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:200 ww (solução/fibra).....	83
Figura 4.2.10 – Isotermas de Carregamento de Au e Hg em fibra AK22; Relação de fases 1:100 ww (solução/fibra).....	84
Figura 4.2.11 - Extração de Au, Cu/5, Fe e Hg, AK22-1, AK22 <sub>SO4</sub> e AK22 <sub>CN</sub> , em função do pH de equilíbrio. (Os valores de carregamento de Cu representados graficamente correspondem a 1/5 do total).....	87
Figura 4.2.12 – Cinética de extração de Cu e monitoramento de pH e [NaCN].....	89
Figura 4.2.11 – <i>Stripping</i> de cobre, fibra AK22 <sub>SO4</sub> , eluente NaOH 0,2M.....	90
Figura 4.2.14 – Efeito da compressão da fibra em coluna.....	91
Figura 4.2.15 – Visualização da adsorção de Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>-</sup> na fibra AK22, em teste com reator convencional.....	92
Figura 4.2.16 – Observação da adsorção de cobre em fibra AK22, montagem em filtro de Buchener.....	92
Figura 4.2.17 – Sugestão de reator para emprego de fibra de troca iônica.....	93
Figura 4.2.18 – Modulo filtrante para estudo do desempenho hidrodinâmico.....	94
Figura 4.3.1 – Estrutura do grupo funcional etilhidroxipiperazina ligado a matriz polimérica (P).....	97
Figura 4.3.2 – Curvas de titulação das formas ácida (LH <sup>+</sup> ) e básica (L) da resina-piperazina: massa de resina 0,4g; 0,1M NaOH; 0,1M HCl.....	98
Figura 4.3.3 – Zona de Espectros de Infravermelho correspondente a vibração das ligações N-H da resina- piperazina para pH 2 e 12.....	99
Figura 4.3.4 – Efeito do pH sobre o pico de fotoelétron N(1s) da resina amina-piperazina.....	100
Figura 4.3.5 – Espectro XPS da resina-piperazina condicionada em diferentes pH: (a) pH2; (b) pH12.....	100
Figura 4.3.6 – Carregamento da resina amina-piperazina em função do pH: [Au] = 150ppm e relação de fases 1:1000 ww.....	101
Figura 4.3.7 – Espectros de Infravermelho da resina-piperazina não carregada e carregada com ouro cianeto. .	103
Figura 4.3.8 – Espectros fotoelétricos do Au(4f) adsorvido na resina-piperazina, relativo a extração em diferentes pH: (a) pH 2, (b) pH 12.....	104
Figura 4.3.9 – Espectros fotoelétricos da energia de ligação N(1s) na resina-piperazina carregada em diferentes pH. (a) pH 2 ; (b) pH 14. ....	105
Figura 4.3.10 – <i>Stripping</i> em coluna de resina-piperazina (39mgAu/g): soluções aquosas e com mescla de 40% de etanol de NaOH 1M.....	108
Figura 4.3.11 – Espectros XPS de N(1s) e Au(4f) para amostras de resina-piperazian eluídas.....	108
Figura 4.3.12 – Isoterma de equilíbrio da resina-piperazina em solução de Au(CN) <sub>22</sub> ; pH 10 e [CN] = 100 mg/L	

.....	109
Figura 4.3.13 – Comportamento retilíneo da isoterma do carregamento de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em resina-piperazina para concentrações diluídas. ....	110
Figura 4.3. 14 – Comportamento seletivo da resina-piperazina na extração dos cianocomplexos presentes em lixívia mineral: (a) carregamento (mgMe/g); (b) Percentagem de extração (%Me) .....	111
Figura 4.3.15 – Cinética comparativa entre resina-piperazina e IRA400: $[\text{Au}] = 10\text{ppm}$ , relação de fase 1:2500ww.....	112
Figura 4.3.16 – Cinética de extração do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em resina-piperazina. (a) $[\text{Au}] = 10\text{ppm}$ , $[\text{CN}] = 50\text{mg/L}$ , (b) $[\text{Au}] = 17\text{ppm}$ , $[\text{CN}] = 100\text{mg/L}$ ; relação de fases 1:10000 ww; temperatura $21^\circ\text{C}$ ; tamanho das pérolas de resina 0,4–0,6 mm; agitação vigorosa. ....	115
Figura 4.3.17 – Comparativo dos modelos cinéticos: $F(Y)$ versus $t$ .....	115
Figura 4.3.18 - Modelos cinéticos de difusão através da partícula: $F(Y)$ versus $t$ .....	116
Figura 4.4.1 – Efeito do pH na extração de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ : a) LIX79 35 % w/w em resina; TVEX; b) LIX79 25 % w/w impregnada em XAD2; c) LIX79 5% w/w dissolvida em Cumeno.....	121
Figura 4.4.2 – Extração de cianocomplexos a partir de solução multi-metals: $\text{Cu} = 100\text{ppm}$ , $\text{Fe}$ , $\text{Au}$ e $\text{Hg} = 10\text{ppm}$ ; pH inicial = 11,7 ; pH final $\sim 7$ .....	122
Figura 4.4.3 – Extração de $\text{Cu}$ , $\text{Au}$ , $\text{Fe}$ e $\text{Hg}$ pelas resinas A-830W e A-832.....	123
Figura 4.4.4 – Eluição das resinas A-830W e A-832 .....	124

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estruturas e Propriedades de Grupos Funcionais de Intercâmbio Iônico.....	24
Tabela 3.1 – Condições de cianetação das amostras de minério .....	40
Tabela 3.2 - Conteúdo de metais dissolvidos e cianetáveis .....	42
Tabela 4.1.1 – Características das resinas Macronet .....	49
Tabela 4.1.2 – Geometria da microporosidade da resina Macronet, para distintos modelos. <sup>35</sup> .....	50
Tabela 4.1.3 – Valores de $C_{Cl}$ e $pK_a$ , para resinas MN100 e MN300 .....	53
Tabela 4.1.4 – Características de carregamento resinas MN100 e MN300 .....	54
Tabela 4.1.5 – Comparação dos carregamentos em ouro para amostras de resinas pré-lavadas MN100 e MN300: relação solução/resina = 1:100 (ww).....	56
Tabela 4.1.6 – Valores dos parâmetros ajustados aos modelos de adsorção .....	62
Tabela 4.1.7 – Coeficientes de Seletividade $K_S$ (Au) da resina MN100 em reação a outros cianometais .....	65
Tabela 4.1.8 – Extração de Au e Hg pela resina MN100: massa = 0,2 g, vol. = 20 ml, [Au] = [Hg] = 10 ppm .....	66
Tabela 4.1.9 – Eluição (%) do ouro carregado em Resina MN100 .....	69
Tabela 4.2.1 – Trocadores Iônicos Fibrosos .....	74
Tabela 4.2.2 – Coeficiente de Seletividade $K_S$ (Au) para as fibras AK22 (1:100 ww) e A5 (1:200 ww) .....	76
Tabela 4.2.3 – Eluição do mercúrio em Fibra AK22 .....	84
Tabela 4.2.4 – Extração por fibras AK22-1, AK22 <sub>SO4</sub> e AK22 <sub>CN</sub> : Concentrações iniciais: Au (9ppm), Cu (100ppm), Fe (17ppm) e Hg (7ppm), Relação de fases 1:100 (solução/fibra). .....	87
Tabela 4.2.5 – Rendimentos da eluição por NaOH 0,5M.; fibra AK22.....	88
Tabela 4.2.6 – Ensaios de extração/eluição, Fibra AK22 <sub>SO4</sub> , Efluente CIP de Rios Narcea. ....	88
Tabela 4.2.7 – Ensaios de extração, fibra AK22 <sub>SO4</sub> , Solução Sintética, Duração 7 h.....	90
Tabela 4.3.1 – Compilação das bandas de frequência do CN observados no carregamento de ouro da resina- piperazina, descritos na bibliografia <sup>38,94</sup> e valores analisados neste estudo (*). .....	103

Tabela 4.3.2 – Percentuais de participação das áreas dos picos N(CN) e N(H <sup>+</sup> ) na área total do espectro N(1s) para carregamentos em diferentes pH; Resina-piperazina .....	106
Tabela 4.3.3 – <i>Stripping</i> do Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> adsorvido em resina-piperazina .....	107
Tabela 4.3.4 – Características das lixívias minerais: Testes de seletividade da resina-piperazina.....	111
Tabela 4.3.5 – Coeficientes de seletividade da resina-piperazina em relação ao Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> : Lixívia clarificada .....	111
Tabela 4.3.6 – Regressão linear das funções [-ln(1-U <sup>2</sup> )] e [3-3((1-U) <sup>23</sup> -2U] versus tempo (t): Resina-piperazina ..	116
Tabela 4.4.1 – Áreas superficiais da resina impregnada e seu polímero suporte.....	120
Tabela 4.4.2 – Carregamento de ouro em resinas impregnadas: solução de Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> : [Au] = 20ppm; relação de fases (resina/solução) 1:100 ww.....	120
Tabela 4.4.3 – Fibras funcionalizadas em base a grupo Amina-Guanidina.....	122
Tabela 4.4.4 – Características das resinas A-830W e A-832 .....	123

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $A_C$  - área da camada limite por massa de adsorvente
- $a$  - coeficiente estequiométrico da reação de troca iônica
- $\alpha$  - Grau de Dissociação da forma ácida
- $C_R$  - Capacidade total de protonação da resina; eq/kg ou M/kg
- $D$  - coeficiente de difusão na fase líquida
- $D_{ej}$  - coeficiente de difusão efetivo
- $D_r$  - coeficiente de difusão na resina
- $K$  - parâmetro de proporcionalidade do modelo de isoterma linear;
- $K_a$  - Constante de Acidez,  $pK_a$  cologarítmo de  $K_a$
- $K_L$  - parâmetro de proporcionalidade do modelo de isoterma de Langmuir
- $K_{MA}$  - constante de transferência de massa do contra-íon A
- $K_s$  - coeficiente de seletividade
- $k_f$  - coeficiente global de transferência de massa
- $k_i$  - constante de velocidade a volume infinito
- $k_v$  - constante de velocidade
- $k_q$  - constante de velocidade da reação química
- $n_f$  - expoente do modelo de isoterma de Freundlich
- $r_o$  - raio da pérola de resina
- $S$  - índice de seletividade
- $X_A$  - concentração da espécie "A" em solução; (ppm ou mg/L)
- $Y_A$  - concentração da espécie "A" em um adsorvente sólido; (mg/g)
- $Y_f$  - parâmetro de capacidade de carregamento do modelo de Freundlich
- $Y^+$  - carga de saturação em condições experimentais

## RESUMO

O emprego de resinas trocadoras de íons na adsorção de ouro dissolvido em soluções cianetadas, típicas de processos hidrometalúrgicos de cianetação de minérios auríferos foi avaliada para alguns tipos de resina com propriedades base fraca de estrutura macroporosas e fibrosas.

Três tipos de resinas receberam um maior aprofundamento de estudo em referência ao desempenho de extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  e cianocomplexos de Ag, Ni, Cu, Fe e Hg: (1) resinas Hypersol Macronet produzidas pela Purolite, Inglaterra, (2) resina Fiban (AK22) em base a material fibroso tecido na forma de manta produzidas por Ecofil-Delco, Bielorrússia, e (3) resina em base a grupo piperazina (em fase de desenvolvimento) sintetizada nos laboratórios do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Ciências Weizmann, Israel. Este trabalho contém ao final alguns resultados iniciais dos trabalhos de avaliação com resinas impregnadas, resinas protótipos e resinas comerciais, com características e propriedades potencialmente de interesse à hidrometalurgia de minérios auríferos.

As principais características e propriedades avaliadas foram: pKa, carregamento, seletividade, cinética e eficiência de eluição. Os testes foram realizados em escala de laboratório, utilizando predominantemente soluções sintéticas e lixívias minerais de amostras de minérios brasileiros.

Os resultados deste estudo mostraram a potencialidade do uso de resinas base fraca para extração de ouro em solução principalmente quanto aos aspectos de carregamento, seletividade e eluição. Estes comportamentos podem ser determinados pela combinação de fatores, tais como: a) propriedade ácido-base do grupo funcional, b) balanço do grau de hidrofobicidade da matriz polimérica e c) alta área superficial da resina. Não foram obtidos comportamentos ideais de extração de ouro frente a pH moderadamente alcalino, mas os resultados se aproximaram àqueles esperados quando empregados grupo funcional de alto pKa, como para a resina-piperazina ou guanidina. Por outro lado ganhos de eficiência em capacidade de carregamento em ambientes alcalinos podem ser alcançados com a introdução de grupos amina base forte, como observado para resinas Hypersol Macronet. A resina fibrosa AK22 demonstrou interessante comportamento seletivo em função da faixa de pH na extração dos cianocomplexos de ouro ( $\text{pH}<10$ ) e mercúrio ( $\text{pH}>11$ ).

## ABSTRACT

The use of ion exchange resins for gold recovery from typical cyanide leach solutions in hydrometallurgy process was evaluated for some weak base resins with macroporous and fibrous structure.

More extensive investigations were carried out on three types of resins, respect their performance of  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  and cyanide complexes of Ag, Ni, Cu, Fe e Hg extraction: (1) Hypersol Macronet resin made from Purolite, England, (2) Fibrous resin Fiban (AK22) textile form as mantle made from Ecofil-Delco, Bielorussian, and (3) resin with piperazin functional group (development stage) sintetized in the laboratory of Department of Organic Chemistry of Weizmann Cientific Institute, Israel. This work also presents some initial results about the evaluation in other resins with potential interest to gold hydrometallurgy.

To evaluate which resins might show promising results determined characteristics and proprieties were measured as: pKa, loading, selectivity, kinetic and elution efficiency. For experimental measurement, small-scale dynamic contacts between resin and metal-cyanide complexes were effected, used both synthetic and real cyanide solutions, the last obtained from the leaching of a gold mineral ore from Brazil.

Resins with a weak base functionality show promising results when applied to the extraction of goldcyanide from cyanide media mainly in terms of loading, separation and stripping factors. These behaviours can be determined by the combination of factors, among then the following could be pointed out: a) the suitable functional group's acid-base properties, b) the balanced degree of hydrophobicity of the polymer matrix and c) the high surface area of the resin. The best results of gold extraction weren't yet achieved in moderately alkaline pH values, but results are close to those expected when functionalised with groups as piperazine or guanidine extracting, are employed. In the other hand, gains in loading efficiency, independently of pH, were reach with the introduction a few percent the strong amino groups in resin, as Hypersol Macronet. Fibrous resin AK22 presented the interesting selectivity behaviour between gold and mercury cyanide where the gold was extract at  $\text{pH} < 10$  and when the eluted to gold had begin the mercury was extract in  $\text{pH} > 11$ .

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 APRESENTAÇÃO

No decorrer deste século, a produção de ouro provém, cada vez mais, da exploração de jazidas menos ricas (baixos teores) e de mineralogias complexas, com partículas de ouro muito finas e/ou associadas a outros minerais. Tais características são pouco adequadas aos processos tradicionais menos seletivos, ou seja, aqueles que empregam as diferenças densimétricas dos minerais para sua separação. Assim, a mineração do ouro recebeu o aporte do desenvolvimento de várias outras tecnologias, tais como os processos físico-químicos (flotação) e hidrometalúrgicos (lixiviação com solução de cianeto).

A resina de troca iônica se apresenta com boa potencialidade de emprego em processos hidrometalúrgicos, como material adsorvente do ouro dissolvido em lixívias minerais, competindo como alternativa à utilização do carvão ativado, atualmente muito utilizado nas plantas hidrometalúrgicas de tratamento de minérios auríferos.

O presente estudo, objeto de Tese de Doutorado, que aborda a avaliação de resinas trocadoras de íons para seu emprego na hidrometalurgia de minerais auríferos é fruto do esforço de pesquisa na área de hidrometalurgia que vem sendo realizado pelo Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em cooperação com o Departamento de Engenharia Química da *Universitat Politècnica de Catalunya*, Espanha. O enfoque dado à investigação, em grande medida, é uma continuidade ao projeto PADCT, Desenvolvimento de Tecnologias e Otimização de Processos Extrativos na Área de Hidrometalurgia, executado pelo LAPROM em parceria com a Cia. Vale do Rio Doce, que recebeu também a colaboração do Dep. de Engenharia Química/UPC quanto ao estudo do potencial de aplicação das resinas para a extração do aurocianeto. O trabalho também foi direcionado pelo projeto *Meyora y Corrección de Actividades de Mineración de Oro No-Controladas Altamente Contaminantes (Garimpos) y Reducción de su Impacto Ambiental en Areas del "Amazonas"*, patrocinado pelo *Centre de Cooperació per al Desenvolupament/UPC* com a participação do LAPROM/UFRGS e do Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM, no sentido de estudar a extração de ouro e mercúrio de lixívia cianetadas.

A cooperação com o Departamento de Engenharia Química/UPC, onde foram realizados os trabalhos experimentais, possibilitou o melhor aporte de conhecimento e experiência na área de troca iônica, além de somar os

esforços na investigação dos processos hidrometalúrgicos de metais nobres.

Esta memória contém uma primeira parte introdutória, onde são comentados resumidamente aspectos tecnológicos do beneficiamento de minérios auríferos e uma abordagem do emprego da resina trocadora de íons na extração do aurocianeto, quanto a suas características físico-químicas e propriedades adsorptivas, enfatizando sua potencialidade como alternativa ao carvão ativado. Na seqüência é apresentada a metodologia experimental utilizada neste trabalho, para então focar separadamente, na forma de capítulos, os trabalhos experimentais de avaliação de cada um dos tipos de resinas estudadas.

Da leitura deste trabalho se observa o caráter predominantemente experimental do estudo realizado e, em certa medida, exploratório, uma vez que as diferentes resinas estudadas não tiveram o mesmo aprofundamento de investigação. Tal atitude foi decorrência de uma série de razões, entre elas, a proposição de dedicar o estudo experimental a avaliar aquelas resinas cujas características indicassem sua potencial aplicação industrial, concentrando o estudo sobre as propriedades mais determinantes para seu futuro emprego.

Por ordem de apresentação no trabalho, os tipos de resinas sintéticas estudadas foram:

- Resinas comerciais macroporosas hiper-reticulada aniônicas base fraca – Purolite Hypersol Macronet;
- Resinas comerciais fibrosas aniônicas base-fraca – FIBAN;
- Resina aniônica base fraca em desenvolvimento pelo Instituto Weizmann, Israel;
- Resinas impregnadas com extratante (impregnação em laboratório e pelo método TVEX).

## **1.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO**

O uso de resinas trocadoras de íons na hidrometalurgia do ouro (processo de extração em lixívia cianetada de mineral) ainda não é de utilização corrente na indústria mineral. É de conhecimento que seu maior emprego vem ocorrendo em minerações situadas em países da Ex-União Soviética e Indonésia, porém muito pouco se sabe dos detalhes técnicos e resultados alcançados por estas plantas industriais. Via de regra, estes processos industriais utilizam resinas aniônicas base forte (grupos funcionais de aminas quaternárias), as quais apresentam grande capacidade de carga, porém com baixa seletividade e de difícil eluição. A experiência industrial mais conhecida de tratamento de minério de ouro empregando resina de troca iônica, em seus detalhes técnicos, se deu na África do Sul na planta piloto da mina de Golden Jubille, onde também utilizaram resina base forte.

Por outro lado, um grande esforço de investigação tem sido feito em estudar resinas aniônicas base fraca (aminas primárias, secundárias e terciárias), por suas propriedades de fácil eluição, além destas apresentarem melhor seletividade ao ouro frente aos outros metais base presentes nos lixivados. Muitas destas investigações vão no sentido de superar o maior impasse ao emprego de resinas base fraca, que é sua perda de eficiência a medida que aumenta a alcalinidade da solução,

visando torna-la competitiva tecnicamente ao carvão ativado.

No mundo, como no Brasil, a hidrometalurgia responde por grande parte da produção de ouro. Atualmente no Brasil 70 % do ouro beneficiado provém de plantas de lixiviação com cianeto, onde na etapa de concentração é empregado o carvão ativado como adsorvente.

O potencial em recursos minerais de ouro e outros metais onde a hidrometalurgia é largamente utilizada, situam o Brasil como provedor mundial de insumos minero-metalúrgicos, o que impõe a necessidade da manutenção da pesquisa nas novas tecnologias que surgem no âmbito deste setor industrial.

Ante estes precedentes se estabeleceu como objetivo estudar a aplicação de um conjunto de resinas sintéticas trocadoras de ânions, com características predominantemente base fracas, para a recuperação de metais nobres, principalmente o ouro, presentes em soluções cianetadas, visando avaliar sua viabilidade técnica quando empregados os processos industriais tradicionais da hidrometalurgia de minérios auríferos. Portanto, os estudos buscaram conhecer o comportamento da resina e estabelecer as condições ótimas à extração do ouro, ou seja, as propriedades de carregamento, cinética, seletividade e reextração, tendo presente, as características da lixívia mineral (presença de outros cianocomplexos de metais nobres e pesados, baixas concentrações e alta alcalinidade).

A proposta de avaliar o emprego de resinas de troca iônica para a extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  e metais associados, direcionou o estudo sobre vários tipos de resinas com características potenciais a alcançar bons resultados de extração.

De modo geral as etapas do estudo desenvolvido foram as seguintes:

- a) Caracterização das lixívias produzidas pela cianetação direta das amostras de minérios;
- b) Avaliação dos materiais trocadores de íons com respeito a extração de ouro: resinas comerciais em forma de pérolas, resinas de troca iônica em base a materiais fibrosos e resinas impregnadas;
- c) Estudos da eficiência das resinas frente às condições de processo (carregamento, cinética, seletividade e eluição);
- d) Estudos de caracterização físico-química dos materiais quanto às propriedades ácido-base das resinas, os conteúdos em grupo funcionais ativos, características estruturais e determinação quantitativa e qualitativa dos contra-íons adsorvidos;
- e) Ensaios de extração de ouro em lixívias minerais.

Os principais parâmetros controlados durante os estudos experimentais de extração foram a acidez do meio (pH), a concentração de cianeto ( $[\text{CN}^-]$ ), a concentração de metais e suas inter-relações com o carregamento, cinética e seletividade das resinas estudadas.

Para os estudos com lixívias e polpas minerais escolheu-se amostras minerais com características distintas. As amostras de minério primário sulfetado foram fornecidas pela Cia. Vale do Rio Doce sendo provenientes das jazidas da Mina de Riacho dos Machados (Minas Gerais – Brasil), atualmente sem atividade produtora e da Mina Fazenda

Brasileiro (Bahía – Brasil), cuja produção oscila ao redor de 10 ton de ouro/ano. Considerando a importância atividade garimpeira, que responde por uma significativa parcela da produção brasileira de ouro, e principalmente, o potencial mineral das regiões onde esta atividade vem se desenvolvendo, a introdução de tecnologias mais adequadas e os prejuízos causados ao meio ambiente, elegeu-se o garimpo abandonado de Genipapo (Rondônia – Brasil) de onde foram coletadas amostras do rejeito e do concentrado do rejeito. Foram realizados também testes empregando efluente (polpa) oriundo da planta CIP da mina de ouro de Rio Narcea (Asturias, Espanha).

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

O tratamento de minérios auríferos através do processo de cianetação, conhecido e utilizado a mais de 100 anos, teve seu emprego incrementado na mineração do ouro nas últimas três décadas. Isto foi resultado da intensa mecanização, e incremento da escala de produção, impulsionado pelo aumento no preço mundial do ouro, o que permitiu o desenvolvimento e aplicação do processo hidrometalúrgico de cianetação. Por sua vez, este novo perfil da mineração de ouro representou o aumento das explorações de jazimentos auríferos de baixos teores, como também a recuperação do ouro fino (<0,1 mm) ou o tratamento de rejeitos de outros processos de beneficiamento.

Grande parte do êxito do processo de cianetação de minérios auríferos é devido ao processo de recuperação do ouro dissolvido na lixívia mediante emprego do carvão ativado como adsorvente. A versatilidade do emprego do carvão ativado combinado a eficiência obtida nas plantas industriais tem propiciado sua ampla adoção na etapa de concentração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , suplantando técnicas tradicionais como a cementação com zinco, que responde atualmente por menos de 10% da produção mundial de ouro obtida em tratamento hidrometalúrgico.

Todavia o carvão ativo apresenta algumas desvantagens, tais como: (1) a necessidade de sua regeneração térmica, o que representa importantes custos de investimento e operação, (2) a perda de capacidade de carga por sofrer a contaminação de carbonato de cálcio, materiais orgânicos (matéria húmica, fúlvica) e argilas., o que obriga a eliminação destas impurezas mediante processos de lavagem ou reativação, (3) a ação nociva de surfactantes e óxidos minerais empregados nas etapas de pré-concentração por flotação ou pré-oxidação, que reduzem a capacidade de carregamento, e (4) as perdas de ouro decorrentes da degradação física das partículas de carvão.

Para estes casos o emprego de adsorventes resistentes aos elementos contaminantes, como as resinas de trocadoras de íons, poderiam supor uma alternativa à utilização do carvão ativo.

O descobrimento em 1935 que certas resinas sintéticas apresentavam propriedades de intercâmbio iônico propiciou uma vasta gama de aplicações. Assim, no ano de 1949 se constatava a possibilidade do uso de resinas de troca iônica na recuperação do ouro dissolvido em soluções cianetadas.<sup>1,2</sup>

Atualmente o carvão ativado ainda representa a maior parte ( $\pm 75\%$ ) da produção de ouro obtida por processos de cianetação. Isto se deve principalmente à grande experiência adquirida e desenvolvimento de tecnologia, mas sobretudo pelos resultados operacionais satisfatórios que o carvão ativado apresenta para um amplo espectro de minérios auríferos..

Todavia, os restantes 25% da produção de ouro, extraídos a partir de lixívia cianetada, são obtidos empregando trocadores iônicos sólidos. Esta parcela da produção de ouro provém em sua totalidade de minerações em países da ex-União Soviética e Indonésia, onde o emprego industrial de resinas de intercâmbio iônico está mais difundido, porém pouco divulgado tecnicamente.

Os resultados alcançados pelos esforços em pesquisa já demonstraram serem as resinas trocadoras de íons uma alternativa potencialmente vantajosa ao uso do carvão ativado. Possibilitam obter vantagens frente ao carvão ativado, tais como:<sup>3</sup> (1) maior capacidade de carga, (2) cinética mais rápida, (3) não exigem processos de regeneração custosos, (4) não apresentam perdas de eficiência pela ação de reativos orgânicos, argilas ou carbonato de cálcio, e (5) são materiais que possibilitam sofrer modificações estruturais e funcionais de forma a favorecer seu desempenho quanto a capacidade e seletividade.<sup>4</sup>

Com sua aplicação consagrada no tratamento de minérios de urânio, as resinas trocadoras de íons foram utilizadas pela primeira vez em processos de tratamento de minerais de ouro na mina de Muruntau (URSS -1970), em um processo de extração de resina em polpa (RIP).<sup>5</sup> Em 1988 na África do Sul, na mina de Golden Jubilee, foram realizados ensaios comparativos entre o carvão ativado e a resina, em uma planta piloto para 250 t/dia de minério.<sup>6</sup> Os testes mostraram o melhor desempenho da resina para superar as dificuldades geradas pela grande quantidade de material húmico presente no mineral, que contaminava o carvão ativado reduzindo muito sua eficiência de carregamento.

A utilização de resina como co-extratante de outros complexos metálicos de cianeto, como cobalto, cobre, níquel, zinco ou ferro é de interesse em plantas de minérios polimetálicos, tanto no sentido de sua recuperação, como na descontaminação dos efluentes. Os primeiros estudos para o tratamento de efluentes líquidos cianetados foram realizados por Goldblatt (1959), utilizando uma combinação de resinas, que em uma primeira etapa emprega resina aniônica fraca para extrair os complexos ciano-metálicos, enquanto que na segunda etapa o cianeto livre é removido da solução por adsorção em resina aniônica forte. Desde então, muitos esforços foram dirigidos a solucionar a etapa mais crítica que é a eluição. Costa e Ciminelli (1995)<sup>7</sup> realizaram estudos de dessorção de efluentes de plantas CIP brasileiras utilizando vários eluentes (ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, tiourea e combinações destes), obtendo bons resultados.

## 2.2 O MINÉRIO DE OURO

O ouro é um metal amarelo de densidade elevada ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ), maleável e inerte em condições de temperatura e pressão ambiente. Se apresenta em três estados de oxidação: nativo ou livre – Au (metal); auroso - Au (I); e áurico - Au(III). Pertence ao Grupo 1B da Tabela Periódica ao lado do cobre (Cu) e da prata (Ag), com os quais apresenta similitudes cristalográficas. Sua natureza siderófila explica sua ocorrência mais comum na forma nativa ou como ligas metálicas. O ouro nativo contém entre 85% e 95% de ouro, sendo o restante tipicamente prata ou cobre. Com a prata constitui uma extensa gama de mesclas sólidas, sendo conhecido como *electrum* ou *electro* quando a prata está em

quantidades maiores do que 20%.<sup>8,9</sup>

Deve ser ressaltado o comportamento apresentado pelos elementos do grupo 1B em constituírem complexos estáveis com elementos ligandos (*donor*), menos eletronegativos. Tal propriedade tem especial importância à compreensão e aplicação dos processos hidrometalúrgicos de ouro. A Figura 2.1 mostra esquematicamente a relação entre eletronegatividade e estabilidade dos complexos de ouro.<sup>10</sup>

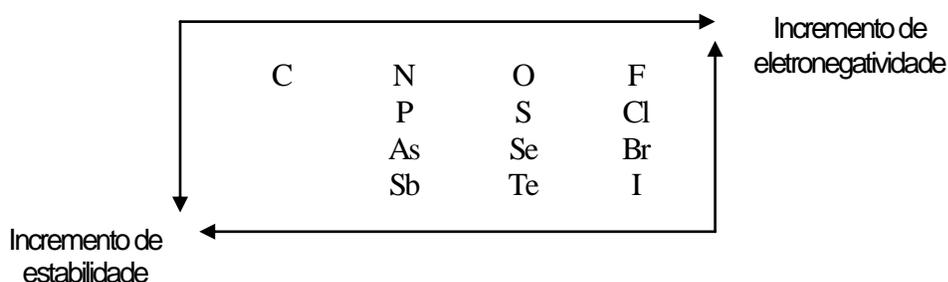


Figura 2.1 – Elementos possíveis de formar complexos com o ouro.<sup>10</sup>

Isto explica a seguinte ordem de estabilidade para os complexos de ouro:  $Se=C(NH_2)_2 > S=C(NH_2)_2 > O=C(NH_2)_2$ , ou  $CN^- > NH_2 > H_2O$  (átomo *donor* em *italico*). Os ligandos menos eletronegativos (S, Se, P e C) formam complexos mais estáveis com íons metálicos de menor valência, como o Au(I) e o Ag(I), enquanto os ligandos fortes preferem íons de valência elevada, como o Au(III).<sup>10</sup>

### 2.1.1 Depósitos Minerais de Ouro

O ouro é encontrado na natureza em depósitos minerais, formados por acumulações ou concentrações mineralógicas originadas por fenômenos endógenos, como o magmatismo e o metamorfismo (depósitos primários), ou devido a fenômenos exógenos, como o intemperismo ou sedimentações (depósitos secundários).

Na natureza o ouro ocorre principalmente em estado metálico (ouro nativo), na forma de partículas livres ou associadas a outros minerais, principalmente a sulfetos de ferro, arsênico e cobre. Em menor quantidade se apresenta combinado a outros elementos na forma de mineral, dentre os quais os teluretos são os mais comuns.<sup>8,9</sup>

Há muitas classificações para os depósitos de ouro. Mardsen & House (1992)<sup>11</sup> propõem classificá-los segundo suas características mineralógicas, enfocando o tipo de processamento mineral necessário a recuperação do ouro. A classificação se divide em dois grandes grupos. O primeiro abarca aos depósitos minerais de ouro propriamente ditos, que são: (a) depósitos em *placers*, (ouro livre em forma de partículas), tratados por processos gravimétricos, (b) minérios que exigem cominuição para liberar o ouro, subdivididos de acordo com a mineralogia da matriz e do ouro, ou seja com matrizes: quartzosa, polimetálica rica em prata, de sulfetos metálicos, carbonosa e de minerais de teluretos. O segundo grupo se compõem dos materiais secundários, como os concentrados gravimétricos e de flotação e os rejeitos destes

processos ou materiais de reciclagem contendo ouro.

Nos depósitos de *placers* a mineralogia pode estar composta de areias quartzosas, argilas minerais e óxidos metálicos, principalmente de ferro, e outros minerais pesados. Por sua vez, nos depósitos primários, em rocha sã, o ouro está freqüentemente associado a sulfetos, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), marcassita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), oropigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) e esfalerita ( $\text{ZnS}$ ). Estas associações se apresentam na forma de pequeníssimas inclusões de ouro nativo na matriz mineral, com tamanhos microscópicos e sub-microscópicos. Para sua liberação ou exposição é necessário moer a rocha.

## 2.1.2 Caracterização Tecnológica

A eleição do processo de beneficiamento deve combinar viabilidade tecnológica e econômica, a qual está determinada por um conjunto de fatores, que engloba desde o conhecimento da reserva, sua mineralogia e a riqueza do minério, até a avaliação dos aspectos de infra-estrutura e mercado, passando pelos estudos de caracterização tecnológicos.

Veiga e Porphírio (1982)<sup>12</sup> definem caracterização tecnológica ao estudo de avaliação das propriedades de um minério, com o objetivo de colher dados para estabelecer o fluxograma do processo. Este estudo abarca:

- Complementar os estudos mineralógicos do jazimento, determinando a composição dos demais tipos de minerais presentes e associados ao mineral precioso;
- Identificar a totalidade dos minerais presentes na rocha e compreender seu comportamento, quando estes são submetidos aos diferentes processos de beneficiamento e/ou de metalurgia extrativa;
- Determinar os rendimentos e qualidade dos produtos obtidos (sejam concentrados ou substâncias puras), para os diferentes processos de tratamento mineral propostos;

Para o minério aurífero é importante o conhecimento de uma série de propriedades e características, entre elas:<sup>12</sup>

13

- Riqueza do minério;
- Distribuição granulométrica, morfologia e forma das partículas de ouro ou mineral de ouro presente (ouro nativo, teluretos, ouro associado a sulfetos, ouro associado a silicato, etc.);
- Faixa granulométrica do minério em função da liberação ou exposição da partícula de ouro;

Estas informações sobre a composição e textura do minério e do mineral são obtidas utilizando a combinação de metodologias e análises instrumentais que possibilitam avaliações qualitativas e quantitativas.

Para a detecção e quantificação do ouro e demais elementos é possível a utilização de métodos como *fire assay*, digestão ácida e técnicas espectroscópicas (espectroscopia de absorção atômica - EAA, espectroscopia de emissão por plasma - *inductively coupled plasma* - ICP). Na avaliação mineralógica qualitativa e semi-quantitativa são empregadas principalmente: a difração de raios-X e a microscopia óptica.

No reconhecimento das características de textura, concenentes a informações sobre associações entre elementos e minerais de maior interesse, as técnicas mais difundidas são as seguintes:

a) Microscopia óptica - reconhecimento das fases minerais de ganga e dos minerais ricos através do estudo petrográfico em lâminas e seções polidas de rocha, e avaliações das fases minerais liberadas em amostras moídas do minério, do concentrado e do rejeito;<sup>14,15</sup>

b) Diagnóstico de lixiviação - determina os níveis de associação do ouro com os minerais por meio de dissoluções do ouro em uma seqüência de etapas de digestões utilizando reativos cada vez mais fortes, associando o agente dissolvente ao mineral onde o ouro está encapsulado;<sup>16</sup>

c) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - proporciona informações sobre a morfologia, textura e porosidade das partículas;

d) Espectroscopia Mossbauer - determina o estado químico do ouro, distinguindo entre ouro nativo e ouro combinado quimicamente em um mineral.

## **2.2 PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS AURÍFEROS**

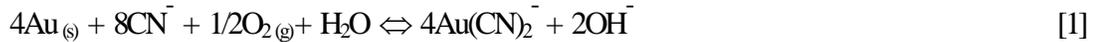
No tratamento de minérios de metais preciosos são utilizados métodos gravimétricos, físico-químicos (flotação) e metalúrgicos (piro e hidrometalúrgico). É muito comum a utilização combinada desses métodos, onde as etapas de pré-concentração são realizadas por processos gravimétricos e/ou por flotação. O concentrado segue então a uma etapa pirometalúrgica, enquanto a fração pobre é levada, na maioria dos casos, ao processo hidrometalúrgico de lixiviação.

Minérios de jazimentos auríferos pobres normalmente são tratados por métodos hidrometalúrgicos (cianetação). Basicamente a seqüência das etapas unitárias do tratamento são as seguintes: cominuição (ou fragmentação), pré-oxidação, lixiviação, concentração e recuperação final na forma de ouro metálico utilizando o método de redução eletrolítica.

### **2.2.1 Lixiviação**

A lixiviação com cianeto consiste na dissolução do ouro contido na fase mineral, em um ambiente oxidante e alcalino, formando o complexo solúvel aurocianeto. O grau de exposição do ouro ao ataque do lixiviante é o fator principal para a determinação da eficiência de sua dissolução. O sal de cianeto mais empregado é o cianeto de sódio (NaCN). A lixiviação deve transcorrer em níveis de pH acima de 10, condições nas quais não se produz a geração do gás tóxico ácido cianídrico. Na indústria é utilizado comumente como corretor de pH o óxido de cálcio.<sup>17,18</sup>

A reação de dissolução do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em soluções de cianeto pode ser representada pela equação proposta por Elsner em 1846;



A solução (lixívia) obtida na etapa de lixiviação de um minério aurífero além de conter dissolvido o  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , pode apresentar outros cianocomplexos metálicos (Cu, Ni, Ag, Fe, Hg, Zn), dependendo da sua matriz mineral.

Os mais de 100 anos de emprego industrial do cianeto na hidrometalurgia do ouro se devem principalmente a grande estabilidade apresentada pelo seu complexo e dada a eficácia na dissolução do ouro, inclusive em baixas concentrações de cianeto livre (CN), da ordem de 0,01 %.<sup>19</sup> Estas propriedades permitem o emprego de soluções diluídas de cianeto com boa eficiência do processo. No entanto, muitos fatores influem no rendimento da lixiviação, como: o grau de exposição da partícula de ouro, a polarização superficial da partícula metálica, normalmente devido a íons sulfetos, e a presença de competidores pelo cianeto "cianicidas", como o caso da pirrotita,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). As reações [2] e [3] descrevem o comportamento cianicida da pirrotita:<sup>19</sup>



Outros lixiviantes de minérios de ouro, como o ácido clorídrico que chegou a ser utilizado no início do século, estão sendo pesquisados. São eles a tiourea e a solução amoniacal de tiosulfato,<sup>9</sup> que já foram aplicados industrialmente, porém ainda com restrições, o brometo e o iodeto, este, ainda não testados em planta industrial.

Industrialmente, os processos de lixiviação se classificam segundo a forma de contato entre o minério e a solução cianetada.

### 2.2.1.1 Lixiviação em pilha (*Heap Leaching*)

Este método consiste em dispor o minério fragmentado (britado) em montes ou pilhas e sobre elas aspergir a solução de cianeto, que percola ao interior da pilha, logrando assim fazer o contato com o ouro exposto. A lixiviação em pilhas é empregada para minérios muito pobres, os quais não admitem os custos de moagem. A rocha, em geral oxidada, sofre uma britagem a granulometria máxima (*top size*) ao redor de 4 mm, o que promove a exposição parcial do ouro.

O tempo necessário para completar a lixiviação de uma pilha pode alcançar vários meses até que o licor alcance concentrações entre 1 e 5 ppm.<sup>20</sup> Os rendimentos do processo de lixiviação podem chegar no máximo a 80 % de dissolução do ouro contido no minério. É usual adicionar ao minério porções de cimento ou cal, buscando aglomerar o material argiloso e impedir a formação de espaços impermeáveis que prejudiquem a percolação da lixívia ao interior da pilha, além de auxiliar a manutenção do pH em níveis da alcalinidade desejada.

### 2.2.1.2 Lixiviação em piscina (*Vat Leaching*)

Neste caso o minério é depositado em tanques ou piscinas e mantido submerso na solução de cianeto. Como na técnica de lixiviação em pilhas, também aqui o método se aplica para minérios com baixos teores em ouro e sujeitos

apenas a britagem, sendo mais recomendado para minérios onde o ouro está muito exposto e/ou apresenta variabilidade no tamanho de suas partículas. Na lixiviação em pilhas é possível alcançar melhores recuperações, além de reduzir o tempo de lixiviação.<sup>21</sup>

### 2.2.1.3 Lixiviação em polpa (*Pulp Leaching*)

A eficiência de lixiviação aumenta quanto menor é o tamanho da partícula mineral e maior a exposição do ouro. Sendo assim, a forma ótima de contato entre ouro e cianeto se obtém a partir de polpas do minério mantidas sob agitação, em tanques de reação (reatores). Em geral, esta técnica de lixiviação é aplicada a um grande espectro de materiais auríferos: minério primário, minério pré-oxidado, concentrado ou rejeitos de outros processos de concentração.

A etapa de moagem depende da otimização entre recuperação e custos, sendo o minério em geral reduzido a granulometrias entre 150  $\mu\text{m}$  e 37 $\mu\text{m}$ . A polpa é condicionada a densidades desde 30% a 50% de sólidos ( $w/w$ ), dependendo da densidade da fase mineral, do tamanho das partículas, de seus constituintes minerais e da viscosidade da polpa. O lixiviado normalmente alcança concentrações entre 5 e 10 ppm e os rendimentos devem ser superiores aos 90%.<sup>12</sup> Baixas densidades de polpa maximizam os fenômenos de transporte de massa, mas por outro lado, em polpas mais densas o consumo de reativos é minimizado. A lixiviação é realizada em reatores com agitação promovida por pás ou sopro de ar (tanques *Pachuca*), permitindo manter as partículas minerais em suspensão e alcançar os níveis mínimos necessários de oxigênio dissolvido na fase aquosa que possibilitem a oxidação do ouro metálico.<sup>22</sup>

Industrialmente a lixiviação se realiza em várias etapas de agitação, empregando reatores em série (normalmente de 4 a 8), onde a polpa é transferida de um tanque a outro por trasbordamento. O tempo de residência do minério na lixiviação depende da cinética de dissolução do ouro. Para a grande maioria dos minérios a dissolução do ouro se completa entre 24 e 36 horas.<sup>23</sup>

É muito importante corrigir o pH da fase líquida da polpa antes da adição do cianeto e conseqüente controle durante o processo, visando cuidados com a segurança e manter as condições ótimas de dissolução do ouro. Há casos em que o cianeto é adicionado na etapa de moagem, tentando com isto melhorar a recuperação final e reduzir o tempo de residência na etapa de lixiviação em polpa. Durante a lixiviação podem ser adicionados sais de chumbo, caso seja necessário reduzir o efeito cianídico do enxofre e obter uma melhor cinética de dissolução.<sup>24</sup>

### 2.2.2 Concentração do ouro

As lixívias, em geral, apresentam baixas concentrações de ouro, o que torna pouco eficiente a aplicação imediata da redução eletrolítica para a obtenção do ouro metálico. Portanto, é necessária uma etapa intermediária de concentração do aurocianeto. As duas técnicas utilizadas industrialmente são: (1) a adsorção do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em carvão ativado e logo sua dessorção, empregando eluente com alta concentração de cianeto e/ou sódio em temperaturas elevadas (80° C), para obter um licor com alta concentração em ouro, ou (2) a cementação do ouro pela adição de zinco em pó ao licor, sendo que o

precipitado de ouro e zinco (cimentação) deve voltar a ser dissolvido novamente em solução de cianeto, a uma concentrações adequadas à etapa de redução eletrolítica.<sup>25</sup>

A cimentação, conhecida pelo processo *Merrill Crowe*, não é eficiente para lixívia com baixas concentrações de ouro, exige soluções clarificadas e desairadas, é afetado pela alcalinidade e por espécies metálicas presentes no licor, como arsênico, antimônio e cobre, além de necessitar uma etapa de eliminação do zinco por calcinação.<sup>22, 26</sup> Todas estas restrições tem conduzido à escolha pela técnica de adsorção em carvão ativado, que além das vantagens técnicas sobre o processo de cimentação, apresenta custos de investimento e operação bastante menores.<sup>23</sup>

A elevada área superficial interna do carvão ativo (ao redor de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e a presença de pontos ativos lhe conferem boas propriedades como adsorvente. Os mecanismos de adsorção do ouro em carvão ativo não estão perfeitamente definidos, aceitando-se que são resultados de vários fenômenos simultâneos.<sup>27</sup>

Os processos industriais de adsorção do ouro em carvão se classificam segundo a forma do contato com a lixívia.

- a) **Carvão-em-coluna** (*carbon-in-column* - CIC): A lixívia previamente clarificada, percola por colunas cheias de carvão ativo. A técnica de adsorção em coluna é aplicada principalmente junto a processo de lixiviação de minérios grossos (*heap-leaching*; *vat-leaching*), pois neste caso são geradas soluções praticamente isentas de sólidos.
- b) **Carvão-em-polpa** (*carbon-in-pulp* - CIP): Empregado normalmente na continuação do processo de lixiviação em polpa, simplesmente adicionando o carvão à polpa mineral. Para tanto também são utilizados vários tanques com agitação, onde a passagem do carvão é feita em contra corrente ao fluxo da polpa.
- c) **Carvão-em-lixívia** (*carbon-in-leaching* - CIL): Este método combina, em uma mesma etapa de processo, a lixiviação do ouro e sua adsorção pelo carvão ativado. O carvão é adicionado em contracorrente nos reatores de lixiviação. Foi inicialmente empregado para casos em que o minério apresenta materiais absorventes do aurocianeto (grafite ou outros materiais orgânicos), pois como o carvão ativado apresenta maior cinética de adsorção do ouro em comparação aos materiais orgânicos deletérios, as perdas são assim minimizadas.

### 2.2.3 Recuperação do ouro

Obtida finalmente uma solução altamente concentrada em  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , em geral entre 100 e 1000 ppm de ouro, o ouro metálico é obtido através da aplicação do processo de eletrodeposição do ouro reduzido sobre um eletrodo (cátodo), tal como descreve a seguinte reação:



Os cátodos são normalmente na forma de malha de aço, que aportam uma maior área superficial à precipitação do ouro. Os processos industriais costumam operar a partir de soluções de alimentação acima de 150 ppm de Au(I), para poder alcançar recuperações próximas a 100 % em níveis de concentração de NaCN entre 0 e 2 % e de NaOH entre 0,5 e 2% respectivamente, e em temperaturas superiores a  $50^\circ \text{C}$ . O produto, ouro metálico, todavia sempre apresenta

pequenas percentagens de outros metais, como cobre e prata. Portanto ainda é necessária uma etapa de refinamento para serem conseguidos maiores graus de pureza.<sup>26</sup>

## 2.3 INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS; LIXIVIAÇÃO – ADSORÇÃO

A aplicação de resinas trocadoras de íons como alternativa ao carvão ativado tem sido direcionada a utilização das mesmas técnicas industriais consagradas no uso do carvão, ou seja, mediante processos tais como: *Resin-in-Column* (RIC), *Resin-in-Pulp* (RIP) ou *Resin-in-Leach* (RIL). Uma vez que este trabalho está dentro de uma linha de investigação dirigida ao uso de resinas em processos com polpa, é conveniente comentar de forma mais detalhada os processos CIP e CIL.

### 2.3.1 Processo CIP (*Carbon-In-Pulp*)

A etapa de adsorção CIP, propriamente dita, é precedida por uma etapa de lixiviação alimentada pela polpa mineral, previamente condicionada, ou seja, alcalinizada, pré-aiada e se necessário sujeita a uma etapa de oxidação mais rigorosa dos sulfetos para expor o ouro e reduzir os cianídeos. Depois do último tanque de lixiviação o fluxo de polpa segue diretamente à etapa CIP, podendo sofrer uma maior dissolução para melhorar a eficiência de adsorção.

O contato do carvão ativado com a polpa mineral ocorre em uma série de tanques (em média de 4 a 6), com características similares ao de lixiviação, mas normalmente com dimensões um pouco menores. O carvão se move em contra corrente ao fluxo da polpa e de forma descontínua, ou seja, ao final de cada ciclo de adsorção uma quantidade de massa de carvão é transferida de cada um dos tanques para o anterior (a seqüência de tanques é sempre ordenada no sentido do fluxo da polpa). O tempo requerido para a adsorção eficiente do ouro no carvão é de 5 a 10 horas,<sup>23</sup> o que implica em tempos de ciclos de retirada do carvão entre 6 e 12 horas para os processos CIP. Aproveitando a tendência do carvão de flutuar, sua transferência é feita empregando um sistema de sopro com ar comprimido chamado *air-lift*. A eficiência deste traspasso não é ótima, assim uma porção da polpa é movida junto com o carvão resultando o efeito de retro-alimentação (*back-mixing*) da polpa em contrafluxo. Como o fluxo de polpa é contínuo, por transbordamento entre tanques e o carvão tem maior granulometria que a fase mineral, este é retido em peneiras colocadas na passagem do transbordamento. Há de se destacar que a retenção é ineficaz uma vez que a polpa arrasta os finos de carvão gerados por sua abrasão ao contato com a polpa e com as paredes do tanque. A Figura 2.2 mostra e fluxograma geral de um processo de lixiviação/adsorção CIP.<sup>27, 28</sup>

Previamente à adição do carvão ativado ao processo, este é condicionado, o que consiste em mantê-lo imerso em água por períodos de 24 horas, com a finalidade de expulsar o ar contido em seus poros.<sup>29</sup> Dependendo da fragilidade do carvão, este é submetido a uma etapa anterior de escubagem, que consiste na eliminação dos extremos mais frágeis de sua partícula mediante sua agitação intensa em água, onde pela fricção entre partículas ocorre o desgaste desejado. Isto reduz

em muito as perdas por geração de finos no processo.<sup>27</sup>

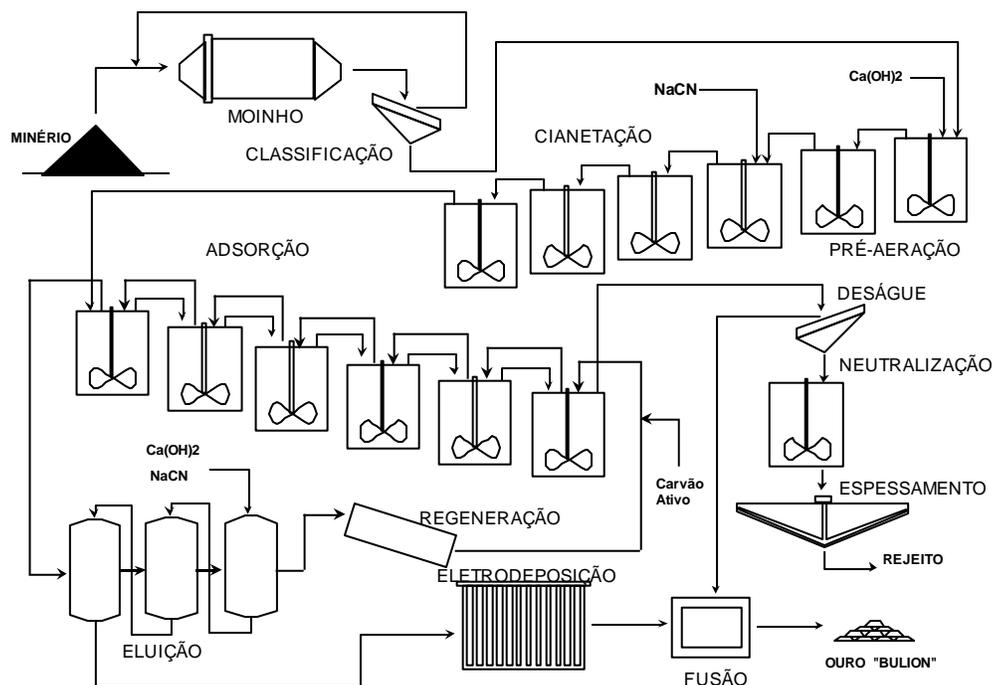


Figura 2.2 – Fluxograma geral do Processo CIP<sup>28</sup>

### 2.3.2 Processo CIL (*Carbon-In-Leaching*)

Como já havia sido mencionado, nesta técnica o ouro nativo é dissolvido e adsorvido ao mesmo tempo. O carvão ativado não carregado é adicionado ao último tanque do processo, onde ainda terá lugar a lixiviação, e movido em contra corrente. O fluxograma CIL genérico é apresentado na Figura 2.3 As etapas de acondicionamento, tanto da polpa como do carvão são as mesmas descritas para o processo CIP.

A aplicação mais difundida do processo CIL é quando há presença de minérios ou materiais orgânicos que contêm espécies mineralógicas absorventes do aurocianeto, como os grafites ou solos húmicos. Este efeito é conhecido como *preg-robbing*. Com a adição do carvão ativado, o qual apresenta alta reatividade de adsorção do ouro, o efeito de competição é minimizado.

Também, a possibilidade de eliminar uma etapa de processo, no caso o circuito de tanques CIP, se torna uma vantagem econômica indiscutível.

A seguir são apresentadas algumas comparações entre os processos CIP e CIL, discutidas por Fleming:<sup>23</sup>

- A maior vantagem do CIL sobre o CIP é seu baixo custo de investimento, como também a eliminação dos custos operacionais da etapa CIP;
- Também se pode citar como vantagem do CIL as dimensões maiores de seus tanques, o que permite áreas

- de passo mais largas e com isto há uma diminuição do problema de obstrução das peneiras;
- c) Quanto aos aspectos operacionais das plantas CIP, estas são mais flexíveis a receber modificações depois de postas em marcha, pois os parâmetros de controle estão condicionados somente pela adsorção;
  - d) A eficiência metalúrgica é menor no CIL, porque o carvão entra em contato com soluções menos concentradas em ouro. Como consequência uma maior quantidade de carvão deve ser adicionada ao sistema, podendo representar até 25 % a mais de carvão.

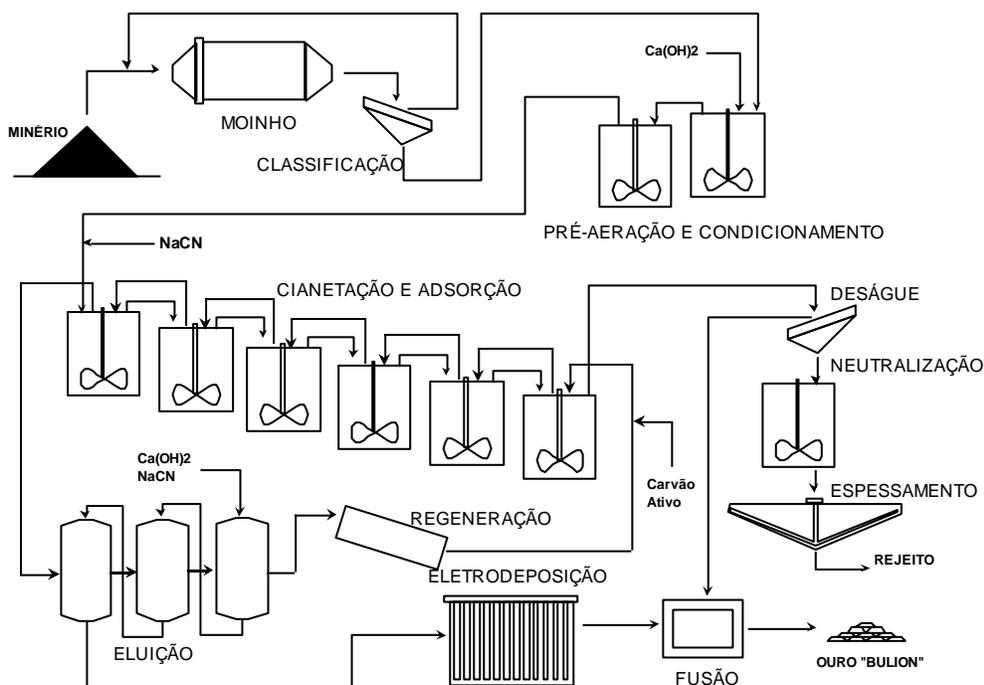


Figura 2.2 – Fluxograma geral do Processo CIL <sup>28</sup>

### 2.3.3 Eluição de carvão ativado

Depois de retirar o carvão ativado do primeiro tanque CIP ou CIL, este é lavado com solução ácida para eliminar os carbonatos (Ca e Mg) que se depositam em seus poros. Feito isto, o carvão vai à etapa de eluição. O processo de dessorção do ouro contido no carvão aproveita os fatores físicos e químicos que inibem a adsorção do ouro. Sendo que a adsorção do ouro no carvão é exotérmica o incremento da temperatura promove a dessorção do ouro. Outro parâmetro que favorece a adsorção do ouro no carvão é a força iônica do meio aquoso. Portanto o emprego de água deionizada pode ser útil ao processo inverso.<sup>27</sup> Por outro lado, elevadas concentrações de ânions solvatantes, como o cianeto e hidróxidos são eficazes eluentes. Portanto, a aplicação de um eluente deve levar em conta as influências opostas do efeito da força iônica. Os solventes polares, como acetona, etanol e metanol, também atuam positivamente sobre a eluição do ouro adsorvido em carvão. Isto é devido ao aumento da atividade do íon cianeto e o correspondente descenso da atividade do aurocianeto em um solvente polar, em comparação com suas atividades em água. Isto resulta em um maior deslocamento

do aurocianeto do carvão para o meio aquoso.<sup>23, 25, 26, 29</sup> Uma vez concluída a dessorção do ouro, o carvão recebe um tratamento térmico de reativação, para então voltar ao processo de adsorção.

## 2.4 EMPREGO DE RESINA DE INTERCÂMBIO IÔNICO NA HIDROMETALURGIA

Distintas técnicas de separação e recuperação de metais têm sido desenvolvidas e aplicadas em processos hidrometalúrgicos. Basicamente se distinguem os métodos de extração líquido-líquido, líquido-membrana e líquido-sólido. (1) A Extração por Solvente (*Solvent Extraction - SE*) está baseada na distribuição de um ou mais componentes de interesse entre duas fases líquidas imiscíveis (orgânica e aquosa) com ou sem reação química. A fase orgânica é uma solução contendo um extratante lipofílico, que adsorve a espécie metálica presente na fase aquosa geralmente mediante mecanismos de troca iônica ou pela formação de um complexo metálico com o extratante. Em uma segunda etapa inversa, o metal é eluído e concentrado em uma fase aquosa. Na hidrometalurgia a *SE* tem ampla aplicação na indústria nuclear e em plantas de tratamento de minérios de cobre e níquel, entre outros.<sup>30</sup> (2) A técnica de separação Líquido-Membrana (*Liquid Membrane Extraction – LM*) combina as etapas de extração e eluição em uma só operação, o que supõem reduções de custos de capital, considerável diminuição da participação da fase orgânica e nas perdas de reativos. Dois são os tipos de métodos comumente usados. Um consiste em um filme de polímero de elevada microporosidade impregnado com a fase orgânica extratante (*Supported Liquid Membranes – SLM*). No outro processo o filme de membrana orgânica é obtido pela criação de uma emulsão água/óleo com o licor de eluição e a fase orgânica que está suspensa na solução de alimentação.<sup>30, 31</sup> (3) A extração sólido-líquido envolve princípios químicos similares a extração líquido-líquido. O processo empregando resinas trocadoras de íons (*Ion Exchange – IX*) em comparação com o *SE*, apresenta menores taxas de transferência de massa, necessita equipamentos de maior dimensão e tempos de processamento mais longos. Todavia, os equipamentos são mais simples, de fácil operação e basicamente não existem problemas de separação de fases, logo não há perda de reativo.<sup>29</sup>

A abrangência de aplicações destas tecnologias para o tratamento de soluções em processo hidrometalúrgicos estão esquematicamente apresentados na Figura 2.4.

A troca iônica (*Ion Exchange*) é um processo unitário que implica a troca reversível de íons inicialmente presentes em uma solução por outros íons disponíveis nos grupos funcionais fixados a um polímero insolúvel (resina), sem que haja uma substancial alteração na estrutura da resina. Os íons que se intercambiam são denominados contra-íons.

A resina trocadora de íons sintética é formada por cadeias de polímeros entrecruzadas estruturados na forma de um reticulado sólido, no qual são introduzidos radicais químicos específicos, chamados grupos funcionais, possuidores de íons intercambiáveis.<sup>2, 24</sup>

Para escolher a resina a ser empregada em um determinado processo hidrometalúrgico é necessário a avaliação de uma série de características e propriedades físico-químicas. Serão abordadas a partir de agora as principais propriedades e características das resinas trocadoras de íons e os parâmetros mais importantes para os processos hidrometalúrgicos, quando se busca a viabilidade e o desenho de um processo de extração de Au(I) presente em soluções cianetadas.

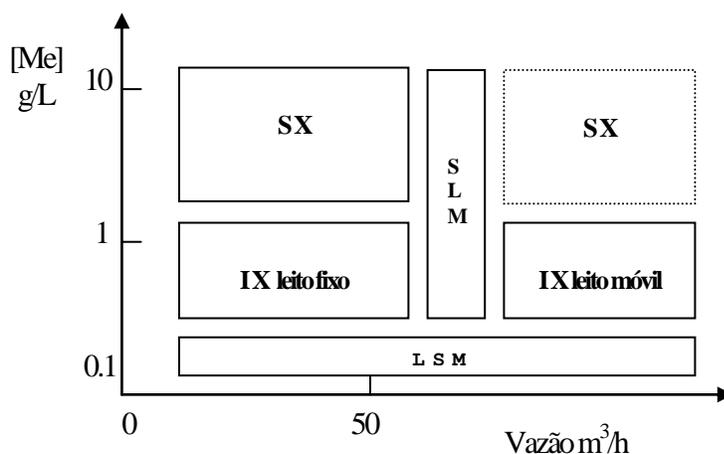
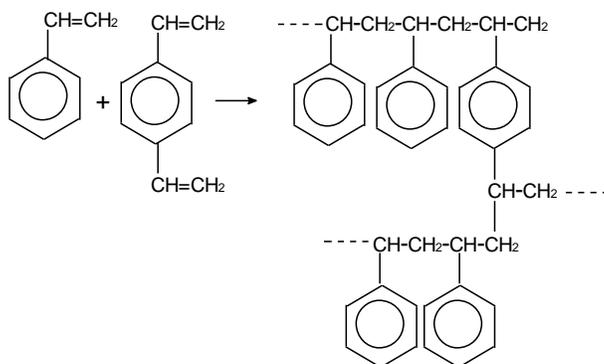


Figura 2.4 – Limites semi-quantitativos de aplicação dos diferentes processos de separação. Troca Iônica (IX), Extração por Solvente (SX), Membranas Líquidas Suportadas (SLM) e Membranas Líquidas Emulsionadas (LSM)<sup>32</sup>

## 2.4.1 Absorventes Poliméricos

Três fatores são importantes na determinação das características das resinas sintéticas de intercâmbio iônico: (1) o material utilizado na construção do esqueleto polimérico da matriz (polímero), (2) o agente ponte ou formador do entrecruzamento (*cross-linking*), que assegura a insolubilidade da resina e suas propriedades de porosidade, e (3) o grupo funcional, o qual determina as características químicas da reação de adsorção.

O estireno é o material mais importante utilizado em polimerização de resinas sintéticas empregadas para o tratamento de águas em geral e em particular na extração de metais nobres contidos em soluções aquosas. O agente promotor do entrecruzamento mais empregado é o divinilbenzeno (DVB). Adicionado em proporções variáveis ao estireno, na etapa de polimerização, vai determinar o grau de entrecruzamento.<sup>33</sup>



Além do poliestireno, resinas de matriz de poliácridatos são também muito empregadas, utilizando-se o DVB ou outro agente entrecruzador.

A copolimerização do estireno-divinilbenzeno apresenta uma estrutura não uniforme com respeito ao grau de entrecruzamento. Assim, as partículas de resina intercambiadoras devem ser consideradas materiais não homogêneos, onde regiões com relativa densidade de entrecruzamentos, formadas ao princípio da polimerização, são encontradas conectadas com zonas mais escassas de entrecruzamentos. As características físicas do reticulado ou seu grau de entrecruzamento podem ser controladas segundo a proporção de DVB empregado na preparação da resina.<sup>34</sup>

Com respeito à estrutura do reticulado, estas resinas sintéticas podem ser produzidas em diferentes tipos, como gelatinosa o gel, macroporosa e isoporosa. A Figura 2.5 representa o corte esquemático dos três tipos de estruturas de esqueleto do polímero e a distribuição de seus poros.

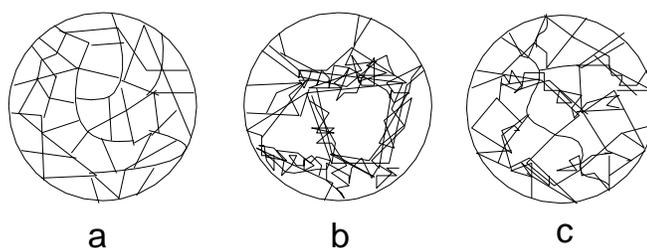


Figura 2.5 – Modelos Estruturais dos tipos de resinas trocadoras de íons:<sup>31</sup> (a) Gel, (b) Macroporosa e (c) Isoporosa.

#### 2.4.1.1 Resinas Tipo Gel

São assim chamadas pois suas partículas têm aspecto gelatinoso e brilhante. As resinas tipo gel contém uma baixa proporção de DVB, entre 2 e 12 %. Sua estrutura microscópica é homogênea, não apresentando porosidade, propriamente dita, mas sim, canais resultantes do alto grau de inchamento que obtém quando em soluções aquosas. Estes canais ou a distância entre as cadeias de polímeros quando a resina está inchada, passam a determinar as dimensões das espécies químicas que podem permear ao seu interior, ou seja, a dificuldade de difusão dos íons de troca. A menor proporção de DVB e conseqüente baixo grau de entrecruzamentos afeta a resistência mecânica e osmótica deste tipo de resina.<sup>31,33</sup>

#### 2.4.1.2 Resinas Tipo Macroporosa

Chamadas também resinas Macrorreticulares, têm a formação de seus poros durante a polimerização, devido ao uso de solvente na produção dos monômeros. As resinas Macroporosas são muito mais resistentes ao choque osmótico que o tipo Gel. Sua estrutura macroporosa apresenta grande área superficial interna, maior que 100 m<sup>2</sup>/g, se bem que atualmente já se produzem resinas alcançando áreas maiores que 1000 m<sup>2</sup>/g, (material hiperreticulado). O diâmetro de poros deste tipo de resina apresenta variações de centenas de nanômetros. A alta porosidade permite que grandes

moléculas possam penetrar em seu interior. Para prevenir o colapso da estrutura, os polímeros devem ter uma grande quantidade de agentes entrecruzantes, o que resulta em algumas vantagens como: não sofrer grandes inchamentos quando estão em contato com solventes polares, apresentar menores perdas de volume durante a secagem e grande resistência à oxidação.<sup>33</sup>

#### 2.4.1.3 Resinas Tipo Isoporosa

As resinas isoporosas são produzidas, de forma que, durante a polimerização os entrecruzamentos possam ser controlados para obter poros com tamanhos relativamente uniformes. Como aplicação prática, as resinas de troca iônica isoporosas demonstram pouca seletividade aos contaminantes orgânicos, mas têm uma grande capacidade e uma eficiente regeneração.<sup>33</sup>

#### 2.4.1.4 Resinas Tipo Fibra

As fibras de intercâmbio iônico podem ser produzidas em diferentes formas têxtil, como fio, algodão, lã, manta ou tecido. Este novo material sólido possibilita o desenvolvimento de tecnologias alternativas nos processos industriais de troca iônica. Suas características mais peculiares são: (1) a alta razão de troca iônica, (2) a elevada estabilidade osmótica e mecânica, (3) a baixa resistência hidrodinâmica, (4) além da propriedade filtrante. Tais características são devidas aos reduzidos diâmetros dos mono-filamentos (5 – 50 µm), que em combinação com sua estreita distribuição (*narrow size distribution* - alta área superficial externa por volume ocupado) determina uma alta razão de adsorção e excelentes características dinâmicas de fluxo e de filtragem. Soldatov<sup>35</sup> descreve a preparação de fibras ácidas e básicas forte (*strong acid and base fiber*) a partir da copolimerização de poliestireno e polipropileno, enquanto as fibras base fracas (*medium and weak base fiber*) são sintetizadas por modificação química de fibras acrílicas.<sup>33,35</sup>

### 2.4.2 Resinas Aniônicas

A natureza dos grupos funcionais é o que determina em grande medida o comportamento químico de intercâmbio. As resinas trocadoras de íons são classificadas em geral de acordo com as características ácido-base de seus grupos funcionais, sendo denominadas básicas (trocadoras de ânions) ou ácidas (trocadoras de cátions). Além de seu caráter ácido-base, são também classificadas segundo seu grau de dissociação, em trocadores fortes e fracos. A força de troca é determinada pela natureza do grupo funcional e por sua posição na cadeia polimérica. Como a troca é um processo estequiométrico, este ocorre pela troca de cargas equivalentes entre a resina e o meio aquoso (em nosso caso). São muitos os fatores que influem sobre a eficiência deste intercâmbio, destacando entre eles, as propriedades do grupo funcional, as densidades de cargas de troca, o tamanho e a polarização dos íons.<sup>2,33</sup>

As resinas aniônicas com grupos funcionais aminas são as mais indicadas para os processos de extração do ouro cianeto ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ). A forma ativa deste tipo de resina apresenta, via de regra, contra-íons de sulfatos, bisulfatos, cloro, etc.

Os grupos funcionais aminas são do tipo alquilpoliaminas, ou seja, aminas em que os radicais orgânicos são cadeias abertas. A união dos íons intercambiáveis ao grupo funcional se dá mediante forças eletrostáticas.

#### 2.4.2.1 Trocadores Aniônicos Base Forte

Os grupos funcionais das resinas base forte são principalmente aminas quaternárias ( $R_4N^+$ ), as quais apresentam carga positiva em solução. As resinas base forte são produzidas pelo método de clorometilação do estireno-divinilbenzeno. Recentemente a utilização de matriz acrilamida possibilitou a obtenção de um novo tipo de resina base forte com incremento na capacidade superior a 100 vezes aquela do tipo convencional.<sup>33</sup>

Em soluções com baixos níveis de íons competidores, as resinas base forte podem obter extrações de até 100 g Au /L de carregamento na resina.<sup>26</sup> Todavia, estas não são seletivas aos demais complexos metálicos de cianeto, que geralmente estão presentes em soluções de lixívia mineral. Fleming e Cromberge<sup>2</sup> sugerem inibir esta competição empregando soluções a pH baixos, onde a maioria destes cianocomplexos já estejam precipitados.

A equação química que representa genericamente a troca iônica em resinas base fortes pode ser descrito por:



onde P é o polímero suporte, R o grupo funcional e X<sup>-</sup> o ânion de troca.

#### 2.4.2.2 Trocadores Aniônicos Base Fraca

As resinas base fracas apresentam como grupos funcionais aminas primárias ( $-NH_2$ ), secundárias ( $=NH$ ) e terciárias ( $\equiv N$ ), ou uma mescla destas. Para promover a troca iônica em resinas aniônicas fracas é necessário antes que as aminas estejam protonadas, pois em sua forma livre estas não apresentam carga em solução e portanto não são capazes de reterem os contra-íons. Devido a sua baixa basicidade, para que se produza a troca de íons, necessitam a ativação com contra-ânions de ácidos fortes, como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O mecanismo químico de extração do aurocianeto para estas resinas pode ser descrito pelas seguintes reações de protonação e de intercâmbio:



As resinas base fraca apresentam capacidade de carga entre 25 e 50 % da capacidade das resinas base fortes.<sup>26</sup> A capacidade deste tipo de resina é muito afetado pelo equilíbrio ácido-base do grupo funcional. O grau de protonação de uma amina está associado à: (1) força do ácido, que fornece o contra-íon, (2) força dissociativa da amina (pKa), que aumenta com o número de suas cadeias orgânicas, (3) natureza do grupo funcional e (4) forma estrutural da matriz do polímero.<sup>36</sup> Em geral as aminas primárias e secundárias apresentam valores baixos de pKa e a protonação ocorre em pH ácidos. As cargas máximas são obtidas para valores de pH menores que 7 e suas capacidades de carga correspondem a 50% daquelas alcançadas por resinas base forte. Esta condição não é adequada para a extração de ouro em lixívia cianetados, uma vez que este processo ocorre em ambientes alcalinos a pH normalmente superior a 10. A busca de resinas

com pKa apropriado é decisiva para a aplicação de resinas base fracas em processos de cianetação de minérios auríferos.

Quanto a eluição, as resinas base fraca são mais facilmente eluídas que as de característica base forte, bastando somente sua desprotonação, obtida com a simples alcalinização da dissolução, o seja, elevando o pH a níveis que a amina não esteja protonada, como mostra a reação:



Apesar das resinas base forte terem grande capacidade de carregamento e podendo operar em pH 10-11 próprios para licores de aurocianeto e serem mais baratas que as resinas base fraca, as resinas base fraca são eluídas com maior rapidez e facilidade, utilizando reativos menos custosos.

Os estudos levados até o momento têm conseguido resultados animadores, com boa eficiência de extração em pH superiores a 9.<sup>23</sup> Esforços de pesquisa têm sido feitos para desenvolver resinas base fraca com altos valores de pKa que permitam a extração do ouro no pH natural dos licores de cianetação (~9-10). Os mais importantes estudos encontrados na literatura são:

- a) Schweltnus e Green (1988)<sup>36</sup> desenvolveram estudo cuidadoso dos efeitos que afetam um grupo de resinas (basicamente resinas funcionalizadas com imidazole e imidazoline), abordando alguns fatores que influenciam a basicidade e acessibilidade dos contra-íons aos grupos ativos.
- b) Hodgkin et al. (1988), Fawell et al. (1992) e Vernon et al. (1992) sintetizaram resinas em base *polydiallylamine* (PDAA) mostrando uma boa extração de ouro em vasta gama de condições. Observaram que a resina PDAA inicialmente absorve  $Au(CN)_2^-$ , porém sendo também notada a absorção da espécie AuCN em ambiente bastante alcalino.<sup>37,38,39,40</sup>
- c) Harris et al (1992) da Down Chemical sintetizou poliamina moderada em base a resina macrorreticular estireno-DVB (1,3-diaminopropano ou 2,4-diamino-2-metilpentano e clorometilato estireno-DVB copolímero), que apresentava alta capacidade de extração do ouro em soluções cianetadas. Todavia nunca veio a ser comercializada.<sup>41</sup>
- d) Mais recentemente a Henkel Co. desenvolveu uma nova resina para extração de ouro de soluções cianetadas funcionalizada com alquilguanidina.<sup>42</sup>

Na Tabela 2.1 estão listadas as estruturas e propriedades de vários grupos funcionais de resinas aniônicas fracas.

### 2.4.3 Resinas Impregnadas

O processo de extração com resinas impregnadas (*Extractant-Impregnated Resins*) é uma tecnologia emergente e alternativa aos problemas associados à extração de metais em soluções diluídas. Esta técnica combina as propriedades da extração líquido-líquido (extração por solvente) e as vantagens do emprego de materiais sólidos da extração sólido-líquido, como a fácil manipulação do extratante e simplicidade dos equipamentos usados.

A interação entre as fases sólida (matriz) e líquida (extratante) nas resinas impregnadas deve buscar obter: (1) boa razão de transferência de massa, ou seja, permitir condições de mobilidade dos íons entre a resina impregnada e a fase aquosa, (2) alta capacidade de adsorção do extratante na rede polimérica, (3) reduzidas perdas do extratante, e (4) preservar as características de intercâmbio do extratante, como a capacidade de carga e seletividade.

São classificadas em dois tipos, dependendo da forma com que se produz a impregnação do extratante na resina.<sup>43</sup>

- Resinas Impregnadas por Solvente (*Solvent Impregnated Resins/SIRs*) são obtidas pela adsorção direta do extratante na estrutura macroporosa da resina. A preparação é feita pelo contato da resina com o extratante dissolvido em um solvente orgânico. Após a evaporação do solvente (método de impregnação por secagem) ou mantendo a resina em contato com a solução extratante/solvente por um determinado tempo (método de impregnação úmido) a impregnação está completa.<sup>43</sup>
- Resinas tipo "Levextrel" ou TVEX são resinas onde a impregnação do extratante à matriz polimérica é realizada durante o processo de polimerização, quando o extractante é adicionado à mescla de monômeros de estireno.<sup>43</sup>

#### 2.4.4 Resinas Quelantes

Estas resinas utilizam grupos funcionais quelantes, os quais apresentam uma maior especificidade na extração de íons metálicos, baseados na quelatação ou complexação do íon com o grupo funcional. Neste caso, o agente quelante orgânico atua como um ácido fraco contendo um grupo doador que forma o complexo com o íon metálico da fase orgânica, através de um enlace covalente.<sup>33, 39, 44</sup> Apesar da alta seletividade alcançada com este tipo de resina e sua regeneração quase ilimitada, sem perda de capacidade, as resinas quelatantes apresentam uma síntese bastante difícil, o que implica em altos custos de produção, inviabilizando assim sua aplicação em processos de escala industrial para soluções com baixas concentrações do metal a ser extraído.<sup>35 43</sup>

#### 2.4.5 Propriedades e Parâmetros de Interesse ao Processo

Dentre os processos industriais de extração de metais em soluções aquosas, os sistemas mais utilizados empregam adsorventes sólidos em colunas ou em reatores de contato por agitação. Dependendo do sistema adotado, os materiais adsorventes devem ter determinadas características físicas e químicas que atendam às exigências de manipulação mecânica, condicionamento e tempos de processo necessários para obter recuperações máximas.

Qualidades físicas como densidade, resistência mecânica e tamanho da partícula do adsorvente vão ter implicação direta sobre os tipos de equipamentos a serem utilizados e vice e versa. O condicionamento mecânico, e as etapas de movimentação e separação das fases são determinantes quanto as perdas e integridade da resina.

Características do adsorvente quanto a micro-estrutura, capacidade de carga e cinética das reações de extração e

eluição são importantes na determinação do tipo de equipamentos e tempos envolvidos em cada etapa do processo.

Estas e outras tantas propriedades importantes para o desenho de processo serão a seguir melhor comentadas.

#### 2.4.5.1 Tamanho de Partícula

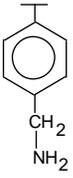
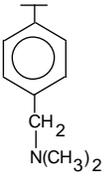
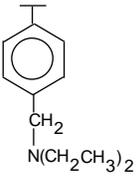
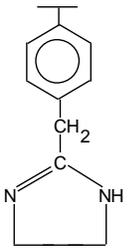
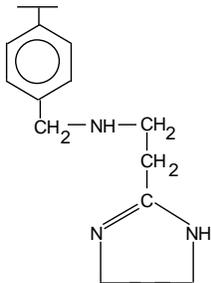
Resinas de troca iônica comerciais são fornecidas dentro de uma faixa de tamanhos de partículas entre 0,3 e 1,2 mm (50 – 16 # *US mesh*). As aplicações em hidrometalurgia costumam requerer tamanhos de partícula com estreita margem de distribuição. Pequenas quantidades de resina acima e abaixo do tamanho especificado (<5 %) podem afetar a eficiência de um processo. O tamanho da pérola de resina está diretamente relacionados com a cinética de troca iônica e, nos processos em coluna, com o comportamento hidrodinâmico do fluxo da fase líquida. Partículas pequenas favorecem a cinética e maximizam a estabilidade física e osmótica das pérolas de resina. A razão de fluxo, em uma coluna, diminui com a redução do tamanho destas pérolas ou ocorre uma grande distribuição de tamanhos. A queda de pressão em uma coluna (*pressure drop*) depende do caudal, da forma e tamanho da partícula, da altura de leito, da viscosidade e também do arranjo estrutural da resina. Quando ocorre uma elevada resistência ao fluxo de líquido e correspondentemente sobre pressão, pode haver danos tanto à resina como aos componentes da coluna.<sup>45, 46</sup> Para processos de tratamento de polpas em reatores, o tamanho da pérola é fundamental nas operações de separação de fases sólidas (polpa e resina).

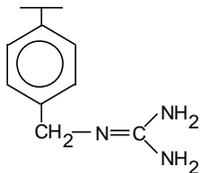
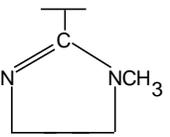
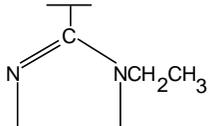
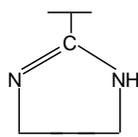
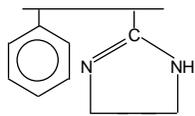
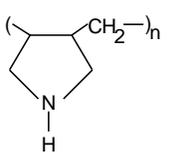
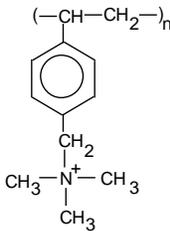
#### 2.4.5.2 Umidade e Densidade

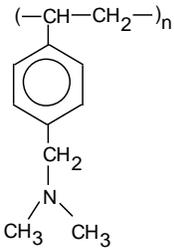
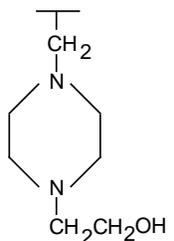
A umidade ou retenção de umidade (*moistur-retention capacity*) de uma resina sintética se define como o volume ocupado pela água quando a pérola de resina está totalmente inchada. Alta retenção de umidade indica baixo nível de entrecruzamentos, enquanto que baixa umidade pode supor contaminação ou perda de funcionalidade. Este parâmetro reflete as distâncias entre as cadeias poliméricas da matriz de resina, que por sua vez está relacionado ao tamanho das moléculas ou íons que podem penetrá-la. A umidade de uma resina está na forma de água livre ou superficial e também como água "enlaçada", resultante das propriedades hidrofóbicas dos grupos funcionais, ou seja, sua natureza, quantidade e forma iônica. A água livre retida facilmente pode ser eliminada por centrifugação ou secagem, enquanto que para eliminar a água enlaçada são necessários longos tempos de secagem (superiores a 96 h). O conteúdo de umidade é expresso normalmente em percentagem de umidade (água livre) por massa de resina úmida ou seca.<sup>45,46</sup>

A densidade é muito importante para a predição do comportamento hidrodinâmico de um processo. Esta propriedade depende do tipo de matriz, grau de entrecruzamento e da forma iônica da resina. A densidade, em base seca (bs), normalmente apresentada pelas resinas aniônicas está em torno de 1,2 g/ml, enquanto para as catiônicas os valores estão ao redor de 1,4 g/ml. Geralmente se emprega a densidade aparente, que é a razão da massa de resina seca pelo volume de resina úmida.<sup>45,46, 47</sup>

Tabela 2.1 – Estruturas e Propriedades de Grupos Funcionais de Troca Iônica

Designação	Resina Estrutura	$pK_a^a$	Grupo Funcional (mmol/g)		Base-fraca	Base-forte	referência
			A $pH_{50}(Cl)^b$	B $pH_{50}(Au)^b$			
NH2		6,8	5,9	7,5	3,75	NA	36
NME2		8,1	6,6	8,2	5,92	0	36
NET2		6,8	5,3	7,8	2,82	0,08	36
STIM		9,0	7,8	8,6	4,02	NA	36
NHIM		9,9 (aprox.)	8,8 <sup>c</sup> (aprox.)	10,4 <sup>c</sup> (aprox.)	2,60	NA	36

Designação	Resina Estrutura	$pK_a^a$	Grupo Funcional		Base-fraca	Base-forte	referência
			A $pH_{50}(Cl)^b$	B $pH_{50}(Au)^b$			
GUANIDINE		n.d.	n.d.	n.d.	0,57 <sup>d</sup> (aprox.)	n.d.	36
DUM		10,7	8,8	8,8	9,65	NA	36
DUMEIM		9,9	8,7	9,0	2,08	0	36
DUETIM		9,2	8,1	8,8	2,80	0	36
ALSTIM		8,5	7,4	8,3	0,26	NA	36
PDAA		8,5-9	...	...	...	...	37,40
IRA 400		...	...	...	...	...	

Designação	Resina Estrutura	$pK_a^a$	Grupo Funcional (mmol/g)				referência
			A $pH_{50}(Cl)^b$	B $pH_{50}(Au)^b$	Base-fraca	Base-forte	
Duolite A7		~ 5,8	...	...	...	...	97
Piperazine Resin PS-PIP		7,05	6,0	8,0	2,02	0,20	este trabalho

<sup>a</sup>  $pK_a$  aparente =  $pH_{50}(Cl) - \log [Cl] + \log ([x_R]/2)$

<sup>b</sup> Determinação por titulação potenciométrica

<sup>c</sup> Valor referente ao grupo imidazolina, porém não confirmado na presença de grupos alquilamina na resina.

<sup>d</sup> A alta basicidade da resina impede a determinação

NA – Não aplicável; n.d. – não determinado, a alta basicidade da resina impossibilita a determinação.

### 2.4.5.3 Porosidade e Inchamento

Como já mencionado, no item 4.1, a porosidade de uma resina de troca iônica está relacionada diretamente ao grau de entrecruzamentos, sendo divididas entre resinas micror reticulares (microporosas) e macror reticulares.

Resinas microporosas exibem uma única fase homogênea, de estrutura tipo gel, ao que se denomina porosidade aparente, onde os contra-íons apresentam difusão uniforme. Portanto, o tamanho de poro, que corresponde a dimensões atômicas, é medido por esta difusibilidade, a qual varia segundo o grau de entrecruzamentos e força iônica da solução, o seja, do inchamento da resina. Baixas percentagens de entrecruzamentos entre 0 e 6 % proporcionam alta microporosidade, mas em prejuízo da estabilidade física e osmótica. Por outro lado, contra-íons de grande dimensão inibem a difusão através da fase gel, o que é denominado como efeito peneira.

Resinas macror reticulares são ainda classificadas em macroporosas e isoporosas. Este tipo de resina contém tanto a fase porosa como a fase gel. A estrutura é constituída predominantemente de poros simples com espaços vazios maiores que as dimensões atômicas, sendo pouco afetadas pelas condições do ambiente. Estas resinas se caracterizam por apresentar pequenas diferenças entre a densidade aparente e a verdadeira ( $\sim 0,05 \text{ g/cm}^3$ ) e área superficial interna maior que

5 m<sup>2</sup>/g (BET), onde os poros alcançam tamanhos máximos de 50 Å., além de suas particulares relações entre volumes e distribuição de tamanhos entre micro e macroporos.<sup>45,46</sup>

A porosidade também afeta outras propriedades de troca iônica, principalmente a capacidade e a seletividade. A capacidade está limitada pela relação entre o tamanho dos poros e o tamanho dos íons ou moléculas que estão sendo extraídas. O efeito peneira, determinado pelo tamanho dos poros, atua selecionando a mobilidade dos contra-íons segundo seu tamanho e assim influenciando sobre a cinética de extração.<sup>46</sup>

O inchamento é favorecido por soluções polares, baixo grau de entrecruzamentos, alta capacidade de intercâmbio entre contra-íons, elevado grau de solvatação dos contra-íons, baixa valência dos contra-íons e baixa força iônica da solução. O inchamento se produz pela pressão osmótica no interior da resina contra a solução externa menos concentrada. Ânions e cátions fracos em função de suas formas iônicas promovem maiores inchamentos em comparação com ânions e cátions fortes. Em aplicações práticas a natureza dos contra-íons, envolvidos em um processo, têm um papel crítico com respeito ao fenômeno de inchamento. Continuadas conversões de uma forma iônica a outra (ciclos de extração, eluição e regeneração) podem em muitos casos alterar significativamente o volume total de resina. O conhecimento da variabilidade de volume é de especial importância no desenho dos sistemas em coluna. Sobre tudo a matriz deve resistir aos muitos ciclos projetados para a vida útil da resina.<sup>45, 46, 47</sup>

#### 2.4.5.4 Estabilidade

Resinas de boa qualidade apresentam dimensões esféricas uniformes, ausência de fraturas internas, resistência a compressão e fricção. A integridade das resinas de troca iônica esta sujeita a uma série de ações físicas e químicas, quais sejam: degradação por fricção, degradação térmica, degradação osmótica, degradação radioativa, dissolução e oxidação. As condicionantes agressivas estão relacionadas aos tipos de processos empregados., assim vejamos:

1. Contatos diretos entre as pérolas de resina ou destas com outras partículas sólidas do meio, choques e fricção contra as paredes dos reatores e das colunas e pressões hidráulicas geram uma gama de forças de abrasão, tensão e compressão, que contribuem em grande parte na quebra ou ruptura das pérolas de resina e conseqüentes perdas durante o processo. As resinas macroporosas com alto grau de entrecruzamentos oferecem melhores resistências à fricção que as resinas tipo gel, enquanto que o aumento do diâmetro da pérola faz a resina mais suscetível aos esforços mecânicos. De maneira geral, o grau de entrecruzamentos (características físicas do reticulado) pode ser controlado pela proporção de DVB (divinilbenzeno) empregado na preparação da resina. Todavia, não somente a resistência da resina depende do polímero suporte, como também do grupo funcional, uma vez que este pode ser decomposto por oxidantes fortes.<sup>48</sup>
2. Inchamentos e contrações rápidas resultantes da variação do eletrólito, nos contínuos ciclos de processo, causam o estresse osmótico. Também neste caso, as resinas macroporosas sofrem menos a instabilidade osmótica.
3. Degradação por oxidação da matriz e do grupo funcional resulta na diminuição da vida útil da resina trocadoras de

íons. A extensão da ação de oxidação depende por um lado da natureza química da matriz e do grupo funcional e por outro, do oxidante do meio. Ácidos clorídrico e nítrico, peróxido de hidrogênio e oxigênio são os oxidantes mais comuns. A presença de catalisador, como íons de metais de transição (ferro, manganês e cobre) a níveis de 1 - 3 ppm, induzem a degradação por oxidação, sendo acelerada pelo incremento de temperatura. A oxidação ataca em geral os entrecruzamentos (*decrosslinking*), e pode chegar a inverter a basicidade do grupo funcional, levando a uma perda de capacidade. Os trocadores catiônicos são mais resistentes à oxidação que os aniônicos. Em resinas aniônicas a oxidação ataca principalmente aos grupos funcionais, os quais são transformados então em derivados inativos do nitrogênio ou ácidos carboxílicos. As resinas aniônicas fracas são mais estáveis à oxidação.

4. A estabilidade térmica está relacionada ao grupo funcional, forma iônica e pH do meio. Resinas catiônicas são menos degradadas por efeitos térmicos que as aniônicas, e as formas neutras são mais estáveis que o estado ativo da resina. Para as resinas aniônicas a estabilidade térmica depende da força do enlace carbono-nitrogênio. Resinas com grupos aminas quaternárias se decompõem formando uma mescla de aminas terciárias e álcoois. As resinas base fraca são estáveis até 80–100 °C, enquanto resinas base forte têm limites de operação a temperaturas de 50–60 °C. Algumas resinas acrílicas base forte têm limites de tão somente 40 °C.<sup>45, 46, 47</sup>

#### 2.4.5.6 Capacidade

A capacidade de troca iônica é determinada pela quantidade de contra-íons passíveis de serem adsorvidos pela resina. Em termos práticos é necessário distinguir entre a capacidade total e a capacidade operacional. Como capacidade total se entende a quantidade de contra-íons presentes na resina capazes de intercambiar com outros íons. Enquanto a capacidade operacional é aquela obtida em condições específicas para cada processo industrial.

A capacidade total é uma propriedade intrínseca da resina ou bem do tipo e densidade de grupos funcionais que esta possui. Em geral é expressa em número total de equivalentes de íons por grama de resina seca, em unidades de *meq/g* ou *eq/kg*, Também se utiliza indicar a capacidade com relação ao volume de resina em seu estado úmido (*meq/ml* ou *eq/L*), de especial interesse para aplicações em colunas e reatores fechados. Para muitas resinas trocadoras de íons a capacidade total é o resultado de dois ou mais grupos funcionais presentes. Em geral as resinas base forte possuem um mínimo de grupos funcionais aniônicos fracos (ao redor de 10%). Por seu lado, às resinas base fraca podem receber grupos de amina quaternária, normalmente ao redor de 10%, assim criando um trocador iônico polifuncional, o que implica no incrementos da capacidade de carga e cinética de extração.<sup>26,46</sup>

A capacidade operacional, na maioria dos casos, é menor que a capacidade total, sendo também denominada capacidade efetiva, está limitada pela complexa inter-relação de fatores como: (1) a força motivadora do intercâmbio (*driving force*), a qual é determinada pela diferença entre a concentração dos contra-íons na resina e na solução, (2) a relação entre características cinéticas e o tempo de contato, definido em função dos aspectos técnicos e econômicos, (3) a

seletividade pela espécie a ser extraída em relação a outros íons competidores, (4) o pH, (5) a temperatura do sistema e (6) a eficácia da regeneração.<sup>44, 46, 47</sup>

#### 2.4.5.6 Cinética

Enquanto que a capacidade de carga de uma resina trocadora de íons está relacionada principalmente ao tipo e quantidade do grupo funcional presente, a razão de carregamento depende, em grande parte, da estrutura da matriz (porosidade), podendo ser influenciada também pelo grupo funcional presente, quando é a reação química que controla o a velocidade de troca iônica.

Aspectos operacionais também têm importante influência sobre a cinética do processo, como: a intensidade de agitação em reator ou o fluxo de solução através da coluna, a temperatura e pH do sistema e as relações de massa e concentrações entre resina/solução, além do tamanho de partícula de resina.<sup>49</sup>

Sendo a troca iônica uma reação química heterogênea entre fases sólida e líquida, a velocidade do processo de troca está determinada por uma das seguintes etapas de interação entre os contra-íons das duas fases:<sup>49, 50</sup>

- Difusão dos íons através da película de líquido ao redor da partícula;
- Difusão dos íons no interior da resina;
- Reação química ao nível dos grupos funcionais fixos na matriz do polímero.

A etapa que oferece maior resistência à troca iônica controlará o processo, determinando sua velocidade ou cinética. Na maioria dos casos a etapa controladora do processo é a difusão dos contra-íons. Portanto, em geral a troca iônica pode ser avaliado como um fenômeno puramente de difusão.<sup>50, 51</sup>

A troca de íons é um processo estequiométrico, no qual os contra-íons que deixam os grupos funcionais e se difundem desde o interior da resina à solução devem ser substituídos pelos contra-íons do sistema aquoso, de tal forma que o conteúdo (em equivalentes) de contra-íons total permaneça constante, independentemente da composição iônica. Portanto os fluxos dos dois contra-íons intercambiáveis são iguais em magnitude, inclusive quando as mobilidades dos dois contra-íons sejam muito diferentes. A equivalência de fluxos supõe que o fluxo originado pela diferente mobilidade dos íons, produz um campo elétrico (ou potencial de difusão) que freia o íon mais rápido ou acelera o íon mais lento, com o que os fluxos se igualam.<sup>51</sup>

Os mecanismos de difusão propostos para explicar os processos de troca iônica são:

- Difusão homogênea,
- Difusão através de uma frente de reação de troca iônica em progresso;
- Difusão estabelecida por um perfil de gradiente de concentração que segue a Lei de Fick.

Nos casos onde a solução apresenta baixa concentração de contra-íon e/ou o grau de entrecruzamentos do polímero também é baixo, a etapa controladora do processo de intercâmbio dos contra-íons tende a ser a difusão na fase

líquida. Ao contrário quando o grau de entrecruzamentos é elevado, a resina é mais compacta, o que dificulta a transferência de massa em seu interior, implicando que o controle seja determinado pela difusão dos contra-íons na partícula. Elevadas concentrações do contra-íon em solução favorecem a difusão através do filme de líquido, o que leva a difusão no interior da resina ser a etapa controladora.<sup>50</sup>

#### 2.4.5.7 Seletividade

A seletividade é definida como a propriedade das resinas trocadora de íons em apresentar uma atividade preferencial por um determinado contra-íon. Portanto, em condição de equilíbrio do sistema, composto pela resina trocadora de íons e a solução, a proporção de concentrações dos contra-íons na resina não será a mesma que na solução.<sup>46</sup>

O Coeficiente de Seletividade  $K_s$ , é usualmente definido pela razão entre as concentrações dos contra-íons (A e B) nas duas fases:

$$K_s = \frac{Y_B \cdot X_A}{Y_A \cdot X_B} \quad [9]$$

sendo Y a concentração na resina e X a concentração na solução.

Este coeficiente não define um equilíbrio termodinâmico, pela dificuldade em estabelecer a atividade dos íons na resina, mas sim uma valoração da seletividade. Como os outros parâmetros da troca iônica, o coeficiente de seletividade é também influenciado por uma série de fatores:<sup>46,47</sup>

- Tamanho e carga dos contra-íons;
- Propriedades da resina, como: tipo do grupo funcional, grau de entrecruzamentos e estrutura da matriz ;
- Natureza da solução (concentrações dos contra-íons, pH, etc.);
- Tempo de reação ou tempo de contato (casos em que a seletividade varia com o tempo, quando os contra-íons competidores apresentam diferentes cinéticas).<sup>52</sup>

Um dos pontos críticos na utilização de resinas de intercâmbio iônico para a extração de ouro em lixívia cianetada é obter um balanço ótimo entre: seletividade, carregamento e cinética. As resinas portadoras de grupos alquilaminas, indicadas para a extração do aurocianeto, em geral logram carregamentos elevados quando contém aminas quaternárias, porém com baixa seletividade, enquanto resinas com grupos aminas primárias, secundárias ou terciárias alcançam melhor seletividade em prejuízo do carregamento. As resinas base fraca apresentam perda de eficiência na extração do aurocianeto, pelo fato do lixiviado apresentar alcalinidade entre pH 10 e 11, onde este tipo de resina não alcança níveis de protonação adequados. Percentagens de grupos aminas quaternárias em resinas base fraca podem possibilitar melhores carregamentos a pH mais alcalinos, ainda com boa seletividade.<sup>53</sup>

O tipo de grupo funcional, sua distribuição espacial na matriz do polímero e o grau hidrofílico do polímero jogam um papel importante na seletividade dos contra-íons.<sup>40, 54,55</sup> Riveros<sup>54</sup> (1992) estudou a seletividade do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  e outros

cianocomplexos para várias resinas de grupos alquilaminas, analisando a influência dos grupos aminas quanto a sua configuração, distribuição e densidade iônica, além do grau de hidrofobicidade da matriz polimérica. A comparação da seletividade das resinas portadoras de grupos funcionais aminas quaternárias, mas com distintas estruturas, sendo um o tri-metil-amonio (Amberlite IRA400) e outro tri-etil-amonio (Imac HP-555s), mostraram que tão somente a primeira extraiu o complexo ferro-cianeto. É muito provável que o efeito estereoquímico interfira na extração do íon multivalente  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , pois sua extração requer quatro grupos amina quaternária, além de que estes devem estar próximos uns dos outros e em condições de adotar uma configuração específica, só permitida por estruturas curtas como as oferecidas pelos grupos metil. No caso de ânions bivalentes ou monovalentes ( $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  e  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ), tanto grupos metil como os etil podem extrair-los, dado que, só devem participar um ou dois grupos amina quaternário na extração. A seletividade do ouro pode ser incrementada com o emprego de cadeias alquilaminas mais longas, como já tem sido constatado na extração por solvente.<sup>56</sup>

Em razão das condições de manufatura das resinas base fraca estas comportam um certo número de grupos aminas quaternárias, o que vai influenciar sua densidade iônica e portanto a seletividade. Resinas com baixa densidade iônica, onde os grupos amina quaternária estão mais dispersos, extraem íons monovalentes como o  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , enquanto resinas de alta densidade iônica, com os grupos amina quaternária mais próximos (efeito estereoquímico) se mostram mais aptas a extrair íons multivalentes ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ).

A natureza da estrutura da matriz polimérica controla a interação com o  $\text{H}_2\text{O}$  através da formação de enlaces de pontes de hidrogênio, o que determinam a hidrofobicidade da resina e, por sua vez, sua maior ou menor afinidade por íons mais ou menos hidratados. Devido à baixa densidade de carga do íon  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (1 carga elétrica por 5 átomos) sua necessidade de hidratação, ou seja, sua afinidade por meio aquoso, é menor que para outros complexos cianometálicos como o  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (3 cargas elétricas por 9 átomos).<sup>57</sup> Portanto, resinas de característica hidrofóbicas (pobre solvatação) extraem seletivamente o  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  contra outros complexos mais hidrofílicos. Isto explica em parte, a afinidade do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  por meios hidrofóbicos como o carvão e extratantes organofosfóricos.<sup>58</sup>

#### 2.4.5.8 Eluição

A hidrometalurgia utiliza a adsorção de metais em carvão ativado ou resinas trocadoras de íons como um veículo para a concentração dos metais contidos em lixívia diluída, conseguindo licores eluídos entre 100 e 1000 vezes mais concentrados, adequados então a etapa final de redução à metal. Assim, para que o processo de eluição do ouro carregado em resinas seja viável industrialmente é necessário satisfazer algumas condições:

- Apresentar simplicidade operacional e custos compatíveis;
- O ouro deve ser eficientemente desorvido da resina a concentrações de  $< 50 \text{ mg/kg}$  de forma a permitir sua eficiente reutilização na etapa de extração em soluções muito diluídas;

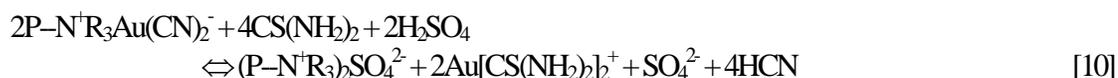
- Possibilitar que o ouro da solução eluída seja recuperado por tecnologias industriais (eletrodeposição, cementação);
- Apresentar uma cinética rápida, o que implica, a minimização das dimensões dos equipamentos;
- A possibilidade da resina ser regenerada à forma original para posterior reciclagem.

As técnicas de eluição do ouro e outros metais cianetados são distintas resinas base fraca e resinas base forte.

#### Eluição de resinas base forte

Devido a grande força de adsorção dos grupos aminas quaternárias as resinas base forte apresentam uma maior dificuldade de eluição, que pode representar baixas percentagens de reextração e conseqüentemente elevadas concentrações remanescentes na fase resina. A dessorção do ouro se dá alterando o equilíbrio da equação [4] na direção dos reativos (esquerda).<sup>26, 59</sup> Em geral a eluição ocorre por reação química do eluente com o ouro ou por deslocamento do aurocianeto por outro ânion.

Nos métodos onde a eluição se dá por reação química o ouro é liberado na forma de espécie catiônica. O exemplo mais difundido é a eluição do ouro através da reação de complexação com a tiourea em meio ácido. O aurocianeto em presença de tiourea em meio ácido é instável, formando o complexo catiônico de ouro tiourea e o ácido cianídrico:



Este método tem como vantagens: rápida cinética, simplicidade e fácil recuperação do ouro por cementação com zinco, sendo sua desvantagem o fato que nem todos os metais são eluídos, como o caso das espécies cianetadas de ferro e cobalto, permanecendo na resina como contaminantes.<sup>60</sup> A tiourea foi empregada como eluente na planta de Muruntau (URSS)<sup>26</sup> e obteve bons resultados na eluição da resina seletiva Mínix (MINTEK - África do Sul).<sup>59</sup>

O método por deslocamento está fundamentado no emprego de eluentes com alta concentração de ânions que apresentam maior afinidade pela resina do que o aurocianeto, deslocando assim este último para a fase aquosa. Cianeto de zinco e tiocianato são indicados para a eluição de resinas base forte. As reações de eluição são as seguintes:



Este tipo de eluição apresenta a vantagem de dessorver todos os cianometais e a facilidade de recuperação do ouro por eletrodeposição. Como desvantagens apresentam cinética mais lenta em comparação com a eluição por reação química e a necessidade de eliminar o zinco ou tiocianato antes de ser reciclada ao processo.<sup>60</sup> Na planta de Golden Jubilee (África do Sul) foi escolhido como eluente o cianeto de zinco, frente a tiourea e o tiocianato, aportando vantagens econômicas, regeneração mais fácil e possibilidade da aplicação direta da eletrorecuperação do ouro.<sup>6</sup>

Métodos de eluição seletiva para resinas base forte carregadas com complexos metálicos de cianeto também vêm

sendo investigados. Conradie, et al<sup>58</sup> faz referência a um processo que começa pela acidificação e eluição do cianeto, zinco e níquel, seguido pela dissolução do cobre, prata e ouro e conclui com a eliminação do ferro e cobalto que são eluídos por uma solução alcalina de nitrato de amônio. Outra seqüência de eluições seletivas propõe a reextração inicial do ferro empregando solução altamente concentrada de NaCl e NaOH, seguido pela eluição do zinco e níquel com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e finalmente a recuperação dos metais nobres, utilizando tiourea em meio ácido a temperatura de 55<sup>0</sup>C. Estes processos têm como inconveniente que, todas esta etapas exigem longos períodos de contato.<sup>61</sup>

Os bons resultados da eluição do Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> utilizando solventes orgânicos obtidos em processos empregando carvão ativado também são observados para resinas de intercâmbio aniônico. O solvente orgânico aumenta a atividade do eluente, possibilitando assim incrementos da cinética e da eficiência na dessorção do ouro.<sup>26</sup>

No caso do carvão ativado o mecanismo de deslocamento do ânion Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> do adsorvente para a solução é determinado pelo substancial aumento da atividade de ânions pequenos como o CN<sup>-</sup> em relação ao pequeno aumento da atividade do Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>. O efeito do solvente orgânico depende da presença de uma razoável concentração de CN<sup>-</sup> e de uma forte adsorção do solvente orgânico pelo carvão ativado (ou resina?) para promover o desequilíbrio da reação [13] no sentido direito:<sup>62, 63, 64</sup>



Pesquisas realizadas no CANMET – Mineral Sciences, Laboratories, Canadá, obtiveram resultados satisfatórios, utilizando mistura de etanol (90%) em água e pequena quantidade de Nitrato de Sódio (0,1M NaNO<sub>3</sub>)<sup>65</sup>, na eluição seletiva do ouro frente a outros metais base (Cu, Fe, Ni e Zn) carregados em resina base forte (Dowex-MSH-1)

#### Eluição de resinas base fraca

A eluição de resinas base fraca é obtida normalmente aumentando o pH a valores acima do valor do pKa da resina, o que promove o deslocamento do equilíbrio em favor da forma livre do grupo funcional amina, de acordo com a reação [8].

Em geral é utilizado como eluente o hidróxido de sódio. A razão de eluição é proporcional à concentração de hidróxido de sódio até uma concentração de 0,5 M, quando o efeito toma o sentido inverso, possivelmente pela precipitação de hidróxidos metálicos. Comparativamente o uso de NaOH para a eluição de aurocianeto em carvão ativado alcança razões de eluição maiores que as obtidas em resinas base fraca.<sup>26, 60</sup>

A eluição do ouro de resinas aniônicas fracas, com significativa percentagem de grupos amina quaternários, não ocorre pelo simples aumento do pH. Neste caso, melhores reextrações podem ser obtidas usando cianeto em altas concentrações ou ainda adicionando à solução eluente um solvente orgânico.

#### 2.4.5.9 Regeneração

Depois da eluição, as resinas devem ser regeneradas, para voltar ao circuito. Esta etapa repõe nos grupos

funcionais os contra-íons intercambiáveis, basicamente colocando-se a resina em contato com uma solução concentrada do contra-íon desejado. É normal depois da regeneração incluir etapas de lavagem e acondicionamento, na tentativa de adequar a resina a suas características de carregamento, pH, temperatura e ausência de contaminantes, para que seja reutilizada na etapa de extração. Nas plantas que empregam colunas os sentidos de fluxo têm muita importância na regeneração, pois os níveis do leito da coluna tendem a apresentar distintas eficiências em sua descontaminação.<sup>45</sup>

As eluições de resinas bases fortes requerem um tratamento mais rigoroso antes de sua reciclagem. Por exemplo, a eluição com tiourea em meio ácido não exige regeneração, mas a resina deve ser submetida a uma etapa de descontaminação de metais, tais como cobalto, ferro, zinco e níquel, que não se desorvem com tiourea. Pelo contrário, a eluição empregando cianeto de zinco ou tiocianato necessita uma etapa de regeneração para eliminá-los mediante aplicação de soluções ácidas.<sup>26, 60</sup>

Resinas base fraca exigem regenerações menos custosas. A eliminação dos cianetos metálicos não eluídos é obtida facilmente lavando a resina com ácidos fortes (5% ácido sulfúrico).<sup>26</sup>

## **2.5 COMPARAÇÃO ENTRE CARVÃO E RESINAS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO EM POLPA**

Como já mencionado, apesar do grande número de trabalhos de pesquisa publicados sobre a utilização de resinas trocadoras de íons como extratantes de ouro em meio cianetado, poucas foram suas aplicações industriais. Uma análise comparativa das vantagens e desvantagens das resinas frente ao carvão ativado permite um melhor entendimento deste contexto. Como vantagens das resinas sobre o carvão ativado podem ser citadas:<sup>3, 6, 23, 66</sup>

- a) As resinas apresentam maiores equilíbrios de carregamento e taxas de cinéticas de adsorção do aurocianeto, o que permite a redução da dimensão da planta RIP em relação à CIP e o impacto positivo destes fatores sobre os custos de capital e operação;
- b) A etapa de desorção em resinas pode ser feita em temperatura e pressão ambiente, enquanto para o carvão ativado são necessárias temperaturas acima de 80°C em reatores pressurizados, resultando na diminuição de custos para a planta RIP;
- c) Outra vantagem potencial, que implica na diminuição dos custos de capital quando se empregam resinas, é a possibilidade de operação dos tanques de adsorção com elevadas concentrações de resina em polpa (20 a 30% em volume), em comparação com o carvão (3 a 6%), sem que ocorram perdas de eficiência no peneiramento entre tanques ou quebras das pérolas de resina. Devido a isto, os tanques de adsorção em processos RIP podem ser até 5 vezes menores que os do processo CIP;
- d) As resinas não sofrem os altos níveis de contaminação por carbonatos como ocorre com os carões ativados, que

necessitam etapas prévias de lavagem com ácido antes de serem reciclados ao processo. Deve ser salientado no entanto que as resinas necessitam de uma etapa de reativação (resinas base fraca) ou descontaminação iônica (resinas base forte);

- e) As resinas não perdem suas qualidades de carregamento de ouro devido a agentes orgânicos oriundos de outros processos de tratamento (flotação) ou óleos provenientes das maquinarias de mineração, como ocorre com o carvão. Tal fato obriga submeter o carvão ativado a uma etapa de reativação térmica para eliminar materiais orgânicos absorvidos, o que não é exigido para as resinas. Os investimentos no processo de reativação são significativos frente aos custos totais de capital, principalmente para plantas de pequenas dimensões. Também espécies como a hematita ou as argilas minerais deprime a capacidade do carvão ativado extrair o ouro, tendo um efeito muito mais reduzido sobre as resinas.

Fleming <sup>23</sup> conclui sua lista de vantagens ao uso das resinas apontando um dos pontos sobre os quais se concentram muitas investigações, que é a possibilidade da manipulação do processo de síntese da resina visando uma aplicação específica.

Outro aspecto importante é a integridade da resina quando submetida a uma forte agitação em contato com polpa mineral. Os dados recolhidos na planta piloto RIP da mina de Jubilei <sup>6</sup> não apontam perdas de resina por abrasão e fraturamento. A principal causa de degradação da resina apresentada foi o efeito osmótico, ou seja o inchamento das pérolas na etapa de adsorção alcalina e a contração em ambiente ácido (eluição e regeneração).

As desvantagens apresentadas pelas resinas trocadoras de íons seguem sendo pesquisadas na tentativa de sua superação. <sup>3,6</sup>

- a) As resinas base forte são menos seletivas ao aurocianeto na presença de outros cianometais;
- b) A eluição de resinas bases fortes é em geral difícil, podendo representar baixa eficiência de dessorção ou cinética, além de necessitar elevadas concentrações de reativos e obrigar a uma etapa de regeneração, dependendo do eluente escolhido;
- c) Os tamanhos das pérolas de resina, normalmente comercializados entre 0,4 e 0,5 mm (35 e 28 mesh), são menores que as partículas de carvão ativado, requerendo então um peneiramento mais ajustado. Já na planta RIP de Jubile Mine a resina utilizada apresentava tamanho de partícula entre 0,85 y 1,2 mm, de igual tamanho que do carvão testado.
- d) As resinas são menos densas que o carvão, o que faz da agitação um parâmetro importante no controle de processos RIP e RIL, visando a distribuição homogênea da resina no leito do reator.

## 3 MATERIAIS E MÉTODO

As diferentes características das resinas trocadoras de íons, com respeito ao estudo do processo de extração do aurocianeto, foram determinadas empregando-se vários desenhos experimentais e técnicas analíticas.

Todos os experimentos foram realizados em escala de laboratório, utilizando massas de resina variando entre 50 e 5.000 mg, para volumes de solução entre 20 e 1.000 ml. Dependendo da propriedade a ser estudada escolheu-se uma determinada montagem experimental, buscando praticidade e repetibilidade.

As separações entre fases sólida (resina) e líquida (lixívia) realizaram-se basicamente por filtragem, suficiente para assegurar a completa recuperação da massa de resina. As amostras de resinas, ao final de cada experimento, eram intensamente lavadas com água destilada e secas em estufa a 60 °C. Sendo assim, quando uma mesma amostra de resina era submetida a carregamento e posterior eluição, em geral sofria lavagem e secagem entre as duas etapas.

Três tipos de montagens experimentais em batelada e dois desenhos de micro colunas foram empregados, tanto para os ensaios de extração como de eluição das resinas.

### 3.1 ENSAIOS EM BATELADA (BATCH)

Nos experimentos em batelada o contato resina – solução foi promovido empregando as configurações apresentadas na Figura 3.1: (1) reator de vaso com agitação por pá, ao qual denominado reator Convencional, (2) reator de Kressman-Kitchener e (3) agitação de tubos (*Rotary Mixer*). Não houve, no entanto, um estudo sobre a eficiência de cada processo, tanto porque, os diferentes desenhos de reatores empregados no tratamento laboratorial, nas condições de massa e volume utilizados, propiciam condições de alta performance se comparados as condições normalmente existentes nas plantas industriais.

Via de regra nos ensaios de batelada, as alíquotas de resinas secas foram adicionadas aos experimentos em seu estado seco.

#### 3.1.1 Reator Convencional

Na configuração do Reator Convencional a agitação da fase líquida foi produzida por um elemento mecânico em rotação a velocidade suficiente para manter a resina em suspensão. Experimentos envolvendo pequenos volumes, entre 50

e 250 ml, empregaram agitadores magnéticos. Em experimentos de volumes de 500 a 1.000 ml. empregou-se agitação por pás de 4 elementos. No caso dos experimentos com fibras (em forma de manta) foi necessário imobilizá-las contra as paredes do vaso, Figura 3.2, para que a fibra não interferirem na agitação, no caso de agitadores magnéticos, ou envolvesse as pás dos agitadores mecânicos e sofresse o dilaceramento de sua estrutura..

Os ensaios em batelada foram empregados na determinação da cinética, seletividade e simulação de processos, permitindo a coleta de amostras e controle de parâmetros, como pH e concentração de cianeto livre.

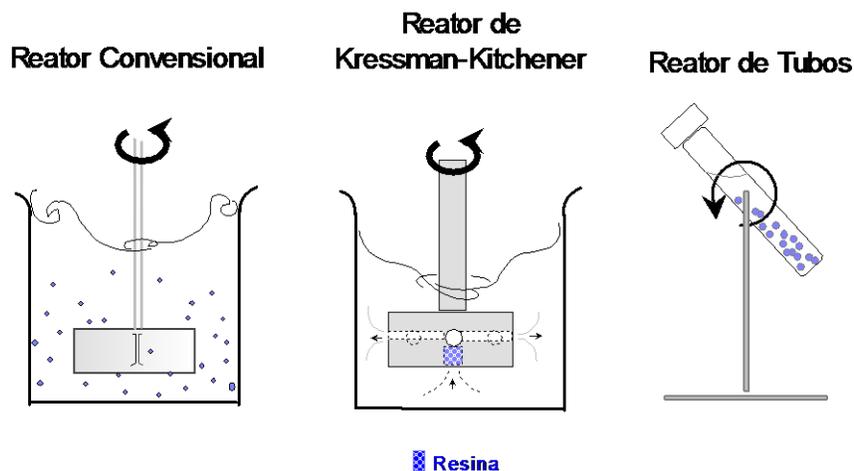


Figura 3.1 - Tipos de Reator Empregados

### 3.1.2 Reator de Kressman-Kitchener <sup>67</sup>

Neste tipo de reator, que recebe o nome de seus criadores, o sólido adsorvente é colocado em uma câmara no interior do reator, por onde flui a solução impelida pela diferença de pressão criada com a rotação do conjunto. Em função das pequenas dimensões da câmara do reator utilizado não foi possível empregá-lo para experimentos com massa superior a 0,5 g de resina.

Este reator foi desenvolvido para o estudo da cinética de adsorventes sólidos. A montagem dos experimentos de cinética realizados com este tipo de reator contou com o controle *on-line* dos teores de metal em solução por espectrofotometria UV-Visível. O reator KK apresenta facilidades operacionais quando da realização de experimentos combinando etapas sucessivas de extração e eluição.

### 3.1.3 Reator de Tubos (*Rotary Mixer*)

O sistema de agitação do *Rotary Mixer* consiste na rotação dos tubos em relação ao seu eixo transversal. Os tubos utilizados possuíam capacidade máxima de 25 ml.

Ensaio em tubos agitados foram empregados principalmente para as avaliações iniciais das resinas estudadas, quanto as propriedades de capacidade de carga, seletividade e eluição.

### 3.1.4 Reator Convencional para Testes com Fibras

De maneira a promover o contato da fibra com a solução sem que a mesma fosse destruída utilizou-se uma espécie de armação de tela, construída em inox ou PVC, que imobilizava a fibra, conforme é mostrado na Figura 3.2.

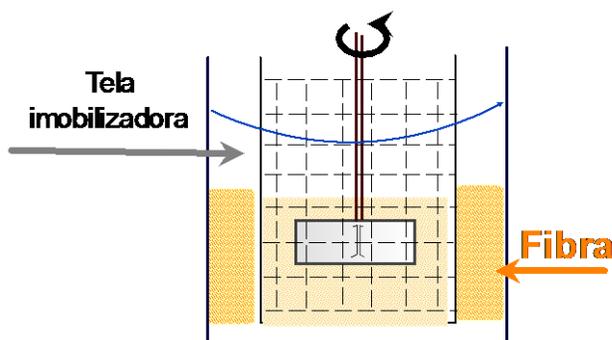


Figura 3.2 – Reator para trabalho com material de adsorvente fibroso

## 3.2 ENSAIOS EM COLUNA

Nos experimentos em coluna utilizaram-se dois tipos de micro-colunas, Figura 3.3. Para massas de resina inferiores a 1 g a micro-colunas foi montada a partir de pontas de pipeta de polipropileno com 0,5 cm de diâmetro interno, permitindo leitos com alturas de até 1 cm, encapsulada entre duas camadas de fibra de vidro. Para massas maiores que 1 g empregou-se uma coluna construída em acrílico, com 2 cm de diâmetro e altura variável até 18 cm, por meio de êmbolo com rosca. O fluxo de solução através da coluna era gerado por uma bomba peristáltica trabalhando dentro do intervalo de vazões (Q) de 0,5 até 5 ml/min.

Os ensaios em coluna foram aplicados para observar o comportamento frente ao carregamento e eluição das resinas. Neste caso, antes de se iniciar os processos de extração ou eluição, a resina era lavada, fazendo-se passar pelo leito água deionizada.

## 3.3 REATIVOS E SOLUSÕES

As soluções sintéticas de complexos cianetados foram preparadas a partir da dissolução dos sais  $\text{KAu}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN}$ ,  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{KNi}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCN}$ ,  $\text{KFe}(\text{CN})_6$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Johnson Matthey e Aldrich). Para a solubilização completa dos sais de Cu e Hg foi necessário adicionar um excesso de cianeto, empregando para isto o sal

NaCN. O cianeto de sódio também foi utilizado para obter complexos com maior conteúdo de grupos CN ou na preparação de soluções com concentrações apreciáveis de cianeto livre. Os complexos solúveis preparados foram os seguintes:  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ .

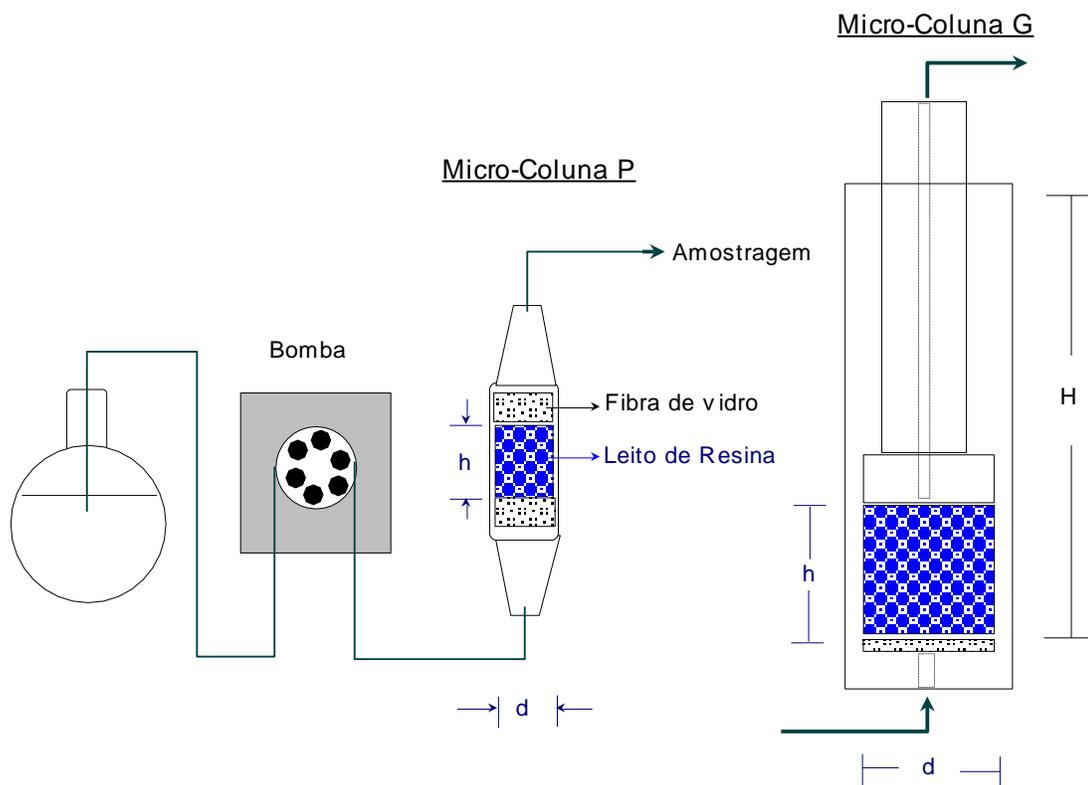


Figura 3.3 - Montagem de ensaio de extração/eluição:  $d_1 = 0,5\text{cm}$ ,  $h_1 = 1\text{cm}$ ;  $d_2 = 2\text{cm}$ ,  $H = 18\text{cm}$ ,  $h_2$  variável.

Os licores reais, empregados nestes estudos, foram preparados através da lixiviação de amostras provenientes das minas de Fazenda Brasileiro e Riacho dos Machados, pertencentes a Cia. Vale do Rio Doce – Brasil, e material de rejeito do Garimpo de Genipapo, estado de Rondônia – Brasil. Também foi avaliada a extração de cobre a partir de efluente (polpa mineral) de planta CIP da Mina de Rio Narcea, Asturias – Espanha.

Para a alcalinização das soluções sintéticas empregou-se solução 1M NaOH. Na preparação de licores reais, pela lixiviação de minérios, a correção da alcalinidade foi feita com  $\text{CaO}_{(s)}$ , uma vez que sua adição favorece a precipitação dos metais base em forma de sulfatos<sup>68</sup> e, via de regra, é empregada industrialmente. Os valores de pH foram medidos com eletrodo combinado Methrom AG 9100 conectado a um pHmetro digital CRISON.

### 3.3.1 Produção e Caracterização de Lixívias Minerai

A identificação, características e procedência das amostras minerai, com as quais trabalhou-se, são as seguintes:

- a) Riacho dos Machados **RM** - Minério primário, moído 90% < 0,074mm, de matriz quartzosa com mineralogia predominantemente de pirrotita e arsenopirita, proveniente da mina de Riacho dos Machados-MG,;
- b) Fazenda Brasileiro **FB** - Concentrado gravítico de minério primário, moído 100% < 0,015mm e 100% < 0,074mm, de matriz quartzosa com mineralogia predominantemente pirítica, proveniente da mina de Fazenda Brasileiro-BA;
- c) Genipapo **G** - Rejeito do garimpo, predominantemente constituído de argilominerais e óxidos de ferro, coletado no garimpo de Genipapo-RO;
- d) Genipapo (concentrado) **CG** - Concentrado em calha do rejeito de garimpo, moído 100% < 0,015mm, predominantemente composto por óxidos de ferro (hematita e magnetita), coletado no garimpo de Genipapo-RO,

Para cada uma destas amostras foi estabelecido um procedimento de produção do licor, compatível com suas características reológicas e de teores, em base a estudos anteriores.<sup>15, 69, 70</sup>

### 3.3.1.1 Lixiviação de polpa mineral

As amostras RM, FB e CG foram lixiviadas mediante agitação da polpa em solução de cianeto, conforme procedimentos indicados na Tabela 3.1.

Em alguns casos houve a necessidade de acidificar o licor final, para promover a precipitação da fase coloidal e facilitar a separação sólido/líquido realizada através decantação, filtração e/ou centrifugação.

Tabela 3.1 – Condições de cianetação das amostras de minério

Amostra	Polpa (w/w) Mineral/solução	Concentração de NaCN (mg/l)	pH	Reator
RM	50%	1000	10-11	Convencional
FB	33% - 10%	500–200	10-11	Convencional
CG	33%	1000	10-11	<i>Rotary mixer</i>
G	Aglomerado	500	11	<i>Vat leach</i> *
WG	Aglomerado	100	11	<i>Vat leach</i> *

\*Vat leach – lixiviação em piscina

### 3.3.1.2 Lixiviação dos aglomerados de Rejeito de Garimpo

Sendo as amostras de rejeito do garimpo Genipapo (G) constituídas de material argiloso, a produção de licor por lixiviação em polpa torna-se desaconselhável devido a dificuldade da separação líquido/sólido e alta viscosidade para as relações de polpa mais usuais, entre 33 e 50 % ww. Sendo assim, optou-se pela previa aglomeração deste rejeito, utilizando-se cimento como aglomerante. O procedimento de produção dos aglomerados constou em (1) adicionar à

massa do rejeito, *in natura*, 2 % de cimento e 15 % de água, (2) misturar o material em uma câmara rotatória (câmara de moinho) até a formação dos aglomerados e (3) seca-los em estufa a 60°C durante 12 h, de forma a manter a consistência e porosidade dos aglomerados.

A lixiviação dos aglomerados foi realizada pela imersão destes em solução de cianeto, tipo *vat-leaching*, Figura 3.4, por um período de 15 dias, sendo o teor monitorado a cada 3 dias. Diariamente parte do volume de licor (1L) era escoado e recolhido para novamente ser reposto ao vaso de lixiviação, de forma a homogeneiza-lo e incorporar um mínimo de oxigênio do ar, necessário ao processo. As perdas por evaporação também eram repostas.

Após a coleta do licor, propriamente dito, o aglomerado sofreu duas lavagens (WG) por períodos de 30 e 15 dias.

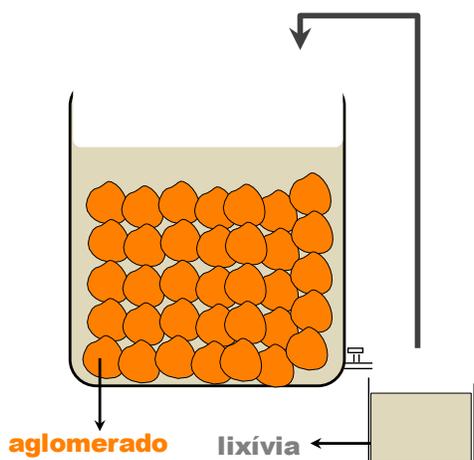


Figura 3.4 – Lixiviação em piscina do aglomerado de rejeito de garimpo

### 3.3.2 Caracterização dos Lixiviados

Uma vez estabelecida a metodologia de produção de licores a serem empregados nos estudos buscou-se identificar os íons metálicos cianetáveis e quantificar a porção cianetável destas amostras.

Para a identificação dos teores de metais presentes nos licores produzidos empregou-se, preferencialmente, o método de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). Quando as soluções apresentavam baixas concentrações ou desejava-se analisar muitos elementos (utilizando padrões multi-elementos) recorria-se a análise por Espectroscopia de Emissão por Plasma (ICP).

Os resultados das análises dos teores de metais dissolvidos em solução e os respectivos conteúdos destes metais cianetáveis referentes as amostras minerais constam da Tabela 3.2, representando valores médios das amostras dos licores produzidos.

No caso da amostra de rejeito de garimpo os teores de Au e Hg foram calculados considerando também o conteúdo de metais existente na solução de lavagem.

Tabela 3.2 - Conteúdo de metais dissolvidos e cianetáveis

Amostra	Metal dissolvido (ppm)						Metal cianetável (g/t)					
	Au	Ag	Fe	Cu	Ni	Hg	Au	Ag	Fe	Cu	Ni	Hg
RM*							8,0	2,4	87,0	47,3	10	
FB	47,7		68,0				954		1136			
CG	3,6	0,0	4,0	0,0	0,0	0,4	13,0	0,0	14,5	0,0	0,0	1,4
G**	0,9		0,0			-	0,7		0,0			0,2
WG	0,3		0,0			0,3						

\*Caracterização realizada pelo LAPROM/URGS<sup>15</sup>

\*\* Valores dos metais cianetáveis calculados a partir dos teores dissolvidos das amostras G e WG

## 3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

### 3.5.1 Determinação da Concentração de Cianeto Livre

A medição da concentração de cianeto livre em solução ( $[\text{CN}^-]$  ou  $[\text{NaCN}]$ ) foi feita através da titulação com  $\text{AgNO}_3$  0,02N. Apesar desta técnica permitir identificar concentrações superiores a 1 mg/l de cianeto livre, admitiu-se confiabilidade apenas para medições de concentrações superiores a 10 mg/l de  $\text{CN}^-$ , com erro máximo de  $\pm 5$  mg/l.

### 3.5.2 Análise dos Teores de Elementos Metálicos em Solução

Os carregamentos de metais nas resinas foram calculados a partir do conteúdo residual dos metais em solução. A concentração destes metais em solução foi determinada por espectrofotometria de Absorção Atômica, equipamento VARIAN 2380 AAS, em chama de ar-acetileno. Dependendo da composição e nível de concentração dos metais presentes em solução recorreu-se à determinação por Espectrofotometria de Plasma (ICP – *Inductively Coupled Plasma*), equipamento SpectroFlame, Kleve, Alemanha.

### 3.5.3 Avaliação do pKa das Resinas

O equilíbrio ácido-base das resinas, representado por sua constante de acidez ( $K_a$ ), foi determinado através da relação entre o pH da solução e a carga em Cl, da resina, no estado de equilíbrio do sistema.

Primeiramente as amostras de resina eram levadas a sua forma livre, através do condicionamento em 1M de NaOH e posterior lavagem, até que a solução de lavagem adquiri-se um pH de equilíbrio próximo a 7.

Amostras de resina, aproximadamente idênticas, quanto a massa e tamanho de pérolas. O procedimento experimental compreendeu o carregamento das amostras de resina com diferentes cargas de Cl, mediante o contato da resina com soluções de diferentes concentrações de HCl, que variaram de 0 a 30 mM, em meio 0,1M de NaCl. Admitiu-se que o equilíbrio era atingido após 24 h de contato em reator *rotary mixer*, quando então o pH de equilíbrio era medido.

Os resultados foram tratados como se fora feita uma titulação potenciométrica, ou seja, para cada carregamento em Cl foi medido um pH de equilíbrio. Os procedimentos de cálculo gráfico das propriedades de carregamento efetivo de Cl ( $C_{Cl}$ ); pH onde ocorre 50% do carregamento de Cl ( $pH_{50Cl}$ ) e o co-logaritmo da constante de acidez ( $pK_a$ ), ou da constante de dissociação ácida ( $pK_H$ ), estão descritos, em detalhes, no sub-item 4.1.4.1, referente a discussão dos resultados de avaliação das resinas Macronet.

### 3.5.4 Análise Composicional – Espectroscopia de infravermelho

Para o reconhecimento do complexo de ouro adsorvido na resina e a natureza dos grupos funcionais recorreu-se a Espectroscopia de infravermelho (IR), com Transformada de Fourier, empregando equipamento PERKIN ELMER modelo System 2000 FT-IR, para região de espectro de absorção de números de onda entre  $4.000$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ .

O material analisado foi previamente moído manualmente em almofariz e misturado ao brometo de potássio, na proporção de 1:10 partes de KBr por partes de resina, e novamente moído e homogeneizado manualmente. Empregando uma prensa hidráulica PERKIN ELMER foram então confeccionadas pastilhas transparentes da mescla de resina e KBr, por meio de compressão, seguindo os estágios de pressão de  $2.000$ ,  $5.000$  e máxima de  $7.000\text{ kg/cm}^2$ , para os tempos respectivos de 5, 10 e 10 min., em ambiente a vácuo.<sup>71</sup>

### 3.5.5 Porosidade – Área Superficial Interna

A avaliação da eficiência de impregnação de extratantes sobre a estrutura de uma resina suporte foi estudada a partir da medição da área superficial interna do material polimérico antes e depois da impregnação. Empregou-se a metodologia BET<sup>72</sup>, que consiste basicamente na medição do volume de gás adsorvido (e desorvido) nas paredes internas do material poroso. Utilizou-se o equipamento Micromeritics, modelo Flowsorb II 2300, e o gás de adsorção composto de uma mescla contendo 30 %  $N_2$  e 70 % He, para as seguintes especificações do fabricante: faixa de medição entre  $0,1$  e  $280\text{ m}^2$ , sensibilidade de  $0,01\text{ m}^2/\text{g}$  e erro (reprodutibilidade) de  $\pm 3\%$ .

### 3.5.6 Identificação das Ligações Químicas

A espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS), conhecida como técnica ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)<sup>73</sup> possibilita determinar o estado químico das espécies adsorvidas na resina, como também a natureza de seus grupos funcionais. As análises em amostras de resina foram realizadas pelo *Serveis Científic Tecnics da Universitat de Barcelona-UB*, em Espectrômetro *Fotoelétron Generators Escalab Mk II X-ray*, sob condições de vácuo ( $<10^{-10}$  bar). A calibração estabeleceu a precisão para níveis de energia de ligação (*binding energy*) maior que  $0,05\text{ eV}$ . O erro admitido foi de  $\pm 0,1\text{ eV}$ , considerando as variações da carga estática das amostras.

Foram coletados os espectros XPS do carbono C(1s), nitrogênio N(1s) e ouro Au(4f<sub>7/2</sub>). Para efeitos do tratamento gráfico dos espectros, os valores de energia de ligação (BE/eV) foram ajustados em referência ao pico C(1s),

cujos valores foram fixados em Be 284,6 eV. Este valor foi arbitrado levando em conta a natureza da resina estudada e observações anteriores contidas na literatura.<sup>40,73</sup>

### 3.5.7 Observação Estrutural da Resina

As imagens da estrutura física de amostras da resina MN100, foram realizadas pelo Laboratório de Metalurgia da Universitat Politècnica de Catalunya-UPC, empregando microscopia eletrônica de varredura – MEV, sobre pérolas de resina recobertas com ouro, em aumentos de 15.000 e 30.000 vezes,

### 3.5.8 Análise do Conteúdo de Nitrogênio e Cloro Totais

A determinação dos conteúdos totais de nitrogênio e cloro presentes nas resinas, em suas formas livre e forma carregada com cloro, possibilita estabelecer comparações entre os valores da capacidade de carga teórica da resina (correspondente ao número de equivalentes de nitrogênio) e sua capacidade efetiva em adsorver íons  $\text{Cl}^-$ . As medições dos conteúdos de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  em amostras de resina foram feitas empregando Cromatografia Líquida de Íons, realizada pelo Laboratório de Cromatografia da Faculdade de Geologia/UB.

Para as análises elementares de carbono e nitrogênio utilizou-se Cromatografia de Gases, realizadas no *Serveis Científic Tecnics*/ UB, empregando um analisador elementar modelo EA 1108, C. E. Instruments (Milão, Itália), operando nas condições *estandar* recomendadas:<sup>74</sup> fluxo de hélio de 120 ml/min, 10 ml de oxigênio, tubo de combustão preenchido com  $\text{WO}_3$  granular e fio de cobre, cartucho para coluna cromatográfica Poropak (100 x 0,4 cm), temperatura do forno a 1020°C, cromatógrafo acima de 60°C, detector TCD a 190°C e dados processados em software Eager 200 (C.E. Instruments).

## 3.6 PROCEDIMENTOS DE IMPREGNAÇÃO

Basicamente são dois os procedimentos de impregnação de resinas tipo SIR, o método seco e o método úmido, que podem sofrer modificações dependendo dos materiais empregados.<sup>43</sup> Neste trabalho foram realizadas impregnações de resinas macroporosas lançando mão de ambos procedimentos.

A impregnação pelo método seco compreende a adsorção direta do extratante no suporte macroporoso através do contato deste com o extratante dissolvido em um solvente orgânico (acetona ou etanol) e consecutiva volatilização do solvente. Após a preparação da solução extratante/solvente, em proporções pré-determinadas, a resina suporte era adicionada, e o sistema submetido a intensa agitação, até a quase total volatilização do solvente. Esta etapa de volatilização não durava mais que algumas horas. A completa eliminação do solvente será obtida em estufa a 60°C. Após a resina impregnada ainda deve sofrer exaustivamente lavagem, para a retirada do extratante aderido à superfície das pérolas de resina, e posteriormente novamente seca em estufa a 60°C.

No método de impregnação a úmido o extratante é adsorvido pelo polímero juntamente com o solvente orgânico, constituindo assim um sistema de três fases, polímero-extratante-solvente orgânico. Neste trabalho empregou-se como solvente orgânico o xilol. Obtinha-se a impregnação mantendo a resina suporte submersa na solução extratante/solvente por períodos de 72 horas. Após a resina impregnada era separada da fase líquida por peneiramento e lavada intensamente.

## 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados do estudo de avaliação da extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  e outros complexos metálicos de cianeto por resinas trocadoras de íons serão discutidos enfocando-se, particularmente, cada um dos tipos de resinas estudadas com maior profundidade, a saber: (1) resinas tipo Macronet, (2) resinas fibrosas Fiban e (3) resina-piperazina.

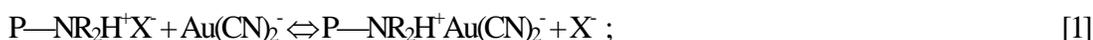
De forma mais sucinta serão também apresentados os resultados das investigações de outros tipos de resinas trocadoras de ânions, que mostraram propriedades e características de interesse na hidrometalurgia de minérios auríferos.

## 4.1 AVALIAÇÃO DO USO DE RESINA TROCADORA DE IONS EM BASE A ESTRURAS HIPER-RETICULADAS (HYPER SOL-MACRONET™) PARA EXTRAÇÃO DE OURO EM SOLUÇÃO CIANETADA

### 4.1.1 Introdução

Um grande esforço de investigação tem sido feito no estudo de resinas aniônicas base fraca (aminas primárias, secundárias e terciárias), devido a possibilitarem de obtenção de propriedades de boa seletividade ao ouro frente aos outros metais base presentes nos lixiviados e de fácil eluição, alcançada quando da desprotonação do grupo amina. Muitas destas investigações vão no sentido de superar o maior impasse ao emprego de resinas base fraca, que é sua perda de eficiência no carregamento a medida que aumenta a alcalinidade da solução.

A extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  através de troca iônica promovido por aminas terciárias é descrito pela reação:



onde P representa a matriz de polímero e  $-\text{NR}_2\text{H}^+$  o grupo funcional amina terciária protonado e  $\text{X}^-$  o ânion de troca (contra-íon).

Aminas terciárias têm sido utilizadas para a extração de íons metálicos em processos de extração por solvente, porém sendo realizada em zonas de  $\text{pH} < 7$ .<sup>75</sup>

Dentre os vários estudos descritos na literatura, Riveros (1993)<sup>39</sup> e Schweltnus et al. (1988)<sup>36</sup>, é ressaltado que fatores como o tipo de polímero da resina (poliestireno, acrílica), assim como nível de entrecruzamentos (% de divinilbenzeno), tamanho e estrutura iônica dos contra-íons e grupo funcional. Estes fatores têm influencia no rendimento da extração e seletividade frente aos diferentes cianocomplexos. Arranjos especiais de grupos funcionais e sua ligação com a matriz poliméricas têm sido investigados, como o caso da **NHIM** que apresenta  $\text{pH}_{50}(\text{Au})$  de 10,4 devido a apropriada separação do grupo imidazoline da parte benzílica da matriz e conseqüente redução do efeito indutivo.<sup>36</sup>

Muito importante também quanto à seletividade é a natureza dos contra-ânions. Os complexos  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  e  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  apresentam estruturas lineares e pequenas densidades de carga, o que os confere maior componente hidrofóbico em relação a outros complexos como o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , com maior densidade de carga, e portanto com maior caráter hidrofílico. Em base nisto, polímeros com base polimérica que tenham um maior caráter hidrofóbico favoreceriam a extração dos cianocomplexos com maior caráter hidrofóbico, enquanto que estruturas poliméricas com propriedades hidrofílicas mais pronunciadas favoreceriam a extração dos demais complexos. Fatores similares de seletividade também foram detectados no caso de carvão ativado, onde os complexos com menor volume e carga são adsorvidos com maior eficiência.

O presente estudo direcionou a investigação sobre uma nova família de resinas de suporte polimérico preparados a partir do processo de hiper-reticulação, desenvolvido por Davankov e Tsyurupa (1969)<sup>76</sup> fornecidos comercialmente há três anos por Purolite International Ltd<sup>77</sup>. Este material polimérico hiper-reticulado apresenta uma estrutura sólida e estável, com sua porosidade distribuída entre macroporos e microporos, que lhe confere elevada área superficial, com valores próximos aqueles apresentados pelo carvão ativo. Além disto apresentam funcionalização na forma de grupos ácidos fortes (grupos sulfônicos) como na de grupos base fraca (aminas terciárias).

Tais propriedades fazem este tipo de resina atrativo ao presente estudo sobre as seguintes perspectivas:

- a) Como materiais trocadores de ânions, onde sua elevada área superficial pode trazer vantagens para a difusão dos contra-íons, e mesmo, permitir a extração por mecanismos de adsorção do complexo aurocianeto;
- b) Como possível material suporte para ser impregnado com reativos seletivos para a extração do ouro, devido a sua elevada área superficial, o que possibilitaria maior absorção do extratante impregnado.

Para tanto, buscou-se conhecer suas características de (1) capacidades de carregamento iônico, (2) cinéticas de extração, (3) comportamento em função do pH e concentração de cianeto livre, (4) seletividade frente a outros cianometais e (5) eficiência de eluição (*stripping*). A título de complementar o estudo foi realizada observação da partícula de resina por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 4.1.2 Caracterização das resinas HYPERSOL-MACRONET<sup>TM</sup>

Davankov e Tsyurupa sintetizaram uma série de polímeros (*hypercrosslinked polymeric*) descritos como macro-reticulados, que se constituem de polímeros de estireno esférico apresentando elevado grau de entrecruzamentos (*crosslinked*) em seu estado inchado. A Purolite, em colaboração com seus inventores, desenvolveu a serie de resinas adsorventes denominados Hypersol-Macronet ou simplesmente Macronet.

Duas resinas Macronet trocadoras de ânions (*weak base resin*), denominadas MN100 (comercial) e MN300 (em desenvolvimento), foram investigadas. Conforme especificações técnicas do fabricante.<sup>59</sup>, tais resinas se caracterizam pela elevada área superficial (800-1000 m<sup>2</sup>/g) obtida devido ao incremento da parcela de microporos. A combinação estrutural de macroporos e microporos permite um rápido acesso das espécies em solução à superfície interna da resina, podendo inclusive permitir que estas resinas atuem também como adsorventes através de fenômenos físico-químicos, além do processo típico de intercâmbio de íons. Sua matriz polimérica (poliestireno) macro-reticular lhe confere boa molhabilidade, enquanto seus grupos funcionais, predominantemente base fraca (aminas terciárias) com parcela significativa de grupos funcionais base forte (aminas quaternárias), lhe atribui propriedades de seletividade. Estas propriedades conferem as resinas Macronet potencial interesse de sua aplicação para a extração de ouro em meios aquosos cianetados de lixíviais minerais.

A Tabela 4.1.1 lista algumas características e propriedades das resinas MN100 e MN300, ambas funcionalizadas, e da resina MN200, do tipo resina suporte com ausência de grupos funcionais, de matriz polimérica idêntica às anteriores. A resina MN200 foi testada para avaliar as propriedades de absorção do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  na estrutura polimérica.

Tabela 4.1.1 – Características das resinas Macronet<sup>77</sup>

Características		MN100	MN300	MN200
Matriz		Poliestireno		
Faixa de Tamanho	mm ( <i>US mesh</i> )	1,19–0,30 (16–50)		
Densidade	g/mL	1,04		
Área Superficial <sup>1</sup>	m <sup>2</sup> /g	800 - 1000		
Volume de Poros	mL/g	1 – 1,1		
Meso e Macroporos d <sub>50</sub> (Hg)	Å	850 - 950		
Retenção de Umidade <sup>2</sup>	%	57 - 62		
Hinchamento <sup>2</sup>	%	< 5		
Funcionalidade <sup>3</sup>		WBA	WBA	-
Capacidade bs	eq/kg	0,6–0,8	1,2–1,4	-
Cap. Grupos Base Forte <sup>4</sup>	%	10 - 20	5 - 15	-
pH de trabalho		0 - 14		

1 B. E. T. - Nitrogênio

2 Forma iônica – Cl

3 *Weak Base Anionic* – Aniônica Base Fraca (amina terciária)

4 Percentagem de capacidade relativa a grupos base forte

### 4.1.3 Propriedades Físicas

Através das imagens obtidas por microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Figura 4.1.1, é possível visualizar a superfície da gota de resina e seu aspecto polido ou vítreo, que aparentemente obstrui a porosidade superficial da pérola, o que pode dificultar a percolação da solução e a difusão dos íons para camadas internas da resina, Figura 4.1.1(a). Por outro lado, são visualizadas algumas fraturas disseminadas na superfície da pérola que vai permitir um melhor acesso da solução ao interior da resina. Na vista em corte da resina é observada sua micro-estrutura interna, bem definida e bastante homogênea e globular, sendo possível identificar sua correspondente malha de meso e macroporos, Figura 4.1.1 (b).

As observações realizadas neste trabalho coincidem com as obtidas por Streat e Sweetland (1997)<sup>78</sup>, realizadas também por MEV (aumentos de 10.000 e 50.000 vezes) sobre amostras de resina MN100 e MN200. Neste trabalho, os autores realizaram a medição do volume acumulado de microporos (0 – 20 Å), obtendo valores de 0,35 e 0,45 cm<sup>3</sup>/g respectivamente para as resinas MN100 e MN200. Isto indica haver uma redução de volume de microporos no caso da presença de grupos funcionais

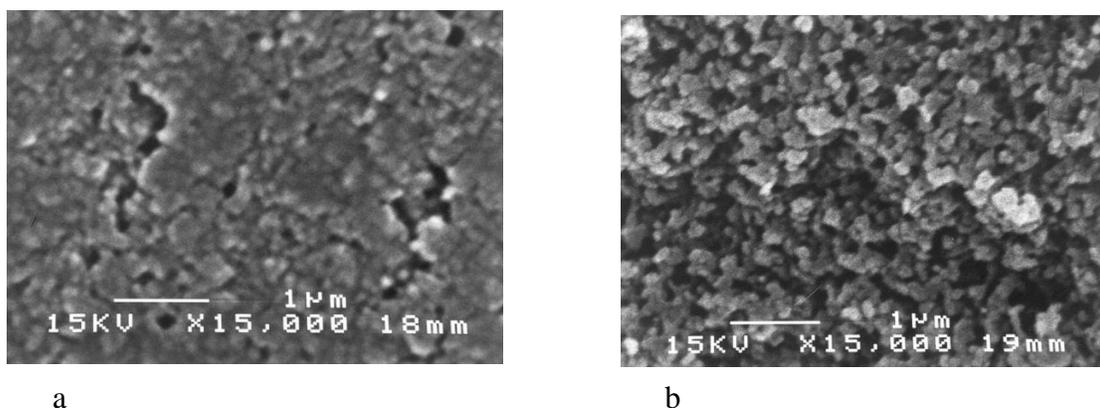


Figura 4.1.1 - Imagem por MEV de gota da resina MN100, aumento 15.000 x; (a) superfície da resina, (b) seção interna.

. Os resultados de tamanhos efetivos de microporos e a respectiva geometria do modelo aplicado estão apresentados na Tabela 4.1.2. Para mesos e macroporos as medições por intrusão de mercúrio estabelecem tamanhos de diâmetros entre 850 e 950 Å<sup>79</sup>, Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.2 – Geometria da microporosidade da resina Macronet, para distintos modelos.<sup>36</sup>

	Tamanho efetivo de poro Å	
	MN100	MN200
Modelo de poro em corte <sup>a</sup>	6,2	6,3
Modelo de poro cilíndrico <sup>b</sup>	10,9	11,0
Modelo de poro esférico <sup>c</sup>	6,2	6,3

a Modelo HK – correlação de Horvath e Kawazoe

b Modelo de Satio e Foley (extensão do modelo HK)

c Modelo de Cheng e Yang (extensão do modelo HK)

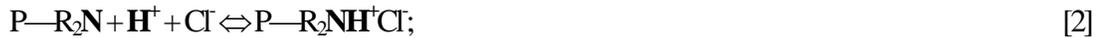
#### 4.1.4 Dependência do pH na extração do aurocianeto.

Sendo a cianetação realizada em ambiente alcalino, a valores de pH entre 10 e 11, é de interesse que o processo subsequente, ou seja, a extração do ouro contido em solução, ocorra de forma eficiente nestas condições de alcalinidade. Esta meta é um dos grandes desafios ao desenvolvimento de resinas base fraca, uma vez que tais resinas possuem baixos carregamentos em pH alcalinos, uma vez que apresentam pKa menores que 8 (50% dos grupos aminas estão protonados neste pH). A redução do pH a valores menores que 9,3, em processos de reatores abertos, visando satisfazer as condições requeridas pelas resinas base fraca, além de acarretar a geração do gás tóxico cianídrico (HCN), portanto indesejável, acarretaria a perda do reativo.

##### 4.1.4.1 Determinação experimental da carga efetiva de Cl<sup>-</sup> e pKa

A força de basicidade (capacidade para captar prótons) das resinas MN100 e MN300, foi avaliada através de ensaios, onde amostras de resinas em suas formas base-livre foram submetidas a carregamentos de Cl<sup>-</sup>, a partir de soluções

com diferentes concentrações de HCl, cuja reação de troca iônica é descrita pela equação:



sendo que, N e NH<sup>+</sup> indicam o grupo amina em sua forma livre e protonada.

A constante de acidez Ka é definida por:<sup>80</sup>

$$K_a = \frac{[H^+][N]}{[NH^+]} ; \quad [3]$$

para a reação NH<sup>+</sup> ⇌ N + H<sup>+</sup>.

Em sua forma logarítmica a expressão da constante de acidez é escrita pela equação:

$$pH = pK_a + \log \frac{[N]}{[NH^+]} . \quad [4]$$

Como o pKa é uma constante, a razão de concentração das formas ácida e básica determina o pH da solução. A equação [4] pode também ser escrita em função de α (grau de dissociação da forma ácida), sendo assim conhecida como equação de Henderson-Hasselbach:<sup>81</sup>

$$pH = pK_a + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} ; \quad [5]$$

No caso de resinas aniônicas (básicas) o α é calculado pela razão da concentração de amina protonada e a capacidade total de protonação C<sub>H<sup>+</sup></sub>:

$$1 - \alpha = \frac{[NH^+]}{C_{H^+}} \quad [6]$$

A partir de experimento de extração do íon cloro por amostras de resinas MN100 e MN300, apresentados em anexo, procurou-se observar o comportamento do carregamento do íon cloro em função do pH. Os resultados de carregamento com cloro, Figura 4.1.2, indicam que a resina MN300 apresenta melhores extrações em pH mais altos.

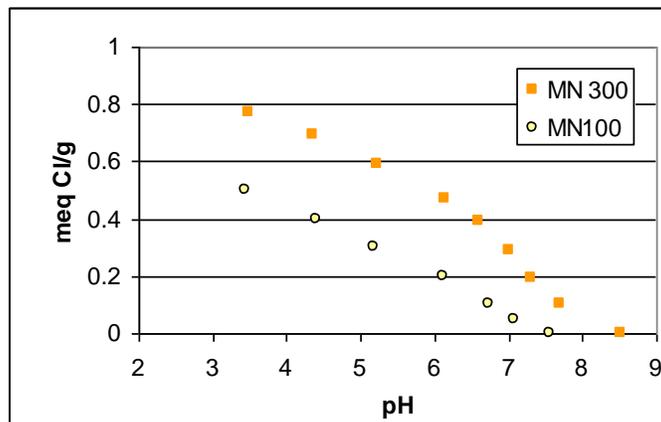


Figura 4.1.2 – Comportamento em relação ao pH da extração de Cl<sup>-</sup>, resina MN100 e MN300: massa = 0,2g, vol=20 ml.

A determinação da carga efetiva em Cl<sup>-</sup> e pKa foram obtidas de modo gráfico, através dos seguintes passos, descritos para o caso de amostra de resina MN300 :

1. Primeiramente, traçaram-se as curvas dos pH de equilíbrio e correspondentes curvas das razões das derivadas do pH e do volume adicionados de HCl (1M) em função dos respectivos volumes de HCl adicionados, Figura 4.1.3 (a),  $\text{pH} = f(\text{vol.HCl})$ , e Figura 4.1.3 (b),  $\text{pH} = f(d\text{pH}/d\text{vol}_{\text{HCl}})$ . Na curva da Figura 4.1.3 (b), o volume de equivalência para a forma protonada pode ser encontrado com melhor exatidão, pois corresponde ao ponto de inflexão do valor negativo das razões entre derivadas. O  $\text{pH}_{50}$  (pH onde 50% da resina está protonada) corresponde a  $\frac{1}{2}$  do volume de equivalência, sendo obtido graficamente na curva Figura 4.1.3(a).

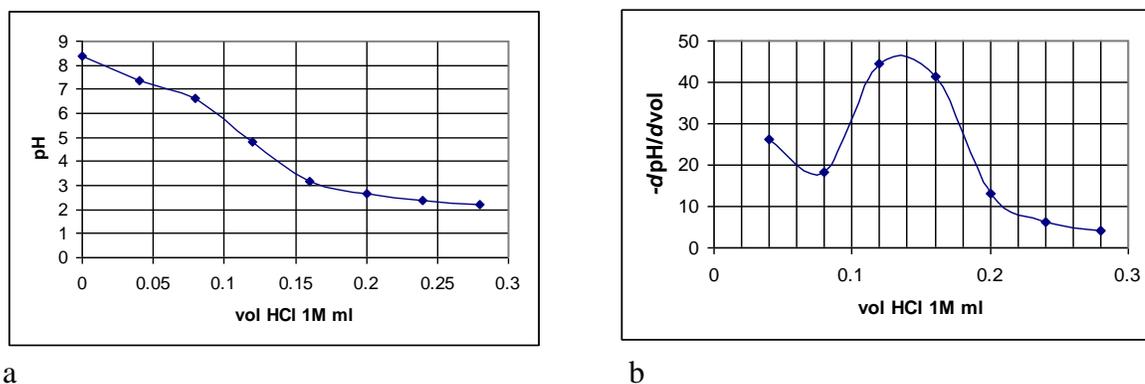


Figura 4.1.3 – Determinação do volume de equivalência e  $\text{pH}_{50}$  para amostras de resina MN300, massa = 0,2g, volume = 20 ml. (a)  $\text{pH} = f(\text{vol.HCl})$ , (b)  $d\text{pH}/d\text{vol} = f(\text{vol.HCl})$

2. Sendo os volumes adicionados de HCl 1M diretamente proporcionais ao carregamento da resina (meqCl/g) o carregamento efetivo de Cl<sup>-</sup> na resina MN300 é facilmente determinado uma vez conhecido o volume de equivalência, que para o caso da resina MN300 correspondem a 0,6 e 0,67 meqCl/g para as duas baterias de ensaios.
3. A Figura 4.1.4 (a,b) apresenta as curvas de  $\alpha = f(\text{pH})$  e  $\text{pH} = f\{\log(\alpha/1-\alpha)\}$ . A partir destes gráficos é determinado o valor de pKa, o qual é igual ao valor de pH para  $\alpha=0,5$  ou para  $\log(\alpha/1-\alpha)=0$ , de acordo com a equação [5]. Nota-se que no gráfico da Figura 4.1.4 (b) a inclinação da reta apresenta valor próximo a 1, o que valida a equação [5]. Todavia no caso da resina MN100 a inclinação da reta foi de 1,2. Nesta condição o modelo de comportamento acido-base é descrito pela equação modificada de Henderson-Hasselbach, equação [7], onde  $\text{pK}_H$  denominado de índice de dissociação e o fator de correção n, são constantes empíricas que dependem da estrutura e capacidade do trocador de íons.<sup>78</sup>

$$\text{pH} = \text{pK}_H + \text{nlog} \frac{\alpha}{1-\alpha} ; \quad [7]$$

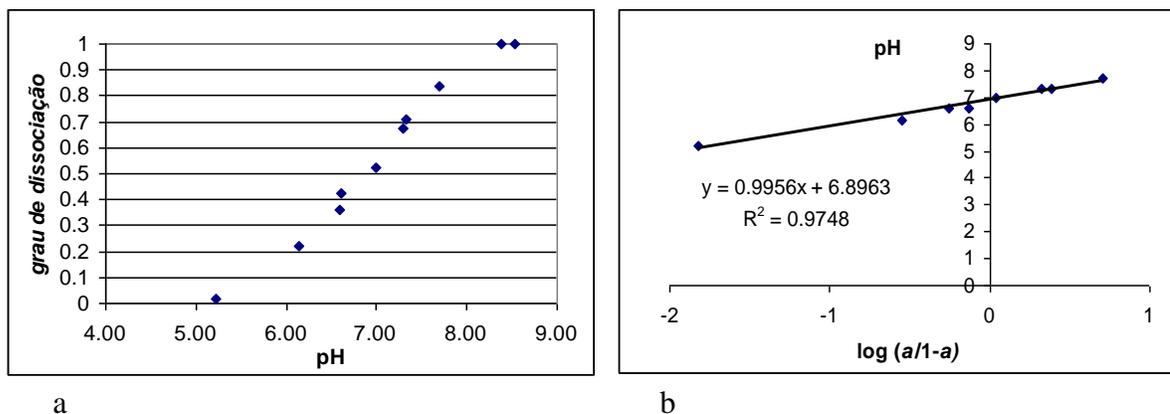


Figura 4.1.4 – Determinação do pKa da resina MN300: (a)  $\alpha = f(\text{pH})$ ; (b)  $\text{pH} = f\{\log(\alpha/1-\alpha)\}$

A Tabela 4.1.3 apresenta os valores das propriedades de carregamento efetivo em  $\text{Cl}^-$  ( $C_{\text{Cl}}$ ) e pKa ou  $\text{pK}_H$  determinados experimentalmente para as resinas MN100 e MN300.

Tabela 4.1.3 – Valores de  $C_{\text{Cl}}$  e pKa, para resinas MN100 e MN300

Propriedades	MN100	MN300
carregamento efetivo $C_{\text{Cl}}$ (meq/g)	0,35	0,6 - 0,67
$\text{pH}_{50}(\text{Cl}^-)$	~6	6,8
pKa ( $\text{pK}_H$ )*	6,17*	6,9

#### 4.2.4.2 Determinação analítica dos conteúdos de N e de Cl nas resinas

Os conteúdos totais de nitrogênio e cloro presentes em amostras das resinas MN100 e MN300, em sua forma livre e carregada com cloro, permite uma aproximação acerca dos valores de capacidade de carga teórica (correspondente ao número de equivalentes de N) e capacidade de carga efetiva do íon  $\text{Cl}^-$ . Para tanto, empregou-se análise por Cromatografia Líquida de Íons para determinação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  e Cromatografia de Gases para análise de carbono e nitrogênio. A Tabela 4.1.4 apresenta a compilação dos valores de capacidade de carga das resinas MN100 e MN300.

#### 4.1.4.3 Extração do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em função do pH

Os resultados de extração de ouro em função do pH apresentados pela resina MN100, Figura 4.1.5, indicam um valor aproximado para o  $\text{pH}_{50}(\text{Au})$  9,5, bastante superior ao  $\text{pH}_{50}(\text{Cl})$  6. Além disto, mesmo em pH superior a 10,5 ainda observou-se a extração de ouro, o que deve ser atribuído aos grupos funcionais base forte que contém a resina, Tabela 4.1.4. Para o experimento da Figura 4.1.5 a extração de ouro atribuída aos grupos funcionais base forte representou 40% da extração máxima.

Tabela 4.1.4 – Características de carregamento das resinas MN100 e MN300

		MN100	MN300
PUROLITE (boletim técnico)	Capac. total (meq/g)	0,6–0,8	1,2–1,4
	Capac. – (% SB)	10–20	5–15
	Capac. - grupos SB (meq/g)	0,06–0,16	0,06–0,21
Teste de Carga (Cl)	Carga Efetiva - Cl (meq/g)	0,35	0,6–0,67
Cromatografia Líquida	Carga Efetiva - Cl (meq/g)	0,44	0,94
	Capac. Relativa de N (meqN/g)	0,85	0,8
Cromatografia de Gases	Capac. Relativa de N (meqN/g)	0,9–0,96	1,14–1,15
Teste de Carga Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Carga Efetiva – Au (meq/g)	~0,08	>0,2*
	Carga Efetiva – Au (mg/g)	~15	>40*

SB – referente aos grupos funcionais base forte (*strong-base*).

\* Valores obtidos por isotermas de adsorção sem que fosse alcançada a saturação.

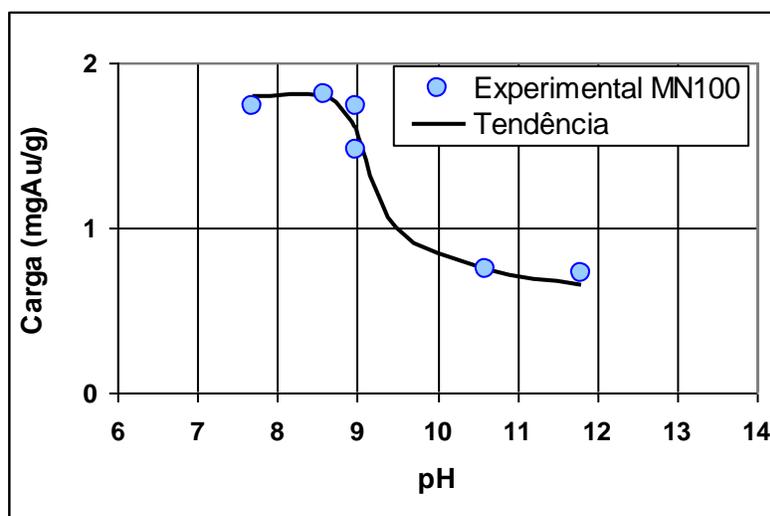


Figura 4.1.5 – Extração de ouro (mgAu/g de resina) em função do pH de equilíbrio; Duração 6 h, [Au] = 20ppm; relação de fases ≈ 100 ml/g

Operações de extração em condições de pH < 9, onde a resina MN100 apresenta melhor rendimento, obrigariam o emprego de sistemas fechados, de modo a impedir a fuga do gás cianídrico. Processos desta concepção acarretariam maiores custos, que necessitariam serem compensados por um ganho de rendimento correspondente.

#### 4.1.5 Carregamento de Ouro

Do ponto de vista industrial, a maior desvantagem das resinas aniônicas base fraca é seu baixo carregamento em metais. O carregamento de ouro na resina MN100 foi estudado em função de dois condicionantes; (1) o de equilíbrio termodinâmico entre as concentrações de ouro nas fases resina e solução e (2) quanto ao carregamento máximo para uma determinada concentração de ouro em solução (teste em coluna).

No primeiro caso, representado na Figura 4.1.6, o carregamento em ouro na resina MN100 atingiu o valor de 15

mgAu/g, em equilíbrio à concentração de 340ppm de ouro em solução (relação solução/resina de 100 w/w). Na Figura 4.1.6 também estão indicados os resultados de carga obtidos pela resina MN200, que representa a parcela de carregamento atribuído aos fenômenos de adsorção inerentes à matriz do polímero. O carregamento máximo de ouro na matriz suporte (MN200) foi de 2mgAu/g,. Porém em baixas concentrações de equilíbrio a carga por absorção da matriz polimérica chega a representar 50 % da carga obtida pela resina MN100.

Como os dados experimentais de carregamento das resinas não chegaram a adquirir uma tendência assintótica, pode-se admitir que o carregamento máximo não foi alcançado.

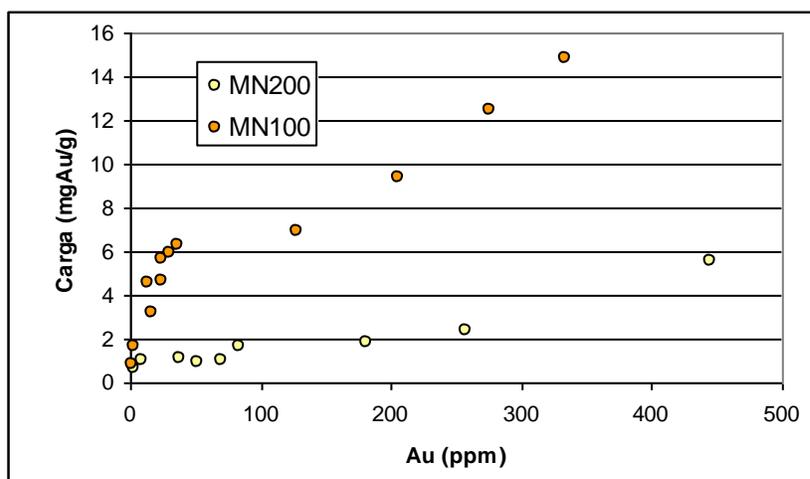


Figura 4.1.6 – Carregamento de ouro nas resinas MN100 e MN200 em função da concentração de equilíbrio em solução.

Testes comparativos com a resina Amberlite IRA904 (aniônica base forte) e carvão ativado (CHEMVIRON CARBON 8x16#), nas mesmas condições de ensaio, apresentaram carregamentos respectivos de 200 e 100 mgAu/g para concentrações de equilíbrio de 4,8 e 480 ppm de ouro, o que demonstra a enorme capacidade de carga de resinas com grupos funcionais amina quaternária e igualmente boa capacidade do carvão ativado.

Nos ensaios de carregamento em coluna, a partir de solução de 10 ppm de ouro, a resina MN100 alcançou a carga máxima de 11 mgAu/g, conforme a curva representada na Figura 4.1.7. Após a passagem dos primeiros 100 ml obteve-se o carregamento de 2 mgAu/g, para um teor de 0,2 ppm de ouro na solução de saída. Este baixo rendimento, típico de resinas base fracas, pode ser incrementado empregando etapas sucessivas de extração, uma vez que a resina ainda possui capacidade de carga disponível.

O carregamento em ouro da resina MN300 foi avaliado em comparação ao da resina MN100. Amostras das resinas pré-lavadas e úmidas foram postas em contato com uma solução sintética e um lixiviado do concentrado de ouro da mina de Fazenda Brasileiro, respectivamente com teores iniciais de 100 e 352 ppm de ouro. Após agitação em tubos, durante 3:30 horas, a resina MN100 atingiu carregamentos de 4,9 mgAu/g (solução sintética) e 9,5 mgAu/g (lixiviado), e a

resina MN300 os carregamentos de 16,2 mgAu/g (solução sintética) e 42,9 mgAu/g (lixiviado), conforme resultados listados na Tabela 4.1.5. A maior taxa de carregamento obtida pela resina MN300 é devido a sua maior percentagem de grupos funcionais amina quatemárias, Tabela 4.14.

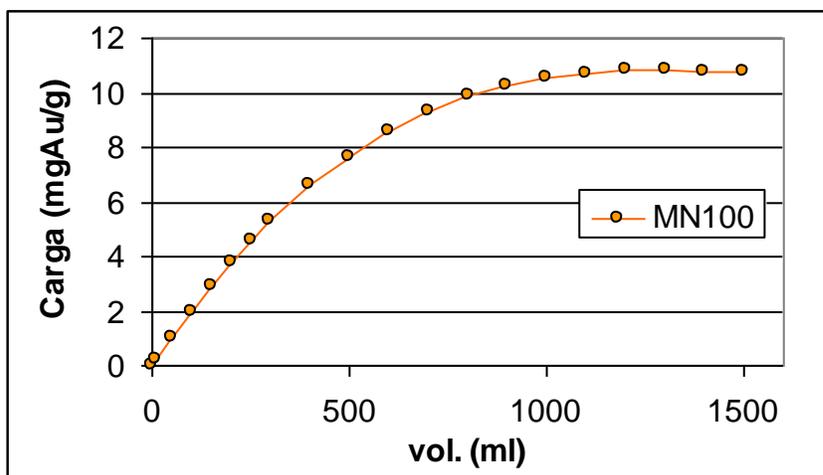


Figura 4.1.7 – Carregamento de ouro na resina MN100 em função do volume de solução passante pela coluna. Teste em coluna, massa = 0,5g, volume = 1500 ml, [Au]=10 ppm.

Tabela 4.1.5 – Comparação dos carregamentos em ouro para amostras de resinas pré-lavadas MN100 e MN300: relação resina/solução = 1:100 (ww).

solução	MN100		MN300	
	sintética	lixívia	sintética	lixívia
teor inicial (Au ppm)	100,8	352	100,8	352
teor final (Au ppm)	75,1	301,7	0,3	10,4
[NaCN] inicial (mg/L)	50	360	50	360
pH inicial	9,8	10,8	9,6	10,8
pH final	9,8	10,4	9	10,4
<b>carregamento (mgAu/g)</b>	<b>4,9</b>	<b>9,5</b>	<b>16,2</b>	<b>42,9</b>

#### 4.1.5.1 Modelos de equilíbrio de adsorção

Para estudar o equilíbrio do  $Au(CN)_2^-$  (adsorbato) no sistema solução - resina MN100 (adsorvente) foram empregados os modelos das Isotérmicas de Adsorção de Langmuir e Freundlich.<sup>28, 82</sup>

##### Isotérma de Langmuir

Este modelo foi desenvolvido inicialmente para descrever o fenômeno da adsorção de moléculas de gases em superfícies planas (monocamadas). Não obstante a isto, a equação de Langmuir vem sendo largamente utilizada para descrever, de forma qualitativa, a adsorção de moléculas e íons em superfícies heterogêneas, como no caso de resinas de intercâmbio iônico.<sup>83, 84</sup> A equação de Langmuir pode ser expressa como:

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Y^+} + \frac{K_L}{Y^+ X}, \quad [8]$$

onde,  $Y$  e  $Y^+$  são respectivamente a carga da resina em um ponto do equilíbrio e sua carga máxima,  $X$  é a concentração do adsorbato em solução e  $K_L$  é a constante relativa a força de ligação também denominado parâmetro de proporcionalidade de Langmuir. Os parâmetros do modelo são calculados a partir da relação linear entre  $X$  e  $X/Y$ .

#### Isotérma de Freundlich

Trata-se de um modelo empírico, também inicialmente aplicado a gases, que descreve o fenômeno de adsorção em multicamadas, expressa pela equação:

$$Y = Y_f (C)^{n_f}, \quad [9]$$

sendo  $Y_f$  o coeficiente de distribuição e  $n_f$  um fator de correção. A maior desvantagem deste modelo é o de não prever a adsorção máxima. O cálculo dos parâmetros deste modelo é obtido através da forma logarítmica da equação [9].

A partir dos dados experimentais apresentados na Figura 4.1.6 procurou-se estabelecer qual dos dois modelos descreve melhor o equilíbrio de adsorção para a resina MN100. Ambos modelos pouco se aproximaram ao comportamento experimental.

Todavia o modelo da Isotérma de Langmuir pode ser aplicado ao equilíbrio experimental obtido até as concentrações em solução menores que 150 ppm de ouro, pois a partir deste ponto de equilíbrio o carregamento adquire uma nova tendência, impossibilitando o ajuste ao modelo. A Figura 4.1.8 mostra a curva do modelo de Langmuir e os pontos experimentais empregados para o ajuste.

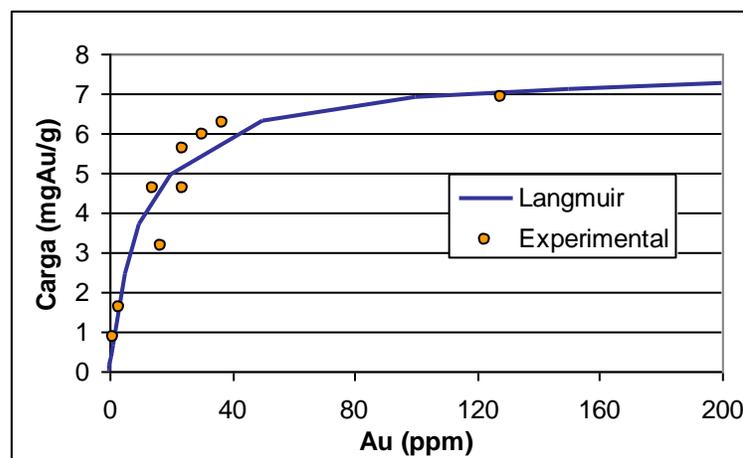


Figura 4.1.8 - Isotérma de Langmuir; equilíbrio do ouro no sistema solução/resina MN100

Entretanto os parâmetros calculados para os dois modelos citados serviram de ponto de partida ao ajuste dos modelos cinéticos baseados nos equilíbrios das Isotermas de Langmuir e Freundlich, do que trataremos mais adiante,

Tabela 4.1.6.

#### 4.1.6 Natureza da espécie de Au(I) adsorvida

A Espectroscopia de Infravermelho (*Infrared spectroscopy* IR) é empregada para confirmar a presença de ouro adsorvido em resinas trocadoras de íons, na faixa de frequência do CN, sob a forma de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , que é identificado pelo pico na banda  $2141 \text{ cm}^{-1}$ , ou como AuCN, cujo pico é registrado na banda  $2261 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>40</sup>

Amostras de resina MN100 e MN300 carregadas com ouro foram analisadas por IR. Infelizmente não foi possível obter carregamentos que superassem efetivamente o limite de sensibilidade de detecção da técnica, cujo limite teórico é de 2 %. Os carregamentos máximos, normalmente obtidos para as resinas MN100 e MN300, alcançaram respectivamente 15 e 40 mgAu/g, ainda insuficiente para uma boa observação pela técnica de IR. Somente, em uma tentativa extrema de carregamento da resina MN300, a partir de uma solução de 5.000 ppm de ouro, em pH 10,2 e concentração de cianeto livre em torno de 500 mg/l, logrou-se o registro de um pico, todavia débil, na banda de  $2142 \text{ cm}^{-1}$ , região típica de absorção da espécie  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , mostrado na Figura 4.1.9.

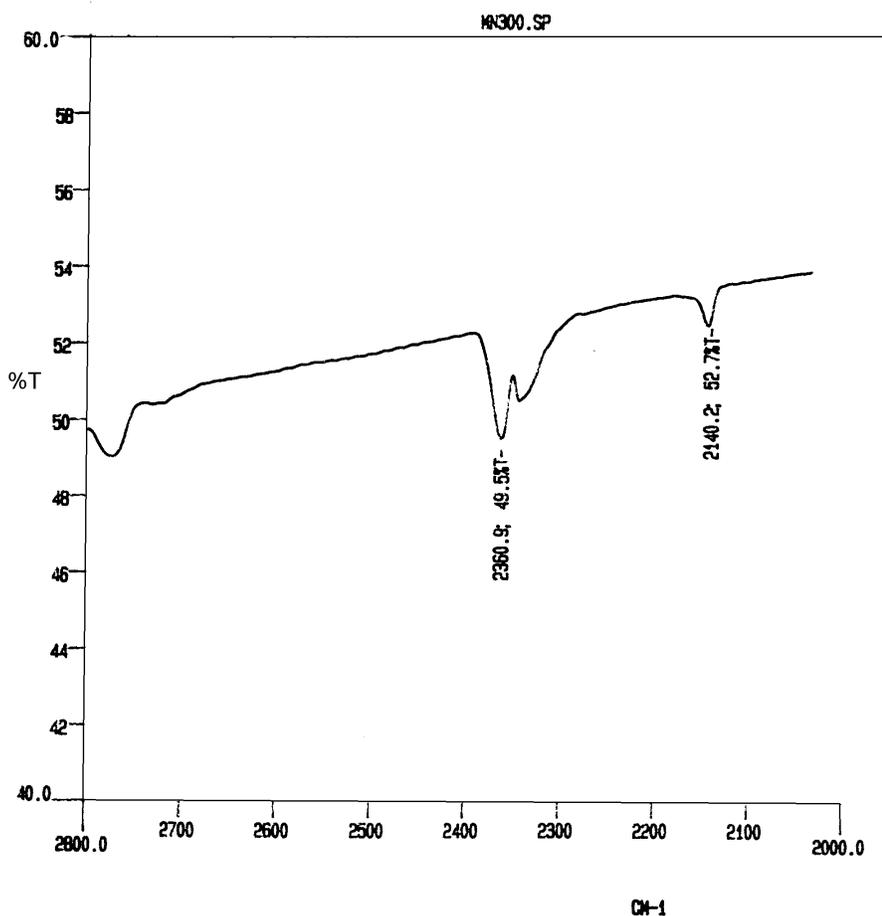


Figura 4.1.9 - Registro do espectro Infravermelho de amostra de resina MN300 carregada com ouro.

#### 4.1.6 Cinética de extração de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

O comportamento cinético da extração de ouro pela resina MN100 foi avaliado primeiramente levando em conta diferentes relações de fases entre resina e solução (gramas de resina por litro de solução - g/L), variando a massa de resina adicionada para um mesmo volume de solução (500 ml) com concentração de 10 ppm de ouro. As amostras de resina foram previamente umedecidas, para evitar qualquer retardo na extração causado pelo tempo de molhamento. Como mostra a Figura 4.1.10, o desempenho mais satisfatório foi obtido para uma relação de 4 g/L, que atingiu o carregamento de 2,3 mgAu/g, representando 94 % de extração após 10 horas; enquanto que para a relação de 0,4 g/l, em 24 horas obteve-se a carga máxima de 8 mgAu/g.

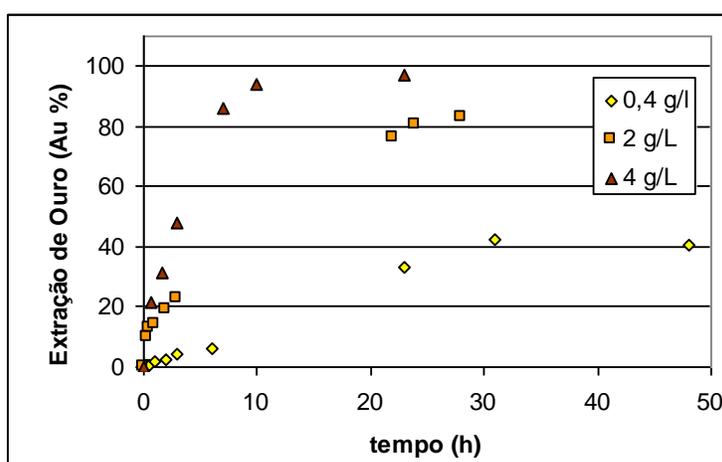


Figura 4.1.10 – Cinética de extração de ouro pela resina MN100 à diferentes relações resina/solução (g/L); [Au]= 10ppm, pH inc.= 10; pH fin.= 8.

Em todos estes experimentos houve um decréscimo significativo do pH ao longo do processo de extração, variando de valores iniciais em torno de 10 até pH 8 ao final. Como durante os ensaios não houve correção de pH, sua diminuição ao longo do tempo influiu sobre a cinética de extração, mediante o incremento do grau de protonação da resina e conseqüente aumento da razão de carregamento. Este "salto" de extração está realçado no experimento com relação de fases 0,4 g/L, entre os pontos experimentais de 6 e 24 h, Figura 4.1.10. Neste caso, a pequena quantidade de resina, mantém os níveis de concentração de ouro em solução suficientemente altos para que a diminuição do pH resulte um aumento perceptivo do carregamento da resina.

Observou-se que ao longo dos testes de extração, a diminuição do pH da solução resultou do fato que as amostras de resina se encontram na forma ácida ( $\text{P}-\text{R}_2\text{NH}^+\text{Cl}^-$ ) e portanto, de acordo com a reação ácido-base dos grupos funcionais amina terciária:



ocorre o incremento na concentração de prótons na fase líquida e conseqüentemente um decréscimo no pH. Também a

incorporação do CO<sub>2</sub> devido a agitação intensiva e prolongada pode favorecer a queda do pH da solução.

#### 4.1.7 Comparação entre resina MN100 e Carvão Ativado

O desempenho cinético da extração de ouro pela resina MN100 foi comparado ao do carvão ativado (Chemviron Carbon 8x16), em condições experimentais semelhantes: relação de fases de 1 g/L, concentração de 5 ppm de ouro em solução, pH inicial 10,5 e duração de 24 horas. A Figura 4.1.11 mostra o melhor desempenho cinético da extração utilizando carvão ativado em comparação com a resina MN100. Os carregamentos finais alcançados foram de 5,1 mgAu/g de carvão e 3,7 mgAu/g de resina. Deve ser ressaltado no entanto que a resina MN100 atingiu carregamentos finais, neste experimento, como nos ensaios em coluna, Figura 4.1.7, e de equilíbrio isotérmico, dentro da faixa operacional de carregamentos em ouro de carvão ativado observados em plantas industriais.<sup>85</sup>

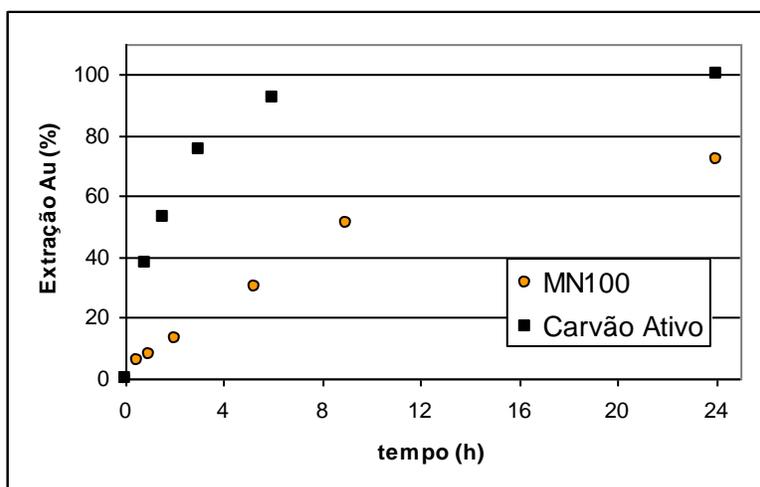


Figura 4.1.11 – Cinéticas de extração de ouro da resina MN100 e carvão ativo: Relação resina/solução 1g/L, [Au]inic.= 5 ppm, masa=0,5g, volume.= 500ml, pHinic.=10,5, pHfin.= 8.

#### 4.1.8 Modelo Cinético

O conhecimento do comportamento cinético de um adsorvente é determinante para o desenho do processo de extração, ou seja, otimizar a relação de fase (adsorvente lixiviado), estabelecer o tamanho e número de reatores e o tempo de residência do adsorvente em cada etapa de extração.

Escolheu-se para o ajuste dos dados experimentais alguns modelos desenvolvidos para a adsorção de ouro em carvão ativado, empregando o programa de avaliação de modelos AVMOD.<sup>86</sup>

O comportamento típico da cinética de adsorção de aurocianeto em carvão ativado inicialmente apresenta uma

reação de adsorção extremamente rápida devido ao grande diferencial de concentração de ouro entre o carvão ativado fresco e a solução. À medida que o teor da solução diminui e o carregamento do carvão ativo aumenta, a reação de adsorção vai se desacelerando até ser atingido o equilíbrio após um grande tempo de contato. Os modelos matemáticos que tentam descrever a cinética da adsorção em carvão ativado são, em sua maioria, uma simplificação da expressão clássica de transferência de massa por difusão em camada limite, associada a uma isoterma de equilíbrio de adsorção. Considera-se que tudo se passe como se a única resistência à transferência de massa se situasse na camada limite que separa a superfície da partícula de carvão ativado do meio aquoso. Deste modo, a taxa de adsorção de ouro por unidade de massa de carvão, descrita pela reação [11], é diretamente proporcional ao produto entre a área da camada limite por unidade de massa de carvão ( $A_c$ ) e à diferença entre as concentrações da solução no instante  $t$  ( $C$ ) e a de equilíbrio com o carregamento máximo do carvão ativado ( $C_e$ ). O coeficiente de proporcionalidade ( $k_f$ ) é conhecido como coeficiente global de transferência de massa.<sup>83</sup>

$$\frac{dY}{dt} = A_c k_f (X - X_e) \quad [11]$$

Os modelos empíricos testados para a resina MN100 foram os seguintes:

#### Modelo Nicol-Fleming

Este modelo é baseado na isoterma linear, a qual expressa o carregamento do adsorvente ( $Y$ ) diretamente proporcional à concentração ( $X$ ) da solução, aplicada a equação [11]. A pesar de não descrever apropriadamente o fenômeno da adsorção, os processos CIP e CIL são normalmente operados em condições bem distantes do equilíbrio e por ser um modelo linear é bastante interessante para fins de simulação

$$\frac{dY}{dt} = A_c k_f \left( X - \frac{Y}{K} \right) \quad [12]$$

#### Modelo de Johns

Aplica a isoterma de Freundlich [9] sobre a equação [11]

$$\frac{dY}{dt} = A_c k_f \left( X - \left( \frac{Y}{Y_f} \right)^{1/n_f} \right) \quad [13]$$

#### Modelo de Dixon

Aplica a isoterma de Langmuir [8], considerando a condição de distância do equilíbrio, onde a carga efetiva ( $Y$ ) é muito menor que a capacidade de carregamento ( $Y^+$ ). Este modelo é o mais empregado em trabalhos sobre simulação CIP.<sup>87,88</sup>

$$\frac{dY}{dt} = k_1 (X(Y^+ - Y) - K_L Y) \quad [14]$$

$$\text{para: } k_1 = \frac{A_c k_f}{Y^+ - Y}$$

[15]

Os significados das constantes e parâmetros dos modelos citados são os seguintes:

$A_c$  área da camada limite por massa de adsorvente;

$k_f$  coeficiente global de transferência de massa;

$K$  parâmetro de proporcionalidade do modelo de isoterma linear;

$n_f$  expoente do modelo de isoterma de Freundlich;

$Y_f$  parâmetro de capacidade de carregamento do modelo de Freundlich;

$KL$  parâmetro de proporcionalidade do modelo de isoterma de Langmuir;

$Y^+$  parâmetro de capacidade de carregamento do modelo de Langmuir;

Sendo que o efeito da variação do pH sobre a taxa de extração é incompatível com estes modelos, apenas dois experimentos foram ajustados, nos quais a extração se completou rapidamente. A alta relação de massa por volume, do experimento (a) e a baixa concentração de ouro em solução, do experimento (b), minimizaram a ação do decréscimo de pH sobre a cinética de extração.

A Tabela 4.1.6 apresenta os parâmetros ajustados aos dados dos experimentos (a) e (b), enquanto a Figura 4.1.12 mostra as curvas correspondentes aos modelos ajustados para cada experimento.

Tabela 4.1.6 – Valores dos parâmetros ajustados aos modelos de adsorção

Modelos	Parâmetros	Experimentos	
		(a)	(b)
	Relação de fases (g/L)	4	0,6
	[Au] inicial (ppm)	10,2	1,6
	[Au] final (ppm)	0,3	0,2
	Carga de Au (mg/g)	2,4	2,3
<b>Dixon</b>	$k_1$ (L/mg.h)		$5,75 \cdot 10^{-2}$
	$K_L$ (mg/L) (10,67) <sup>a</sup>		0,4
	$Y^+$ (mg/g) (7,622) <sup>a</sup>		7,622 <sup>c</sup>
	Desvio		$2,95 \cdot 10^{-2}$
<b>Nicol-Fleming</b>	$A_c k_f$ (L/g.h)	6	0,41
	$K$ (L/g)	10,01	10,01
	Desvio	1,066	$2,5 \cdot 10^{-2}$
<b>Johns</b>	$A_c k_f$ (L/g.h)	6	0,41
	$n_f$ (0,602) <sup>b</sup>	2,542	0,55
	$Y_f$ (mg/g) (47,29) <sup>b</sup>	49,03	47,22
	Desvio	0,932	$2,6 \cdot 10^{-2}$

<sup>a</sup>Parâmetro calculado pelas isoterma de Langmuir

<sup>b</sup>Parâmetro calculado pela isoterma de Freundlich

<sup>c</sup>Parâmetro calculado pelas isoterma de Langmuir (não ajustado)

Desvio—Representa a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e previstos pelo modelo.

O procedimento de ajuste dos modelos teve as seguintes etapas:

- 1) Cálculo dos parâmetros dos modelos a partir dos valores experimentais,
- 2) Adição dos parâmetros calculados pelas isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich, sub-ítem 4.15.1;
- 3) Ajuste final com recálculo dos parâmetros dos modelos.

Guardando as devidas limitações, a partir do ajuste destes modelos é possível uma primeira aproximação ao comportamento cinético da resina MN100. No experimento (b) obteve-se os melhores ajustes para os modelos testados, conforme indicam os valores de desvio e as menores variações entre os parâmetros calculados pelas isotermas e ajustados pelos modelos.

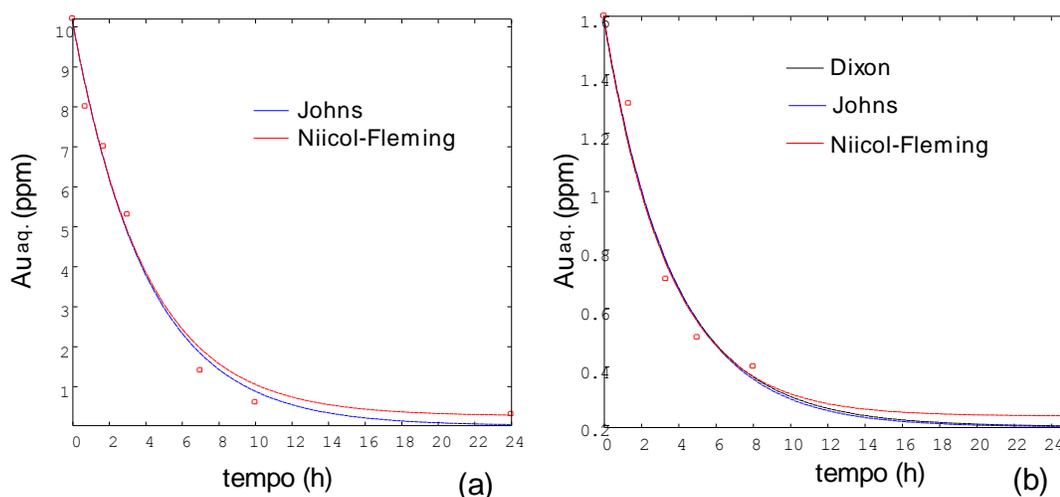


Figura 4.1.12 – Curvas dos modelos empíricos de adsorção: (a) relação de fases 4g/L,  $[Au]_{inic.}=10\text{ppm}$ ,  $pH_{inic.}=10,5$ ; (b) relação de fases 0,6 g/L,  $[Au]_{inic.}=1,6\text{ ppm}$ ,  $pH_{inic.}=10$ .

Gliese<sup>28</sup> adverte que a dosagem do adsorvente tem forte influência em modelos fundamentados na isoterma de Langmuir (Modelo Dixon), uma vez que a variação da massa de adsorvente implica na alteração do equilíbrio do carregamento de ouro, o que torna estes modelos pouco adequados ao modelamento de adsorção em polpa agitada.

#### 4.1.9 Seletividade da resina MN100

O estudo experimental com a resina MN100 mostrou sua boa afinidade ao  $Au(CN)_2^-$  frente aos complexos de  $Ag(CN)_2^-$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Cu(CN)_4^{3-}$ ,  $Cu(CN)_3^{2-}$  e  $Ni(CN)_4^{2-}$ .

O comportamento de seletividade foi observado através da extração em coluna para uma solução sintética, reproduzindo aproximadamente as concentrações da amostra de concentrado da mina de Fazenda Brasileiro (FB), na ausência de cianeto livre e pH 9, Figura 4.1.13. A descontinuidade da tendência assintótica na curva de carregamento de ouro se deve a interrupção do experimento por meia hora, o que permitiu o “acomodamento” dos contra-íons que conseqüentemente criou uma maior disponibilidade de sítios ativos. Este fato indica que o controle cinético do processo de extração é determinado pela difusão intra-partícula entre os contra-íons  $Au(CN)_2^-$  e  $Cl^-$ .<sup>49, 89</sup>

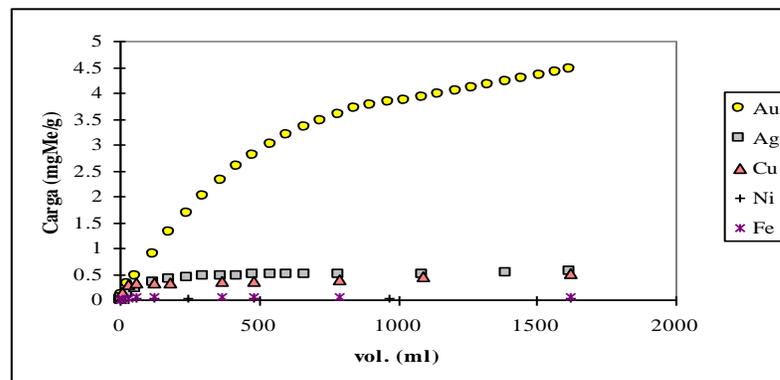


Figura 4.1.13 – Carregamento seletivo da resina MN100 em função do volume: solução sintética, pH = 9.

A seletividade da resina MN100 foi também observada na extração de ouro do lixiviado de amostra de minério sulfetado da mina de Riacho dos Machados (RM), em ensaio empregando reator convencional, Figura 4.1.14. O licor, previamente filtrado, apresentou inicialmente uma concentração de CN<sup>-</sup> de 130 mg/L e pH 10, não tendo havido correção de pH durante o ensaio. A observação mostra que a extração realizou-se de maneira escalonada, sendo que 75% do carregamento total em ouro e prata ocorrem nas primeiras duas horas de extração. Um segundo “salto” ou incremento de carregamento de ouro e prata aconteceu após 10 horas de ensaio, instante em que o equilíbrio se desloca para valores de pH menos alcalinos (pH < 9), resultando em um nível de protonação das aminas terciárias mais apropriado a troca iônica.

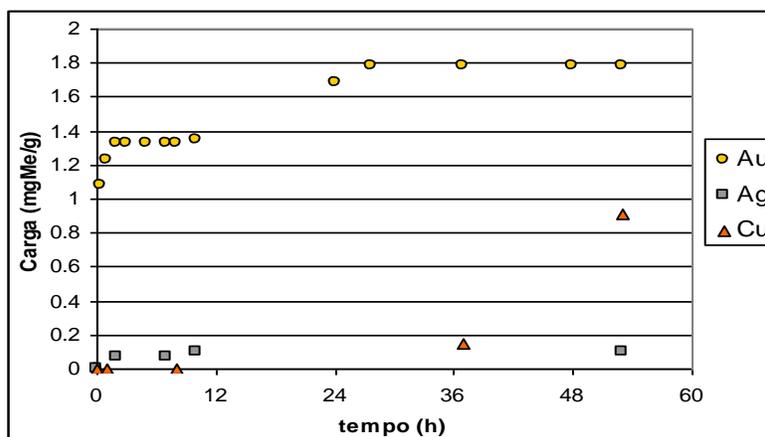


Figura 4.1.14 – Extração em lixívia mineral; [Au] = 9,8 ppm, [Ag] = 2,3 ppm, [Cu] = 25,8 ppm, [Ni] = 5,4 ppm, [Fe] = 41,1 ppm, pH inic. = 10, pH fin. = 8, [CN]<sup>-</sup>inic. = 130 ppm e [CN]<sup>-</sup>fin = 0

A extração do cobre só vai ser registrada após 37 horas e pode ser explicada pela diminuição do pH e da concentração de cianeto livre. Os valores de pH 8 e a ausência de cianeto livre, registrados ao final do ensaio, favorecem a formação de complexos com menor número de íons cianeto, como o  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ , de característica mais hidrofóbica e de maior afinidade por grupos amina terciária.

A afinidade da resina pelo ouro em relação aos demais metais foi avaliada através do Coeficiente de Seletividade

$K_{S(Au)}$ ,<sup>33</sup> dado pela relação:

$$K_{S(Au)} = \frac{Y_{Au} X_{Me}}{Y_{Me} X_{Au}}, \quad [16]$$

onde Y e X representam respectivamente as concentrações dos metais na resina e na solução.

Outra maneira de avaliar a seletividade é pela simples relação entre ambos carregamentos "S":

$$S = \frac{Y_{Au}}{Y_{Me}}; \quad [17]$$

O valor de "S" avalia a eficiência da seletividade do processo, enquanto o coeficiente  $K_S$  indica melhor a eficácia da seletividade pelo adsorvente.

A Tabela 4.1.7 mostra, a partir de ensaios empregando solução sintética e lixívia mineral, a seguinte ordem de afinidades da resina MN100 pelos metais presentes em solução cianetada: Au > Ag >> Ni > Cu >> Fe. Os dois ensaios apresentaram valores distintos de  $K_S$ , mas ambos repetem a mesma tendência de afinidade, com melhor desempenho da seletividade no caso da lixívia, a pesar de ter alcançado, neste caso, um menor carregamento em ouro.

Tabela 4.1.7 – Coeficientes de Seletividade  $K_S(Au)$  da resina MN100 em relação a outros cianometais

Solução sintética	Au	Ag	Cu	Ni	Fe
Y (mg/g)	4,45	0,54	0,52	0,02	0,06
X (ppm)	11,3	7,1	32,3	0,4	5,3
$K_{S(Au)}$		5,2	24,4	9,9	33,2
$S_{Au}$		8,2	8,2	227,5	74
Lixívia Real (Riachos Machados)	Au	Ag	Cu	Ni	Fe
Y (mg/g)	1,78	0,1	0,91	não extraiu	não extraiu
X (ppm)	2,6	1,9	22		
$K_{S(Au)}$		13,2	16,3		
$S_{Au}$		17,8	2		

A afinidade de uma resina de troca iônica por determinado(s) íon(s) pode estar relacionada a diferentes aspectos, como a estrutura do polímero, o tipo de grupo funcional e o grau de entrecruzamentos (*crosslinking*), além das características da solução e espécies dissolvidas que influenciam os mecanismos de adsorção, ou seja, a natureza e concentração dos contra-íons e pH.

O restrito conhecimento que temos da natureza química da estrutura e dos grupos funcionais da resina MN100, nos permite apenas atribuir seu comportamento seletivo a fatores como: (1) densidade iônica (número de grupos iônicos por volume) e (2) hidrofobicidade da matriz do polímero.<sup>75, 90</sup> Todavia, a melhor extração do ouro em relação à prata não é justificada por estes mecanismos.

O fato desta resina possuir um pequeno percentual de aminas quaternárias (baixa densidade iônica), Tabela 4.1.1, e supondo que estes grupos guardam uma distribuição esparsa entre eles, confere a este arranjo de aminas quaternárias uma afinidade maior por íons monovalentes, como o  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , enquanto se torna mais difícil acomodar íons multivalentes como  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ .

A classificação hidrofílica atribuída pelo fabricante à resina MN100, <sup>54</sup> deve ser entendida pela sua qualidade de fácil molhamento. A matriz poliestireno (MN200) é sabidamente hidrofóbica, conferindo às resinas Macronet esta propriedade. Isto favorece a maior afinidade pelo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  com a resina. O íon  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  tem uma baixa densidade de carga (1 carga eletrônica para 5 átomos) e, portanto, sua necessidade de hidratação é relativamente menor (caráter hidrofóbico), ao contrário do  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (4 cargas eletrônicas para 13 átomos) ou do  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  (2 cargas eletrônicas para 7 átomos) com densidades de carga maiores acarretando uma necessidade de hidratação consideravelmente mais alta (caráter hidrofílico). Em resumo, quanto maior a densidade de carga dos íons, estes são mais hidratados e têm maior afinidade pela fase aquosa, enquanto íons com baixas densidades de carga têm maior afinidade pela fase pobremente solvatada das resinas.

Quanto à seletividade entre ouro e mercúrio, a resina MN100 apresentou níveis de extração praticamente iguais. O carregamento de mercúrio sofreu também a influências do pH e da concentração de cianeto livre, como verifica-se nos resultados da Tabela 4.1.8, onde observou-se a extração Au e Hg para duas condições de pH e [CN].

Tabela 4.1.8 – Extração de Au e Hg pela resina MN100:  
massa = 0,2 g, vol. = 20 ml, [Au] = [Hg] = 10 ppm

pH final	[CN] inic. (mg/L)	Extração de Au (%)	Extração de Hg (%)
9,8	90	80	86
10,4	430	75	65

A melhor extração de mercúrio presente em soluções mais ácidas e com menor concentração de cianeto livre indica que as espécies adsorvidas são preferencialmente o  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ , e portanto as de caráter mais hidrofóbico, menores densidades de carga e menores tamanhos, cujas predominâncias em relação ao pH e  $\log[\text{CN}]$  está descrito no diagrama de espécies Hg-CN, Figura 4.1.15. Incrementos de concentração do cianeto implica no aumento da predominância da espécie  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  em solução, possuidora de duas cargas negativas e que necessita então de dois grupos amina na etapa de intercâmbio para compensar sua carga. Portanto, se produz um decréscimo da capacidade de carregamento do mercúrio pela resina, em comparação com as condições em que predomina a espécie  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$  a qual necessita apenas de um grupo amina por ânion de troca.

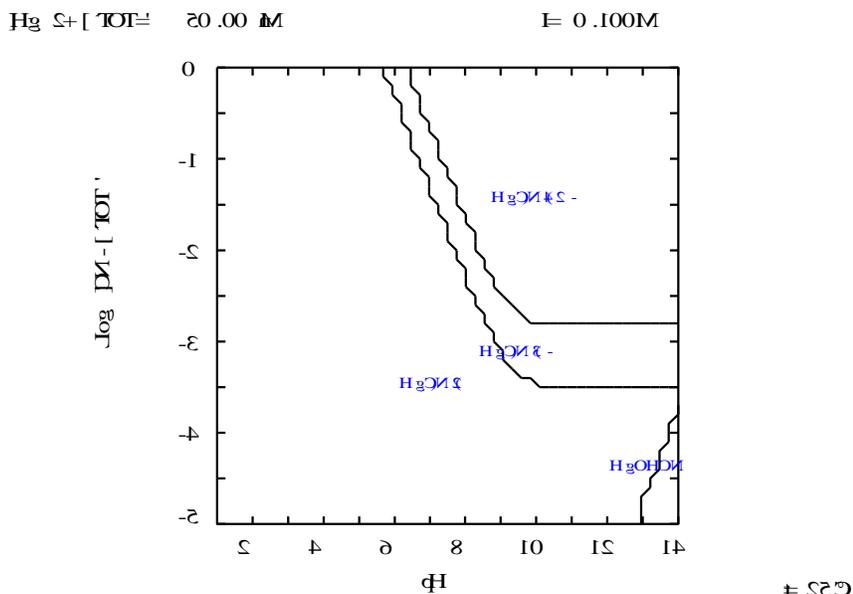


Figura 4.1.15 – Diagrama para  $Hg^{2+}$ ,  $\log[CN^-]$ -pH

#### 4.1.10 Influência da concentração de cianeto livre

Nos processos de lixiviação em polpa a presença de cianeto livre pode variar de praticamente nulo a concentrações elevadas, em torno de 1.000 mg/l, como no caso de processos *resin in leach* – RIL. Tal fato torna importante conhecer a influência do cianeto livre frente ao mecanismo de intercâmbio iônico.

Os resultados de extração de ouro pela resina MN100, Figura 4.1.16, demonstraram uma redução de 10% da extração de ouro quando da presença de cianeto livre em solução, porém sem que fosse notada alteração na extração de ouro para os dois níveis testados de concentrações iniciais de NaCN (150 e 500 mg/L).

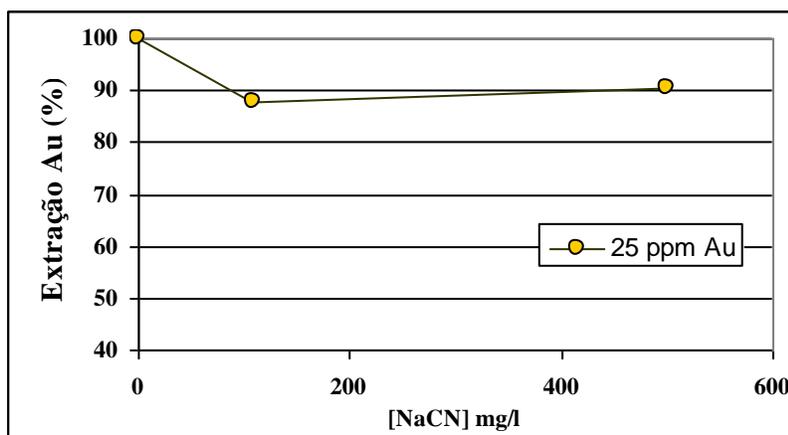


Figura 4.1.16 – Efeito da concentração de cianeto na extração de ouro;  $[Au] = 25 ppm$ , relação solução/resina = 100 (w/w).

Altas concentrações de cianeto livre podem manter o pH em níveis de maior alcalinidade, e portanto, prejudicar a protonação dos grupos funcionais amina terciários e aumentar a força iônica do meio aquoso, o que resulta na diminuição da extração do ouro. Apesar da alta densidade de carga do  $\text{CN}^-$ , em relação ao  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , que lhe atribui um caráter mais hidrofílico, seu pequeno tamanho facilita sua solvatação e difusão intra-partícula, o tornando um competidor do aurocianeto na extração por troca iônica em resinas base-fraca.<sup>75</sup>

A influência da presença de cianeto livre na extração do ouro foi também observada com relação a variação de pH. A Figura 4.1.17 mostra a variação da concentração de ouro e pH da solução ao longo do tempo de extração de ouro pela resina MN100. No início do ensaio a solução sintética apresentava: pH 11, concentração NaCN de 250 mg/L e concentração de ouro de 11,5 ppm; enquanto na solução ao final da extração mediu-se: pH 10,1, concentração de NaCN de 80 mg/L e 6,1 ppm de ouro.

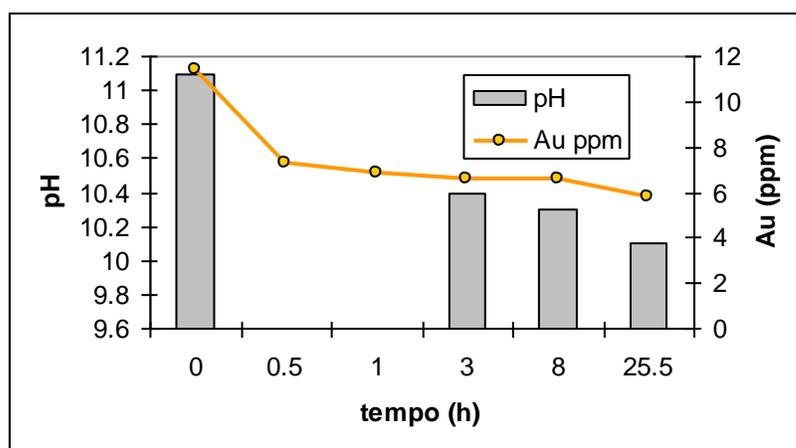


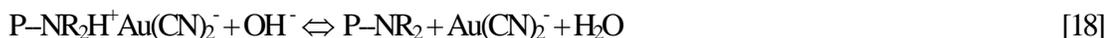
Figura 4.1.17 – Relação entre pH e [Au] em solução ao longo do tempo de extração: Resina MN100 = 0,125g, vol.=500 ml, [NaCN]inic.= 250 mg/L, [NaCN]fin.= 80 mg/L

Não tendo sido corrigido o pH durante este ensaio, a alcalinidade diminuiu com o avanço da extração. Nota-se que há dois momentos onde a redução do pH é mais pronunciada. Inicialmente devido as propriedades ácidas dos grupos amina protonados, conforme reação [10], e posteriormente, de forma mais gradual, pela incorporação de  $\text{CO}_2$  e diminuição do cianeto livre, em consequência da sua adsorção pela resina ou oxidação a cianato. A queda de pH é sempre acompanhada pelo incremento da adsorção do ouro.

#### 4.1.11 Eluição

O processo de eluição de resinas base fraca compreende simplesmente em incrementar o pH da solução eluente, acima do respectivo pKa da resina, promovendo assim a desprotonação dos grupos funcionais. Deslocando o equilíbrio da reação [18] para a direita, as aminas retomam a sua forma livre, sem apresentar carga eletrônica, o que impossibilita manter

os íons  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  adsorvidos na fase resina,



Uma primeira avaliação da eluição das resinas Macronet foi realizada empregando diferentes eluentes recomendados para o *stripping* de resinas base fraca e base forte, os quais são geralmente utilizados em processos industriais.<sup>25, 51, 58</sup> Os resultados de *stripping*, em amostras da resina MN100, a temperatura ambiente e carregada a partir de solução sintética de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , estão apresentados na Tabela 4.1.9.

Tabela 4.1.9 – Eluição (%) do ouro carregado em Resina MN100

Eluente	Recuperação (%)
NaOH 1M	8
NaOH 1M/ etanol 40 %	65
NaCN 5 g/L	20
NaCN 5 g/L/ etanol 40 %	100
NaCN 5 g/L/ acetona 40 %	100
Tiourea 1 g/L em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	2

O baixo rendimento obtido com o uso de NaOH, aconselhado para a eluição de resinas tipicamente base fraca, pode ser atribuído a presença dos grupos amina quaternária na resina. A utilização de mescla de solvente orgânico na solução de *stripping* mostrou um significativo aumento da dessorção do ouro devido ao caráter mais hidrofóbico deste eluente favorece a dessorção do íon  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  fracamente hidratado.

Combinando na solução de *stripping* o efeito do solvente orgânico à presença de altas concentrações de cianeto livre (NaCN 5g/L em 40% de etanol ou acetona) obteve-se o máximo de eluição devido ao mecanismo de deslocamento do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  pelo  $\text{CN}^-$  com caráter menos hidratado e ao solvente orgânico que incrementa a atividade do eluente  $\text{CN}^-$ . Resultados similares foram discutidos por Espiell, et al<sup>63</sup> na avaliação da eluição de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  de carvão ativo utilizando solventes orgânicos.

Testes de *stripping* em coluna mostra a evolução da dessorção de ouro para duas soluções de eluição: NaCN 5g/L e NaCN 5g/L em 40% de etanol. Os resultados apresentados na Figura 4.1.18, comprovam o melhor resultado quando da participação de solventes orgânicos na solução eluente. O *stripping* utilizando NaCN-etanol atingiu após a passagem de 50ml de volume de eluente pela coluna a descarga de 96 % do ouro contido na resina. Isto representa uma razão de concentração da ordem de 30 vezes a redução do volume, tomando por referência o volume inicial necessário para o carregamento da resina.

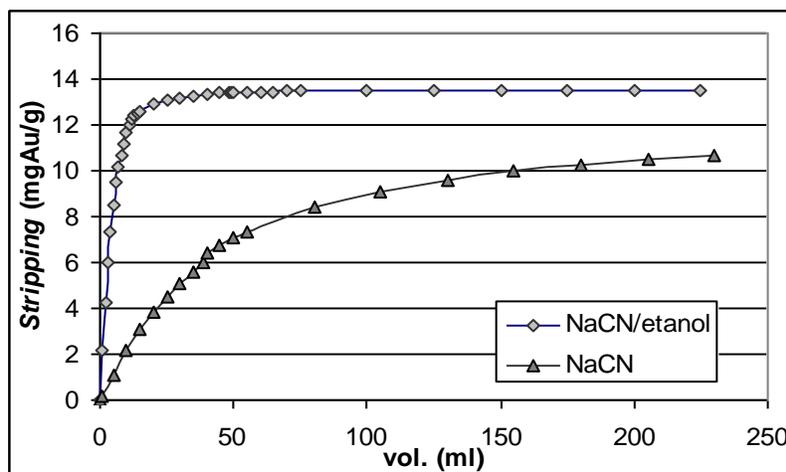


Figura 4.1.18 – *Stripping* do ouro com NaCN 5g/l e NaCN 5g/L-40% etanol; Resina MN100, carga inicial = 14 mgAu/g

Em testes com o reator de Kressman-Kitchener observou-se a cinética de carga e descarga da resina MN100, Figura 4.1.19, sendo utilizada para a eluição solução de NaCN 5g/L em 40% de etanol. Em ambas curvas são identificadas mudanças nas razões tanto de carga como de descarga do ouro, ou saltos de cinética. No caso da extração, transcorridos 5 min. a resina já apresentava 16 % da carga final, o que se atribui ao quase exclusivamente à troca iônica de grupos funcionais amina quaternários. O segundo maior incremento de extração entre 1h e 2 h, quando o carregamento tem um incremento de 32 % para 67,5 % da carga final, pode-se atribuir a uma maior participação das aminas terciárias protonadas em razão da redução de pH.

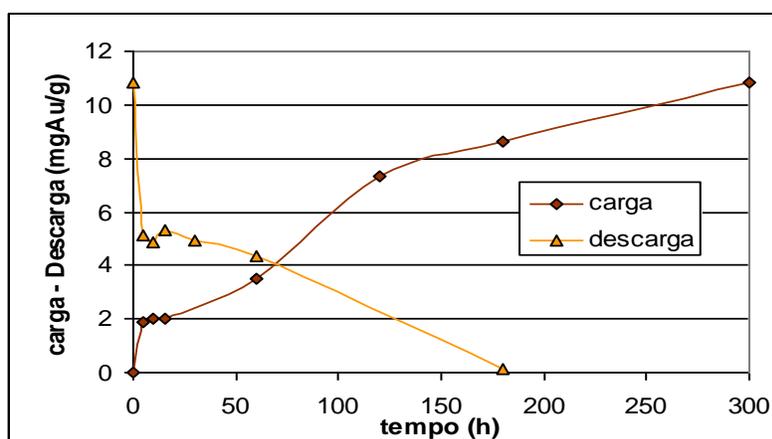


Figura 4.1.19 – Carga e descarga de  $\text{Au}(\text{CN})_2$ ; resina MN100, massa = 0,045 g, Extração:  $[\text{Au}]_{\text{inic.}} = 50,4$  ppm,  $[\text{Au}]_{\text{fin.}} = 40,3$  ppm,  $\text{pH}_{\text{inic.}} = 9,2$ ,  $\text{pH}_{\text{fin.}} = 7,5$ ; *Stripping*: eluente NaCN 5g/L-40% etanol,  $[\text{Au}]_{\text{fin.}} = 11,5$ ,  $\text{pH} = 11,5$ .

Observando a curva de *stripping*, nota-se inicialmente que este se completa na metade do tempo necessário à

extração. Inicialmente a cinética de dessorção é bastante rápida, atingindo após 5 min a descarga de 50 % do ouro. Nesta etapa a rápida desprotonação das aminas terciárias e a elevada concentração de CN<sup>-</sup> em solução corroboram com a alta cinética. A partir deste ponto a eluição torna-se mais lenta e linear dificultada pelo forte adsorção produzida pelos grupos amina quaternários.

As resinas MN100 e MN300 foram comparadas quanto a eficiência de extração e *stripping*, em ensaios com duração de 3:30 h e 3 h respectivamente, utilizando-se NaCN 5g/L-etanol 40 % como eluente. O gráfico da Figura 4.1.20 mostra o maior carregamento e pior dessorção apresentada pela resina MN300, devido ao seu maior percentual de grupos base forte.

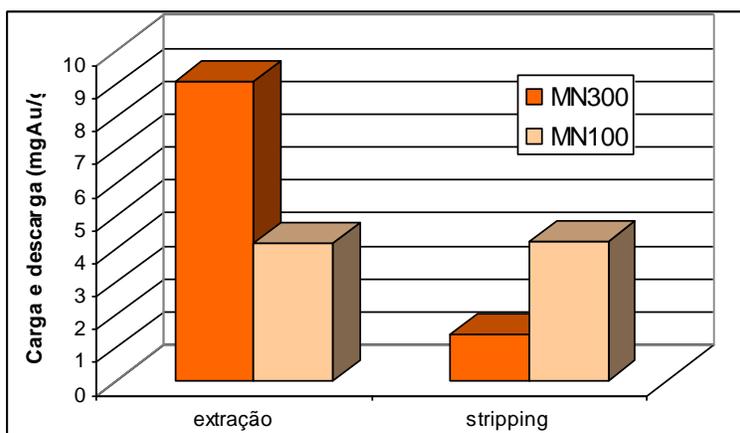


Figura 4.1.20 – Comparação de carga e descarga entre resinas MN100 e MN300.

A resina MN300 foi também submetida a eluição em temperatura de 60°C em solução de NaCN 5g/L - etanol 40 %. O gráfico da Figura 4.1.21 apresenta os resultados da eluição de três amostras de resina, uma eluída a 25°C e duas a 60°C, sendo que a amostra "60 (b)" já havia sofrido anteriormente um *stripping* em condições ambiente. Nota-se que a elevação da temperatura não resultou em um aumento considerável do percentual de recuperação no *stripping*.

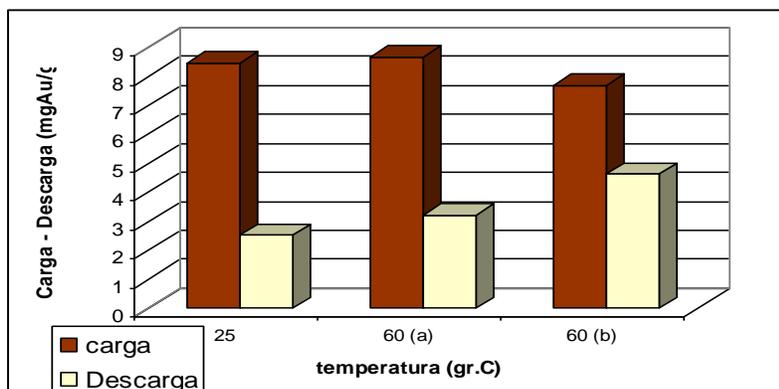


Figura 4.1.21 – Efeito da temperatura na eluição da resina MN300

#### 4.1.12 CONCLUSÕES

O comportamento apresentado pelas resinas aniônicas Hypersol Macronet MN100 e MN300, quanto ao seu uso para extração de ouro em soluções cianetadas, são determinados pela combinação de fatores como: a) as propriedades ácido-base dos grupos funcionais, b) o grau hidrofóbico do polímero e c) a estrutura macroporosa destas resinas.

Estruturalmente a resina Macronet apresenta bom arranjo macroporoso interno, granular e homogêneo, que facilita o acesso da fase líquida à grande área superficial interna. Porém o grau de recobrimento da porosidade superficial pelo polimento externo das pérolas de resina deve prejudicar parcialmente o acesso das soluções ao interior da resina.

A natureza base fraca das resinas MN100 e MN300 está relacionada aos respectivos pKa de 6,2 e 6,9, o que limita sua melhor eficiência de extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  para  $\text{pH} < 9$ . A extração de ouro, nas condições de alcalinidade dos processos de cianetação, se deve em grande medida ao conteúdo de grupos amina quaternária nestas resinas. O maior percentual da parcela base forte da resina MN300 implica também em sua maior capacidade de carregamento em ouro de lixívia cianetada a  $\text{pH} > 10$ .

Os carregamentos máximos registrados foram de 15 e 40 mgAu/g, respectivamente para as resinas MN100 e MN300.

Os estudos de seletividade mostraram boa afinidade ao aurocianeto em relação aos outros metais testados na seguinte seqüência: de seletividade:  $\text{Au} > \text{Ag}, \text{Cu} \gg \text{Fé} \gg \text{Ni}$ .

Para os eluentes convencionais testados, o rendimento de aproximadamente 100% foi obtido com solução concentrada de cianeto (5g NaCN/L) em solução aquosa mesclada (40%) com etanol ou acetona.

Ainda são necessárias investigações futuras, no sentido de otimizar os parâmetros de extração e eluição, para condições de pH e concentração de cianeto, próprias do processo de cianetação, o que levará a precisar melhor as potencialidade e limitações das resinas estudadas, com respeito ao seu emprego na hidrometalurgia do ouro. O fato das resinas MN100 e MN300 terem a mesma natureza polimérica e funcional, permite supor a possibilidade de obter uma otimização da densidade de grupos amina terciária e amina quaternária, buscando adequar o bom desempenho de carregamento de ouro da resina MN300 com a maior facilidade de eluição da resina MN100. Espera-se portanto que este trabalho possa, de alguma forma, contribuir como base de informações, para o aprimoramento na síntese desta linha de resina, visado a aplicação específica aos processos de cianetação de metais nobres.

## 4.2 EXTRAÇÃO SELETIVA DE Au E Hg DE SOLUÇÃO CIANETADA UTILIZANDO FIBRA INTERCAMBIADORA DE ÍONS BASE-FRACA (FIBAN AK22)

### 4.2.1 Introdução

A tecnologia de troca iônica baseada no uso de polímeros fibrosos iniciou a ser aplicada recentemente na área de condicionamento de águas (desmineralização, polimento e remoção de metais pesados), e tratamento de efluentes, entre outros usos.

O desenvolvimento deste tipo de material teve origem principalmente na ex-União Soviética e Japão, onde se concentra a produção industrial deste tipo de material com fábricas na Bielorrússia (FIBAN), Rússia (VION, KOPAN) e Japão (IONEX).

Dentre as vantagens que a resina fibrosa apresenta sobre as resinas granulares ou em pérolas pode-se citar: (1) melhor desempenho no tratamento de efluentes com baixa concentração de poluentes, em termos de energia consumida e tempo de residência, (2) maior estabilidade mecânica e osmótica, (3) menor resistência hidrodinâmica, (4) melhor performance cinética (mais de uma ordem de magnitude) e (5) a grande facilidade da separação entre a fase sólida (fibra) e a líquida. Adiciona-se às vantagens citadas, as diversas possibilidades de confecção das fibras, como: manta, tecido ou lã, o que permitirá o desenvolvimento de novos desenhos de equipamentos para a extração de íons em solução.

A simplicidade da sintetização materiais fibrosos de troca iônica, em comparação com materiais na forma de pérolas, tem possibilitado o desenvolvimento de fibras em base a grupos aminas, que a princípio apresentam propriedades ácido-base mais adequadas à extração de cianetos metálicos a pH básico. Tendo em conta que, para a reação ácido-base de compostos nitrogenados em base a grupos amina:



deve se cumprir que:  $\text{pKa}(\text{NH}_3) = 9,3 > \text{pKa}(\text{amina}1^{\text{a}}) > \text{pKa}(\text{amina}2^{\text{a}}) > \text{pKa}(\text{amina}3^{\text{a}})$ , portanto, se os valores de pKa determinados para os grupos amina terciária da resina Macronet eram na faixa de 6–7, é de se esperar que o pKa da fibra estudada seja ligeiramente superior a estes valores.

Outro fato a ressaltar é a relativa facilidade de funcionalização dos materiais fibrosos, o que torna muito atrativo avaliar a possibilidade de dispor de grupos funcionais seletivos, principalmente para o caso de soluções cianetadas onde existem grandes problemas em obter a adequada separação dos distintos cianocomplexos.

## 4.2.2 Características das fibras FIBAN

As fibras testadas foram desenvolvidas pelo Instituto de Físico-Química Orgânica da Academia de Ciências de Bielorrússia, sendo os tipos comerciais FIBAN produzidos pela ECOFIL-DELCO SPA, Bielorrússia.

As resinas fibrosas de troca iônica são sintetizadas em processo onde a funcionalização se produz por bombardeamento de elétrons. Isto possibilita a obtenção de resinas com grupos funcionais ou moléculas complexantes de metais.

Na Tabela 4.2.1 as amostras testadas estão listadas, seus respectivos grupos funcionais e capacidades de troca iônica. A fibra denominada Fiban A5 é funcionalizada por grupos amina terciária ( $-N(CH_3)_2$ ), ativada com cloro e sua amostra nos foi fornecida na forma de lã. O tipo comercial Fiban AK22 é de caráter anfótero apresentando predominância de grupos amina secundária e terciária, que lhe confere a característica base-fraca e em menor quantidade grupos carboxílicos ( $-COOH$ ) que lhe conferem a qualidade de trocador de cátions (ácido-fraco). Trabalhou-se com amostras da fibra AK22 confeccionadas na forma de manta, o que permite um melhor manuseio e menores perdas de resina.<sup>91</sup> As fibras AK22 e AK22-1 se diferenciam apenas nos aspectos de densidade dos grupos funcionais e na forma de suas ativações, a AK22 na forma sulfato e a AK22-1 na forma carbonato.

Tabela 4.2.1 – Trocadores Iônicos Fibrosos

Fibra		Funcionalidade	Capacidade (meq/g)	Confeção
A5	(WB)	$-N(CH_3)_2$	~ 5,6	Lã
AK22 <sub>SO4</sub> (HSO <sub>4</sub> )	(WB)	$-NH_2; =NH$	4,4	Manta
	(WA)	$-COOH$	1,0	
AK22-1 <sub>CO3</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(WB)	$-NH_2; =NH$	4,5	Manta
	(WA)	$-COOH$	não indicado	
AK22 <sub>OH</sub>	(WA)	$-NH_2; =NH$	AK22 <sub>SO4</sub> condicionada em NaOH	Manta
	(WB)	$COOH$		
AK22 <sub>CN</sub>	(WB)	$-NH_2; =NH$	AK22 <sub>SO4</sub> condicionada em NaCN	Manta
	(WA)	$COOH$		

WB—base fraca (*weak base*)

WA—ácido fraco (*weak acid*)

Os trabalhos experimentais concentraram-se sobre o tipo AK22. Esta fibra é produzida a partir da matriz de fibra industrial NITRON, contendo 92,5% de copolímeros de acrilonitrila, 6,3 % de metacrilato e 1,2 % de ácido itaconico. A funcionalização do polímero com grupos amina e carboxílico é formada na reação dos grupos nitrila com diferentes poliaminas de polietilenos visando alcançar níveis de troca aniônica entre 1 e 6 meq/g, acompanhada pela hidrólise dos grupos nitrila residuais, com a formação dos grupos de intercâmbio catiônicos com capacidade entre 1 e 7 meq/g. A mescla controlada entre os grupos  $R-CONH(CH_2CH_2NH)_{n-1}$  ( $n=0,1,2$ ) e  $R-COOH$ , vai conferir ao material fibroso as

diferentes relações entre grupos amina e carboxílico (caráter ácido ou base), hinchamento e estabilidade hidrofóbica.<sup>35</sup>

As fibras AK22<sub>OH</sub> e AK22<sub>CN</sub> foram condicionadas a partir da fibra AK22 em sua forma ativa original ( $\text{HSO}_4^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ) colocando-as em contato com soluções de NaCN 5g/l e NaOH 1M durante 1 hora. Após foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 60°C.

Outras características importantes deste material são:

- Inchamento = 1,0–2,0 gH<sub>2</sub>O/g;
- Temperatura limite = 100°C;
- Espessura de filamento (cilíndrico) = 20–40 µm;

As fibras apresentam ainda boas propriedades mecânicas, de estabilidade osmótica, estabilidade à oxidação e altas razões de adsorção e regeneração.

### 4.2.3 Testes de extração

As fibras A5 e AK22, aniônicas fracas, cujas características são apresentadas na Tabela 1, foram submetidas a uma bateria de ensaios de carregamento e seletividade.

#### 4.2.3.1 Teste de Carregamento

Nos testes de carregamento foram utilizadas soluções sintéticas de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , em ausência de cianeto livre, e a concentrações variando de 10 a 120 ppm, a pH 10,5, corrigido com NaOH. A Figura 4.2.1 mostram os carregamentos em função da concentração final de ouro após 3 horas de ensaio, onde se pode observar os comportamentos semelhantes para as duas fibras.

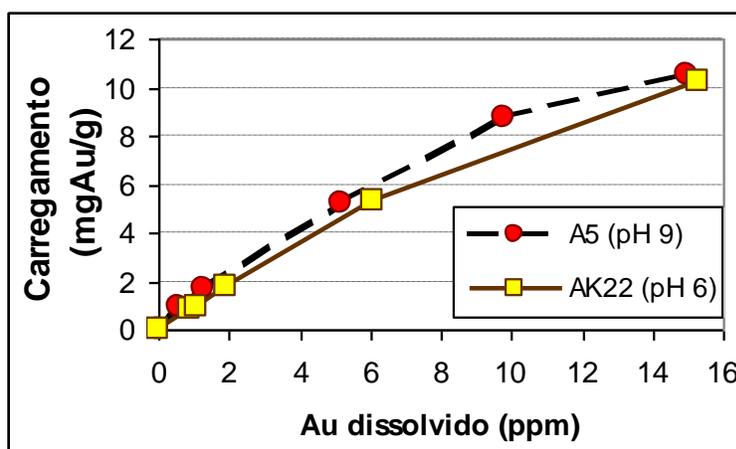


Figura 4.2.1 – Carregamento de ouro nas fibras A5 e AK22; massa = 0,2 g, volume = 20 ml, tempo = 3h.

A tendência observada nas curvas de carregamento mostra que as duas fibras podem alcançar carregamentos em ouro ainda maiores dos registrados. O carregamento efetivo máximo, obtido nos teste para ambas as fibras, corresponde a

0,05 meqAu/g, bastante inferior as capacidades totais indicadas pelo fabricante.

Deve ser ressaltado porém que a fibra A5 apresentou, ao final dos testes, o pH de equilíbrio entre 9 e 9,5, enquanto que para a fibra AK22 o pH de equilíbrio atingiu valores bastante menores próximos a 6. A menor influência da fibra A5 sobre o decréscimo do pH lhe confere uma vantagem sobre a fibra AK22, dada a importância do controle do pH em níveis alcalinos (superiores a pH 9,3). A maior ação acidificante da fibra AK22 pode ser causa da suposta ativação parcial com  $\text{HSO}_4^-$ . Em solução a pH 6 o contra-íon  $\text{HSO}_4^-$  se dissocia liberando o ácido  $\text{H}^+$ . Já o contra-íon  $\text{Cl}^-$ , com o qual está ativada a fibra A5, mantém o pH da solução praticamente inalterado. Tal aspecto merece ser melhor investigado, dada a importância do controle de pH em processos de cianetação.

#### 4.2.3.2 Testes de Seletividade

A seletividade é uma característica fundamental para direcionar a aplicabilidade de um adsorvente. As fibras AK22 e A5 foram submetidas a duas soluções sintéticas a pH 8 e praticamente isenta de cianeto livre, sendo que uma contendo 10,8 ppm de ouro, 5,4 ppm de Ferro, 33,2 ppm de cobre e 1,2 ppm de níquel e a outra contendo os mesmos 80 ppm para o ouro e o mercúrio. O nível de afinidade da resina pelos diferentes cianocomplexos foi avaliado através do Coeficiente de Seletividade para o ouro  $K_{S(\text{Au})}$ ,<sup>33</sup> dado pela relação:

$$K_S = \frac{Y_{\text{Au}} X_{\text{Me}}}{Y_{\text{Me}} X_{\text{Au}}}, \quad [2]$$

onde Y e X representam respectivamente as concentrações dos metais na resina e na solução. A Tabela 4.2.2 mostra a excelente seletividade da fibra AK22 para a extração do ouro frente ao mercúrio. Ambas as fibras apresentaram boa afinidade de extração para os demais metais.

Tabela 4.2.2 – Coeficiente de Seletividade  $K_S$  relativo ao Ouro, para as fibras AK22 (1:100 ww) e A5 (1:200 ww);

AK22	Au	Cu	Ni	Fe	Au	Hg
Y(mg/g)	0,878	2,884	0,02	0,499	6,095	<0,1
X (ppm)	1,3	2,0	0,01	0,1	9,1	80
<b><math>K_{S(\text{Au})}</math></b>		<b>0,5</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>		<b>&gt;500</b>
A5						
Y(mg/g)	1,255	5,932	0,228	1,027	10,491	9.137
X (ppm)	4,2	2,0	0,01	0,1	15	26
<b><math>K_{S(\text{Au})}</math></b>		<b>0,2</b>	<b>0,0</b>	<b>0,1</b>		<b>1,9</b>

O elevado coeficiente de seletividade encontrado entre Au e Hg abre a possibilidade do emprego da fibra AK22 para a extração seletiva destes dois metais.

## 4.2.4 Estudo de extração da Fibra AK22

O interesse pela característica de seletividade do ouro frente ao mercúrio apresentado pela fibra AK22 foi decisivo para direcionada a pesquisa desta fibra na tentativa de estabelecer melhor os parâmetros e condições em que a extração seletiva se produz e assim compreende-la.

### 4.2.4.1 Determinação experimental do pKa e capacidade de carga efetiva em Cl<sup>-</sup>

Para a determinação do pH<sub>50</sub>(Cl<sup>-</sup>) e pKa (pK<sub>H</sub>) da fibra AK22 procedeu-se como esta descrito no sub-item 4.1.4.1 referente a discussão dos resultados de avaliação das resinas Macronet.

A Figura 4.2.2 apresenta a curva do pH de equilíbrio e da razão entre as derivadas do pH e volume de HCl adicionado em função do volume de HCl 1M adicionado, a partir das quais se obtém por método gráfico o volume de equivalência e pH<sub>50</sub>(Cl<sup>-</sup>). Os dois pontos de inflexão da Figura 4.2.2 (b) indicam a existência de no mínimo dois valores de pKa (pK<sub>H</sub>) para a fibra AK22.

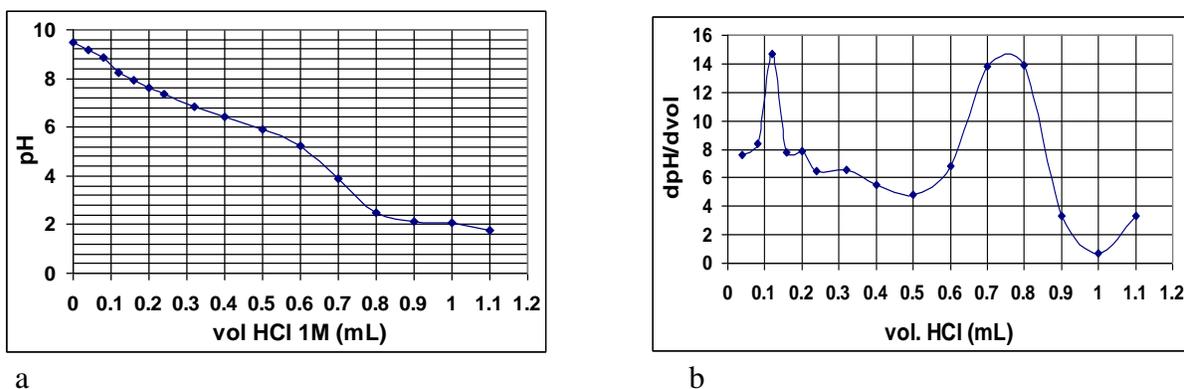


Figura 4.2.2 – Curvas de: (a)  $\text{pH} = f(\text{vol.HCl})$  e (b)  $\delta\text{pH}/\delta\text{vol.HCl} = f(\text{vol.HCl})$

A relação entre pH e  $\alpha$  (grau de dissociação da forma ácida) determinada através das curvas apresentadas na Figura 4.2.3, é descrita pela equação modificada de Henderson-Hasselbach:<sup>81</sup>

$$\text{pH} = \text{pK}_H + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} ; \quad [3]$$

sendo “n” uma constante, dependente da estrutura e capacidade de troca iônica, e o índice de dissociação pK<sub>H</sub>, que no caso corresponde ao pK<sub>H1</sub> de menor valor.

O método gráfico só foi possível empregar para a determinação do pK<sub>H1</sub>. O valor estimado do pK<sub>H2</sub> foi calculado empregando a expressão de Hellferich (1962):<sup>92</sup>

$$\text{PKa} = \text{pH}_{50}(\text{Cl}^-) - \log[\text{Cl}^-] + \log([\text{C}_{\text{Cl}}/2]) \quad [4]$$

Dos ensaios realizados foram obtidos os seguintes resultados:

- Capacidade de carga do íon Cl<sup>-</sup> (0,03M HCl): C<sub>Cl</sub> = 3,75 meq/g;

- pH onde 50% da resina está protonada ( $pK_{HI}$ ) para meio clorídrico:  $pH_{50}(Cl) = 6,4$ ;
- Índice de dissociação:  $pK_{H1} = 6,5$  e  $pK_{H2} \approx 10,5$
- $n = 2,3$ .

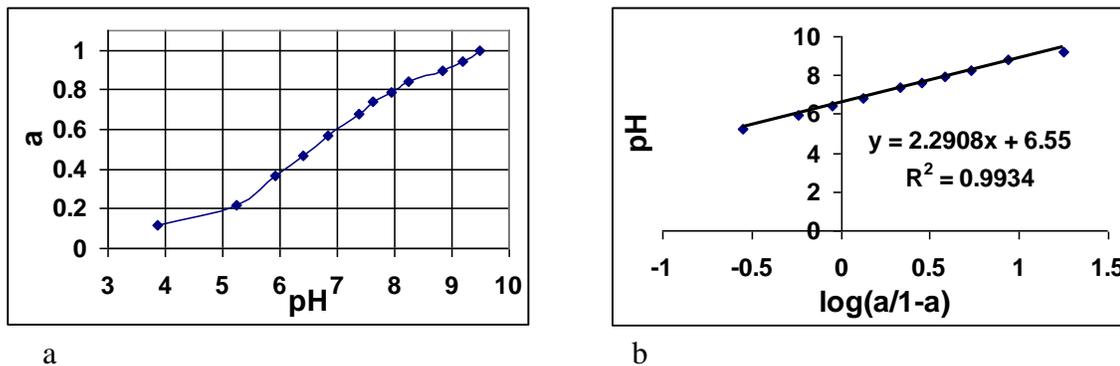


Figura 4.2.3 – Curvas para determinação do pKa ( $pK_{HI}$ ) da fibra AK22: (a)  $\alpha = f(pH)$ ; (b)  $pH = f\{\log(\alpha/1-\alpha)\}$

Análise computacional das curvas de titulação desta fibra trocadora de íons tri-funcional mostraram que contém três diferentes constantes de dissociação, com os correspondentes índices de dissociação:  $pK_x = 5,0$  ( $E_x = 2,2$  meq/g);  $pK_y = 7,5$  ( $E_y = 0,8$  meq/g);  $pK_z = 11,0$  ( $E_z = 1,3$  meq/g).<sup>93</sup>

A capacidade de carga em íons  $Cl^-$  fornecida pelo fabricante para a amostra ensaiada é de 2,2 meq/g para 0,1M HCl, bastante menor que os valores estimados segundo a metodologia aplicada. Todavia este valor encontra-se dentro da faixa de capacidade do produto comercial, conforme apresentado na Tabela 4.2.1. Quanto aos valores dos  $pK_H$  estes correspondem aos valores esperados para a funcionalização de aminas primária e secundária. O valor  $n$ , muito distante do valor teórico “1” pode ser consequência, tanto da natureza do polímero como da existência dos grupos funcionais aniônicos primário e secundário e do grupo catiônico ( $-COOH$ ), o que distanciam seu comportamento do modelo teórico ácido-base.

#### 4.2.4.2 Extração do $Au(CN)_2^-$ em função do pH

A adsorção do aurocianeto pela fibra AK22 é descrito pela reação [5], no caso de grupos funcionais amina primária:



onde P representa a matriz de polímero e  $-NH_2H^+$  o grupo funcional amina primária protonada.

Os grupos funcionais base fraca da fibra AK22 lhe confere características de extração do  $Au(CN)_2^-$  em pH neutro e dessorção em ambiente alcalino. A Figura 4.2.4 mostra o comportamento “extração/eluição” obtido em 4 testes, com relações de fase de 1: 500 (resina/solução) e concentração inicial de ouro em solução de 10 ppm. O pH foi conigido pela

adição de NaOH 1M à solução.

Independentemente do pH inicial da solução, que variou de 8 a 11,5, após 15min do início do ensaio, devido a ação da própria fibra, o pH caía para valores em torno de 6. Ao incrementar-se o pH para valores superiores a 9 deu-se início a dessorção parcial do ouro (*stripping* de 15%), indo atingir eluição superior a 90% do ouro ao alcançar pH 11.

#### 4.2.4.3 Estudo de Extração Seletiva de Au e Hg

Chamou especial atenção a característica da fibra AK22 extrair seletivamente o ouro e o mercúrio presentes em soluções cianetadas dependendo do pH da solução. Como foi visto anteriormente, a extração/eluição do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  segue o ciclo  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  de intercâmbio aniônico das resinas base fracas. O mercúrio, no entanto, apresenta um comportamento de extração oposto ao do ouro, sendo adsorvido sob condições alcalinas à pH maiores que 10,5.

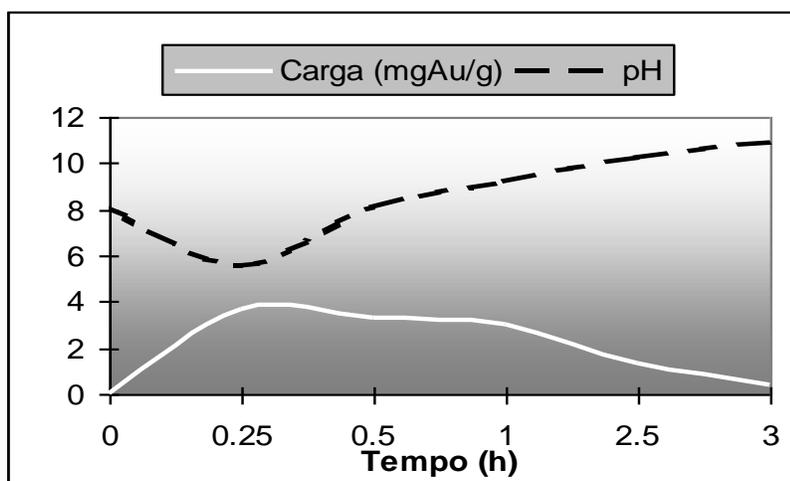


Figura 4.2.4 – Extração/Eluição do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em fibra AK22: massa = 0,2 g, volume = 100 ml,  $[\text{Au}] = 10$  ppm

O ouro em solução cianetada, seja qual for o pH e a concentração de cianeto livre, sempre estará na forma de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , ao contrário do mercúrio, que pode ser encontrado na forma solúvel como  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ , ou ainda em ambientes fracamente cianetados as espécies  $\text{HgCN}^+$  e para condições de elevada alcalinidade a espécie  $\text{HgOH}(\text{CN})$ . Segundo Ibrado e Fuerstenau, 1989,<sup>94</sup> a dissolução do mercúrio durante o processo de cianetação do ouro gera preferencialmente as espécies  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ . A influência da concentração de cianeto também é determinante quanto ao tipo de cianocomplexo de mercúrio predominante em solução. Em concentrações de cianeto acima de 0,01M a espécie  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  apresenta grande estabilidade em pH superior a 10, conforme mostra a Figura 4.2.5.

As soluções sintéticas de cianeto de mercúrio utilizada nos ensaios foram obtidas pela dissolução em água deionizada de solução matriz com 1000 ppm de Hg preparada a partir do sal

$\text{Hg}(\text{CN})_2$  e excesso  $\text{NaCN}$  em uma relação de 1,8 mol de  $\text{CN}$  por mol de  $\text{Hg}$ . Isto permite considerar que o mercúrio se encontra predominantemente na forma de  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ . Nos testes de seletividade foram empregadas soluções contendo 10 ppm de  $\text{Hg}$  e concentrações de cianeto menores que 100mg/g (4mM de  $\text{CN}$ ).

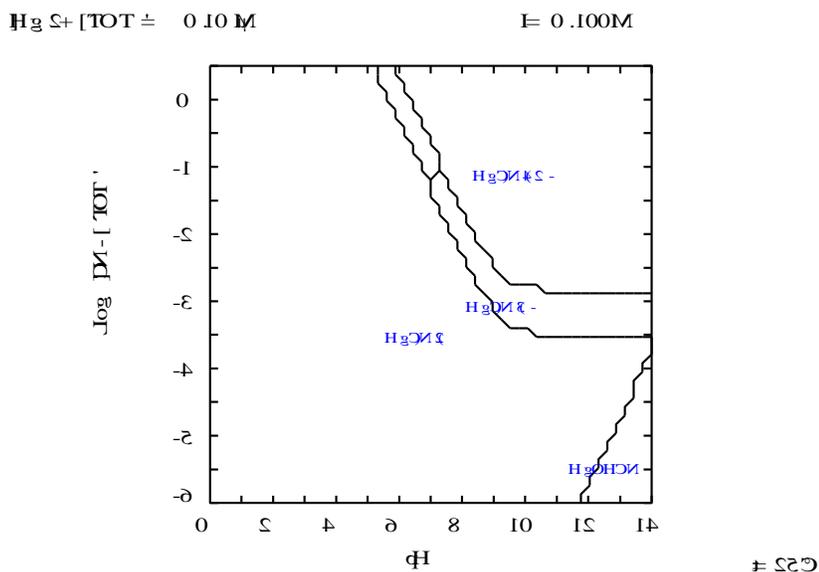


Figura 4.2.5 – Diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Hg}-\text{CN}$

A Figura 4.2.6 mostra as curvas de predominância das espécies de cianeto de mercúrio na ausência de cianeto livre (a) e na presença de cianeto com concentração e 100 mg $\text{CN}/\text{g}$  (b). No caso (a), ausência de cianeto e ambiente alcalino, as espécies mais estáveis são  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ , enquanto que no caso (b), com presença de cianeto livre, as espécies  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  predominam em pH superior a 9.

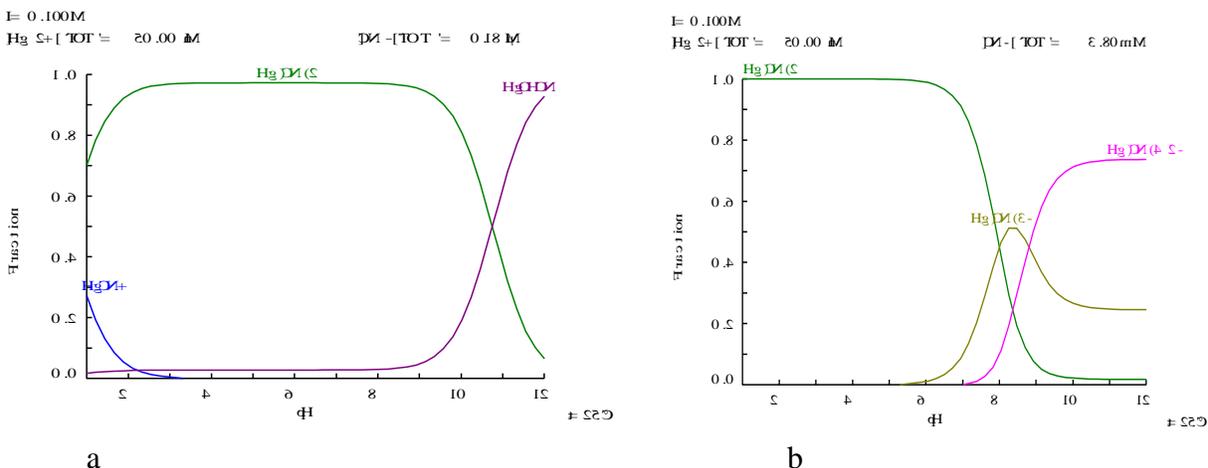


Figura 4.2.6 – Efeito do pH na distribuição das espécies de cianeto de mercúrio: (a)  $[\text{CN}]=0$ ; (b)  $[\text{CN}]=100\text{mg/g}$

As condições de seletividade entre ouro e mercúrio foram observadas em amostras de fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>. A escolha da fibra AK22<sub>CN</sub> visou avaliar o efeito na extração do excesso de cianeto disponível e também auxiliar no tamponamento de soluções de pH fortemente alcalinos. A Figura 4.2.7 confronta as extrações de ouro e mercúrio realizadas em reatores de tubo (*rotary mixer*) a partir de soluções com concentrações de ouro e mercúrio, ambas em torno de 10ppm, e pH inicial de 11,4.

As amostras da fibra AK22<sub>SO4</sub> apresentaram as melhores extrações de ouro, certamente devido ao fato de induzirem a redução do pH da solução. A presença de cianeto livre em solução implicou que houvesse também a extração parcial do mercúrio, possivelmente ocorrida nos primeiros instantes do contato fibra solução. A fibra AK22<sub>CN</sub> apresentou maior extração do mercúrio, principalmente quando da presença de cianeto livre em solução. Nos testes com presença de cianeto livre não foram observadas diferenças de concentrações superiores a 10%.

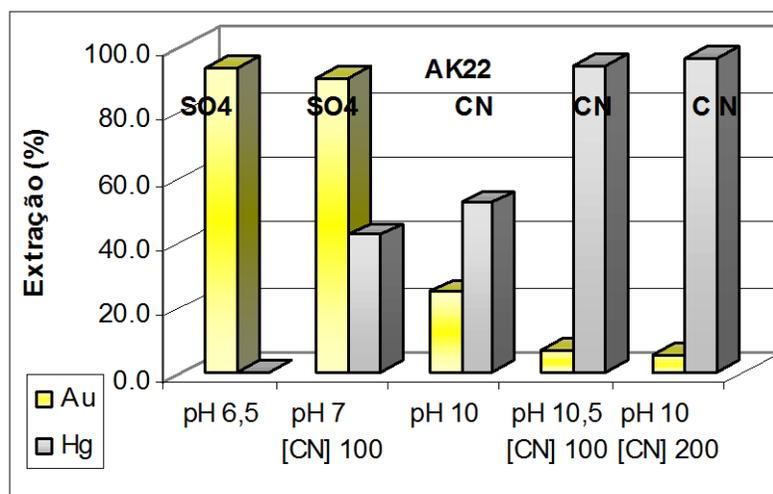


Figura 4.2.7 – Extração de Au e Hg para diferentes condições de pH e [CN]; Fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>; [Au] e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:100 ww (solução/fibra), Duração 3 h.

Outra série de testes procurou avaliara melhor o efeito do pH sobre a seletividade do ouro e mercúrio, procurando manter mínima a variação de pH. Para tanto os testes foram realizados em reator convencional com o controle e correção do pH durante o processo. Os resultados apresentados estão referidos aos valores médios de flutuação do pH, cujo desvio máximo registrado foi de  $\pm 0,5$  observado nos testes com a fibra AK22<sub>SO4</sub>.

A Figura 4.2.8 mostra as curvas de extração de ouro e mercúrio em função do pH, onde se pode notar o comportamento bastante semelhante na extração do ouro de ambas as fibras. O fato do cianeto de ouro ser um bom indicador do pKa, muito semelhante ao valor do  $pH_{50}(Au)$ , corrobora com a possibilidade de um segundo pKa entre valores 9-11.

No caso do mercúrio, a fibra AK22<sub>CN</sub> mostrou um comportamento distinto da fibra AK22<sub>SO4</sub>. A fibra condicionada em cianeto não teve a mesma tendência na extração do mercúrio observado para a fibra AK22<sub>SO4</sub>, tendo a

fibra AK22<sub>CN</sub> apresentado carregamentos em mercúrio que oscilaram com a variação do pH, apresentado picos de carregamento próximos a pH 7 e pH 11, superiores ao obtido a pH 12.

Buscando entender melhor este comportamento realizaram-se dois testes de extração em tubos, para uma relação de fases 1:200 ww em ambiente altamente alcalino (0,5M NaOH), que resultaram nas extrações de mercúrio de 46% e 40% respectivamente para as fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>. Este fato aparentemente indica que um excesso de alcalinidade também afeta a eficiência da extração do mercúrio.

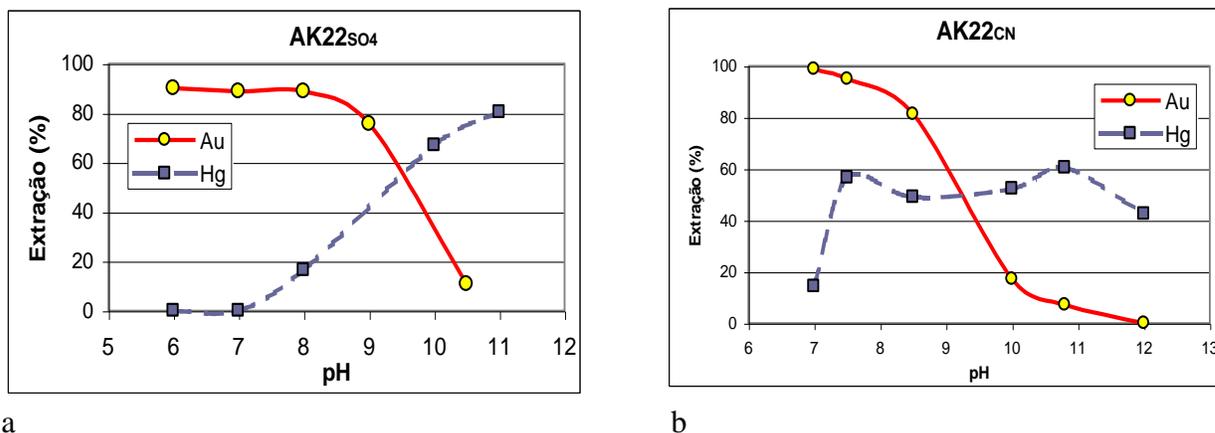


Figura 4.2.8 – Extração de Au e Hg em função do pH; (a) Fibras AK22<sub>SO4</sub> e (b) AK22<sub>CN</sub>; [Au] e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:200 ww (solução/fibra), Duração 2 h.

A extração do mercúrio pela fibra AK22 se mostra possível quando as espécies predominantes em solução são  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ , as quais têm caráter hidrofóbico, enquanto soluções que com predominância da forma neutra e menos hidratada da espécie  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  não apresentam extração de mercúrio. Este comportamento é o oposto daquele observado na extração dos complexos de cianeto de mercúrio pelo carvão ativado.<sup>95</sup> Nos níveis de pH em que se produz a extração do Hg(II) os grupos funcionais aminas apresentam-se desprotonados e portanto o mecanismo de intercâmbio aniônico não participa da adsorção do mercúrio. A difícil eluição, a seguir comentada, sugere a atuação de mecanismos de adsorção por complexação, no entanto ainda pouco compreendidos.

#### 4.2.4.4 Cinéticas de extração do ouro e mercúrio

Para a observação da cinética de extração em reatores convencionais empregaram-se amostras em forma de lã, obtidas pela desfição da manta confeccionada originalmente. Adotou-se este procedimento em razão da dúvida quanto a eficácia do contato solução fibra no caso de colocar elementos de manta sujeitados contra as paredes do reator. Foi empregada solução contendo 7 ppm de Au e 10 ppm de Hg. A extração de Au foi observada em pH 8, enquanto que para a de Hg a solução foi condicionada a 0,1M de NaOH.

As extrações máximas atingiram, após 60 min., extrações em torno de 90% de Au e 50% de Hg para ambas as

fibras. Como mostra a Figura 4.2.9 os comportamentos cinéticos também foram bastante semelhante, apenas notando-se a cinética inicialmente mais lenta na extração de Hg, referente a fibra AK22<sub>CN</sub>.

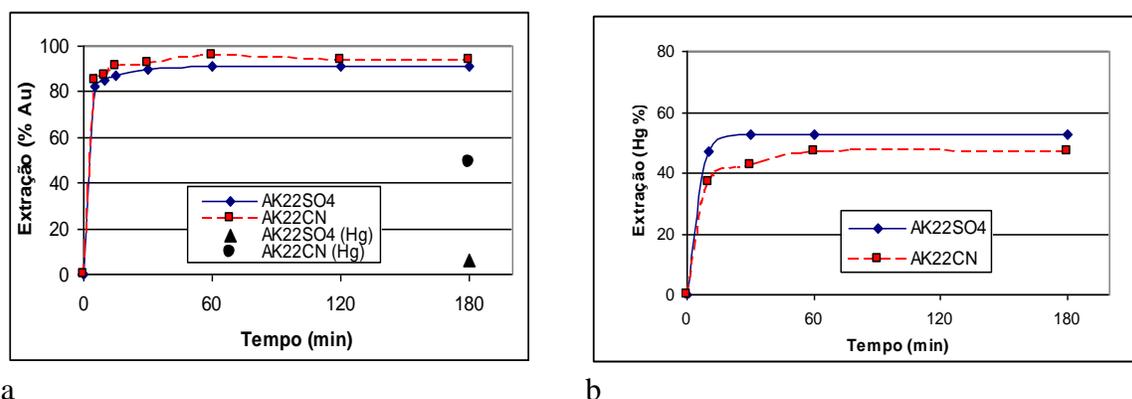


Figura 4.2.9 – Cinética de extração de Au (a) e Hg (b): Fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>, [Au] = 7 ppm e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:200 ww (solução/fibra)

#### 4.2.4.5 Estudo de Carregamento de Ouro e Mercúrio

As isotermas de carregamento foram construídas a partir de testes de extração em tubos agitados, com duração de 40 horas, empregando-se separadamente soluções sintéticas cianetadas de ouro e mercúrio. O carregamento em ouro foi realizado em amostras de fibra AK22 na forma original (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) enquanto que para a extração do mercúrio utilizou-se fibra AK22 condicionada em solução de NaOH 1M, procurando assim minimizar o efeito da redução do pH induzido pela fibra AK22. Nos testes de carregamento em ouro os valores dos pH finais ficaram em torno de 6,5, enquanto, nos testes de carregamento de mercúrio, partindo-se de pH em torno de 11,3, os valores dos pH finais ficaram entre 9,6 e 10,4. A Figura 4.2.10 mostra as duas isotermas de equilíbrio. A melhor relação de capacidade de carregamento em função da concentração de equilíbrio foi obtida para o ouro.

Na isoterma do mercúrio o ponto marcado com triângulo indica o teste em que foi empregada solução preparada a partir do sal Hg(CN)<sub>2</sub> sem adição de NaCN. Apesar de indicar uma pequena perda de carregamento, aparentemente a menor disponibilidade de íons CN<sup>-</sup>, para a formação dos complexos de mercúrio, tem pouca influência na extração do mercúrio pela fibra AK22, desde que satisfeita as condições de alcalinidade..

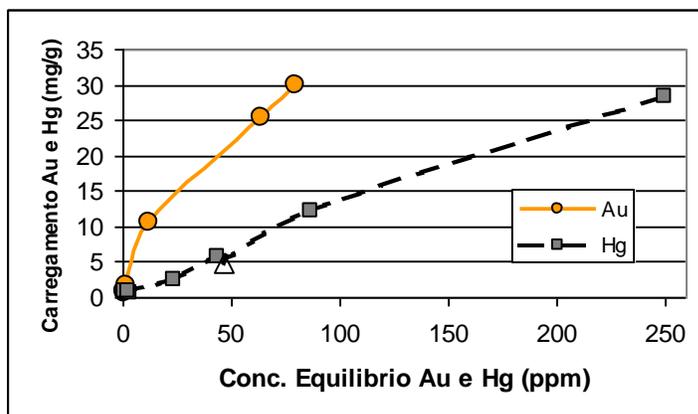


Figura 4.2.10 – Isotermas de Carregamento de Au e Hg em fibra AK22; Relação de fases 1:100 ww (solução/fibra)

#### 4.2.4.6 Eluição

Como mostra a Figura 4.2.4, a dessorção do ouro adsorvido pela fibra AK22 pode ser obtida simplesmente empregando como eluente uma solução de pH superior a 11. Para a eluição pode ser utilizada solução 0,5M NaOH, que produzirá *stripping* de 100% , conforme teste em amostras de fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>.

Ao contrário da eluição do ouro, no caso do mercúrio, sua dessorção da fibra AK22 não foi possível mediante a alteração das condições de pH. Diversos eluetes foram então testados em diferentes amostras de fibra AK22, para a dessorção do mercúrio, conforme Tabela 4.2.3.

Tabela 4.2.3 – Eluição do mercúrio em Fibra AK22

Eluente	Recuperação (%)	
NaCl 1 M	55,0	a
NaCl 0,5 M	53,6	a
NaCl 0,1 M	41,7	b
NaCl 0,5 M/ 40% etanol	31,7	a
HCl 1M	0,0	a
HNO <sub>3</sub> 0,5 M	49,2	b
Tiourea 1 g/L em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	100	a
NaCN 5g/l / 40% etanol	68,9	c

a–Fibra AK22<sub>SO4</sub> carregada c/ 1,08 mgHg/g

b–Fibra AK22<sub>OH</sub> carregada c/ 5,6 mgHg/g

c–Fibra AK22<sub>SO4</sub> carregada c/ 0,81 mgHg/g

A partir dos resultados de *stripping* obtidos não é possível compreender de todo o mecanismo de adsorção do

mercúrio à fibra. A eluição da totalidade do mercúrio carregado por meio da intensa ação complexante da tiourea indica a forte adsorção do mercúrio à fibra. Eluentes hidrofílicos, como o NaCl obtiveram resultados intermediários, enquanto o incremento do caráter hidrofóbico, pela adição do etanol, registrou uma perda de eficiência. Nesta linha de raciocínio a recuperação obtida pelo NaCN 5g/l em 40% etanol deve ser atribuída principalmente à capacidade complexante e hidrofílica do cianeto.

#### 4.2.5 Mecanismo de intercâmbio iônico da fibra AK22 na extração de Au e Hg

O comportamento da extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  observada nos gráficos da Figura 4.2.8, indica valores de  $\text{pH}_{50}(\text{AU})$  de aproximadamente 9–9,5, sendo que o equilíbrio da troca iônica típico do ciclo  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{OH}^-$ , de acordo com as seguintes reações:



No caso da extração do mercúrio, a compreensão do mecanismo de adsorção/eluição necessita, sem dúvida, maior aprofundamento nas investigações, principalmente na determinação do tipo de espécie de mercúrio adsorvida. Alguns mecanismos podem ser sugeridos a partir dos equilíbrios termodinâmicos conhecidos e dos resultados experimentais aqui apresentados.

A suposição da formação de uma espécie do tipo  $\text{RNH}_2\text{—Hg}(\text{CN})_2$  possibilita descrever o processo em base as diferentes condições de pH:

- 1) Para pH próximo ao  $\text{pK}_{\text{H}_1}$ , onde 90% dos grupos amina secundária estão protonados e, segundo os diagramas de espécies do Hg(II) a espécie predominante é o  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , não é possível que a espécie  $\text{RNH}_2\text{—Hg}(\text{CN})_2$  seja formada em consequência do equilíbrio estabelecido pela equação [1];
- 2) A partir do  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2}$  onde os grupos aminas estariam com 50% de  $\text{RNH}_3^+$  e 50% de  $\text{RNH}_2$ , e o Hg(II) estaria passando de 100% de  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  a uma estimada distribuição entre 50% de  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  com 50% de  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  seriam favorecidas reações como:



ou,



Estas reações explicariam a existência da extração do Hg(II) na zona de pH alcalino, e também o porque, no caso da resina  $\text{AK22}_{\text{CN}}$ , o aumento da concentração de  $\text{CN}^-$  desloca o equilíbrio da reação [9] para o sentido esquerdo, causando a diminuição do percentual de extração de mercúrio, conforme mostra a comparação das curvas das Figuras 4.2.8 (a) e (b). O percentual de *stripping* de 100% obtido apenas com a tiourea, mostra a necessidade de um forte complexante para a dessorção do mercúrio, sendo outro indicativo da presença do complexo  $\text{RNH}_2\text{—Hg}(\text{CN})_2$  na fase

resina.

Estas suposições a respeito dos mecanismos de extração do Hg(II) complexado com cianeto necessita maiores estudos para sua completa compreensão, principalmente na determinação das espécies de mercúrio presentes na fase resina, não realizados neste trabalho.

#### 4.2.6 Avaliação da extração de cobre do efluente CIP da mina de Rio Narcea

O ouro produzido na mina de Rio Narcea, Espanha (minério sulfetado polimetálico), é proveniente do tratamento do minério em processos de flotação e cianetação/CIP. A polpa descartada da etapa CIP, apresenta um alto teor em cobre com as seguintes características:

- Concentrações de metais em solução: [Cu] = 500 ppm, [Fe] = 7,2 ppm, [Au] = 0,9 ppm e [Ag] = 2 ppm;
- Densidade da polpa: 33 % (ww);
- pH = 10,7;
- [NaCN] = 220 mg/L;
- Presença não quantificada de surfactantes de flotação.

Antes de serem realizados os ensaios com polpa mineral as amostras das fibras elegidas, AK22-1, AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>, foram avaliadas quanto à extração e seletividade utilizando-se inicialmente uma solução sintética e num segundo momento o efluente real. A fibra tipo AK22-1 foi sugerida pelo Departamento de Química Macromolecular da Academia de Ciências da Bielorusia. A fibra AK22-1 está ativada com CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, o que lhe confere uma menor ação acidificante, além de apresentar capacidade nominal de 4,5 meq/g, superior ao tipo AK22<sub>SO4</sub> (2,2 meq/g),

##### 4.2.6.1 Extração Seletiva

A avaliação da extração seletiva foi realizada em duas baterias de testes com duração de 8 horas. Ensaiou-se dois níveis de pH inicial, 8 e 11,5. As soluções, utilizadas apresentaram as seguintes concentrações de metais: 9 ppm de ouro, 100 ppm de cobre, 17 ppm de ferro e 7 ppm de mercúrio. A Figura 4.2.11 e a Tabela 4.2.4 apresentam os resultados obtidos.

Os percentuais de extração obtidos para os metais testados revelam a pouca afinidade da fibra AK22-1 pelo Fe. O melhor rendimento da extração do cobre (82%) ocorreu em pH menos alcalino, quando foram alcançadas extrações parciais de 31% de ouro e 23% de mercúrio.

A fibra AK22<sub>SO4</sub> foi a que atingiu as maiores extrações e menor seletividade entre cobre (97%), ferro (100%) e ouro (85%) e pouca afinidade pelo mercúrio (0–6%), confirmando assim seu comportamento seletivo.

A fibra AK22<sub>CN</sub> apresentou a maior extração de mercúrio (48 – 61 %) e baixa afinidade pelos demais metais. Quando a extração se produziu em pH 11, apesar de registrar uma menor extração de mercúrio obteve um melhor

desempenho seletivo em favor do mercúrio.

Tabela 4.2.4 – Extração por fibras AK22-1, AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>; Concentrações iniciais: Au (9ppm), Cu (100ppm), Fe (17ppm) e Hg (7ppm); Relação de fases 1:100 (solução/fibra - ww)

Fibra	pH inc.	pH fin.	Extração (%)			
			Cu	Fe	Au	Hg
AK22 <sub>SO4</sub>	8,2	6,6	97,0	100	84,6	0,0
AK22 <sub>SO4</sub>	11,5	7,2	96,5	100	84,4	5,6
AK22 <sub>CN</sub>	8,2	10,1	47,3	32,9	20,9	60,6
AK22 <sub>CN</sub>	11,5	11,2	1,5	0,0	4,4	47,9
AK22-1	8,2	8,4	82,0	2,4	72,5	23,9
AK22-1	11,5	9,7	14,7	0,0	31,1	23,9

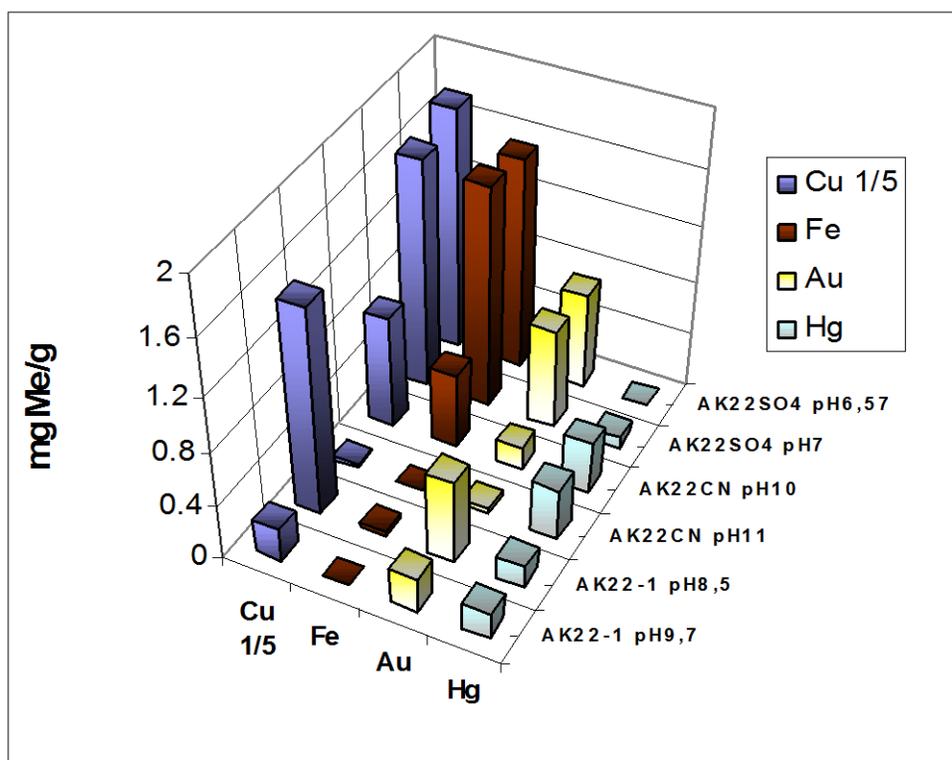


Figura 4.2.11 - Extração de Au, Cu/5, Fe e Hg, AK22-1, AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>, em função do pH de equilíbrio. (Os valores de carregamento de Cu representados graficamente correspondem a 1/5 do total).

#### 4.2.6.2 Estudo de Eluição

O efeito do pH na eluição de cobre e ferro foi também avaliado, tendo-se empregado relações de fase idênticas para ambas etapas de extração e eluição. Amostras das fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22-1, carregadas com Au, Cu, Fe e Hg,

foram submetidas a eluição com NaOH 0,5M, por período de 7 horas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.5.

Como já era esperado, o mercúrio não foi desorvido. Ambas as fibras apresentaram bons rendimentos ao *stripping* do ouro e ferro com NaOH, enquanto que para o cobre o rendimento não alcançou 50 % de extração.

Tabela 4.2.5 – Rendimentos da eluição por NaOH 0,5M em Fibra AK22

	<i>Stripping</i> (%)	
	AK22 <sub>SO4</sub>	AK22-1
Au	91	87
Cu	36,5	48
Fe	100	100
Hg	0	0

Para os ensaios de extração/eluição dos metais dissolvidos no efluente CIP de Rio Narcea foram escolhidas amostras da fibra AK22<sub>SO4</sub> devido ao seu melhor desempenho no carregamento em cobre. Deve ser ressaltado porém o melhor desempenho seletivo da fibra AK22-1, que apresentou pouca afinidade pelo cianeto de ferro.

#### 4.2.6.3 Recuperação do cobre do efluente CIP da Mina de Rio Narcea

O estudo de extração dos cianometais dissolvidos na polpa descartada da etapa CIP foi realizado a partir de amostras do efluente em polpa e de sua solução filtrada. Empregou-se reator convencional, sendo a fibra posicionada contra a parede do reator. A Tabela 4.2.6 apresenta a síntese deste estudo. As etapas de extração e eluição tiveram cada uma a duração de 6 horas. A eluição foi realizada após a lavagem e secagem das amostras, tendo sido empregada a relação resina/solução de 1:100 ww.

Tabela 4.2.6 – Ensaios de extração/eluição, Fibra AK22<sub>SO4</sub>, Efluente CIP de Rios Narcea.

	Solução Filtrada				Polpa			
Volume de solução (ml)	200				140			
Massa de fibra (g)	2,5				2,2			
pH inicial	10,8				10,8			
pH final	8,5				9,4			
[NaCN] inicial	220				220			
[NaCN] final	85				100			
	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Au</b>	<b>Ag</b>
Concentração inicial (ppm)	500	7,2	0,9	2	500	7,2	0,9	2
Extração (%)	54	99	10	5	49	46	10	0
Carregamento (mg/g)	20,5	0,6			15,4	0,3		
Eluição 0,2M NaOH (%)	100	100			100	100		

Os resultados mostram a extração seletividade para o cobre e ferro em relação ao ouro e prata. O eluente NaOH

0,2M mostrou boa eficiência de dessorção do cobre. Este resultado de eluição superou os ensaios realizados em fibras carregadas com soluções cinéticas.

O comportamento da cinética de extração do cobre, correlacionado ao monitoramento do pH e [NaCN], está apresentado na Figura 4.2.12. Nos 5 min. iniciais a extração alcançou 96 % do carregamento máximo ocorrido após 15 min. A partir deste instante observou-se a dessorção parcial do cobre. O decréscimo de pH acompanhou a cinética de extração do cobre, havendo um pequeno incremento de pH a medida que notava-se a dessorção do cobre. O decréscimo do cianeto livre pode ser decorrência de sua oxidação a cianato ou adsorção pela fibra.

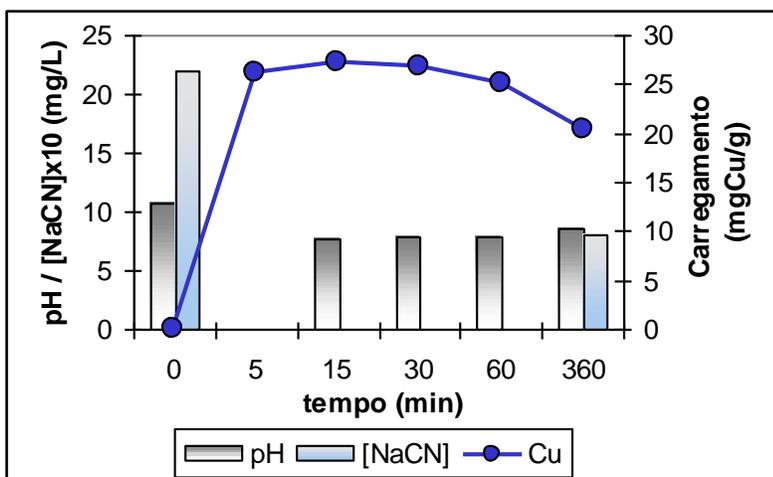


Figura 4.2.12 – Cinética de extração de Cu e monitoramento de pH e [NaCN]

É importante ressaltar que no ensaio de extração em polpa houve o recobrimento da fibra por uma camada de sólidos da polpa, o que pode ter influenciado na menor recuperação e carregamento registrados. Tal obstaculização ao acesso da solução através da fibra, significou certamente a pequena redução do percentual de extração observado na Tabela 4.2.6. Além disso notou-se uma estabilização do pH em nível mais alcalino, que por sua vez está interrelacionada diretamente com a razão de carregamento. Ao final do ensaio constatou-se que a polpa estava aderida apenas à face exposta da amostra de fibra, podendo ser facilmente retirada por lavagem com jorro de água, o que mostra a boa capacidade filtrante do material fibroso.

Um segundo ensaio em reator convencional, Tabela 4.2.7, utilizando solução sintética com características de concentração e pH similares as da fase líquida do efluente de Rio Narcea, apresentou resultados de extração semelhantes aos observados na Tabela 4.2.6, tanto quanto a rapidez da cinética de extração do cobre, como de seletividade para o cobre e ferro em relação ao ouro.

A etapa de *stripping* foi realizada em coluna, empregando-se 0,8 g da fibra carregada e solução de NaOH 0,2M como eluente. A curva do percentual de *stripping* em função do volume de eluente está representada na figura 4.2.13. Nota-se a pouca eficiência do *stripping* no que se refere à dessorção de apenas 60% do cobre carregado, como também

ao aspecto da inexistência do efeito de concentração.

Tabela 4.2.7 – Ensaio de extração, fibra AK22<sub>SO4</sub>, Solução Sintética, Duração 7 h.

Volume de solução (ml)	200		
Massa de fibra (g)	4,7		
pH inicial	10,7		
pH final	6,9		
[NaCN] inicial	200		
[NaCN] final			
	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Au</b>
Concentração inicial (ppm)	424	9,9	6,7
Extração (%)	97	100	55
Carregamento (mg/g)	20,8	0,4	0,2

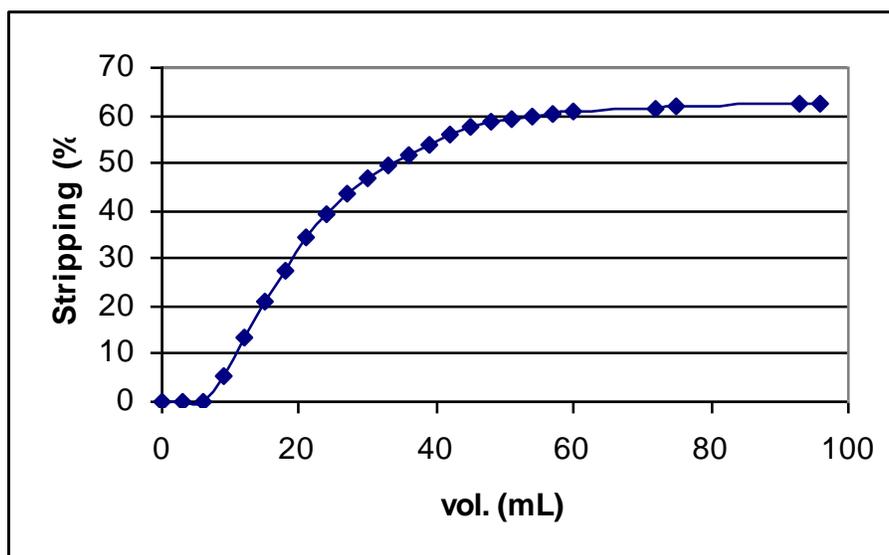


Figura 4.2.11 – *Stripping* de cobre, fibra AK22<sub>SO4</sub>, eluente NaOH 0,2M

Como comentaremos no próximo item, os resultados de carregamento e principalmente de desorção são afetados também pela qualidade do contacto e penetração das soluções no meio fibroso. Em função disto, principalmente para ensaios realizados em reator convencional e coluna, os resultados de carregamento e rendimentos de *stripping* estão sub-avaliados.

#### 4.2.7 Estudo qualitativo da hidrodinâmica de interação fibra/solução.

Nas etapas de extração de cobre observou-se que as amostras (tiras) de fibra empregadas nos experimentos adquiriam zonas com coloração em tom verde, diferenciada de sua cor amarela original. Esta coloração certamente indica a adsorção do cobre, sendo atenuada, ou desaparecendo por completo após a fibra ser submetida à etapa de eluição.

Devido a este fato, mesmo tomando-se o cuidado em utilizar nos experimentos de dessorção amostra representativa da amostra carregada, ou seja, com a mesma proporção de partes carregadas e não carregadas (constatação visual) indiscutivelmente houve um erro difícil de ser determinado através deste procedimento.

A possibilidade de observar visualmente a adsorção do cobre na fibra AK22 mediante a alteração de sua cor, permitiu uma primeira avaliação qualitativa da eficácia dos métodos experimentais empregados. A reação de adsorção do cobre em fibra de troca iônica, através da alteração da coloração da fibra, foi observada nos ensaios em coluna, reator convencional e percolação por gravidade (em filtro de Buchener). Para tanto se utilizou uma solução sintética de cianeto de cobre de 500 ppm de Cu. Nesta avaliação não foram determinadas as extrações obtidas nos ensaios. Os resultados deste estudo estão representados na forma de desenhos esquemáticos que mostram as diferenças da cor de adsorção do cianeto de cobre nas mostras da fibra AK22.

Os experimentos em tubos agitados apresentaram boa eficiência de contato fibra/solução e portanto os parâmetros de carregamento e eluição avaliados através deste método experimental não estão sujeitos aos erros decorrentes da má eficiência de contato entre solução e amostra de fibra.

Para o ensaio em coluna utilizaram-se pequenos pedaços de fibra que foram acondicionados sob pressão, exercida pelo êmbolo de ajuste de altura, conforme mostra a Figura 4.2.14. Este efeito de pressão dificultou a penetração da solução ao interior das amostras de fibra. A reação de troca iônica ficou restrita a apenas alguns caminhos de menor resistência hidrodinâmica criados entre as amostras.

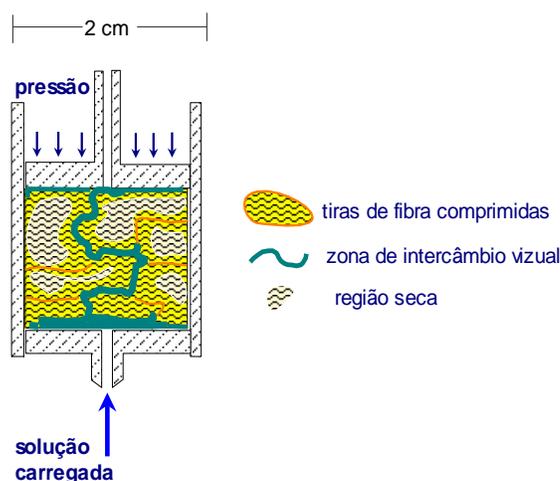


Figura 4.2.14 – Efeito da compressão da fibra em coluna.

O entrelaçamento das camadas elásticas da fibra cria uma grande resistência ao fluxo de solução e formam uma barreira ao transporte das espécies em solução, dificultando e mesmo impedindo o molhamento da porção interna da fibra.

De fato, as fibras não são recomendadas para processos em coluna, pois o acondicionamento natural do material fibroso em uma coluna, o peso exercido pela coluna de solução ou as altas razões de fluxo causam a compressão dos

estratos, reduzindo assim em muito a proporção de 80–90 % de volume vazio que possui a fibra.<sup>35</sup>

Nos experimentos em reator convencional, Figura 4.2.15, a nova cor surgiu preferencialmente nas faces das tiras de fibras expostas à solução. Não houve portanto suficiente penetração da solução no interior da fibra, principalmente na face que contactava com o reator, zona onde a fibra estava pressionada contra a parede do vaso do reator. Aparentemente o efeito de compressão das camadas da fibra colabora no bloqueio da percolação da solução através da fibra. Portanto esta montagem experimental não permite o aproveitamento total da massa de fibra, prejudicando o contato do extratante com a solução. Isto implica em cálculos subestimados de carregamentos e rendimentos.

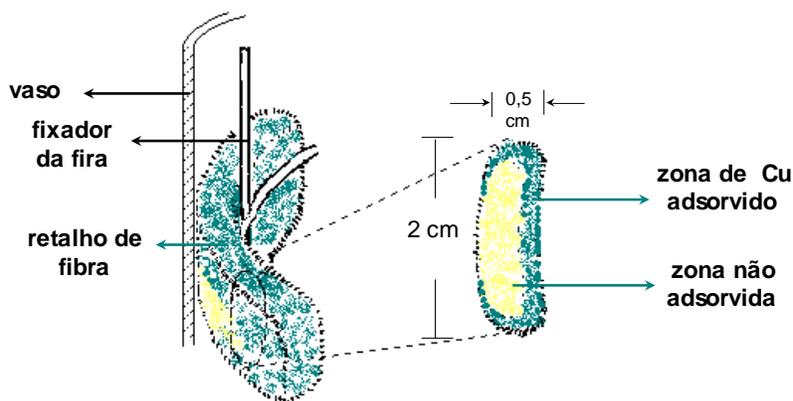


Figura 4.2.15 – Visualização da adsorção de  $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$  na fibra AK22, em teste com reator convencional.

Visando minimizar o efeito da compressão sobre a fibra montou-se um experimento em filtro de Buchener, no qual a coluna de solução não superava três vezes a espessura da fibra. A solução fluiu através da fibra por gravidade. Para diminuir a razão de fluxo foi colocado, abaixo das camadas de fibra, papel de filtro semi-quantitativo. Como mostra a Figura 4.2.16, também neste caso, ainda foi identificado um pequeno extrato da amostra onde visualmente não foi identificada a reação de troca iônica. Esta montagem apresentou a maior proporção de volume de fibra onde se notava a coloração indicativa da adsorção de cobre.

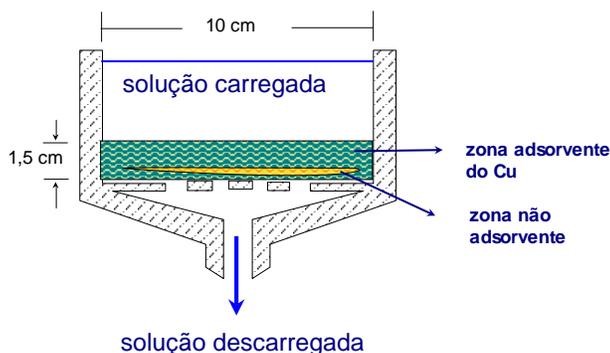


Figura 4.2.16 – Observação da adsorção de cobre em fibra AK22, montagem em filtro de Buchener.

Sem invalidar as observações visuais da diferença de cores, deve ser considerada a possibilidade que devido a alta capacidade de carga e rápida cinética do material fibroso, as zonas mais internas das amostras de fibra não tenham tido o carregamento de cobre capaz de promover a esperada alteração da cor.

Os resultados obtidos pelas montagens experimentais, Figuras 4.2.14, 4.2.15 e 4.2.16, foram confirmados quando empregada solução diluída de nakin.

#### 4.2.8 Sugestão de equipamento de laboratório para o estudo de processos empregando fibras.

É importante, para o emprego da fibra na forma de manta filtrante, adequar a espessura da manta à compressão que esta estará sujeita em função da pressão hidrostática gerada pelo peso de líquido e/ou vazão da solução. A otimização da espessura em relação as condições hidrodinâmicas visa não imprimir sobre a fibra um grau de adensamento de suas camadas que vá restringir, a níveis não desejados, o fluxo de solução através da fibra.

A qualidade filtrante da fibra de troca iônica convida que esta propriedade seja estudada juntamente com suas propriedades adsorptivas, em processos de tratamento de polpas minerais.

Dois equipamentos de simples construção são propostos para os estudos de processo de intercâmbio iônico e intercâmbio iônico e filtração.

Na modalidade de reator é sugerida a montagem de suportes de fibra colocados transversalmente ao fluxo de solução ou polpa, com agitação gerada por pá (ou ar - reator Pachuca), segundo desenho esquemático na Figura 4.2.17. No caso de processos em polpa a inclinação dos suportes poderia propiciar uma menor aderência da polpa sobre a superfície da fibra.

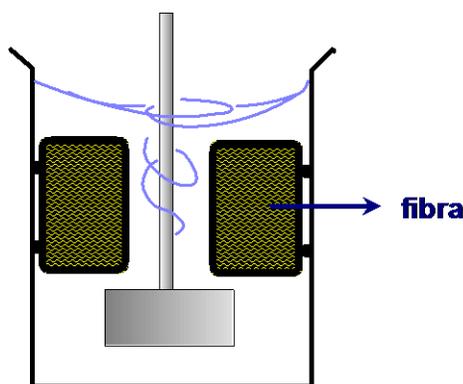


Figura 4.2.17 – Sugestão de reator para emprego de fibra de troca iônica.

Para estudar as condições hidrodinâmicas e/ou de filtração em função da espessura da fibra é proposto a montagem tipo módulo filtrante, de forma cilíndrica, apresentado na Figura 4.2.18.

O módulo foi pensado para permitir a fixação de discos de fibra com espessuras variadas e receber o acoplamento de coluna de depósito de solução ou polpa, e mesmo um segundo módulo de filtração. O módulo filtrante deve também aceitar elementos de filtração (papel de filtro, placa porosa, etc.) tanto para auxiliar a filtração como controlar o fluxo através da fibra. Havendo necessidade, a fibra deverá ser suportada por um tela ou outro suporte adequado.

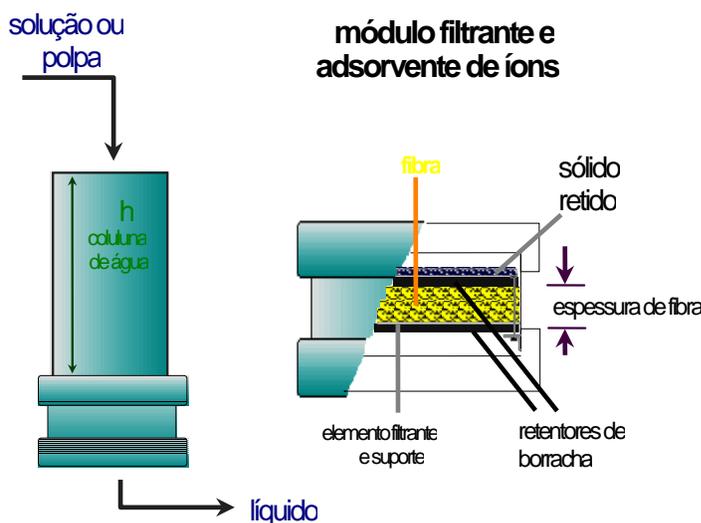


Figura 4.2.18 – Módulo filtrante para estudo do desempenho hidrodinâmico

## 4.2.9 CONCLUSÕES

Em termos gerais as resinas intercambiadoras de íons fibrosas podem possibilitar inovações aos desenhos de equipamentos para processos de extração e eluição de lixívia mineral.

A seletividade apresentada pela fibra AK-22 na extração do ouro e mercúrio em soluções cianetadas sinaliza para uma alternativa potencial no tratamento de minérios auríferos onde o mercúrio está associado ao minério ou, como nos casos de áreas mineradas por garimpo, na forma de mercúrio metálico como contaminante de depósitos auríferos.

Os condicionantes do processo de extração de ouro e mercúrio pela fibra AK22 são os seguintes:

1. Carregamento – Para concentrações em soluções ao redor de 2 ppm o carregamento de equilíbrio de ouro e mercúrio alcançado foi de 2mgAu/g a pH 7 e 0,7 mgHg/g para pH 11.
2. Faixa de pH e seletividade. A extração do ouro atinge os melhores rendimentos para pH < 8, enquanto o mercúrio é extraído a pH > 11. Nestes níveis de pH são obtidas boas seletividades individuais.
3. Eluição – Facilmente o ouro é desorvido com soluções a pH > 11. O mercúrio apresenta maior dificuldade em ser desorvido, necessitando eluetes fortemente complexantes como a tiourea (1 g/L tiourea em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M). A eluição com NaCl 0,5M obteve desorção de 50 % do mercúrio carregado.

O emprego da fibra AK22 condicionada em NaOH ou NaCN deve ser otimizado e melhor avaliado para sua

utilização na extração do mercúrio em solução cianetada.

A fibra AK22 apresentou alta capacidade de carga e baixa seletividade para os metais básicos (Ag, Cu e Fe) em solução cianetada.

O tipo AK22-1 não apresentou afinidade pelo ferrocianeto, porém alcançou menores extrações de cobre e ouro. Registrou também baixos rendimentos de extração para  $\text{pH} \geq 7$ .

#### 4.2.10 CONSIDERAÇÕES

A conjuntura onde possa ocorrer o problema da associação do mercúrio à minérios de ouro está ligada a mineração desenvolvida por garimpos, decorrente da recente corrida do ouro, que aconteceu na década de 80. No Brasil incentivou principalmente o desbravamento, por garimpeiros, da selva e rios da Amazônia Legal e Centro Oeste. A atividade garimpeira fez um indiscutível mapeamento mineiro desta vasta região. Atualmente são sobre estas áreas "garimpeiras", muitas delas já abandonadas, onde os vários projetos de prospeção de ouro estão sendo implantados. Todavia, o contencioso da degradação ambiental e a sabida, porém pouco conhecida, dimensão da contaminação com mercúrio, provenientes da descontrolada utilização da amalgamação pela atividade garimpeira, podem se tornar inconvenientes ou mesmo inviabilizarem a retomada da mineração nestas áreas.

Portanto os projetos mineiros devem, *a priori*, considerar a presença do mercúrio, que pode ser incorporado diretamente ao circuito de tratamento, ou junto ao minério lavrado a céu aberto, e também indiretamente na forma de mercúrio solúvel disseminado no entorno da mina, principalmente em sua drenagem. Este pode vir a ocorrer em áreas da vigente mineração das Associações Garimpeiras, herdeiras de províncias minerais com grande potencial, as quais atualmente buscam através do trabalho mais racional e utilização de técnicas mais produtivas superar a perda da porção de reserva nobre.

É bem provável que alguns dos projetos, a serem instalados sobre estas jazidas, venham a projetar a utilização do processo de cianetação do ouro, por ser esta uma técnica eficiente e de amplo domínio tecnológico. Esta visão mostra uma das situações onde os processos de extração seletiva do ouro e mercúrio cianetados seria de grande interesse.

## 4.3 ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE AUROCIANETO EM RESINA DE TROCA IÔNICA FUNCIONALIZADA COM GRUPO PIPERAZINA

### 4.3.1 Introdução

O incremento da capacidade de resinas base fraca em adsorver o aurocianeto esta diretamente vinculado ao aumento do pKa destas resinas. Esforços de investigação têm sido dirigidos ao desenvolvimento de resinas com alto pKa capazes de extrair o ouro dissolvido em condições de pH das lixívias de cianetação (pH  $\approx$  9 – 10). A necessidade de protonação das resinas base fraca, o que permite sua ativação, aponta para a investigação dos fatores que influenciam sua basicidade. Aparentemente, além da propriedade ácido/base do grupo funcional introduzido na resina, outras propriedades e características da resina têm importante influencia sobre o mecanismo de adsorção de íons, tais como: sua estrutura polimérica, porosidade, além da quantidade e do tamanho dos grupos funcionais presentes na resina. O tamanho, a densidade e o arranjo dos grupos funcionais podem criar resistência e mesmo impedir o acesso de certos contra-íon aos grupos funcionais protonados (*crowding effect*).

Dentro deste contexto, o presente estudo procura avaliar uma resina de troca iônica baseada na funcionalização por piperazina, levando em conta que um dos nitrogênios da molécula de piperazina apresenta pKa de 9,8.<sup>96</sup> Diferentes grupos de piperazina ligados covalentemente a suportes poliméricos macroporosos foram propostos como extratante por A. Warshawsky (*The Weismann Institut of Science*, Israel), sendo utilizado o reativo 2-Hidroxiethylpiperazina na funcionalização das resinas produzidas.

O presente trabalho faz parte de um estudo mais abrangente de desenvolvimento, caracterização e aplicação do polímero funcionalizado com grupo piperazina preparado pelo Departamento de Química Orgânica do Instituto Weizmann, ao qual denominaremos **resina-piperazina**, que engloba sua caracterização química e física, determinação das propriedades ácido-base, capacidade e comportamento da extração de ouro em meio cianeto, além da tentativa de compreender os mecanismos de extração através de resultados combinados das análises dos espectros de Infravermelho em Transformada de Fourier - FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e espectros de Fotoelétron de raio-X - XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

### 4.3.2 Característica da resina aniônica funcionalizada com grupo piperazina

A resina-piperazina sintetizada pelo Instituto Weizmann utilizou como reativo a 2-Hidroxiethylpiperazina, Figura 4.3.1, um reativo comercial e de baixo custo, em base a suporte macroporoso de poliestireno-DVB.

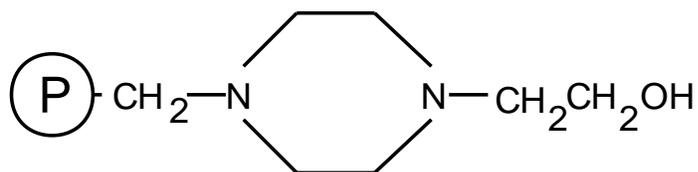


Figura 4.3.1 – Estrutura do grupo funcional etilhidroxipiperazina ligado a matriz polimérica (P).

Segundo informação do laboratório que desenvolveu a de resina-piperazina estudada sua capacidade total de troca iônica era de 2,02 meq/g. A resina foi fornecida na forma de pérola com tamanho de 100 % < 1,0 mm.

#### 4.3.2.1 Característica Ácido-Base

A resina-piperazina foi caracterizada quanto a suas propriedades ácido-base, tomando-se como referência as características ácido-base da piperazina,



que se pode descrever através das seguintes reações de protonação:<sup>97</sup>



onde L representa o ligando da piperazina.

A basicidade de uma resina base fraca é determinada pelo valor do pH em que o grupo funcional passa a estar protonado, sendo influenciado por fatores como a basicidade da amina em fase aquosa e os efeitos indutivos e estéricos que podem ser introduzidos pela junção dos grupos funcionais a matriz do polímero.

As curvas de titulação das formas ácida e básica da resina-piperazina são apresentadas na Figura 4.3.2. Análises gráficas de ambas curvas de titulação mostram um único ponto de equivalência correspondente à metade da capacidade total, ou conteúdo de nitrogênio. Os baixos valores obtidos para ambas as formas, aproximadamente pH 5 para a forma ácida e pH 7 para a forma básica, são indicativos que as propriedades ácido-base dos dois nitrogênios (N) da piperazina, que em fase aquosa apresentam  $\text{pK}_1=5,3$  e  $\text{pK}_2=9,8$ , foram fortemente modificadas.

As reações de neutralização da forma básica com HCl [3] e da forma ácida com NaOH [4] são as seguintes:



Estudo do comportamento ácido-base indicaram que apenas uma pequena quantidade de grupos piperazina está

na forma  $\text{LH}_2^{2+}$ , predominando a forma  $\text{LH}^+$ .

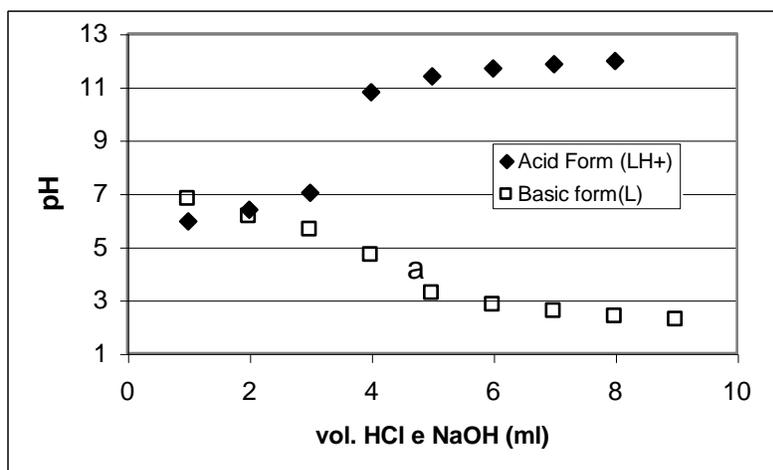


Figura 4.3.2 – Curvas de titulação das formas ácida ( $\text{LH}^+$ ) e básica (L) da resina-piperazina: massa de resina 0,4g; 0,1M NaOH; 0,1M HCl.

Freqüentemente a característica ácido-base dos intercambiadores iônicos é descrita pela Equação Modificada de Henderson-Hasselbach [5]:

$$\text{pH} = \text{pK}_H + \text{nlog} \frac{\alpha}{1 - \alpha} ; \quad [5]$$

onde  $\alpha$  é o grau de dissociação do grupo funcional e as constantes  $\text{pK}_H$  (Índice de Dissociação) e n, são valores empíricos dependentes da estrutura e capacidade da resina.

A análise numérica do pH versus o grau de dissociação do ácido ( $\alpha$ ) resultou no valor médio de  $\text{pK}_H$  de  $7,5 \pm 0,1$  a 278K.<sup>1</sup> Este valor é aproximadamente 2 unidades menor que o valor do  $\text{pK}_2$  correspondente à amina do grupo piperazina em solução aquosa, anteriormente observado por Green e Pogeiter (1984).<sup>38,96</sup> A complexa rede polimérica da estrutura de uma resina de troca iônica, juntamente ao efeito estérico, promovem a inacessibilidade ao N do grupo funcional ativo, e pode explicar a mudança das propriedades ácido-base. Tais condicionantes possivelmente impedem que o segundo N do grupo piperazina seja protonado.

O valor do  $\text{pKa}$  obtido para o nitrogênio terciário do grupo piperazina, é o mesmo obtido para aminas cíclicas similares como descrito por Green, Potgaiter (1984),<sup>97</sup> Tabela 1.1.

### 4.3.3 Análise por espectro FTIR da resina-piperazina em diferentes pH.

Realizaram-se análises dos espectros de infravermelho das amostras de resina condicionadas em soluções de HCl e NaOH a diferentes valores de pH (pH 2, 6, 9, 12). A Figura 4.3.3 mostra na zona de 2500 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  a ausência de bandas para a resina condicionada nos pH 6 (pico débil), 9 e 12, que é o comportamento típico do intervalo de vibração N-

H, assimétrica e simétrica. O pico observado no espectro da resina a pH 2, próximo a banda  $2300\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuído à deformação da vibração da ligação N-H causada pela protonação do grupo amina terciária.

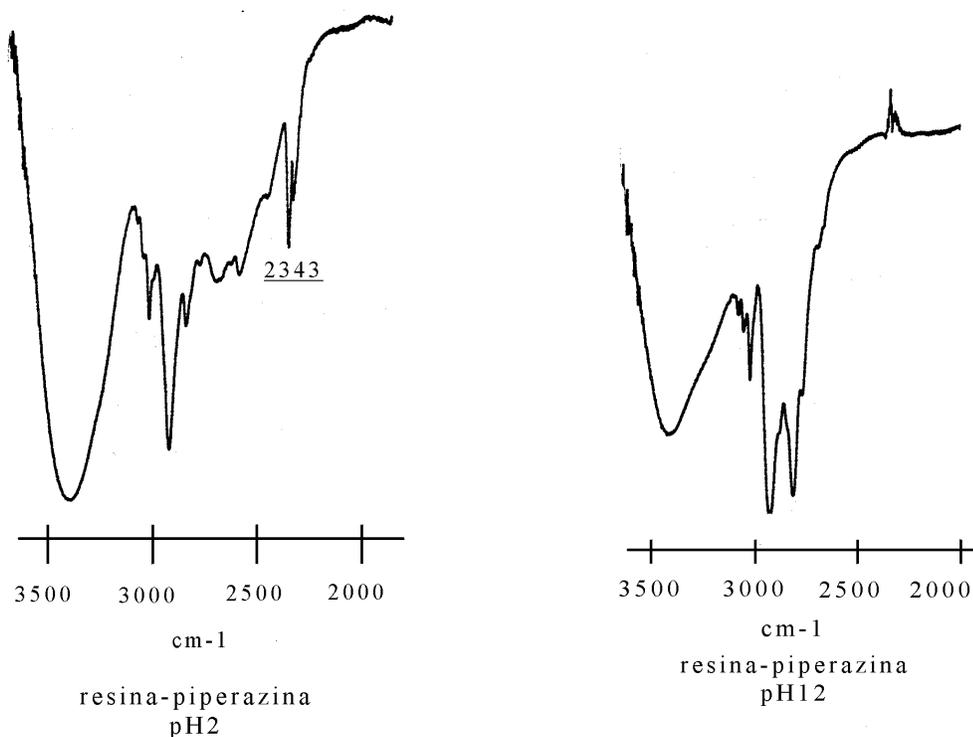


Figura 4.3.3 – Zona de Espectros de Infravermelho correspondente a vibração das ligações N-H da resina-piperazina para pH 2 e 12.

#### 4.3.4 Análise por XPS da resina-piperazina a diferentes pH

A espectroscopia fotoelétrica XPS é uma técnica alternativa para avaliar o estado das espécies químicas adsorvidas em substratos sólidos (resinas). Esta técnica tem sido provada para determinar o mecanismo de adsorção do aurocianeto em carvão ativado e em resinas de troca iônica<sup>38, 40, 98</sup> possibilitando estabelecer o estado químico e estequiometria de uma determinada espécie a partir da sua energia de ligação e intensidade de pico do espectro XPS. Este trabalho propõe a utilização da técnica XPS como ferramenta complementar para avaliação das propriedades ácido-base de resinas de troca iônica.

O efeito da simples alteração no ambiente da amina foi examinado para amostras da resina previamente condicionadas em soluções a diferentes pH de equilíbrio (pH 2, 6, 9, 12) cujos picos N(1s) são mostrados na Figura 4.3.4. Notou-se a sensibilidade do pico N(1s) da resina-piperazina à variações do grau de protonação.

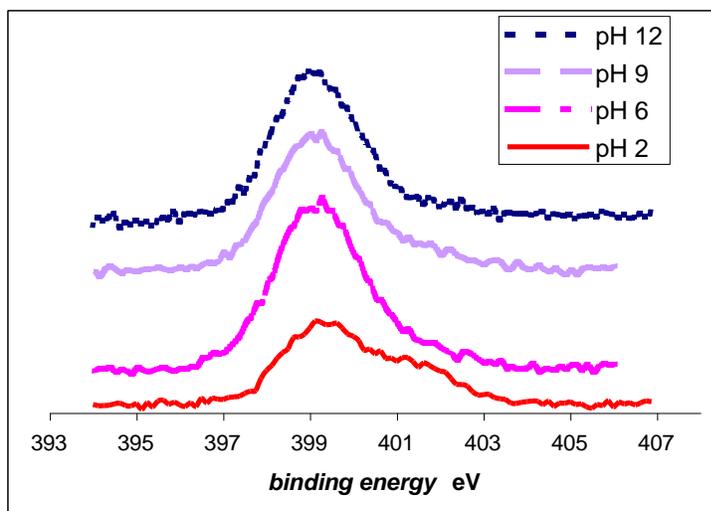


Figura 4.3.4–Efeito do pH sobre o pico de fotoelétron N(1s) da resina amina-piperazina.

É interessante notar que o grau de protonação da amina produz a alteração no pico N(1s), com o surgimento marcante de pico duplo para valores de pH abaixo do  $pK_H$  da piperazina, próximo a 7,5, e um sutil deslocamento do pico para valores de maior energia de ligação (*binding energy- $BE$* ).

O fato do pico N(1s) a pH 2 apresentar-se de forma alargada indica uma combinação de dois picos ou seja dois tipos de nitrogênio, onde apenas um se apresenta protonado ( $pK_1$ ), confirmando os resultados da titulação da forma ácida, sendo que o segundo N não chega a ser protonados. Desdobrando os picos em duas curvas Gaussianas, Figura 4.3.5, é possível identificar melhor a energia de ligação correspondente a cada um dos nitrogênios.

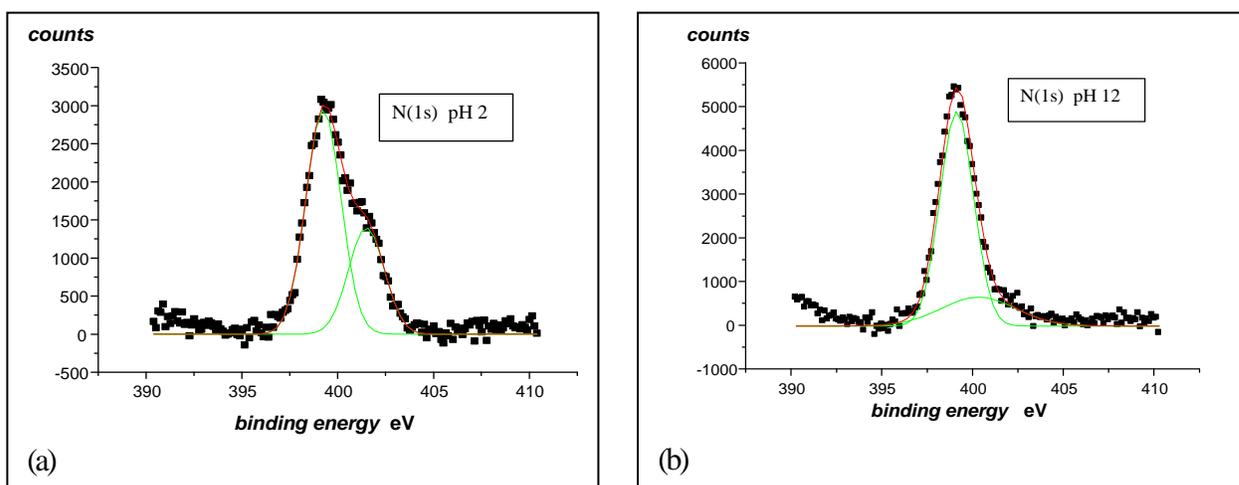


Figura 4.3.5–Espectro XPS da resina-piperazina condicionada em diferentes pH: (a) pH2; (b) pH12

Na Figura 4.3.5(a) cuja resina foi condicionada a pH 2 está bem claro a existência de dois tipos de N, um protonado N(1s) com BE 401,3 eV e outro não protonado N(1s) com BE 399,1 eV. Para valores de pH superiores a 12, Figura 4.3.5(b), o pico N(1s) do estado livre do N da piperazina está totalmente formado, correspondendo a um pico

predominante N(1s) com BE 399,1 eV e outro bem menor BE 400,3 eV, que neste caso é atribuído ao N de grupos amina quaternária.

Estes resultados sugerem a existência de três tipos de nitrogênio. O nitrogênio terciário na forma livre do grupo piperazina com valor N(1s) de 398,8 BE/eV e na forma protonada com valor N(1s) de 401,3 BE/eV, N observados em resinas condicionadas em ambiente ácido, e o nitrogênio de amina quaternária com valor de N(1s) de 400,3 BE/eV, formada no processo de síntese da resina, detectado em amostras condicionadas em ambiente extremamente alcalino onde os grupos amina terciária não se apresentam protonados.

### 4.3.5 Propriedades da extração do aurocianeto

O equilíbrio da extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  pela resina amina-piperazina foi medido a diferentes níveis de pH da solução. O ajuste do pH entre 2 e 14 foi realizado pela adição de HCl e NaOH. Os resultados plotados na Figura 4.3.6 mostram a forma aproximada de “S” da função de adsorção, onde o incremento do pH de 2 até 10, implica na queda do carregamento e 150 mgAu/g para 40 mgAu/g respectivamente. A brusca redução do carregamento, ocorrido entre os valores de pH 6–8, coincide com o  $\text{pK}_{\text{H}}$  ao redor de 7,5 da resina-piperazina, e deve ser atribuído ao fato da desprotonação das aminas terciárias.

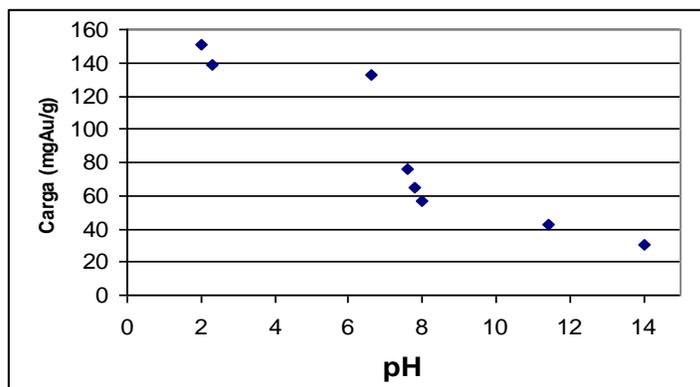


Figura 4.3.6 – Carregamento da resina amina-piperazina em função do pH: [Au] = 150ppm e relação de fases 1:1000 ww

Observando o comportamento no carregamento em função do pH, podem ser propostos os mecanismos de extração do ouro descritos pelas seguintes reações:

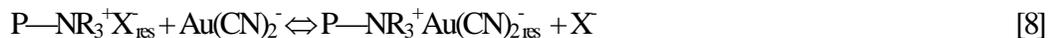
1. Para  $\text{pH} < \text{pK}_a$  o grupo amina terciária estará protonado ( $\text{P}-\text{R}_2\text{NH}^+$ ) e o mecanismo de adsorção pode ser representado pela seguinte reação:



2. Para  $\text{pH} > \text{pK}_a$  o grupo amina terciária estará em sua forma livre ( $\text{P}-\text{NR}_2$ ) e então a reação de extração deve envolver alguma ligação de substituição do CN do aurocianeto pelo par de elétrons do nitrogênio do grupo amina. Neste caso o equilíbrio da extração pode ser descrito pela seguinte reação:



3. Além disto deve ser considerada a extração promovida pela existência de grupos aminas quaternárias residuais (geralmente formadas nos processos de sintetização).



#### 4.3.5.1 Estudo por espectroscopia Infravermelho do carregamento da resina-piperazina

Os espectros FTIR correspondente à vibração do enlace C-N ( $\nu$ CN), o qual tem sido usados para confirmar a presença do ânion  $Au(CN)_2^-$  em resinas de troca iônica<sup>40, 75, 99</sup> e em outros materiais poliméricos,<sup>98</sup> devido da forte banda observada próximo a frequência 2141  $cm^{-1}$ , enquanto a frequência  $\nu$ CN para a espécie AuCN é encontrado na banda 2261  $cm^{-1}$ .<sup>99</sup> No entanto foi constatado que a diferença entre os picos das duas formas de complexo de ouro e cianeto não é tão clara para complexos da forma LAuCN. Valores de banda 2138 e 2146  $cm^{-1}$  tem sido medidos para  $Et_3PAuCN$  e  $Ph_3PAuCN$ <sup>40</sup> respectivamente. Estes resultados indicam que a observação da faixa de espectro correspondente ao CN está distante de ser uma evidência conclusiva para a determinação da existência do  $Au(CN)_2^-$  ou AuCN.

As representações gráficas dos espectros das amostras de resina não carregada e carregada com ouro, condicionadas em soluções de Cl e  $Au(CN)_2^-$  a pH 2, estão representadas na Figura 4.3.7. Seus espectros guardam certa semelhança na zona 4000–2000  $cm^{-1}$ , distinguindo-se um do outro pela manifestação dos picos referentes a vibração CN, no espectro da amostra carregada, e do pico causado pela vibração N-H da amina protonada.

O estreito pico registrado próximo de 2156,8  $cm^{-1}$  do espectro FTIR da resina carregada ( $Au(CN)_2^-$ ) é relativo ao intervalo de vibração do CN designado ao complexo aurocianeto.<sup>99</sup> Já o pico a 2343  $cm^{-1}$  no espectro da resina não carregada, na forma Cl, identifica o efeito da deformação pela vibração N-H da amina protonada.

A Tabela 4.3.1 reúne as frequência dos picos correspondente ao intervalo das bandas de frequência do CN, referentes aos espectros das diferentes amostras carregadas com ouro e registros compilados de bibliografia. Nota-se em relação ao pico apresentado pela resina carregada a pH 14 de 2142,9  $cm^{-1}$  ocorre o incremento da frequência até o forte pico em 2156,8  $cm^{-1}$  para o carregamento a pH 2. Quando comparados os valores obtidos para o ânion  $Au(CN)_2^-$  e aqueles referentes a resina-piperazina, não há uma diferença apreciável de frequência, o que mostra não haver especificamente a interação entre o complexo de ouro e a amina. Estes resultados tem sido observados para outros adsorventes de Au(I) em sistemas cianetados,<sup>38</sup> indicando que a amina protonada tem uma interação débil com o  $Au(CN)_2^-$ , do tipo eletrostática, não sendo possível notar o efeito desta ligação sobre a vibração do enlace C-N do  $Au(CN)_2^-$ .

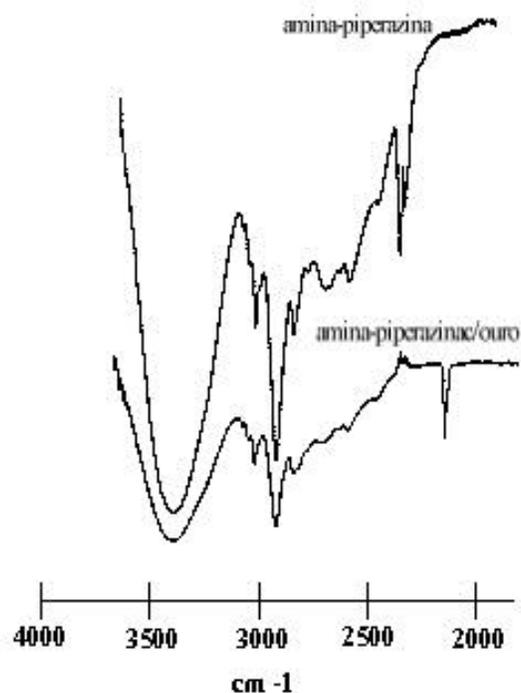


Figura 4.3.7 – Espectros de Infravermelho da resina-piperazina não carregada e carregada com ouro cianeto.

Tabela 4.3.1 – Compilação das bandas de frequência do CN<sup>-</sup> observados no carregamento de ouro da resina-piperazina, descritos na bibliografia<sup>38,94</sup> e valores analisados neste estudo (\*).

Amostra	$\nu(\text{CN}^-)$ $\text{cm}^{-1}$
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ (sol.)	$2141 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (Jones, 1954)
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ (liq. 25%)	$2147 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (Jones, 1954)
$\text{KAu}(\text{CN})_2$	2145 (Vernon, 1992)
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ (sol.) *	$2139,5 \text{ cm}^{-1}$
$\text{AuCN}$ (sol.)	$22261 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (Jones, 1954 )
$\text{AuCN}$ (sol.) *	$2233 \text{ cm}^{-1}$
$\text{AuCN}$ (sol.) polimero	$2261 \text{ cm}^{-1}$ (Vernon, 1992)
LauCN	$2138 \text{ cm}^{-1}$ (Vernon, 1992)
LauCN	$2145 \text{ cm}^{-1}$ (Vernon, 1992)
R/P carregada (pH=2) *	2156.8
R/P carregada (pH=6) *	2155.0
R/P carregada (pH=12) *	2145.1
R/P carregada (pH=14) *	2142.9

Apresentemente a presença do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , ao invés do Cl, reduz o efeito da protonação sobre a vibração N-H. Isto poderia sugerir a maior afinidade pelo aurocianeto frente ao cloro. Os dois picos registrados a  $2920$  e  $2820 \text{ cm}^{-1}$  poderiam ser relativos aos dois N da piperazina, pois um pico sempre está presente enquanto o outro desaparece em condições de protonação com Cl ou  $\text{AuCN}_2$ .

#### 4.3.5.2 Análise por XPS da resina-piperazina carregada com ouro a diferentes pH

A técnica de análise XPS foi usada por Vernon et al. (1992)<sup>40</sup> na demonstração que o ouro absorvido em ambas resinas protonadas, PDAA e Duolite A7 encontrava-se na forma de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (como é de ser esperado em processos simples de troca iônica). Resultados idênticos também foram obtidos para resinas moderadas em base a poliamida contendo 16% de grupos amina quaternária.<sup>41</sup>

Os espectros XPS foram plotados em valores de energia de ligação BE (*binding energy*) medidos em elétrons Volts eV, com a amplitude de pico medidos em *counts*.

O estudo da resina-piperazina coletou os picos de fotoelétron do Au(4f) e N(1s) para amostras carregada a diferentes pH da solução. O pico do Au(4f) referente ao ouro adsorvido foi encontrado na banda  $85,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ , indicando estar no estado oxidado Au(I). O valor de oxidação do ouro é facilmente inferido por comparação aos valores tabelados<sup>73</sup> e pelas observações de Klauber (1988, 1991) e Vernon et al (1992)<sup>40</sup> nos estudos sobre resinas carregadas com ouro. O estado do Au(0), corresponde ao espectro BE  $84,0 \text{ eV}$ , enquanto para as espécies de Au(I), os valores BE variam entre  $85$  e  $86 \text{ eV}$ .

A Figura 4.3.8 mostra os espectros fotoelétricos referentes ao Au(4f) para amostras de resina-piperazina carregadas a diferentes pH da solução de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

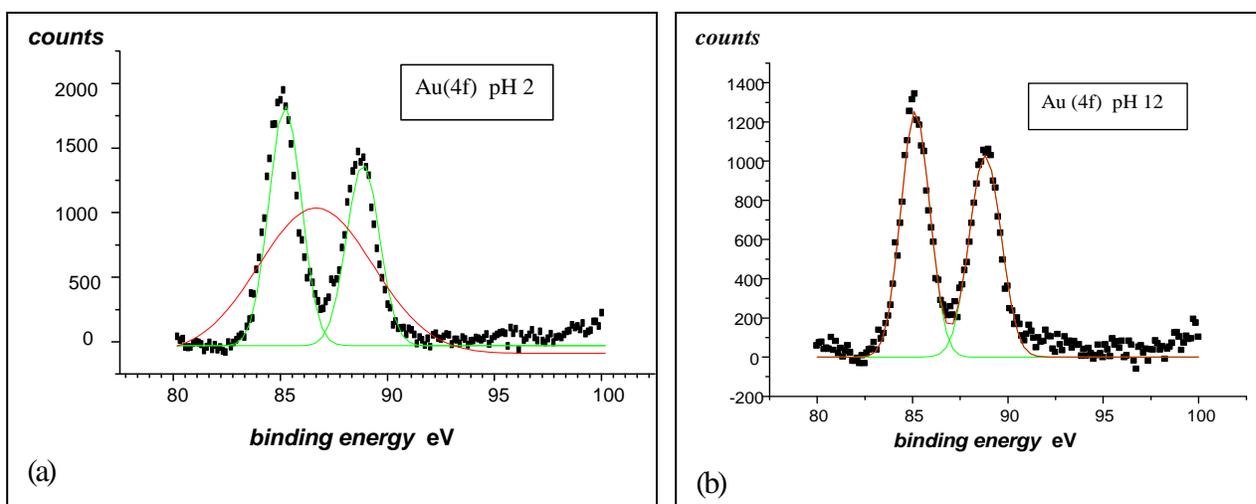


Figura 4.3.8—Espectros fotoelétricos do Au(4f) adsorvido na resina-piperazina, relativo a extração em diferentes pH: (a) pH 2, (b) pH 12

A adsorção de complexos de cianeto em resinas contendo grupos amina, com no mínimo dois e no máximo quatro estados de N(1s) pode geralmente ser observados através de seus espectros XPS. No trabalho de Vernon et al.(1992)<sup>40</sup> o nitrogênio de baixa energia de ligação encontrado a 398,7 eV é atribuído ao N(1s) do cianeto (398,6 eV esperado), bastante afastado do N(1s) relativo às aminas quaternárias e terciárias, com picos entre 399 e 402 eV. A Figura 4.3.9 mostra o comportamento dos picos fotoelétricos do N(1s) relativo ao incremento do pH, ou decréscimo do carregamento em ouro. A forma do espectro da amostra a pH 2 indica claramente a existência de no mínimo dois tipos de N, um a 399,7 eV e outro a 401,7 eV. O valor maior de N(1s) é atribuído a amina protonada.

A medida que a amina é protonada há um deslocamento do N(1s) para energias de ligação mais altas e adicionalmente, devido a extração do nitrogênio da espécie CN, surge um novo pico a valores mais baixos de energia, que o N da amina terciária, o qual não é visível em uma análise direta dos espectros obtidos. A decomposição por modelagem gráfica dos espectros XPS do N(1s) permite desdobrá-lo nos distintos picos de N da resina-piperazina carregadas para diferentes valores de pH. O desdobramento do espectro N(1s) em três picos (398,6, 399,2 e 401,6 eV) permite identificar o pico atribuído à ligação CN, que aparece discretamente na faixa de baixa energia de ligação a 398,6 eV.

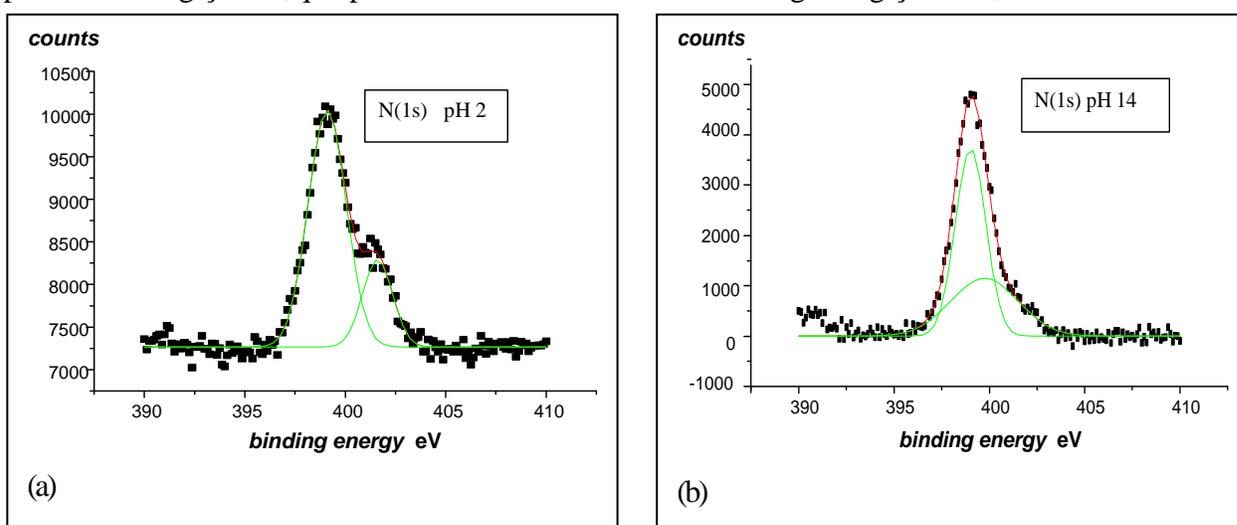


Figura 4.3.9 – Espectros fotoelétricos da energia de ligação N(1s) na resina-piperazina carregada em diferentes pH. (a) pH 2 ; (b) pH 14.

Com o incremento do pH os espectros XPS das amostras de resina-piperazina carregadas apresentam uma grande mudança de comportamento (forma do espectro). No ambiente extremamente alcalino, pH 14, predomina apenas um estado N(1s) detectado a 399,1 eV. O desdobramento do espectro de pH 14 indica uma pequena área a 401,6 eV, que pode ser atribuída a presença de aminas quaternárias (402,2 eV, esperado). Como o pico do N protonado surge também em valores altos de BE, para pH menores que 8, deve ocorrer então uma superposição destes dois tipos de nitrogênio, relativos a amina quaternária e amina protonada.

Deve-se ter presente que os valores de energia de ligação dos diferentes tipos de N presentes em uma resina podem sofrer variações em função do carregamento com complexos de CN e pela protonação das aminas terciárias. Os estudos realizados por Vernon et al.(1992)<sup>38</sup> em resinas base fraca PDAA constataram que, devido ao incremento do carregamento de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , o valor de energia de ligação do N da amina se desloca para valores maiores acompanhados do surgimento de um pico duplo N(1s). É necessária a decomposição dos espectros XPS para ser possível observa-se o crescimento do pico relativo ao CN, próximo a 398,9 eV.

Nas Figuras 4.3.8 e 4.3.9 pode-se notar a alteração das áreas dos picos Au(4f) e N(1s). As áreas abaixo destes picos indicam uma tendência de maior ou menos participação estequiométrica de cada um dos tipos de nitrogênio. Na Tabela 4.3.2 são apresentados os percentuais de participação das áreas referentes ao N(1s) do CN e da amina protonada, para as diferentes condições de carregamento.

Tabela 4.3.2 – Percentuais de participação das áreas dos picos N(CN) e N(H<sup>+</sup>) na área total do espectro N(1s) para carregamentos em diferentes pH; Resina -piperazina

Amostra Resina carregada	% área N(1s) CN	% área N(1s) NH <sup>+</sup>
pH = 2	18,6	24,6
pH = 6	16,6	3,1
pH = 12	17,0	6,8
pH = 14	11,7	9,8

Os percentuais da área do CN sobre a área total do espectro N(1s) mostra o aumento da sua participação a medida que aumenta o carregamento em ouro. Da mesma forma observa-se que a participação do N protonado diminui bruscamente com o aumento do pH.

### 4.3.6 Estudo da eluição

As amostras carregadas obtidas nos experimentos de extração foram após usadas para o estudo de eluição (*stripping*) do ouro adsorvido na resina-piperazina. Distintos tipos de eluentes escolhidos entre as soluções de *stripping* mais usuais na indústria mineral e química foram empregados, levando em conta os diferentes mecanismos possíveis de adsorção. Foram testadas soluções aquosas de NaOH, NaCN, tiourea/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e solução mista etanol/água de NaOH. Os dados de eluição, Tabela 4.3.3, mostram as recuperações parciais atingidas. As soluções aquosas de NaCN e NaOH obtiveram resultados de *stripping* de 50% e 60% respectivamente, enquanto a solução de tiourea em ácido sulfúrico e a soluções mista água/etanol de NaOH lograram recuperações de praticamente o total do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  adsorvido em resina-piperazina

Os diferentes comportamentos de eluição podem ser entendidos levando em conta as distintas naturezas dos

eluentes e os possíveis mecanismos envolvidos na extração do ouro. No caso do uso de soluções aquosas de NaCN e NaOH, com propriedades básicas, a desprotonação das aminas terciárias é ativada promovendo a dessorção do ouro;



ou atuando como contraíons na reação de troca iônica dos grupos amina quaternária.



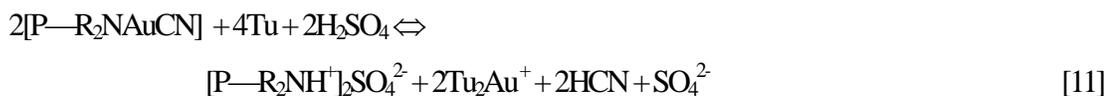
Tabela 4.3.3 – *Stripping* do  $Au(CN)_2^-$  adsorvido em resina-piperazina

Eluente	% <i>stripping</i>
NaOH 1M	60 ± 4
NaOH 1M (v/v etanol/água)	99 ± 3
NaCN 5gL <sup>-1</sup>	50 ± 3
Tiourea 1gL <sup>-1</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	97 ± 5

No caso do uso da tiourea (Tu) com propriedades eluentes fortemente complexantes, o complexo de ouro cianeto é aberto e o ouro passa a formar um complexo catiônico de tiourea,



sendo a eluição do ouro explicada de acordo com as seguinte reações:



para tiourea (Tu): CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

A Figura 4.3.10 mostra as duas curvas de *stripping* de ouro quando utilizadas soluções eluentes de NaOH 1M com e sem mescla de etanol. Enquanto no *stripping* usando solução aquosa de NaOH obteve-se 66 % de recuperação, com o emprego da mescla de etanol na solução aquosa a recuperação alcançou 97 %, além de apresentar uma maior cinética (razão de concentração).

Experiências de dessorção do aurocianeto carregado em carvão ativado<sup>61, 62, 63</sup> mostraram que o efeito de solventes polares como acetonitrilas, acetona, metanol e etanol podem ser utilizado para aumentar a razão de eluição. Este

efeito é atribuído ao incremento da atividade do íon cianeto e o decréscimo da atividade do íon aurocianeto em solventes polares, comparativamente com as atividades em água, resultando no significativo aumento da eluição do ouro.

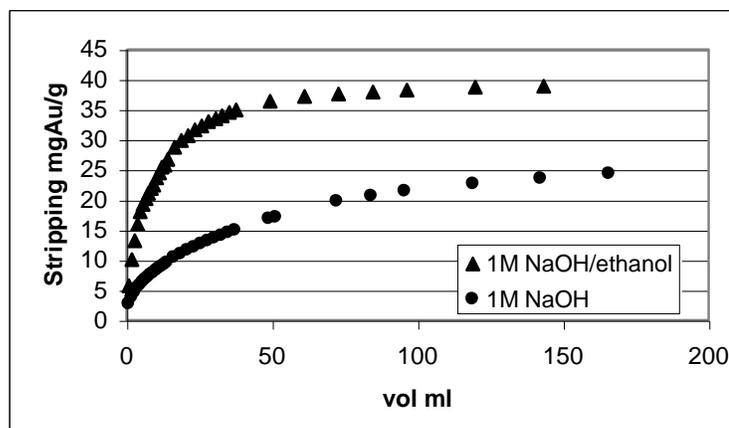


Figura 4.3.10 – *Stripping* em coluna de resina-piperazina (39mgAu/g): soluções aquosas e com mescla de 40% de etanol de NaOH 1M.

Os espectros XPS das amostras de resina eluídas com soluções aquosa e mescla água/etanol de NaOH 1M são apresentados na Figura 4.3.11. A amostra eluída em solução aquosa de NaOH registra o pico N(1s) a valores de energia de ligação 398,8 eV, levemente inferior ao pico da amostra eluída em solução água/etanol de 399 eV, típico do N da amina terciária. A eluição parcial, para o primeiro caso, indica a presença do N da espécie CN (N(1s) 398,6 eV) o que pode influir no deslocamento do pico para valores de energia de ligação menores. A presença residual do ouro aparentemente é percebida apenas na resina parcialmente eluída em solução aquosa, porém com o pico Au(4f) bastante deslocado para valores de 89 eV (85 eV esperado).

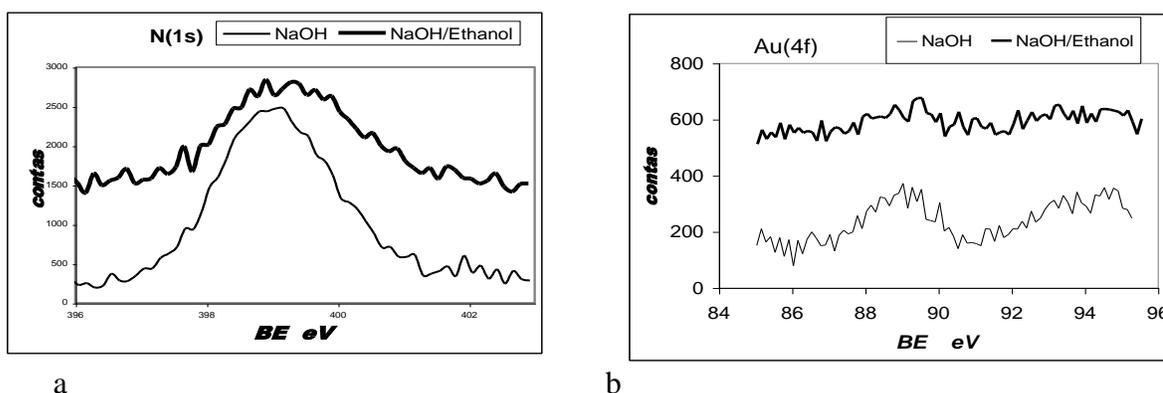


Figura 4.3.11 – Espectros XPS de N(1s) e Au(4f) para amostras de resina-piperazian eluídas

### 4.3.7 Isoterma de adsorção do aurocianeto

O estudo do equilíbrio da extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  na resina-piperazina foi realizado buscando manter as condições

típicas das lixívia de processos em polpa: pH 10, corrigido com CaO, e concentrações de CN de 100 mg/L. O comportamento do equilíbrio de concentrações de ouro nas fases resina/solução foi melhor descrito pela isoterma de Langmuir, Figura 4.3.12. A expressão matemática do modelo de Langmuir é;

$$Y = \frac{K_b Y^+ X}{1 + K_b X} , \quad [13]$$

onde Y é carga de equilíbrio do extratante (mgMe/g) para a resina seca, X a concentração de equilíbrio do sorbato (mgAu/mL) e os parâmetros  $K_b$  e  $Y^+$  são respectivamente, a constante de força de extração (L/mg) e a carga de saturação da extração (mgAu/g) para a resina seca.

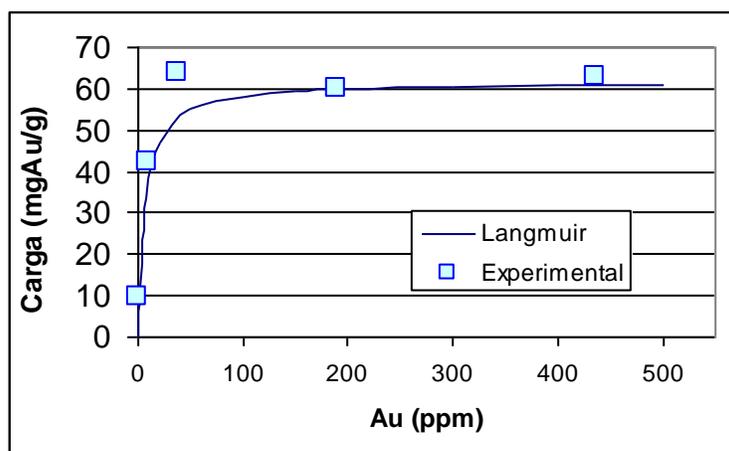


Figura 4.3.12 – Isoterma de equilíbrio da resina-piperazina em solução de  $Au(CN)_{22}^-$ ; pH 10 e  $[CN] = 100 \text{ mg/L}$

A tendência experimental ajustada ao modelo de Langmuir, equação [13] indica um carregamento máximo de 60 mgAu/g, para as condições do processo de cianetação mineral (pH 10 ;  $[CN]=100\text{mg/g}$ ).

Mais importante que o dado de carregamento máximo ou de saturação, inatingível à realidade dos processos, é a possibilidade de utilizar o modelo de Langmuir como ferramenta para avaliação da resina-piperazina em aplicações industriais. A Figura 4.3.13 apresenta o desenho linear da evolução do equilíbrio entre o carregamento máximo atingido em soluções diluídas de ouro. A faixa de 2 a 9 mgAu/g alcançada para equilíbrio entre 0,2 e 1 ppm de ouro em solução é bastante aceitável do ponto de vista industrial.

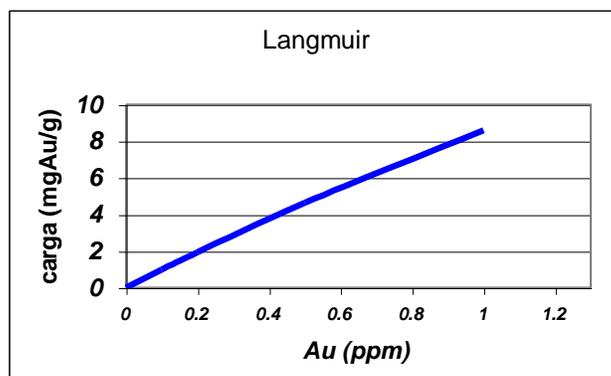
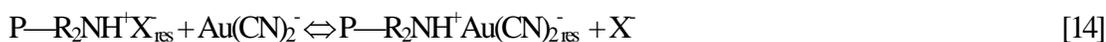


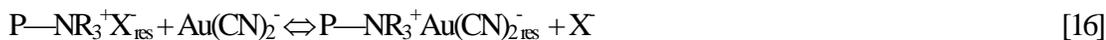
Figura 4.3.13 – Comportamento retilíneo da isoterma do carregamento de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em resina-piperazina para concentrações diluídas.

### 4.3.8 Mecanismos de adsorção.

O comportamento da extração do aurocianeto em resinas base-fraca funcionalizada com grupo piperazina pode ser comparado aos mecanismos que governam a adsorção em polialquilamina (PDAA) (3,4,5). Dependendo da extensão e do grau de protonação da resina ( $\text{pH} < 13$ ), além da adsorção do ânion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , reação [14], é admitido também que ocorra a reação do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  com o próton da resina e formação como produto do HCN e de uma espécie AuCN ligada ao grupo amina, reação [15].



A grande capacidade de carregamento em ouro apresentado pela resina-piperazina, inclusive alcançando bons níveis de carregamento mesmo em pH elevado, é comparável ao de resinas base forte. Tal comportamento se reflete na dificuldade de obter a eluição mediante simples incremento do pH, o que é atribuído a significativa presença de grupos amina quaternária junto aos grupos amina base fraca. A produção dos grupos amina quaternária é acidental e resulta do processo de manufatura da resina. Os grupos de sais de amônia-quaternária são os responsáveis em promover a adsorção, do ouro soluções alcalinas, onde os grupos amina terciária adquirem sua forma livre, reação [16].



### 4.3.9 Eficiência e seletividade de extração

Avaliou-se a eficiência e seletividade da resina-piperazina na extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  frente a outros complexos metálicos de cianeto presentes na lixívia do concentrado gravítico do minério de Fazenda Brasileiro. O comportamento de extração foi observado para os casos da lixívia filtrada e da lixívia clarificada mediante precipitação da fase coloidal. As características destas duas lixívias estão apresentadas na Tabela 4.3.4.

Tabela 4.3.4 – Características das lixívia mineral: Teste de seletividade da resina-piperazina

Lixívia	PH	[CN <sup>-</sup> ] mg/mL	Au	Ag	Cu	Fe
Filtrada	11	200	38,1	2,0	2,0	87,3
Clarificada	10	< 10	30,7	1,7	2,4	3,7

A Figura 4.3.14 mostra o carregamento preferencial em ouro de cada uma das lixívia testadas, para tempos de extração de 1 e 4 horas.

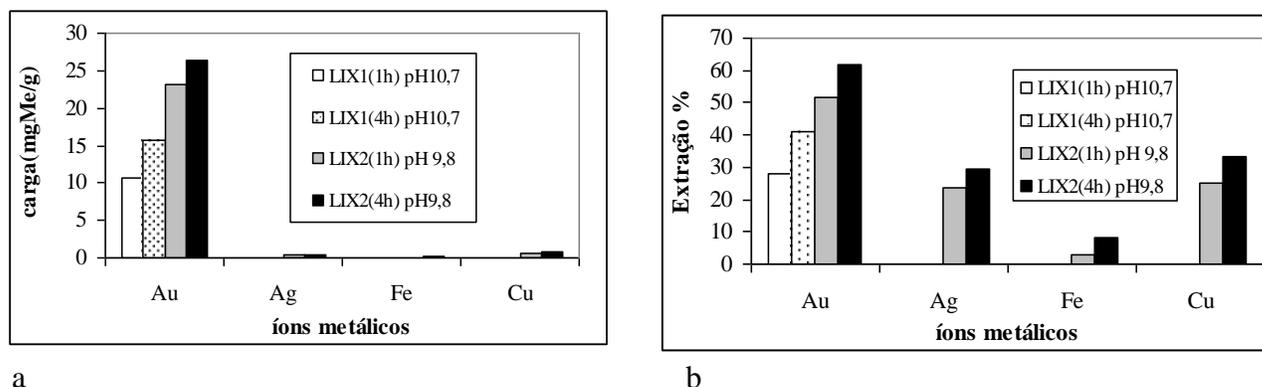


Figura 4.3. 14 – Comportamento seletivo da resina-piperazina na extração dos cianocomplexos presentes em lixívia mineral: (a) carregamento (mgMe/g); (b) Percentagem de extração (%Me)

A resina-piperazina mostrou bom desempenho de carregamento e seletividade na extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em relação aos demais cianocomplexos. Notou-se também que para condições menos alcalinas o maior carregamento em ouro é acompanhado de uma sutil perda de seletividade. Calculados os valores dos coeficientes de seletividade ( $K_s$ ) para a extração de 4h na lixívia clarificada, Tabela 4.3.5, pode se estabelecer a seguinte ordem de afinidade de extração :



Tabela 4.3.5 – Coeficientes de seletividade da resina-piperazina em relação ao  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .  
Lixívia clarificada

Lixívia clarificada	Au	Ag	Cu	Fe
Y (mg/g)	26.4	0.5	0.8	0.3
X (ppm)	11.7	1.2	1.6	3.4
$K_{S(\text{Au})}$		5.5	4.6	26.5

### 4.3.10 Cinética de extração

A cinética da extração de ouro pela resina-piperazina foi comparada ao da resina comercial Amberlite IRA400, sob as mesmas condições de extração: agitação (vigorosa), tamanho das pérolas

de resina ( $d = 0,4 \text{ mm}$ ), concentração na solução ( $10 \text{ ppm Au}$ ) e relação de fases ( $1:2500 \text{ ww}$ ). Os resultados plotados na Figura 4.3.15, revelam que a resina-piperazina apresenta cinética similar a da IRA400.

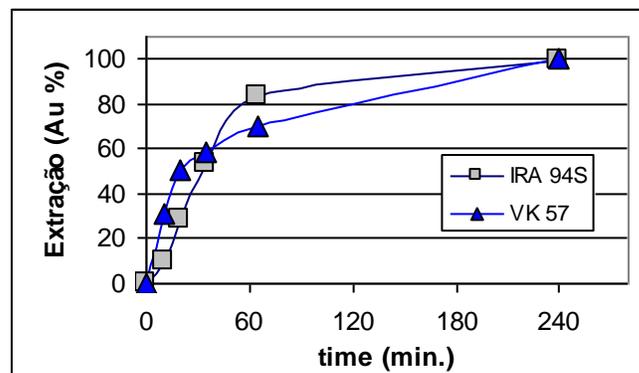


Figura 4.3.15 – Cinética comparativa entre resina-piperazina e IRA400:  $[\text{Au}] = 10 \text{ ppm}$ , relação de fase  $1:2500 \text{ ww}$ .

### Modelos Cinéticos

A reação de metais em solução com resinas de troca iônica, como qualquer reação entre sólido e líquido, pode ser explicada por processos físicos e químicos, sendo que cada um apresenta determinada velocidade da reação: (a) Difusão dos íons através do filme de líquido ao redor da partícula (*Liquid Film Diffusion - LFD*), (b) Difusão dos íons através da matriz polimérica da resina (*Particle Diffusion Control - PDC*) e (c) Reação química dos contra-íons com os grupos funcionais aderidos a matriz polimérica. Uma destas etapas usualmente oferece muito maior resistência ao progresso de intercâmbio iônico que as demais, sendo assim considerada como a etapa limitante da velocidade do processo<sup>100</sup>. Em geral, a etapa de reação química é usualmente considerada muito rápida para afetar a velocidade da totalidade do processo, a não ser que alterações químicas ocorram durante o processo.

As condições para que a LFD controle a velocidade de troca iônica são bem conhecidas e compreende principalmente o baixo grau de agitação do sistema, além de baixas concentrações de solução e pequenos tamanhos de partícula. Resultados mostram que a influência da agitação sobre a velocidade de adsorção diminui a medida que aumenta a intensidade de agitação, sendo que a partir de uma certa velocidade, esta não influencia mais a difusão no filme de líquido, e a cinética torna-se independente do grau de agitação.

Selecionou-se dois modelos cinéticos simples para tratar os dados de extração considerados bastante adequados para descrever o intercâmbio iônico em resinas:

#### Difusão Homogênea em Partícula (*Homogeneous Particle Diffusion Model-HPDM*)

Neste modelo o mecanismo de extração envolve a interdifusão entre o  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  proveniente da solução aquosa e o contra-íon original da resina, considerando-se uma série de possíveis resistências. A espécie originalmente na fase

aquosa deve difundir-se através do filme de líquido que envolve a partícula de resina, transferir-se através da interface solução/partícula, difundir-se através da massa de resina e finalmente interagir com as moléculas adsorventes (grupos funcionais) ligados ao suporte macroporoso. A espécie de contra-íon presente originalmente na fase resina faz o caminho inverso. A extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  pode ser rigorosamente descrito pela equação de Nerst Plank que se aplica a interdifusão de duas espécies em um meio quase-homogêneo.<sup>50</sup> O controle por difusão dos íons provenientes de uma solução de volume infinito em partículas esféricas de resina pode ser descrito pela seguinte equação:

$$-\ln(1 - Y^2) = 2kt \quad \text{onde} \quad k_v = \frac{D_r \pi^2}{r_o^2} \quad [16]$$

Se o controle da troca iônica é determinada pela difusão no filme de líquido, uma expressão análoga pode ser empregada:

$$-\ln(1 - Y) = k_{ii}t \quad \text{onde} \quad k_{ii} = \frac{3DX}{r_o Y^+} \quad [17]$$

onde:

D	coeficiente de difusão na fase líquida
$D_r$	coeficiente de difusão na resina
$k_{ii}$	constante de velocidade a volume infinito
$k_v$	constante de velocidade
$r_o$	raio da pérola de resina
$Y^+$	concentração máxima do contra-íon na resina
Y	fração de carga alcançada no equilíbrio
X	concentração do contra-íon em solução

#### Modelo progressivo da camada de troca iônica (Shell Progressive Model – SPM)

Quando a porosidade do polímero é pequena e assim praticamente impenetrável ao fluido reativo, a reação pode ser explicada pela aproximação ao modelo SPM. O conceito cinético deste mecanismo representa o avanço da frente de reação ao interior da pérola de resina e a parcial substituição dos íons intercambiáveis, o qual pode ser descrito pelo perfil de concentrações do contra-íon, original da fase resina, na fase líquida. Como a reação progride para o interior da resina, o balanço dos contra-íons segue a lei de Fink, com coordenadas esféricas. Neste caso, a relação entre o tempo de reação e o grau de intercâmbio é dada pelas seguintes expressões:<sup>49, 101</sup>

a) Controle por difusão no filme de líquido;

$$t = \frac{ar_o C_R}{3X_A K_{MA}} Y \quad [18]$$

b) Controle por difusão através da resina

$$t = \frac{ar_o^2 C_R}{6D_{e,j} X_A} [3 - 3(1 - Y)^{2/3} - 2Y] \quad [19]$$

c) Controle por reação química

$$t = \frac{r_o}{k_S X_A} [1 - 1(1 - Y)^{1/3}] \quad [20]$$

onde:

a	coeficiente estequiométrico da reação de troca iônica
$C_R$	capacidade de troca iônica da resina
$D_{e,j}$	coeficiente de difusão efetivo
$K_{MA}$	constante de transferência de massa do contra-íon A
$k_S$	velocidade da reação química
$X_A$	concentração do contra-íon A em solução

A descrição da razão de adsorção de acordo com o mecanismo SPM pode ser válida para espécies com uma alta afinidade pela resina, em processos “quase irreversíveis” de adsorção. Como o  $Au(CN)_2^-$  tem uma grande constante de ligação com a resina-piperazina, também este modelo foi utilizada na tentativa de ajuste dos dados cinéticos.

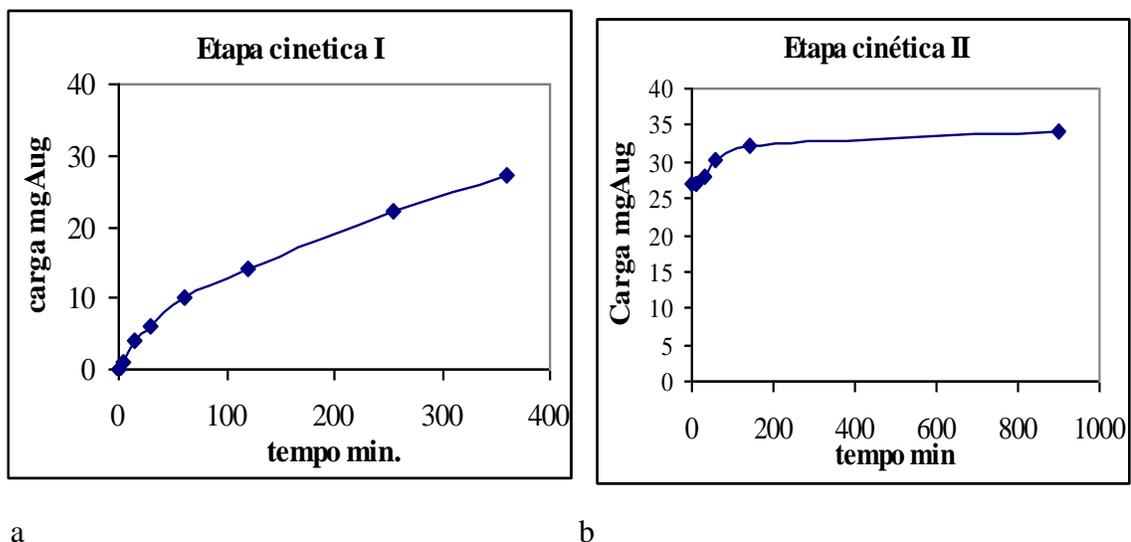
A idéia do estudo cinético é encontrar um modelo matemático que descreva os dados experimentais, para determinar a etapa controladora do processo e determinar os parâmetros cinéticos de transferência de massa dos íons metálicos envolvidos. Normalmente, os dados cinéticos são coletados sob condições de mínima resistência à difusão do filme de líquido, sendo testados os modelos baseados em controle por difusão na partícula e controle por reação química.

As medições da cinética de extração do ouro em resina-piperazina foram coletadas de experimentos em reator tipo convencional, aplicando agitação intensa, buscando a menor resistência da difusão no filme de líquido, sem tampouco, afastar o teste da situação real do processo RIP. Escolheu-se a relação de fases de 1:10000 ww, visando a aproximação às condições de contorno dos modelos testados, que exigem que o produto da massa de resina pelo valor de sua capacidade de adsorção seja muito menor do que o produto do volume de solução pela concentração do adsorbato ( $C_{res}m_{res} \ll CV$ ).

O ensaio cinético contou com duas etapas de extração, para uma mesma amostra de resina. Na primeira etapa (Etapa cinética I), a concentração inicial de ouro foi de 10 ppm, e na segunda etapa (Etapa cinética II) foi de 17 ppm de Au, Figura 4.3.16.

Todos os dados experimentais foram tratados graficamente, aplicando o equilíbrio  $F(Y)$  em função do tempo, para as equações [16] a [20]. A Figura 4.3.17 mostra os resultados da cinética de extração do aurocianeto na forma gráfica para os diferentes modelos escolhidos, referente a Etapa Cinética I. Observa-se que os controles por reação química e difusão no filme de líquido podem ser descartadas como etapas controladoras, uma vez que seus comportamentos gráficos não se ajustam à relação linear de  $F(Y)$ . Para ambas concepções de modelo cinético (HPD e SPM), o controle por difusão no interior da partícula de resina foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Este comportamento se mantém,

inclusive com uma pequena melhora na regressão linear, quando os dados da Etapa Cinética I são agrupados aos dados do período inicial (120 min) da Etapa Cinética II, Figura 4.3.18.



a b  
 Figura 4.3.16 – Cinética de extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em resina-piperazina. (a)  $[\text{Au}] = 10 \text{ ppm}$ ,  $[\text{CN}] = 50 \text{ mg/L}$ , (b)  $[\text{Au}] = 17 \text{ ppm}$ ,  $[\text{CN}] = 100 \text{ mg/L}$ ; relação de fases 1:10000 ww; temperatura  $21^\circ \text{C}$ ; tamanho das pérolas de resina 0,4–0,6 mm; agitação vigorosa.

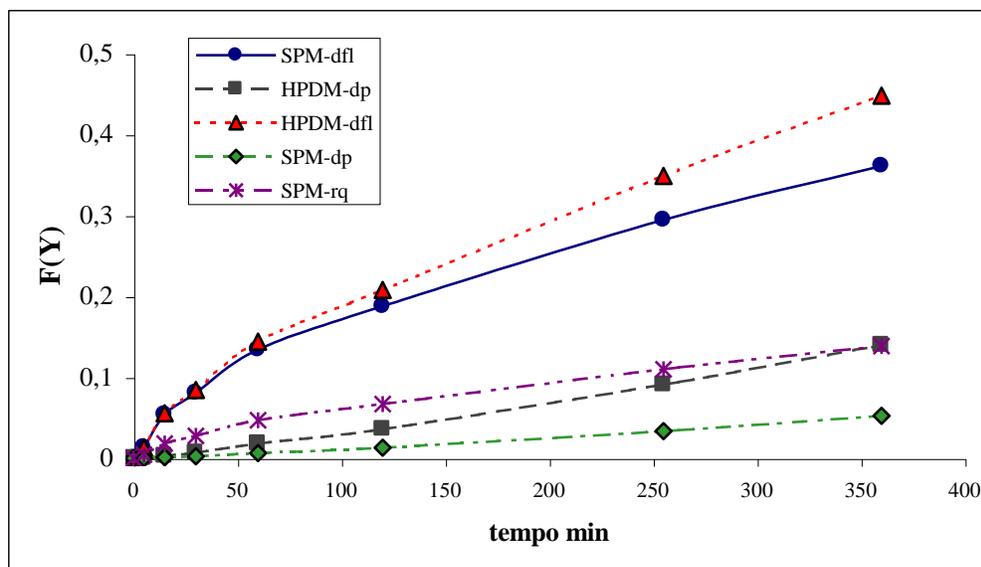


Figura 4.3.17 – Comparativo dos modelos cinéticos:  $F(Y)$  versus  $t$ .  
 HPDM - *Shell Progressive Model*  
 SPM - *Homogeneous Particle Diffusion Model*  
 dfl – controle por difusão no filme de líquido  
 dp – controle por difusão no interior da partícula de resina  
 rq – controle por reação química

As retas obtidas para todos os casos não passam pela origem devido ao leve desvio da forma retilínea próximo a origem. Este comportamento pode ser justificado dado ao fato que: no início da reação a camada reativa é ainda extremamente fina, semelhante ao filme líquido envolta da partícula. A resistência da difusão no filme de líquido torna-se comparável com a resistência promovida pela fina camada interna (frente de reação) à resina. Considerando que este comportamento inicial não altere significativamente a inclinação das retas de regressão é possível utilizar a inclinação das retas para o cálculo do coeficiente efetivo de difusão para o aurocianeto, empregando as equações [16] e [19]. Estes coeficientes de difusão são revelam na verdade coeficientes de interdifusão das várias espécies envolvidas no processo de troca iônica. Os resultados da regressão linear das funções  $-\ln(1-Y^2)$  e  $3-3((1-Y)^{2/3}-2Y)$  estão sumarizados na Tabela 4.3.6.

Tabela 4.3.6 – Regressão linear das funções  $[-\ln(1-Y^2)]$  e  $[3-3((1-Y)^{2/3}-2Y)]$  versus tempo (t); Resina-piperazina

MODELO DE DIFUSÃO HOMOGÊNEO.			
Interseção	Inclinação (min <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	Correlação. Linear	D <sub>r</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-0,004	4,0x10 <sup>-4</sup>	0,997	2,12x10 <sup>-10</sup>
MODELO PROGRESSIVO DA FRENTE DE INTERCÂMBIO			
Interseção	Inclinação (min <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>	Correlação. Linear	D <sub>e,r</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-0,002	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,996	3,01x10 <sup>-6</sup>

<sup>(1)</sup> Inclinação da função F(Y)=f(t); equação 17;  $k_{fi} = D_r \pi^2 / r_o^2 \cdot Y$

<sup>(2)</sup> Inclinação da função F(Y)=f(t); equação 19,  $K = 6D_{e,r}X_A/aC_{R0}^2$ .

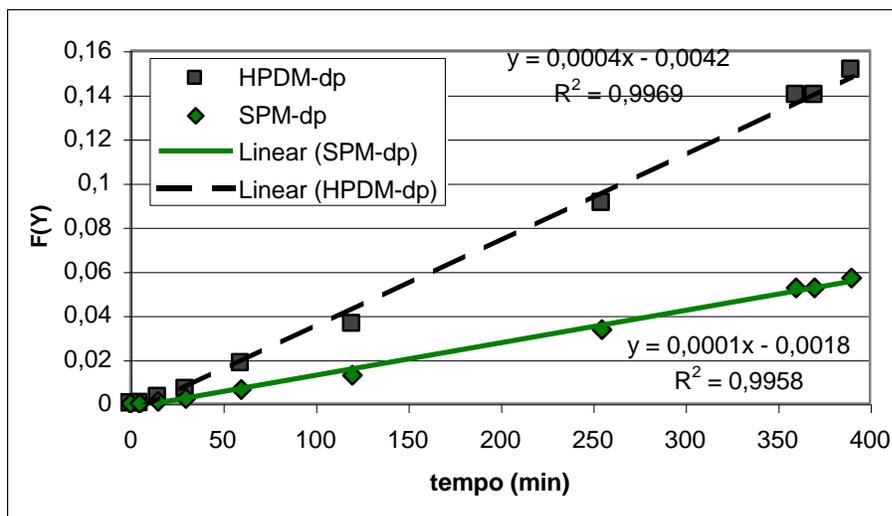


Figura 4.3.18 - Modelos cinéticos de difusão através da partícula: F(Y) versus t.

HPDM - *Shell Progressive Model*

SPM - *Homogeneous Particle Diffusion Model*

A boa adequação dos modelos HPD e SPM de difusão através de fase polimérica revela a importância da porosidade no processo de troca iônica para a resina-piperazina

#### 4.3.4 CONCLUSÕES

Análises por XPS indicam a existência de três tipos de estados do nitrogênio na resina-piperazina, conforme indicam os diferentes valores de energia de ligação do N(1s): (1) N(1s) do N livre da amina terciária a 399,1 eV, (2) N(1s) do N protonado a 401,3 eV e (3) N(1s) do grupo amônia quaternária também a 401,3 eV. A distinção entre a natureza dos picos registrados a 401,3 eV, foi possível detectar, pois o N protonado pode ser observado para amostras em pH<10, enquanto o N da amina quaternária se manifesta em amostras condicionadas em solução 1M de NaOH, onde não é esperada a protonação do grupo amina terciária.

Ficou demonstrado também que o segundo N do grupo piperazina não chega a ser protonado.

Análise dos espectros XPS de amostras carregadas em aurocianeto encontraram o pico N(1s) relativo ao N da espécie CN, detectado a 398,6 eV. O pico Au(4f) devido a presença de complexos de ouro cianeto foi detectado a 85,2 eV.

A propriedade de adsorção do aurocianeto pela resina-piperazina mostra a típica forma S da função relativa ao mecanismo de intercâmbio iônico de resinas base fraca, com o decréscimo da extração acompanhando a desprotonação do N dos grupos amina terciária. A expressiva diminuição do carregamento da resina-piperazina foi observado na faixa de pH 6 – 8. Na faixa de extração em ambiente alcalino pH 9 – 14 observou-se a constância do carregamento alcançado, independente do pH da fase aquosa, atribuído a presença de grupos amina quaternária.

A funcionalização base fraca da resina-piperazina mostrou resultados promissores quando aplicado à extração de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em meio cianetado, atingindo carregamentos de 60 mgAu/g para condições normais de cianetação na faixa de pH 8 – 10. O equilíbrio isotérmico da resina indica carregamentos entre 2 e 9 mgAu/g para a faixa de baixa concentração de 0,2 a 1 ppm de ouro em solução. O comportamento isotérmico foi satisfatoriamente ajustado ao modelo da Isoterma de Langmuir.

Os estudos de seletividade indicaram a melhor afinidade da resina pelo complexo de ouro cianeto em relação aos complexos de cianeto de prata, cobre e ferro.

O estudo do comportamento cinético da adsorção do aurocianeto empregando dois modelos: Modelo de Difusão Homogênea e Modelo Progressivo da Frente de Intercâmbio. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que: (1) Em condições típicas de cianetação ([Au]=10ppm, [CN]=50mg/L e pH 10) a velocidade da reação é controlada pela difusão na fase resina e (2) os mecanismos modelados segundo a lei de Fink e avanço progressivo da camada de reação representam uma boa aproximação da cinética de extração em suporte polimérico macroporoso da resina-piperazina.

O processo de *stripping* do ouro adquire maior eficiência e rendimento usando mistura de solução de hidróxido de sódio e etanol. Recuperações parciais foram obtidas para soluções aquosas de hidróxido de sódio e cianeto de sódio.

## 4.4 AVANÇOS DAS INVESTIGAÇÕES EM EXTRAÇÃO DE OURO CIANETADO EMPREGANDO RESINAS DE TROCA IÔNICA

Os tipos de resinas trocadoras de íons, com propriedades e características que apresentam potencialidade ao emprego na hidrometalurgia de minérios auríferos, abarcam uma larga gama de combinações entre materiais os poliméricos e os grupos funcionais extratantes. Algumas destas resinas estão disponíveis no mercado, enquanto outras se encontram em desenvolvimento.

Além das três resinas de troca iônica avaliadas nos capítulos anteriores deste trabalho, a seguir apresentamos os estudos iniciais enfocando outros tipos de resinas. Na escolha destes extratantes, os aspectos mais importantes levantados em conta foram:

a) Que seu processo de extração esteja baseado no ciclo  $H^+/OH^-$  (extração/eluição), ou seja, o mecanismo de extração do grupo funcional L, atenda as seguintes etapas de reação:



b) Que a estrutura polimérica preserve as propriedades ácido-base dos grupos aminas introduzidos ou mesmo incrementalmente a basicidade da resina.

### 4.4.1 Resinas Impregnadas

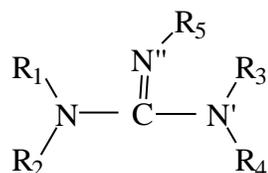
A possibilidade de aproveitar na forma de um extratante sólido as propriedades de troca aniônica alcançadas pelos extratantes líquidos, empregados em processos de *solvent extraction*, como alta capacidade de carga e boa seletividade para o  $Au(CN)_2^-$ , obtidas mesmo em condições de elevada alcalinidade, torna o estudo da impregnação de extratantes líquidos em matriz polimérica de grande interesse dentro da proposta deste trabalho de investigação.

No caso das resinas impregnadas o extratante líquido está recobrimo a superfície porosa da resina (*Solvent Impregnate Resin – SIR*) ou difusa na matriz sólida durante o processo de polimerização da resina. No último caso são mais conhecidos os processos Levextrel e TVX.<sup>43</sup>

Aminas base fraca tipo di-tridecil amina (Adogen 283) modificado com ésteres alquilfosfórico (alkyl phosphorus esters) como o tri-n-butilfosfato (TBP) podem extrair  $Au(CN)_2^-$  de soluções alcalinas cianetadas (pH 10–11) e, através do incremento do pH para valores superiores a 12 ou 13 sofrer o *stripping*. Além disto estudos mostraram a alta afinidade deste extratante pelo aurocianeto em relação a outros complexos cianetados<sup>58</sup>. Akser et al<sup>102</sup> testou o emprego de resinas tipo SIR, utilizando matriz macroporosa (XAD-16 Henkel) impregnadas com amina modificada com ésteres alquilfosfóricos. Neste estudo alcançaram valores de  $pH_{50Au}$  de 10 (pH onde 50% do ouro é extraído), além da boa

seletividade ao ouro frente ao ferro e prata, estes últimos extraídos a pH menores em relação ao pH de extração do ouro. O estudo registrou carregamentos de 1,2 mgAu/g, no equilíbrio a 1 ppm Au em solução.

Já a Henkel devolveu nos últimos anos o reagente líquido, denominado LIX79, com a seguinte estrutura do grupo funcional guanidina:



o qual faz parte de uma família de reagentes com pKa de 12, dependente em grade medida dos grupos R ligados aos átomos de nitrogênio<sup>55</sup>. Este extratante também cumpre com os requisitos exigidos para a extração de ouro de lixívia cianetadas. Incorporando a formulação deste novo reativo, recentemente a Henkel colocou no mercado uma resina de troca iônica denominada Aurix 100.

Para os estudos com resinas impregnadas foram empregados como extratantes:

- LIX79 (Henkel);
- Alamina 386/TBP;

Os suportes macroporosos, do tipo estireno-DVB, utilizados foram:

- Resina Macronet MN200 (Purolite);
- Amberlite XAD-2 (Henkel).

Com estes materiais produziram-se resinas impregnadas dos tipo SIR e TVEX.

A metodologia de impregnação SIR, realizada em laboratório, consistiu em adsorver o extratante líquido em um polímero suporte macrorreticulado utilizando como veículo de impregnação um solvente orgânico<sup>43</sup>. Os solventes acetona e etanol foram utilizados para impregnação pelo método seco, e o xilol na impregnação pelo método úmido.

Amostra de resina impregnada tipo TVEX, onde a adsorção do extratante à fase resina se dá durante o processo de polimerização, foram produzida pelo Centro Científico Pridneprovski da Academia Nacional de Ciências de Ucrânia, empregando como extratante LIX79.

#### 4.4.1.1 Resultados

Um aspecto muito importante no tocante as resinas impregnadas SIR, onde o extratante é impregnado por absorção física à estrutura do polímero, é a diminuição considerável da porosidade efetiva da resina SIR<sup>103</sup>. Na Tabela 4.4.1 estão os resultados das medições de área superficial pelo método BET, da impregnação de resina XAD2 com LIX79 (método seco), onde nota-se a diminuição da área superficial da amostra impregnada em relação à área do suporte polimérico, e conseqüente reestabelecimento de área superficial original após a dessorção do impregnante.

Tabela 4.4.1 – Áreas superficiais da resina impregnada e polímero suporte

Resina	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
XAD2 (informação do fabricante)	300
XAD2	302–308
Impregnada XAD2 c/LIX79 (40 % ww)	167
Dessorbida XAD2	320

O fato das resinas impregnadas tipo SIR apresentarem um valor ótimo da relação de extratante e polímero suporte, de forma que o impregnado não obstrua a porosidade e portanto dificulte o acesso do adsorbato, implica em que a capacidade de carregamento efetiva da resina chegue a ser bem menor que a apresentada pelo extratante. Para resinas impregnadas (método seco) com LIX79 em resina MN200, a Tabela 4.4.2 mostra para duas relações de extratante/resina os respectivos carregamentos em ouro.

O método de impregnação, mediante o qual o extratante é introduzido na estrutura porosa de resinas macroporosas/estireno-DVB por meio de um solvente, não logrou conferir a resina boas qualidades de carregamento, apesar de terem atingido os níveis de impregnação esperados.

Tabela 4.4.2 – Carregamentos de ouro em resinas impregnadas.  
Solução de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> : [Au]=20 ppm; Relação de fases resina/solução 1:100 ww; pH 7.

Massa do extratante na resina (%)	Carregamento na resina SIR (mgAu/g)	Carregamento no extratante (mgAu/g)
17	0,76	4,53
29	0,52	1,77

Bons desempenhos para pH alcalinos foram alcançados com o emprego do extratante LIX79. A Figura 4.4.1 apresenta comparativamente a extração de ouro realizada por três diferentes tipos de extratantes empregando o reativo LIX79:

1. Extração por solvente LIX79 (5% ww) dissolvida em cumeno<sup>33</sup>;
2. Extração empregando resinas tipo SIR impregnadas com LIX79 (25% ww) em XAD2<sup>33</sup>;
3. Extração de resina impregnada tipo TVEX com reativo LIX79 (35% ww).

Os comportamentos das três extrações mostrando a típica função S, com maiores carregamentos a pH < 9 e 10, enquanto para valores de pH > 12 a reação de troca iônica reverte o sentido em direção a eluição do complexo aurocianeto.

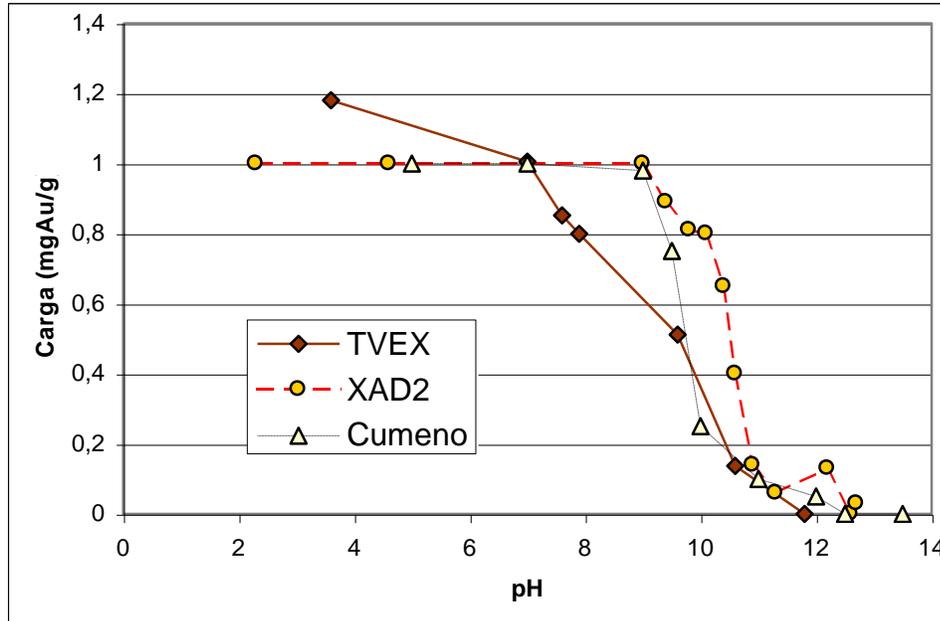


Figura 4.4.1 – Efeito do pH na extração de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ : a) LIX79 35 % w/w em resina; TVEX; b) LIX79 25 % w/w impregnada em XAD2; c) LIX79 5% w/w dissolvida em Cumeno.

Os testes iniciais mostraram que a resina tipo TVEX apresenta uma maior capacidade de carregamento e cinética em relação ao tipo SIR, mas por outro lado perde eficiência a  $\text{pH} > 8$ , enquanto a resina tipo SIR mantém o comportamento de extração mais semelhante, quanto a influência do pH, ao observado na extração por solvente (LIX79 – cumeno)

As resinas impregnadas com Alamina336/TBP não mostraram ganhos consideráveis de extração, para níveis altos de alcalinidade. As melhores extrações foram obtidas em condições de  $\text{pH} < 8$  para resinas impregnadas pelo método seco. As amostras impregnadas pelo método úmido apresentaram grandes diferenças de comportamento, com resultados melhores para o suporte MN200 em relação a XAD2.

#### 4.4.2 Fibras funcionalizadas com grupo Guanidina

Tendo em vista o tratamento de efluentes de processo CIP com grande conteúdo de cobre, solicitou-se à ECOFIL-DECO SPA, Bielorrússia, que sintetiza-se fibras em base a grupos guanidina. A Tabela 4.4.3 lista as amostras testadas com seus respectivos grupos funcionais e capacidades de troca iônica<sup>91</sup>.

O comportamento de extração destas fibras a partir de solução multi-metal, inicialmente a  $\text{pH} 11,7$ , com alta concentração de cobre ( $\text{Cu} = 100 \text{ ppm}$ ), está apresentado na Figura 4.4.2. Para fins de comparação foram incluídos os resultados obtidos pela fibra AK22.

A fibras amiônicas guanidinasAG, ativadas na forma clorídrica, promoveram uma forte redução do pH, ao mesmo nível que a resina AK22. As resinas funcionalizadas com grupo guanidina mostrar comportamentos bastante distintos quanto a afinidade pelos cianocomplexos avaliados. A maior capacidade de troca iônica do grupo amina terciária

apresentado pela fibra AG1 coincide com o melhor desempenho na extração de cobre, todavia com inexpressiva extração de ouro. De maneira geral todas as fibras AG apresentaram baixa afinidade pelo ouro, ferro e mercúrio, comportamentos que merecem ser confirmados e melhor compreendidos.

Tabela 4.4.3 – Fibras funcionalizadas em base a grupo Amina-Guanidina

Fibra	Funcionalidade	Capacidade (meq/g)
FIBANAG1	$\equiv\text{N}\cdot\text{HCl}$	0,95
	$\equiv\text{N}$	1,1
	$-\text{COOH}$	2,4
FIBANAG2	$\equiv\text{N}\cdot\text{HCl}$	0,64
	$\equiv\text{N}$	1,73
	$-\text{COOH}$	2,6
FIBANAG6	$\equiv\text{N}\cdot\text{HCl}$	0,7
	$\equiv\text{N}$	2,5
	$-\text{COOH}$	5,6

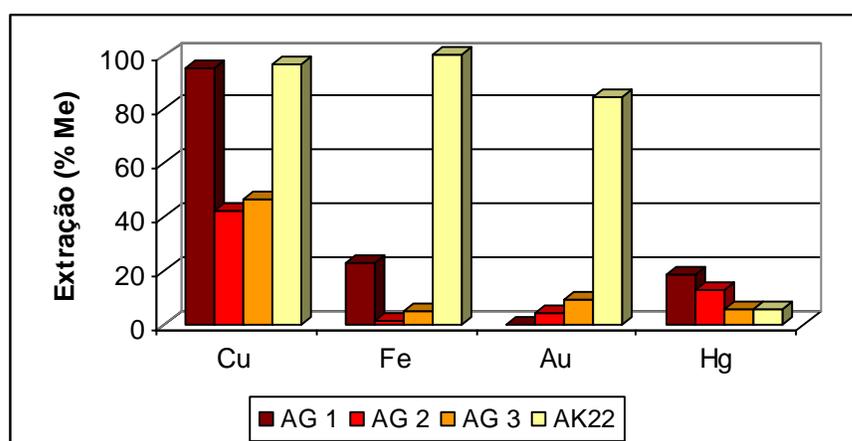


Figura 4.4.2 – Extração de cianocomplexos a partir de solução multi-metals: Cu = 100 ppm, Fe, Au e Hg = 10 ppm; pH inicial = 11,7 ; pH final ~ 7

#### 4.4.3 Resinas Purolite A830W e A832

Visando a extração de cobre presente em altas concentrações em efluente proveniente da etapa CIP de extração de ouro, foram testadas as resinas A830W (em fase de testes industriais para extração de cobre DETA) e A832 fabricadas pela Purolite. Ambas são resinas aniônicas de matriz acrílica-DVB, o que lhes confere estruturas macroporosas de caráter hidrofóbico com alta resistência mecânica e osmótica.<sup>104</sup> Quanto a funcionalização suas principais características são apresentadas abaixo e listadas na Tabela 4.4.4:

- a) A830W - Poliamina, com grande capacidade complexante, capaz de extrair metais previamente

complexados na fase aquosa, como CuEDTA e  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ;

- b) A832 - Amina cíclica, que pode produzir um incremento da basicidade da resina.

Tabela 4.4.4 – Características das resinas A-830W e A-832

Propriedade	A-803W	A-832
Estrutura do polímero	Macroporosa acrílico-DVB	
Grupo funcional	Poliamina	Amina cíclica
Capacidade total (forma BL)	2,75 eq/g	2,3
Hinchamento $\text{BL} \leftrightarrow \text{Cl}$	20%	20%
Zona de pH operacional	0-9	0-7

BL – base livre

A partir de uma solução sintética contendo Cu (100 ppm), Au (10 ppm), Fe (20 ppm) e Hg (10 ppm) ambientadas em pH 8 e 12 (superior a zona de pH operacional recomendado), ambas resinas apresentaram boa extração, com carregamentos similares para a faixa de pH de equilíbrio da ordem de 10,5, conforme mostra a Figura 4.4.3. A resina A-832 mostrou pouca afinidade pelo ouro frente aos demais metais.

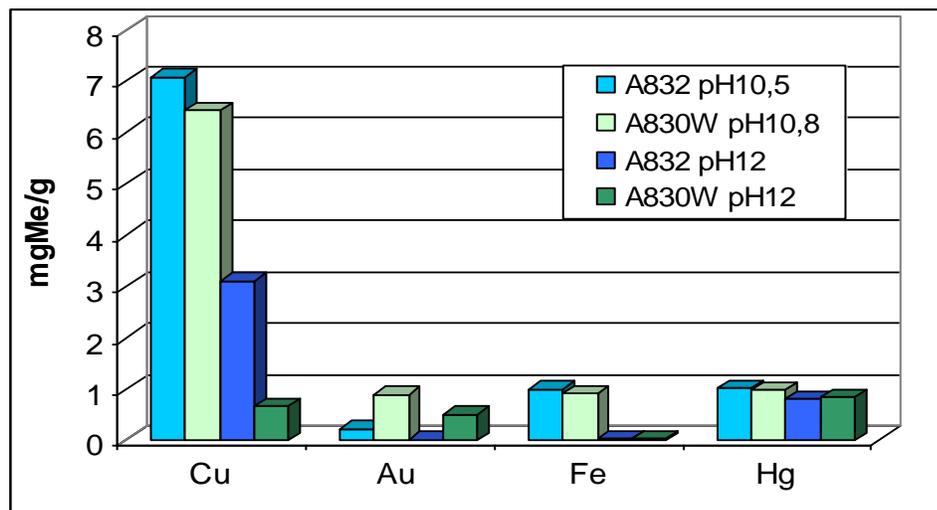
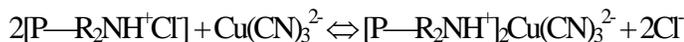


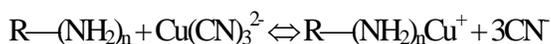
Figura 4.4.3 – Extração de Cu, Au, Fe e Hg pelas resinas A-830W e A-832

As reações propostas, mais prováveis de explicar o processo de extração, são:

- a) Para a resina A830W



- b) Para a resina A832:



Avaliou-se também o rendimento à eluição através do incremento do pH da solução de *stripping*. Para isto

preparou-se duas soluções de NaOH 1M, uma unicamente aquosa e outra com mesclada de dissolvente orgânico (etanol a 40% em volume), Figura 4.4.4.

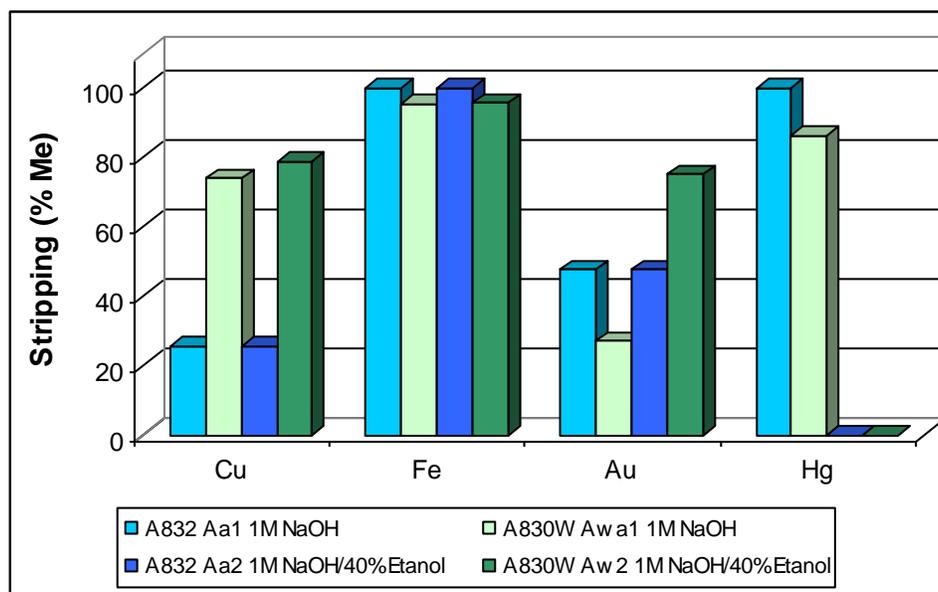


Figura 4.4.4 – Eluição das resinas A-830W e A-832

O efeito catalisador do etanol foi apenas significativo sobre a reextração do ouro na resina A-830W, enquanto ao contrário, resultou inibidor para a dessorção do mercúrio em ambas resinas. A menor dificuldade ao *stripping* do cobre foi apresentada pela resina A-810W.

## 5 CONCLUSÕES

De maneira geral este trabalho permitiu conhecer e relacionar as principais características e propriedades que influenciam o desempenho de troca iônica no processo de extração de ouro presente em soluções cianetadas de minérios auríferos. Os resultados aqui apresentados possibilitam na verdade, tão somente, avaliar a potencialidade da utilização das resinas estudadas para seu emprego na hidrometalurgia do ouro. Estudos de caracterização tecnológica, onde os parâmetros balizados neste trabalho sejam otimizados, além dos inúmeros testes de adequação às condições tecnológicas de processo são ainda necessárias para uma avaliação conclusiva sobre a aplicação de resina de troca iônica em uma etapa específica de tratamento hidrometalúrgico.

A síntese dos resultados de avaliação das resinas estudadas é apresentada a seguir:

### Resinas Hypersol Macronet

Os comportamentos das resinas aniônicas MN100 e MN300 para a extração do ouro em soluções cianetadas são determinados pela combinação de fatores como: a) as propriedades ácido-base dos grupos funcionais, b) o grau hidrofóbico do polímero e c) a estrutura macroporosa destas resinas.

Os desempenhos destas resinas, frente às condições inerentes dos processos de lixiviação de minério aurífero, indicaram o melhor nível de carregamento da resina MN300. A resina MN100 necessitou condições menos alcalinas para obter bons resultados de carregamento e cinética. Ambas resinas mostraram boa seletividade para o ouro frente ao ferro e cobre. A resina MN100 alcançou bom resultado de dessorção do ouro utilizando uma solução eluente com elevada concentração de cianeto e mesclada a um solvente orgânico.

### Trocadores iônicos fibrosos

As resinas fibrosas além de possibilitar inovações aos desenhos de equipamentos visando processos de extração de íons em solução, apresentaram altas capacidades de carregamento e rápida cinética, em função principalmente da grande área superficial externa, devido ao reduzido diâmetro de suas fibras.

Particularmente a fibra AK-22 apresentou interessante seletividade entre o ouro e o mercúrio em solução cianetada, onde o ouro foi extraído a  $\text{pH} < 10,5$ , enquanto nas condições de  $\text{pH} > 11$  ocorreu a eluição do ouro e extração do mercúrio.

## Resina-piperazina

A funcionalização de suportes poliméricos macroporosos com grupos piperazina apresentaram um comportamento de troca iônica potencialmente interessante ao emprego em processos de cianetação de minérios de ouro.

O desempenho da adsorção do aurocianeto pela resina-piperazina em função do pH mostrou comportamento típico de troca iônico em resinas base fraca, sendo que a melhor eficiência de extração foi alcançada para  $\text{pH} < 8$ , muito abaixo das condições do processo de cianetação.

Todavia a presença de uma parcela de grupos funcionais amina quaternária permitiu um razoável carregamento ( $60 \text{ mgAu/g}$ ) a pH típico de lixívia mineral cianetada ( $\text{pH} > 10$ ). Este carregamento foi atribuído, principalmente, a parcela de aminas quaternárias presentes na resina-piperazina. A extração em grupos base forte não impossibilitou a eluição total do ouro carregado na resina, que foi eluído satisfatoriamente empregando uma mistura de solução de hidróxido de sódio e etanol.

Esta resina apresentou também boa seletividade ao complexo de ouro cianeto em relação aos complexos de cianeto de prata, cobre e ferro.

Deve ser ressaltado o contínuo desenvolvimento dos conhecimentos e tecnologia na área de sintetização de resinas de troca iônica, possibilitando serem agregando novos materiais poliméricos e grupos funcionais de aplicações mais específicas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> HUSSEY, S.J., Application of Ion Exchange Resins in the Cyanidation of a Gold and silver Ore, *BuMines RI*, 4374, 34, 1949
- <sup>2</sup> PALMER, G.R., STAKER, W.L., SANDBERG, R.C., Recovery of Precious Metals from Cyanide Solution Using Ion-Exchange Resins, *Process Mineralogy VIII*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.
- <sup>3</sup> FLEMING, C.A., CROMBERGE, G.; The extraction of gold from cyanide solutions by strong and weak base anion exchange resins., *J. S. Afr. Inst. Min. & Metall.* Vol. 84, pp 125-137, 1984.
- <sup>4</sup> GREEN, B.R., ASHURST, K.G., CHANSTON, T.E., A dedicated resin for gold, World Gold '89, SME, Proc. 1<sup>st</sup>. Joint Int. Meet. SME and AusIMM (Reno, Nevada), Soc. Min. Metall. Exploration, pp. 341-353, 1989.
- <sup>5</sup> MC. QUINSTON, F.W. JR.; SHOOMAKER, K.S. Gold and Silver Cyanidation Plant Practice Monograph., *Society of Mine, Eng. of AIMMPE*, New York 1981.
- <sup>6</sup> C.A. FLEMMING; Recovery of Gols by Resin In Pulp at the Golden Juvilee Mine, *Precious Metal '89*, The Mineral, Metals & Materials Society, pp 105-119, USA, 1989.
- <sup>7</sup> COSTA, R.S., CIMINELLI, V.S.T. Estudo da Recuperação de Cianeto de Efluêntes de Usinas de Ouro no Brasil, *Anais XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Vol. II, Brasil, pp 517-531, 1995.
- <sup>8</sup> DANA, J. J., HURLBUT Jr, I., Manual de Mineralogia, Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos S.A., pp 239, 1976.
- <sup>9</sup> PATERSON, C. J., Ore Deposits of Gold and Silver, *Mineral Processing and Metallurgy Review*, vol 6, pp 43-66, 1990.
- <sup>10</sup> FINKELSTEIN, N.P., HANCOCK, R.D., A New Approach to the Chemistry of Gold, *Gold Bulletin*, 7, pp 72-77, 1974
- <sup>11</sup> MARDSEN, J.O.; MANSANTI, J.G.; SASS, S.A. Innovative methods for precious metals recovery in North America, *Mining Engineering*. pp 1144-1151, september 1993
- <sup>12</sup> VEIGA, M.M. Caracterização Tecnológica de Minérios de Ouro. *I Simpósio Internacional de Ouro*, ABM, 1986, Rio de Janeiro.

- 
- <sup>13</sup> HENLEY, K. J. Gold-Ore Mineralogy and It's Relation to Metallurgical Treatment, *Mineral Sci. Eng*, vol. 7, pp 289-312, 1975
- <sup>14</sup> CRAIG, J.R. & VAUGHAN, D.J. Ore Microscopy and Ore Petrography. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons Ed, pp. 303-307, 1990.
- <sup>15</sup> KAUTZMANN, R.M., MILTZAREK, G.L. 1995. Análise Mineralógica e Testes de Lixiviação em Minério Aurífero Sulfetado, Riacho dos Machados, MG, *REM, Revista da Escola de Minas*, vol. 48, n° 3, 1995.
- <sup>16</sup> LORENZEN, L. Some Guidelines to the Desing of a Diagnostic Leaching Experiment, *Mineral Engineering*, Vol 8, pp 247-256, 1995
- <sup>17</sup> POTTER, G.M., BHAPPU, R.B. The Chemistry of Gold and Silver Recovery from Natural Resources, *Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometaqllurgical Systems*, AIME, New York, pp 27-35, 1981.
- <sup>18</sup> KAUTZMANN, R.M., MILTZAREK, G.L., Caracterização Tecnológica do Minério de Riacho dos Machados (MG) para fins de Lixiviação de Ouro, *XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Rio de Janeiro, Brasil, 03-06 setembro, 1995.
- <sup>19</sup> NICOL, M.J., FLEMING, C.A., PAUL, R.L., The Chemistry of the Extraction of Gold, *The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa*, Vol. 2, cap. 15, pp 831-903, 1987.
- <sup>20</sup> WAN, R.Y, MULLER, J.D., Research and Development Activities for the Recovery of Gold From Alkaline Cyanide Solutions, *Mineral Processing and Extractive Metalurgy Review*, Vol. 6, pp 143-190, 1990
- <sup>21</sup> DIX, R.B., PYPER, R. Comparison of Vat & heap Leaching Behaviour in Laboratory Evaluation of Gold & Silver Ores, *RANDOL - Perth Gold 88*, pp 218-220, 1988.
- <sup>22</sup> HAYES, P.C. Process Selection in Extractive Metallurgy, Austrális, pp 183-189, 1985.
- <sup>23</sup> FLEMING, C.A, Hydrometallurgy of precious metals recovery, *Hidrometallurgy*, Vol. 30, pp 127-162, 1992
- <sup>24</sup> HABASHI, F. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solutions. *Bureau of Mines and Geology, Buletin n° 59*, 42 pp, 1967.
- <sup>25</sup> GRANATO, M. Metalurgia Extrativa do Ouro, *Tecnologia Mineral N° 37*, CETEM, 79p, 1986.
- <sup>26</sup> MARDSEN, J., HOUSE, I., The Chemistry of Gold Estraction, Inglaterra: Ellis Horwood Limited, 595 p, 1992
- <sup>27</sup> FAGUNDES, L., Avaliação e simulação de circuitos de adsorção do tipo carvão-em-polpa para alguns minérios brasileiros., Diss. Mestr., 194p, PPGEMM, UFRGS, 1990.

- 
- <sup>28</sup> GLIESE, R., Simulação de Processos CIP e CIL Empregando Balanço Populacional do Carregamento de Ouro em Carvão Ativado, Diss. Mestrado, PPGEMM, UFRGS, 1997
- <sup>29</sup> SHOEMAKER, R.S., Gold recovery by Carbon-In-Pulp, Carbon-In-Leach and Heap Leaching, *I Simpósio Internacional do Ouro*, Rio de Janeiro, 1985.
- <sup>30</sup> TAVLARIDES, L.L., BAE, J.H., LEE, C.K., Solvent Extraction, Membranes, and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation, *Separation Science and technology*, 22(2&3), pp581-617, 1987
- <sup>31</sup> ROVIRA, M., SASTRE, A.M., Modeling of mass transfer in facilitated supported liquid-membrane transport of palladium(II) using di-(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid, *Jornal of Membrane Science*, 149, pp 241-250, 1998
- <sup>32</sup> Zuo, G., Thiourea-Based Reagents for Selective Separation Using solvent Extraction, Ion Exchange and Liquid Membranes, Department of Chemistry – The Royal Institut of Technology, Suecia, Tese Doctoral, p 4, 1995.
- <sup>33</sup> Ion Exchange Resins, BDH Chemicals Ltd. UK, p 110, 1981
- <sup>34</sup> DORFNER, K., 1.1 Introduction to Ion Exchange and Ion Exchangers, *Ion Exchangers*, Edt. Konrad Dorfner, New York, pp 8-187, 1991
- <sup>35</sup> SOLDATOV, V., PAWLOWSKI, L., WASAG, H., ELINSON, I., SHUNKEVICH, A., in *Environmental Science Res.*, V. 51, Chemistry for the protection of the environment, v.2, Eds L Pawlowski, W.J. Lacy, M. Dudzinska. Plenum Press, New York – London, 107, 1996.
- <sup>36</sup> SCHWELLNUS, A.H., GREEN, B.R., Structural factors influencing the extraction of gold cyanide by weak-base resins, *Ion Exchange for Industry*, Ed. M. Streat, Ellis Horwood, Chichester, pp 207-218, 1988
- <sup>37</sup> HODGKIN, J.H., EIBL, R., Gold extraction with poly(diallylamine) resin, *Reactive Polymer*, 9, pp 285, 1988.
- <sup>38</sup> FAWELL, P.D., VERNON, C.F., KLAUBER, C., LINGE, H.G., The study of the extraction of gold by crosslinked polydiallylamine, *Reactive Poymers*, 18, pp 47-55, 1`992
- <sup>39</sup> FAWELL, P.D., VERNON, C.F., KLAUBER, C., LINGE, H.G., The extraction of metal cyanides by crosslinked polydiallylamine, *Reactive Poymers*, 18, pp 57-65, 1`992
- <sup>40</sup> VERNON, C.F., FAWELL, P.D., KLAUBER, XPS investigation of the states of adsorption og aurocyanide onto crosslinked polydiallylamine and commercial anion-exchange resin, *Reactive Poymers*, 18, pp 35-45, 1`992
- <sup>41</sup> HARRIS, W.I., STAHLBUSH, J.R., PIKE, W.C., STEVENS, R.R., The extraction of gold from cyanide solutions using moderate base polyamine ion exchange resins, *Reactive Polymers*, 17, pp 21-27, 1992.
- <sup>42</sup> HENKEL KgaA, Duesseldorf, Technical information - Aurix 100, 1999

- 
- <sup>43</sup> CORTINA, J.L., WARSHAWSKY, A., Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent-Impregnated Resins, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol.13, pp 195-293, J.M.Marinsky and Y. Marcus, Eds., Marcel Dekker, New York, 1997
- <sup>44</sup> MARCUS, Y., KERTES, A.S., Extraction by Compound Formation Cap. 8, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Ed. Wiley-Interscience and Sons Ltd. London, pp 502-521, 1969
- <sup>45</sup> KLEMPNER, D., BERKOWSKI, L., *Ion-Exchange Polymers*, Vol.8, pp 341-392.
- <sup>46</sup> DORFNER, K., 1.2 Synthetic Ion Exchange Resins, *Ion Exchangers*, Edt. Konrad Dorfner, New York, pp 303-352, 1991
- <sup>47</sup> HARLAND, C.E., Ion Exchange: Theory and Practice, 2<sup>o</sup>Edt., Edt.Royal Society of Chemistry Paperbacks, 285 p, 1994
- <sup>48</sup> SOLE, K.C., HISKEY, J.B. An Evaluation of the Physicochemical Degradation of Gold Ion-Exchange Resins in Hypochlorite Solutions. *METALLURGICAL EXTRACTION*, Vol 24B, pp17-25 1993
- <sup>49</sup> LIBERTI, L., PASSINO, RL, Ion-Exchange Kinetics in Selective Systems, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol. 7, Cap. 3, Eds. Marinsky, J.A., Marcus, Y., 1977.
- <sup>50</sup> BRICIO, O., COCA, J., SASTRE, H., A Comparative Study of Kinetic Models for Ion-Exchange Using Macroporous Resins and Concentrated Solutions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(2), pp 381-401, 1992
- <sup>51</sup> CORTINA, J.L., Estudios Cinéticos en la Extracción de Zn(III), Cu(II), y Cd(II) con Resinas Impregnadas, Preparación y Caracterización de Resinas Impregnadas, Aplicación a la Recuperación y Separación de Iones Metálicos, Tesis Doctoral, pp 291-324, 1992
- <sup>52</sup> RIVEROS, P.A., COOPER, W.C., Kinetic Aspects of the Ion Exchange of Gold, Silver, and Base Metal Cyano Complexes, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 6(3), pp 479-503, 1988.
- <sup>53</sup> MEINHARDT, E., KAUTZMANN, R.M., RUIZ, N., SASTRE, A.M., SAMPAIO, C.H., CORTINA, J.L., Batch and Column Extraction Studies of Gold Cyanide with Impregnated and Ion Exchange Resins, *The Fifth International Conference and Industrial Exhibition on ION EXCHANGE PROCESSES – ION-EX '98*, 5 a 9.07.98, The North East Wales Institute, Wrexham, UK.
- <sup>54</sup> RIVEROS, P.A., Selectivity aspects of the extraction of gold from cyanide solutions with ion exchange resins., *Hydrometallurgy*, 33, pp 43-58, 1993.
- <sup>55</sup> CORTINA, J.L., MEINHARDT, E., ROIJALS, O., MARTÍ, V., Modification and Preparation of Polymeric Adsorbents for Precious-Metal Extraction in Hydrometallurgical Processes, *Reactive & Functional Polymers*, 36, pp 149-165, 1998.
- <sup>56</sup> RIVEROS, P.A. Studies on the Solvent Extraction of Gold from Cyanide Media,

---

*Hidrometallurgy*, 24, pp 135-156, 1990.

- <sup>57</sup> IRVING, H.M.N.H., DAMODARAN, A.D., The extraction of complex cyanides by liquid ion exchangers. *Anal. Chim., Acta* 53, pp 267-275, 1971
- <sup>58</sup> MOOIMAN, M.B., MILLER, J.D., The Chemistry of Gold Solvent Extraction Cyanide Solution Using Modified Amines, *Hydrometallurgy*, 16, pp 245-261, 1986.
- <sup>59</sup> CONRADIE, P.J., JOHNS, M.W., FOWLES, R.J., Elution and electrowinning of gold from gold-selective strong-base resins, *Hydrometallurgy*, 37, pp 349-366, 1995
- <sup>60</sup> FLEMING, C.A., CROMBERGE, G. The elution of aurocyanide from strong and weak-base resins. *J. S. Afr. Inst. Min. & Metall.*, 84(9), pp 268-280, 1984.
- <sup>61</sup> PALMER, G.R., STAKER, W.L., SANDBERG, R.G., Recovery of Precious Metals from Cyanide Solutions Using Ion-Exchange Resins, *Process Mineralogy VIII*, The Minerals, Metals & Minerals Society, pp 81-91, 1988.
- <sup>62</sup> MUIR, D.M., HINCHLIFFE, W., TSUCHIDA, N., RUANE, J., Solvent Elution of Gold from C.I.P. Carbon, *Hydrometallurgy*, pp 47-65, 1985
- <sup>63</sup> ESPIELL, F., ROCA, A., CRUELLS, M., NUÑEZ, C., Gold Desorption from Activated Carbon with Dilute NaOH/Organic Solvent Mixtures, *Hydrometallurgy*, 19, pp 321-333, 1988.
- <sup>64</sup> VANDENVER, J.S.J., VANDENVER, P.F., The Mechanism of Elution of Gold Cyanide from Activated Carbon, *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. 25B, pp 829-838, 1994.
- <sup>65</sup> RIVERSO, P.A., MOLMAR, R.F., McNAMARA, V.M., Alternative technology to decrease the environmental impact of gold milling – a progress report on CANMET research activities in this field, *CIM Bulletin*, Vol.86 (984), pp 107-171, 1993
- <sup>66</sup> FLEMING, C.A., CROMBERGE, G. Same-scale pilot-plant tests on the resin-in-pulp extraction of gold from cyanide media. *J. S. Afr. Inst. Min. & Metall.*, 84(9), pp 369-378, 1984.
- <sup>67</sup> PETRUZZELLI, D., KALINITCHEV, a., SOLDATOV, V.S., TIRAVANTI, G., Chloride/Sulfate Ion Exchange Kinetics on Fibrous Resins. Two Independent Models for Film Diffusion Control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp 2618-2624, 1995.
- <sup>68</sup> LENAHAN, W.C., MURRAY-SMITH, R.L., Assay and Analytical Practice in the South African Mining Industry, *The South African Institute of Mining and Metallurgy - Monograph Series M6*, pp 55-563, 1986.
- <sup>69</sup> KAUTZMANN, R.M., Caracterização Tecnológica e Estudo da Utilização de Agentes Oxidantes na Lixiviação do Minério Aurífero de Riacho dos Machados (MG), Dissertação de Mestrado - PPGEMM/UFRGS, 1996.
- <sup>70</sup> KAUTZMANN, R.M., SAMPAIO, C.H., Relatório: Avaliação Exploratória das Amostras Coletadas nos Garimpos de Rondônia, LAPROM/URGS, 1º DS/DNPM, 1997

- 
- <sup>71</sup> SKOOG, D.A., WEST, D.M., *Análisis Instrumental*, Ed. McGraw-Hill, pp 221-292, 1990
- <sup>72</sup> BRUNOVER, S., EMMETT, P.H., TELLELR, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, pp 309, 1938.
- <sup>73</sup> MOLDER, J.F., STICKLE, W.F., SOBOL, P.E., BOMBEN, K.D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, pp 9-29
- <sup>74</sup> CASAL, I., *Informação pessoal, Serveis Científico Tecnic – Universitat de Barcelona*, 1999.
- <sup>75</sup> ALGUACIL, F.J., HERNANDEZ, A., LUIS, A., Study of the  $\text{KAu}(\text{CN})_2^-$  Amine Amberlite LA-2 Extraction Equilibrium System, *Hydrometallurgy*, 24, pp 157-166, 1990.
- <sup>76</sup> DAVANKOV, V.A., ROGOZHIN, S.V., TSYURUPA, M.P., Patente URSS, 299165, (1969), Patente U.S.A.3729465 (1969); *Chem. Abstr.* 75, 1971.
- <sup>77</sup> PUROLITE Technical Bulletin (Macronet Resnin).
- <sup>78</sup> STREAT, M., SWEETLAND, L.A.; Physical and adsorptive properties of Hypersol-Macronet™ polymers, *Reactive & Funtional Polymers*, 35, pp 99-109, 1997.
- <sup>79</sup> DALE, J.A., NIKITIN, N.V., Robinek Research & Development Laboratory, *Informação Técnica Purolite International*.
- <sup>80</sup> AGUILAR, M.S., *Introducción a los Equilibrios Iónicos*, 2ª Ed. Editrial Reverté S.A, pp 12-16, 1998
- <sup>81</sup> SOLDATOV, V.S., Potentiometric titration of ion exchangers, *Reactive & Functional Polymers*, 38, pp 73-112, 1998.
- <sup>82</sup> SPARKS, D.L., *Sorption Phenomena on soils*, Environmental Soil Chemistry, Cap. 3, Ed. Academic Press, pp 99-139.
- <sup>83</sup> AKITA, S., HIRANO, K., OHASHI, Y., Equilibrium Distribution of Paladium(II) between Hydrochloric Acid Solution and a Macromolecular Resin containing Tri-n-octylamine, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11(5), pp 797-810, 1993.
- <sup>84</sup> ROVIRA, M., HURTADO, L., CORTINA, J.L., ARNALDOS, J., SASTRE, A.M., Recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions using impregnated resins containing Alamine 336, *Reactive & Functional Polymers*, 28, pp 279-287, 1998.
- <sup>85</sup> LAXEN, P.A., *Carbon-In-Pulp Processes in South Africa*, *Hydrometallurgy*, (1), pp 169-192, 1984.
- <sup>86</sup> GLIESE, R., Programa AVMOD, *Avaliação de Modelos Cinéticos de Adsorção de Ouro em Carvão Ativado*, Laboratório de Processamento Mineral, UFRGS, 1996

- 
- <sup>87</sup> STAGE, W., KING, R.P., WOLLACOTT, L.C., Towards more effective simulation of CIP and CIL processes. 2, A population balance-based simulation approach., *J.S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 90(11), pp 307-314, 1990.
- <sup>88</sup> WILLIAMS, D.F., GLASSER, D., The modelling and simulation of processes for the adsorption of gold by activated charcoal, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 85 (8), pp 237-243, 1985.
- <sup>89</sup> GONZALEZ-LUQUE, S., STREAT, M., Uranium Sorption from Phosphoric Acid Solutions Using Selective Ion Exchange Resins. Part II, Kinetic Studies, *Hydrometallurgy*, 11, pp 227-245, 1983.
- <sup>90</sup> CORTINA, J.L., MEINHARDT, E., ROIJALS, O., MARTÍ, V.; Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes, *Reactiv & Functional Polymers*, pp 149-165, 1998.
- <sup>91</sup> ECOFIL-DECO SPA, Boletim Técnico
- <sup>92</sup> HELFFERICH, F., in Ion Exchange, Mc. Graw-Hill, New York, USA (1962)
- <sup>93</sup> CORTINA, J.L., KAUTZMANN, R.M., SAMPAIO, C.H., SOLDATOV, V., SHUNKEVICH, A., Extraction of goldcyanide from leaching solutions from auriferous residues polluted with mercury using fibrous ion exchange resins, submitted to IEX'2000
- <sup>94</sup> MISRA, M., LORENZO, J., NANOR, J.B., BUCKNAM, C.B., Removal of mercury cyanide species from solutions using dimethyl dithiocarbamates, *Minerals & Metallurgical Processing*, vol. 15, NO 4, pp 60-64, 1998.
- <sup>95</sup> ADAMSM M.D., The mechanisms of adsorption of  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  and  $\text{HgCl}_2$  on to activated carbon, *Hydrometallurgy*, 26, pp 201-210, 1991.
- <sup>96</sup> PERRIN, P.D., Dissociation Constants of organic Bases in Aqueous Solution, Butterworths, London, 1965
- <sup>97</sup> GREEN, B.R., POTGEITER, A.H., Unconventional weak-base resins, useful for the extraction of metals, especially gold, *Ion Exchange Technology*, Eds. D. Naden and M. Streat, pp 626, 1984
- <sup>98</sup> ADAMS, M.D., MCDOUGALL, G.J., HACOOCK, R.D., Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part II: Extraction of aurocyanide ion pairs by polymeric adsorbents, *Hidrometallurgy*, 18, pp 139, 1987.
- <sup>99</sup> JONES, L.H., PENNEMAN, R.A., *J. Chem. Phys.*, 22, pp 955, 1954
- <sup>100</sup> HELFFERICH, F., *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill, New York, 1962
- <sup>101</sup> SCHMUCKLER, G., GREEN, B.A., *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol. 7, (1), Ed. J.A. Marinsky, Y. Marcus, Marcel Dekker, Inc. New York.

- 
- <sup>102</sup> AKSER, M., WAN, R.Y., MILLER, J.D., Modified Amine-Impregnated Resins for Gold Recovery from Alkaline Cyanide Solution, The Reinhardt Schuhmann International Symposium, pp 323-334, 1986
- <sup>103</sup> JERABEK, K., Influence of the Polymer Support on the Properties of Solvent Impregnated Resins, Conferência, Escola Técnica Superior D'Enginyeria Industrial – UPC, Barcelona, 1998
- <sup>104</sup> PUROLITE Technical Bulletin (A-830, A-832)