

Metalurgia & Materiais

Estudos comparativos entre carvão ativado e resina de troca iônica para adsorção de ouro, cobre e ferro

(Comparative study of activated carbon and ion-exchange resin for the adsorption of gold, copper and iron)

Danielle Marques Araujo

Departamento de Química, ICEx,
UFMG, Belo Horizonte
Professora do Departamento de
Química Analítica, IQ, UFRJ, Macaé
E-mail: daniara@iq.ufrj.br

Maria Irene Yoshida

Professora do Departamento de
Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte
E-mail: mirene@ufmg.br

Frank Stapelfeldt

Consultor em Engenharia Ambiental,
Belo Horizonte
E-mail: stapelfeldt@yahoo.com

Cornélio Freitas Carvalho

Professor do Departamento de
Química, ICEB, UFOP, Ouro Preto
E-mail: cornelio@iceb.ufop.br

Cláudio Luiz Donnici

Professor do Departamento de
Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte
E-mail: cdonnici@netuno.lcc.ufmg.br

Geraldo F. Kastner

CDTN - Centro de Desenvolvimento
de Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte
E-mail: gfk@cdtn.br

Resumo

O objetivo desse trabalho é a adsorção de cianocomplexos de ouro, cobre e ferro de efluentes que são gerados no processo de beneficiamento do minério de ouro. Para a adsorção foram testadas duas alternativas: resina de troca aniônica com base fraca e o carvão ativado quimicamente modificado. A resina utilizada foi a LEWATIT MP 62 da Bayer S.A. O processo de modificação química do carvão ocorreu em duas etapas: nitração do carvão ativado comercial, seguida de redução do grupo nitro (NO_2) para grupo amino (NH_2).

Os testes de adsorção revelaram que o carvão ativado modificado apresentou pior eficiência na recuperação de complexos de Au, em relação ao carvão ativado sem tratamento, e que ambos não adsorveram complexos de Cu e Fe. A resina foi a que apresentou melhor recuperação dos complexos de ouro (100%), cobre (99%) e ferro (100%).

Palavras-chave: Carvão ativado, resina de troca iônica, adsorção.

Abstract

Herein, the adsorption of gold, copper, and iron cyano complexes from effluents of gold ore processing is presented. For recovery, two alternatives were tested: weak-base ion-exchange resin and chemically modified activated carbon. The resin used was LEWATIT MP 62 from Bayer S.A. Chemical modification was carried out in two steps: nitration of commercial activated carbon followed by the reduction of the nitro group (NO_2) to amino group (NH_2).

Adsorption testes revealed that activated carbon presented poorer efficiency in the recovery of Au complexes in relation to untreated activated carbon, and that they did not adsorb either Cu or Fe complexes. Resin recovered Cu (99%) and Fe (100%) and Au (100%) complexes was the best.

Keywords: Activated carbon, ion-exchange resin, adsorption of gold.

1. Introdução

Os processos de beneficiamento de minérios auríferos geram elevados volumes de rejeitos metálicos e complexos contendo cianeto, que são potencialmente tóxicos. O efluente final apresenta concentrações de ouro em torno de 0,1 mg/L, além de complexos de cianeto que envolvem Fe, Cu, Ni, Zn e Ag (Stapelfeldt, 2001). Atualmente, esses efluentes são descartados para as barragens de rejeito e não há uma recuperação total do ouro, prejudicando a economia do processo. Na recuperação do ouro, ocorre, também, a recuperação de ferro, cobre e outros metais como o zinco, níquel, arsênio e cobalto.

Nesse trabalho, duas alternativas foram testadas, visando a aumentar a seletividade e a capacidade de adsorção de complexos aurocianetos: a utilização de resinas trocadoras de ânions e a funcionalização do carvão ativado com grupos amina terciária.

Até meados da década de oitenta, as resinas de troca iônica fabricadas apresentavam baixa seletividade e, principalmente, baixa resistência mecânica. Entretanto grandes progressos para melhorar tais propriedades foram feitos nos últimos anos e, hoje, pode-se dizer que as resinas atuais são bastante competitivas quando comparadas com carvão ativado (Fleming & Cromberge, 1984; Riveros, 1993; Kautzmann et al., 2000; Martins, et al., 2002; Leão & Ciminelli, 2002).

Há muitas vantagens das resinas em relação ao carvão ativado, destacando-se: melhor cinética de adsorção e maior capacidade de carregamento de Au; as resinas são menos afetadas por produtos orgânicos; os tanques de adsorção podem operar com maior quantidade de resina do que aqueles com carvão. As principais desvantagens da resina em relação ao carvão são: as partículas das resinas são menores, o que dificulta a sua separação da polpa; as resinas são menos resistentes à abrasão do que o carvão; as resinas apresentam menor densidade, com tendência a flutuar na superfície dos tanques de adsorção (Fleming, 1998; Freitas & Costa, 2002).

A resina utilizada nesse trabalho foi a LEWATIT MP 62 da Bayer S.A. Um estudo preliminar foi realizado por Stapelfeldt (2001) utilizando essa resina na adsorção de complexos cianometálicos contidos nos efluentes gerados no processo de beneficiamento de minério de ouro. Os primeiros testes revelaram grande eficiência na adsorção de complexos de Au, Cu e Fe, em relação ao carvão ativado.

A modificação da superfície do carvão ativado pode ser feita de modo a otimizar as propriedades de adsorção do carvão ativado em relação a um determinado material. Vários métodos de modificação já foram utilizados, tais como: fixação de nitrogênio após tratamento com amônia, oxidação controlada de sua superfície onde grupos superficiais ácidos são introduzidos, tornando o carvão mais hidrofílico, entre outros (Bansal et al., 1988).

2. Material e métodos

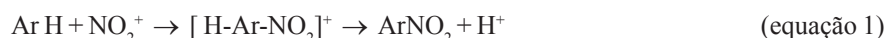
2.1 Resina LEWATIT MP 62

A resina utilizada é considerada de base fraca, constituindo-se em uma resina de troca aniônica macroporosa com grupos amina terciária. A matriz é constituída de poliestireno em ligação cruzada (Bayer, 1997).

A ativação da resina foi feita utilizando 100 mL de resina em 50 mL de HCl concentrado. A solução foi deixada em agitação durante 1 hora e, em seguida, lavada com água deionizada.

2.2 Carvão ativado

O processo de modificação ocorreu em duas etapas. Na primeira, fez-se a nitração do carvão sem tratamento (Vogel, 1983), onde o mesmo foi adicionado a uma mistura de HNO₃/H₂SO₄ 1:1, sob agitação (equação 1). Na segunda etapa, feita imediatamente à primeira, foi feito um processo de redução (Blatt, 1943), onde o carvão nitrado anteriormente foi adicionado em uma mistura de SnCl₂/HCl sob agitação e à temperatura ambiente. Esse procedimento teve como objetivo introduzir grupos - NH₃⁺ na superfície do carvão ativado (equações 2 e 3).



A caracterização do carvão modificado foi feita através de: espectrometria de absorção na região do infravermelho utilizando um aparelho Perkin Elmer Spectrum GTX - FTIR; termogravimetria, realizada em balança TG50 da Mettler e em atmosfera dinâmica de N₂; análise elementar realizada em um equipamento Perkin Elmer modelo PE - 2400 CHN e análise de área superficial BET, realizada por adsorção/dessorção de nitrogênio em um aparelho da marca Quantachrome Instrument, modelo AUTOSORB1.

2.3 Testes de adsorção

Nesse trabalho, a concentração de ouro, em solução, estudada foi de 0,20 mg/L, para o cobre 25 mg/L e para o ferro 10 mg/L. As soluções dos complexos cianometálicos de Au, Cu e Fe foram preparadas, no volume de 1 litro, a partir dos respectivos sais de cianetos metálicos dos complexos de Au(CN)₂⁻, Fe(CN)₆⁴⁻ e Cu(CN)₃²⁻.

As massas dos carvões, tratados e sem tratamentos e da resina utilizada foram de 1,0 g, 2,0 g e 4,0 g. As soluções contendo os carvões e a resina foram mantidos em contato por 24 horas. Aliquotas de 10 mL dessas soluções foram retiradas após 2, 4, 8 e 24 horas de contato.

Os parâmetros experimentais controlados foram o pH, corrigido por adição de NaOH e HCl, e os teores dos metais. Os teores de Au, em solução, foram determinados por ativação neutrônica. Na ativação neutrônica, o sistema de detecção gama consiste de detector HPGe, modelo GC1020, CANBERRA, FWHM de 1,85 keV para a energia de 1332 keV do ^{60}Co e eletrônica associada, interligado a microcomputador com o programa de análise de espectros Genie 2000, CANBERRA. Os teores de Cu e Fe foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama modelo Avanta Sigma 906 da GBC. A determinação do carregamento da resina e dos carvões foi feita através da determinação das concentrações iniciais e finais dos metais nas soluções utilizadas para os testes.

3. Resultados e discussão

3.1 Modificação química do carvão ativado

A análise elementar realizada mostrou que o carvão comercial sem tratamento apresenta aproximadamente 0,13% de nitrogênio e que, após o processo de nitração, houve um aumento na porcen-

tagem do mesmo (Tabela 1). O carvão nitrado e, posteriormente, reduzido apresentou queda na porcentagem de nitrogênio e carbono e aumento na porcentagem de hidrogênio, como esperado, e de outros elementos.

Os valores da área superficial BET obtidos para o carvão sem tratamento e para o carvão tratado são mostrados na Tabela 1. Observa-se que houve uma diminuição na área específica do carvão após a nitração. O carvão após redução apresentou aumento significativo na área específica em relação ao carvão ativado sem tratamento e, também, aumento no volume de poro.

As curvas TG são mostradas na Figura 1. Para o carvão ativado sem tratamento, observa-se uma perda de massa significativa próxima de 60°C que pode ser atribuída à perda de água. Uma outra perda ocorreu acima de 500°C, que pode estar relacionada com perda de CO. Esse CO pode ser produto da decomposição térmica de quinonas e hidroquinonas e fenóis presentes na superfície do carvão ativado (Puri, 1970; Speyer, 1994).

O carvão ativado, após nitração, apresentou perda de massa entre 150 e 300°C atribuída à perda de NO e NO₂. Para o carvão ativado após redução, ocorreu perda de massa entre 30 - 100°C, que pode estar relacionada com perda de água e também de amônia (NH₃). Mas, pelas curvas termogravimétricas, não foi possível fazer conclusão com relação ao processo de redução, pois essa perda de massa também pode estar relacionada com a própria perda de reagente que foi utilizado para o processo de redução.

3.2 Testes em batelada

Adsorção de ouro

Nesse trabalho, os testes de adsorção foram realizados em pH 8 e pH 10,5, para efeito de comparação.

Na Figura 2, estão apresentados os resultados dos testes de adsorção realizados em pH 8. O comportamento cinético da extração de ouro foi avaliado levando em conta diferentes relações de fases, resina-solução e carvão-solução. Para a resina, em pH 8, a relação de 1g/L de resina atingiu carregamento máximo de 130µg Au /g, após 8 horas de contato, o que corresponde a uma adsorção máxima de 65% (Figura 2). As relações de 2g/L e 4g/L de resina atingiram adsorção de quase 100% após 2 horas de contato com a solução. Após 4 horas, todo o ouro já havia praticamente sido extraído.

Para os carvões modificados e sem modificação, o desempenho mais satisfatório foi obtido para uma relação de 4g/L (Figura 2). Após 24 horas em contato com a solução, o carvão modificado atingiu adsorção de, aproximadamente, 69%, enquanto que o carvão sem modificação atingiu um carregamento de 95% após 24 horas de contato.

Na Figura 3 são apresentados os testes de adsorção para pH 10,5. Para a resina, o desempenho mais satisfatório foi obtido para a relação de 4g/L, onde observou-se que, após 24 horas de contato com a solução, houve adsorção de 66% do ouro em solução. Para os carvões modificados e sem modificação, o desempenho mais satisfatório foi obtido, também, para a relação 4g/L. Para o

Tabela 1 - Análise elementar, área superficial BET e volume de poros do carvão sem tratamento, do carvão nitrado e reduzido.

Amostra	Análise elementar				Área BET e volume de poros	
	%C	%H	%N	% Outros	Área BET m ² /g	Volume de poros cm ³ /g
Carvão ativado sem tratamento	73,23	2,09	0,13	24,55	576	0,01
Nitração	71,94	1,71	1,6	24,75	453	0,03
Redução	65,36	2,08	0,58	31,98	629	0,02

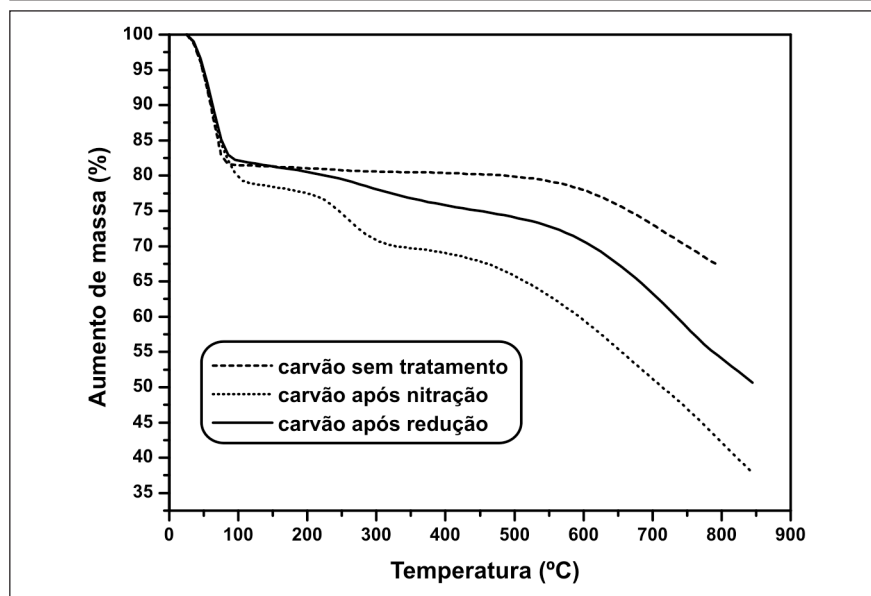


Figura 1 - Curvas TG do carvão sem tratamento, após nitração e após redução.

carvão modificado, o carregamento foi de 64% após 24 horas de contato com a solução. Para o carvão sem modificação, o carregamento foi de 93% após 24 horas.

Para os carvões tratados (cam) e sem tratamento (casm), não houve alteração significativa no desempenho de extração em decorrência da variação do pH, conforme demonstrado nas Figuras 2 e 3. Mas, para a resina, os melhores desempenhos de extração correspondem à faixa de pH em aproximadamente 8. Para resinas de base fraca, a troca de íons ocorre na faixa de pH entre 6 e 10, conforme demonstrado nas equações apresentadas a seguir.

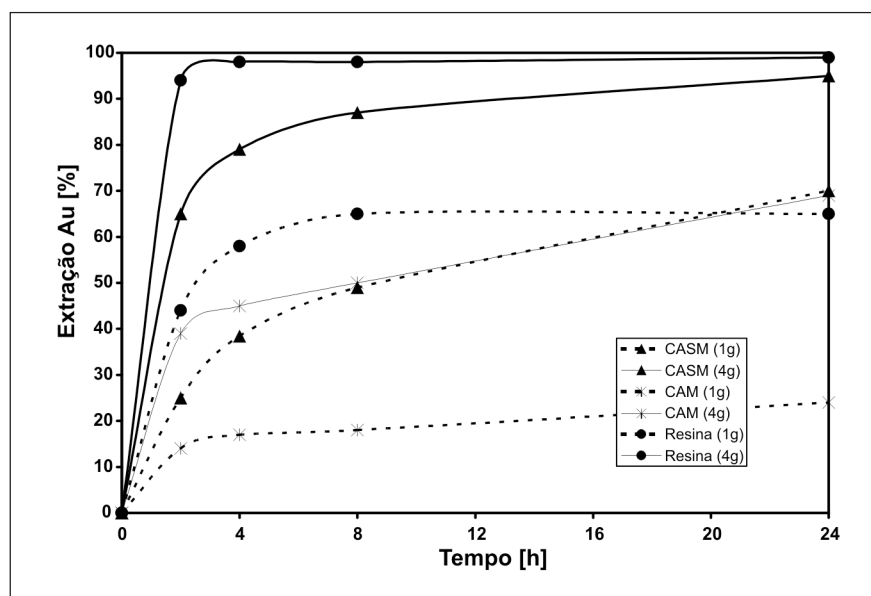
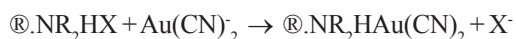
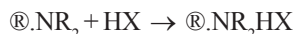


Figura 2 - Extração de Au, 0,20 mg/L, em solução contendo 1 e 4g de CASM, CAM e resina, em 1 litro de solução, e em função do tempo de adsorção e pH em torno de 8.

Adsorção de cobre e ferro

Para a resina, a extração de cobre e ferro ocorreu somente na faixa de pH 8, sendo que não houve extração de cobre e ferro na faixa de pH 10,5, devido à dificuldade na troca de íons. Esse resultado é satisfatório em termos de seletividade, visto que nessas condições, haverá maior extração de Au e menor extração de Cu e Fe.

Para a relação de 1g de resina para 1 litro de solução, em pH 8, houve adsorção de 10% de cobre. Já a adsorção de ferro após 8 horas de contato, foi de 50%. Para a relação de 4g/L (Figura 4), a adsorção de cobre atingiu um carregamento 6,1 mg Cu/g após 2 horas de extração. No caso do ferro, após 2 horas de extração, praticamente todo o ferro havia sido extraído. Na faixa de pH utilizado de aproximadamente 8, houve grande eficiência na adsorção dos três metais adicionados (Cu, Fe e Au), entretanto não houve seletividade em relação à adsorção de Au, o que torna a utilização dessa faixa de pH inviável para a recuperação de ouro.

Os carvões tratados e sem tratamento não adsorveram cobre em nenhuma das faixas de pH, mas, em pH 8, houve, aproximadamente, 20% de extração de ferro pelo carvão modificado, sendo que nenhum dado semelhante foi encontrado na literatura. Como o objetivo é a adsorção de Au, esse resultado se constitui em desvantagem, visto que ocorrerá adsorção do Fe também.

Comparação com resultados da Literatura

Uma grande variedade de soluções e polpas tem sido testada com resinas aniônicas e esses trabalhos têm mostrado que, na maioria dos casos, o carregamento de ouro se encontra entre 5 e 10g/kg, para concentrações de ouro em solução de 1 até 5mg/L.

Estudos realizados por Fleming (1998) com a resina IRA 400 mostraram que, após 24 horas de contato da solução com a resina, o carregamento obtido foi de 13g/kg de Au, 18g/kg de Fe e

22g/kg de Cu. Nesse trabalho, foi utilizada uma solução sintética contendo 5mg/L de Au, 10mg/L de Cu, 10mg/L de Fe.

A resina Lewatit obteve um carregamento máximo de 0,13g/kg de Au, 4g/kg de Fe e 2,5g/kg de Cu, em uma solução contendo 0,2mg/L de Au, 8mg/L de Fe e 25mg/L de Cu. Esse resultado mostra que a resina Lewatit foi mais seletiva ao ouro. As concentrações das soluções de Au, Cu e Fe utilizadas nos testes de adsorção do presente trabalho foram baseadas nas concentrações encontradas em um efluente real da mineração de ouro.

4. Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que o carvão tratado não apresentou melhor eficiência de adsorção de ouro do que o carvão ativado sem tratamento, tanto em pH 8, como em pH 10,5.

O carvão sem tratamento foi seletivo ao ouro, não havendo adsorção significativa de cobre ou ferro, tanto nos testes em pH 8, como nos testes em pH 10,5.

Para o carvão tratado, os testes realizados em pH 8 mostraram menor seletividade em relação ao ouro, pois, nessa faixa de pH, também foi verificado a adsorção dos complexos de ferro. Nos testes realizados, na faixa de pH de 10,5, houve, praticamente, apenas adsorção dos complexos de Au, ou seja, nessa faixa a seletividade foi maior.

As resinas mostraram alta capacidade de adsorção de complexos de ouro, tanto em pH 8, quanto em pH 10,5. Entretanto, em pH 10,5, a resina foi um pouco menos eficiente na adsorção dos complexos de ouro, mas foi mais seletiva, pois, nessa faixa de pH, não houve adsorção dos complexos de cobre e ferro.

As resinas mostraram alta eficiência na recuperação de ouro, em pH 8, mesmo em menores proporções de resina em relação à solução (1g/L). Mas, nesse pH, ocorreu, também, adsorção de Cu e Fe, dificultando a recuperação de Au devido à baixa seletividade.

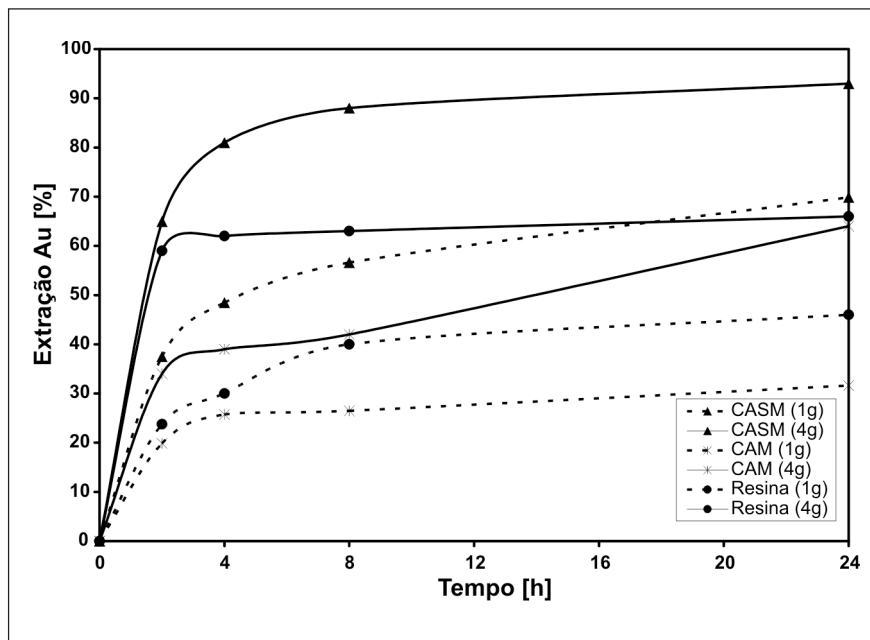


Figura 3 - Extração de Au, 0,20 mg/L, em solução contendo 1 e 4g de CASM, CAM e resina, em 1 litro de solução, e em função do tempo de adsorção e pH em torno de 10,5.

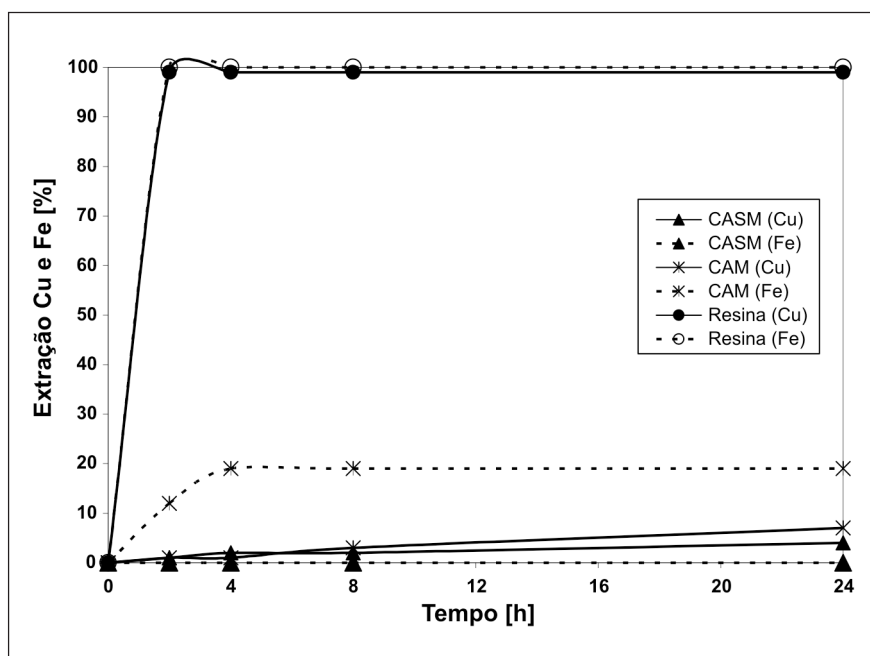


Figura 4 - Extração de Cu, 25 mg l⁻¹, e Fe, 10 mg/L, em solução contendo 4g de CASM, CAM e resina, em 1 litro de solução, e em função do tempo de adsorção e pH em torno de 8.

Com o aumento da quantidade de resina em solução, houve aumento na recuperação de ouro e também de cobre e ferro, aumentando o poder de adsorção e diminuindo a seletividade. A me-

nor seletividade da resina em relação ao carvão pode ser explicada pelo fato de a mesma apresentar maior superfície específica, além de área macroporosa, segundo informações do fabricante.

Apesar dos resultados positivos para a resina, vários testes deverão ser feitos para verificar capacidade total. Além disso, a influência do pH deve ser trabalhada, pois, como foi verificado, o pH exerce grande influência no processo de adsorção.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, Rio Paracatu Mineração e CDTN pelo apoio à realização desse trabalho.

6. Referências bibliográficas

BANSAL, R.C., DONNET, J.B. *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988. 482p.
BAYER, AG. *Organic Chemicals Business Group*, D 51368. Leverkusen, 1997.

BLATT, A.H. *Organic Syntheses*. Collective vol. 2. New York: John Wiley & Sons, 1943. p. 130-132.
FLEMING, C.A. The potential role of anion exchange resins in the gold industry. *EPD Congress*, Edited by Mishra, 1998.
FLEMING, C.A., CROMBERGE, G. The extraction of gold from cyanide solutions by strong and weak base anion exchange resin. *J. S. Afr. Inst. Min. & Metal*, 84, p. 125-137, 1984.
FREITAS, L.R., COSTA, R.S. Recuperação do ouro dissolvido. In: _____ *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. cap. 4, p. 95-119. 322p.
KAUTZMANN, R.M., MILTZAREK, G.L., CORTINA, L.C., SAMPAIO, C.H. Estudo da resina Hypersol Macronet™ em processos de extração de aurocianeto. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 53, n. 3, p. 199-202, 2000.
LEÃO, V. A., CIMINELLI, V. S. T. Application of ion exchange resins to cyanide recovery. *M & M - Metalurgia & Materiais*, v. 58, n. 523, p. 3-9, 2002.
MARTINS, A.H., SILVA, A.L., COSTA, R.A. Regeneração de cianetos pelo processo AVR associado ao emprego de resinas poliméricas de troca iônica. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 55, n. 2, p. 115-118, 2002.
PURI, B.R. *Chemistry and physics of carbon*. New York: Marcel Dekker, 1970. 191p.
RIVEROS, P.A. Selectivity aspects of the extraction of gold from cyanide solutions with exchange resins. *Hydrometallurgy*, v. 33, p. 43-58, 1993.
SPEYER, R.F. *Thermal Analysis of Materials*. Materials Engineering (5). New York: Marcel Dekker, 1994.
STAPELFELDT, F. *Extração de ouro e metais básicos em efluentes cianetados na mineração de ouro, com resinas troca aniônica*. Brasília: CNPq, 2001. (Trabalhos técnicos).
VOGEL, A.I. *Análise orgânica quantitativa*. Rio de Janeiro: Livro Técnico S.A. Indústria e comércio, 1983. 560p. v. 2.

Artigo recebido em 06/11/2006 e aprovado em 21/08/2009.

A REM tem novo endereço:

FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57
Bairro: Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG
(31) 3551-4730 (31) 3559-7408

www.rem.com.br