

Extração por solventes aplicada à recuperação de cianetos

Rodrigo Cristeli Andrade

Graduando do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais

Afonso Henriques Martins

D.Sc., M.Sc. Prof. Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais
E-mail: ahmartin@demet.ufmg.br

Resumo

Esse trabalho apresenta os resultados experimentais, em nível de bancada de laboratório, envolvendo o estudo da aplicação do extratante orgânico comercial Cyanex 921[®] (óxido de trioctilfosfina), diluído em xilol na extração de cianetos, presentes em soluções aquosas alcalinas sintéticas, com composição química similar a de um licor típico de cianetação de ouro, em um único estágio de contato entre as fases.

Os resultados experimentais mostraram que o aumento da concentração de Cyanex 921[®] na fase orgânica proporcionou um aumento no percentual de extração de cianeto. Além disso, a presença de zinco, como agente de complexação de cianeto livre, na fase aquosa de alimentação, favoreceu a extração de cianeto (38,48%), em comparação com o resultado sem a presença de zinco (35,50%). Esses resultados foram os mais elevados para o percentual de extração de cianetos obtidos para um valor de pH da fase aquosa de alimentação igual a 9,0.

Palavras-chave: cianeto, recuperação, extração por solventes.

Abstract

This technical note presents the preliminary experimental results at laboratory bench scale-up for the study involving the usage of commercial organic extractant CYANEX 921[®] (trioctylfosfine oxide) diluted in xylene for cyanide extraction from pure alkaline aqueous solution with a chemical composition similar to a typical cyanidation liquor of a gold ore.

The experimental results for only one contact stage showed that an increase of the CYANEX 921[®] concentration in the organic phase improved the percent of cyanide extraction. Besides, the zinc presence in the feed aqueous phase as complexing agent for cyanide also improved the cyanide extraction (38.48%) as compared to the result for the experiment without zinc (35.50%). The highest values for percent of cyanide extraction were obtained at the initial pH of the aqueous phase equals to 9.0.

Keywords:

1. Introdução

O cianeto empregado nos processos de lixiviação, para a extração de ouro, é um reagente hidrometalúrgico de elevado custo. Grande parte do cianeto é perdida pela sua oxidação a cianatos e, também, pela formação de cianocomplexos metálicos. Assim, a recuperação de cianetos se torna de grande importância sob o ponto de vista econômico, para a indústria minero-metalúrgica da extração de ouro. Além disso, o cianeto é um composto altamente tóxico, cuja emissão para o meio ambiente é limitada pela legislação de diversos países em níveis abaixo de 0,2 g/ml.

Diversas técnicas vêm sendo investigadas para a recuperação de cianetos em soluções aquosas oriundas de unidades industriais. Entre os sistemas estudados com potencial de utilização, pode-se destacar o de oxidação com SO_2 , degradação natural, processo AVR (acidificação-volatilização-reneutralização), oxidação e tratamento biológico, entre outros[1]. Proporcionalmente, menor atenção tem sido dada à extração por solventes como um processo alternativo para a recuperação de cianetos[2-7].

Esse trabalho experimental apresenta os resultados do estudo da aplicação do extratante orgânico comercial Cyanex 921[®] (óxido de triocilfosfina-TOPO), solubilizado em xilol, na extração de cianetos, presentes em uma solução aquosa sintética, com composição química similar a de um licor típico de cianetação de ouro.

2. Materiais e métodos

Os experimentos consistiram da contatação de uma fase aquosa portadora de espécies de cianeto com uma fase orgânica contendo o extratante Cyanex 921[®] diluído em xilol. Essas fases aquosa e orgânica foram colocadas em contato por intervalos de tempo determinados e submetidas a diferentes condições experimentais, em função de alguns parâmetros, como, por exemplo, pH inicial da fase aquosa de alimentação, concentração de extratan-

te (Cyanex 921[®]), na fase orgânica, e adição de zinco metálico, na fase aquosa como agente complexante do cianeto livre.

A unidade experimental utilizada consistiu do emprego de um frasco Erlenmeyer de vidro borossilicato com capacidade nominal de 500 ml para o contato entre as fases aquosa e orgânica, as quais foram mantidas sob intensa agitação por 30 minutos. A agitação das fases foi promovida por um agitador magnético. Após a contatação, as fases aquosa e orgânica foram transferidas para um funil de separação de vidro borossilicato com capacidade nominal de 500 ml, onde permaneceram por um período de tempo. Decorrido o tempo preestabelecido, a fase aquosa foi retirada do sistema de separação de fases e uma amostra da fase aquosa foi recolhida para a dosagem de cianeto.

Dois tipos de soluções aquosas sintéticas puras portadoras de cianeto foram preparados para uso nos experimentos; uma solução, contendo somente cianeto, e outra, contendo zinco e cianeto. As soluções portadoras somente de cianeto foram preparadas pela adição de 4,00 g de NaOH juntamente com 2,50 g de NaCN a 100 ml de água deionizada.

Para o preparo das soluções portadoras de zinco e cianeto, utilizou-se 0,20 g de zinco metálico (PA) em pó. Uma solução aquosa contendo 4,00 g de NaOH e 2,50 g de NaCN e 100 ml de água deionizada foi preparada e transferida para um balão volumétrico de vidro borossilicato com capacidade nominal de 500 ml, o qual continha o zinco metálico. Com o auxílio de um minicompressor elétrico, borbulhou-se ar na solução contida no balão, que foi mantida sob agitação magnética constante por 24 horas. Esse procedimento permitiu a solubilização completa do zinco metálico.

Volumes preestabelecidos de Cyanex 921[®] (Cyanamid-USA) dissolvidos em xilol foram utilizados para o preparo das fases orgânicas utilizadas para cada teste. A solubilidade máxima do extratante alcançada na fase orgânica dos experimentos foi de 9,0 g de Cyanex 921[®] em 20 ml de xilol.

A dosagem de cianeto (CN^-) na solução aquosa alcalina com pH aproximadamente igual a 12 foi efetuada por titulação com uma solução de nitrato de prata e com o emprego do indicador p-dimetilaminobenzalrodanina[8].

Através da diferença entre a concentração de cianeto presente na fase aquosa após a contatação com a fase orgânica e a concentração inicial de cianeto na solução aquosa de alimentação, determinaram-se a concentração de cianeto, presente na fase orgânica, e o percentual de extração de cianeto.

3. Resultados e discussão

Alguns parâmetros do sistema de extração por solventes, para a extração de cianetos, empregados nos experimentos, foram determinados previamente, como, por exemplo, a razão fase aquosa e fase orgânica do sistema e o volume de fase orgânica empregada nos experimentos[8].

A Tabela 1 mostra os resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto, em função da variação do tempo de contato entre as fases mantidas sob agitação magnética. As condições experimentais adotadas foram 100 ml de fase aquosa com 4,0 g de NaOH, 2,50 g de NaCN e pH inicial igual a 12,8, 20 ml de fase orgânica com 3,0 g de Cyanex 921[®] em xilol e 2 horas para o tempo de decantação das fases.

O tempo de contatação entre as fases de 30 minutos alcançou os melhores resultados com 8,49% de cianeto extraído. Observou-se, também, que, quanto maior o tempo de contato, menor foi o percentual de extração de cianeto, nas condições experimentais estudadas.

A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto, em função da variação da massa de Cyanex 921[®], em 20 ml da fase orgânica com xilol. As condições experimentais adotadas foram similares ao do experimento, cujos resultados foram apresentados na Tabela 1.

O aumento da concentração de Cyanex 921[®], na fase orgânica, possibilitou uma elevação do percentual de extração de 36,38% do cianeto inicialmente presente na fase aquosa. Assim, pode-se acreditar que uma maior concentração de extratante orgânico disponibilizou mais grupamentos funcionais orgânicos com afinidade química pelo cianeto, elevando, consideravelmente, o percentual de extração.

A Tabela 3 mostra os resultados experimentais, para o percentual de extração de cianeto, em função da variação do valor do pH inicial da fase aquosa. As condições experimentais adotadas foram 100ml de fase aquosa com 4,0 g de NaOH, 2,5 g de NaCN, 20 ml de fase orgânica com 9,0 g de Cyanex 921[®], dissolvidos em xilol, e tempo de contatação de 30 minutos.

Os resultados mostraram que a diminuição do valor do pH inicial da fase aquosa acarretou uma elevação no percentual de extração de cianeto, de modo que, na medida em que a solução aquosa se tornou mais ácida, maior foi o percentual de extração de cianeto, empregando Cyanex 921[®] diluído em xilol.

Um teste, em condições experimentais similares aos experimentos, cujos resultados foram mostrados na Tabela 3, foi efetuado, introduzindo, contudo, 0,20g de zinco na fase aquosa de alimentação, para avaliar a contribuição do cianeto complexado com o zinco na extração total de cianeto (cianeto complexado + cianeto livre). A Tabela 4 mostra os resultados obtidos.

A presença de zinco favoreceu a extração de cianeto na fase aquosa com pH inicial igual a 11,5 e 9,0 enquanto que, em pH igual a 10,0, o resultado foi inferior, em comparação com o resultado sem a presença de zinco. Destaca-se o fato de que o pH igual a 9,0 foi novamente aquele que alcançou o maior valor de percentual de extração de cianeto.

A influência do aumento da concentração de zinco metálico adicionado à fase aquosa do sistema sobre o percentual de extração de cianeto também

Tabela 1 - Resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto versus tempo de contato entre as fases.

	Tempo de contato entre as fases (min)		
	30	45	60
Concentração Inicial de CN (g/L)	13,97	13,96	13,96
Concentração Final de CN (g/L)	12,78	12,87	12,97
Extração de CN (%)	8,49	7,86	7,12

Tabela 2 - Resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto versus variação da massa de Cyanex 921[®] na fase orgânica.

	Massa de Cyanex 921 [®] na fase orgânica (g)		
	3,0	6,0	9,0
Concentração Inicial de CN (g/L)	13,96	13,97	13,99
Concentração Final de CN (g/L)	12,77	9,86	8,9
Extração de CN (%)	8,57	29,44	36,38

Tabela 3 - Resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto versus variação do valor do pH inicial da fase aquosa.

	pH inicial da fase aquosa		
	12,88	10,00	9,00
Concentração Inicial de CN (g/L)	13,97	13,96	13,97
Concentração Final de CN (g/L)	13,07	10,78	9,01
Extração de CN (%)	6,40	22,80	35,50

Tabela 4 - Resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto versus variação do valor do pH inicial da fase aquosa contendo zinco metálico.

	pH inicial da fase aquosa com Zn		
	11,50	10,00	9,00
Concentração Inicial de CN (g/L)	13,96	13,97	13,97
Concentração Final de CN (g/L)	11,58	11,11	8,59
Extração de CN (%)	17,03	20,50	38,48

foi avaliada. A Tabela 5 mostra os resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto, em função do aumento da concentração de zinco metálico adicionado à fase aquosa. As condições experimentais adotadas foram 100ml de fase aquosa com pH igual a 9,0, 4,0 g de NaOH, 2,5 g de NaCN, 20 ml de fase orgânica com 9,0 g de Cyanex 921® solubilizados em xilol e tempo de contação entre as fases de 30 minutos.

O aumento da concentração de zinco inicialmente presente na fase aquosa de alimentação não favoreceu a elevação do percentual de extração de cianeto. Ao contrário, provocou uma redução daquele percentual, provavelmente, porque a fase orgânica tornou-se carregada com outras espécies de zinco que não possuíam o cianeto em sua estrutura e que ocuparam as ligações químicas do grupamento funcional orgânico do extratante Cyanex 921®.

4. Conclusão

Os resultados experimentais conseguidos possibilitaram obter as seguintes principais conclusões:

- a) O aumento da concentração de Cyanex 921®, na fase orgânica, proporcionou um aumento no percentual de extração de cianeto.
- b) A presença de zinco na fase aquosa de alimentação favoreceu a extração de cianeto (38,48%), em comparação com o resultado sem a presença de zinco (35,50%), para os sistemas com 9,0 g de Cyanex 921®, na fase orgânica.
- c) O valor de pH da fase aquosa de alimentação igual a 9,0 foi aquele que apresentou os resultados mais elevados para o percentual de extração de cianetos.

Tabela 5 - Resultados experimentais para o percentual de extração de cianeto versus concentração de zinco metálico adicionado à fase aquosa.

	Zn (g/L)	
	2,00	3,00
Concentração Inicial de CN (g/L)	13,97	13,98
Concentração Final de CN (g/L)	8,59	9,61
Extração de CN (%)	38,48	31,24

O emprego de extração por solventes para a recuperação de cianetos presentes em soluções aquosas ainda encontra-se em uma fase embrionária de investigação tecnológica, contudo os resultados conseguidos nesse trabalho estimulam o prosseguimento dos estudos visando a elevar o percentual de extração de cianetos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao PROBIC-FAPEMIG-UFMG pelo apoio sob a forma de uma bolsa de iniciação científica e ao Programa Institutos do Milênio-MCT/CNPq- Projeto Água: Uma Visão Mineral pelo apoio financeiro que possibilitou a realização desse trabalho experimental.

6. Referências bibliográficas

1. SCOTT, J.S. An overview of cyanide treatment methods for gold mill effluents. In: Cyanide and the Environment Conference, Ed. D. van Zyl, Tucson, Arizona (USA). *Proceedings of Cyanide and the Environment Conference*, v. 2, p.307-327, 1984.
2. MARTIN, M.I., ALGUACIL F.J. Synergism in gold-cyanide extraction with Primene JMT-CYANEX 925 mixed

extractant system. *Hydrometallurgy*, 49, p. 309-32, 1998.

3. CARAVACA, C., ALGUACIL F.J., SASTRE A. The use of primary amines in gold (I) extraction from cyanide solutions. *Hydrometallurgy*, 40, p. 263-275, 1996.
4. BRIGHT, J.H. A feasibility study for the extraction of cyanide from aqueous solution by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide (TOPO). Progress Report number 83-17, American Cyanamid Company-USA, 4 pages, 1983.
5. ALGUACIL, F.J., CARAVACA C., MOCHON J., SASTRE A. Solvent extraction of Au (CN)₂ with mixtures of the amine Primene JMT and the phosphine oxide CYANEX 923. *Hydrometallurgy*, 44, p. 359-369, 1997.
6. ALGUACIL, F.J., CARAVACA C., COBO A., MARTINEZ, S. The extraction of gold (I) from cyanide solutions by the phosphine oxide CYANEX 921. *Hydrometallurgy*, 35, p. 41-52, 1994.
7. ALGUACIL, F.J., CARAVACA C. Synergistic extraction of gold(I) cyanide with the primary amine Primene JMT and the phosphine oxide CYANEX 921. *Hydrometallurgy*, 42, p. 197-208, 1996.
8. ANDRADE, R.C. Extração por solventes aplicada à recuperação de cianetos. Relatório Final de Bolsa de Iniciação Científica PROBIC-FAPEMIG-UFMG. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil: fevereiro, 2004. 13p.

Artigo recebido em 17/01/2005 e aprovado em 01/06/2005.



A nova maneira de enviar
um trabalho para a REM
www.rem.com.br