



REDEMAT

Rede Temática em Engenharia de Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“ELUIÇÃO DE RESINAS BASE FORTE CARREGADAS COM
COMPLEXOS METÁLICOS DE OURO E DE COBRE”**

ADÉLIA MOREIRA OLIVEIRA

Ouro Preto, junho, 2005

UFOP – CETEC – UEMG

**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS – REDEMAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**“ELUIÇÃO DE RESINAS BASE FORTE CARREGADAS COM
COMPLEXOS METÁLICOS DE OURO E DE COBRE”**

AUTORA: ADÉLIA MOREIRA OLIVEIRA

ORIENTADOR: PROF. VERSIANE ALBIS LEÃO

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação da Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Ouro Preto, junho de 2005

Aos meus pais,
a quem dedico mais essa vitória.

Agradecimentos

À Deus, pela presença constante em minha vida!

Ao meu orientador, prof. Dr. Versiane Albis Leão, por dividir comigo os seus conhecimentos.

Aos mestres, em especial ao prof. Dr. Eucler B. Paniago, pelo incentivo na carreira acadêmica.

À equipe do Núcleo de Valorização de Materiais Minerais - NVMM da UFOP, pelo apoio durante a execução desse trabalho.

Ao Instituto do Milênio: Água – Uma Visão Mineral, pela realização das análises de espectroscopia Raman.

Aos meus irmãos, Adelaine e Douglas, pelo amor incondicional.

Ao Henrique, pela compreensão e cumplicidade.

A todos os meus amigos e às queridas MUVUCANAS, pela inesquecível convivência.

À Fundação Gorceix, por financiar o meu mestrado.

Resumo

Devido aos acidentes recentes, com liberação de cianeto, que provocaram grande mortandade de peixes, a indústria do ouro vem sofrendo forte pressão no sentido de estabelecer novas práticas para o manuseio do cianeto. A filosofia, mais moderna, adotada é a mineração de ouro com emissão zero de cianeto para as bacias de rejeito. Isso é conseguido, entre outros processos, através da recuperação de cianeto usando resina de troca iônica ou pela substituição do cianeto pelo íon tiosulfato como complexante do metal.

O objetivo desse trabalho foi utilizar resinas de troca iônica na adsorção de complexos de cianeto e tiosulfato com ouro e com cobre, visando estudar a eluição destes íons. Foram realizados ensaios de adsorção, em batelada, utilizando dois tipos de resinas comerciais: Purolite A500[®] (matriz de poliestireno-divinilbenzeno, grupo de troca trimetilamônio quaternário, macroporosa) e Bayer AP247[®] (matriz poliacrílica, grupo de troca trimetilamônio quaternário, macroporosa). As soluções sintéticas de carregamento dos cianocomplexos tinham concentração de cobre que variava de 120 a 300mg/L e de ouro, entre 200 e 400mg/L. Já as soluções de complexos com tiosulfato continham 500mgCu/L e 200mgAu/L. A eluição destes complexos foi realizada com soluções 1,0mol/L de NaNO₃ e de NaSCN, através de experimentos em coluna, à temperatura de 50°C. A caracterização da fase eluída foi conduzida através da utilização da espectroscopia Raman.

Os resultados dos experimentos de adsorção mostraram um carregamento médio, para a resina Purolite A500[®], de 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina e, para a resina Bayer AP247[®], de 13,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina nos experimentos na presença de cianeto. As concentrações médias dos tiosulfatos de ouro e de cobre na resina Purolite A500[®] foram de 13,4mg/mL-resina e 4,8mg/mL-resina, respectivamente. Enquanto que as concentrações dos tiosulfatos de ouro e de cobre na resina Bayer AP247[®] foram de 13,9mg/mL-resina e 5,6mg/mL-resina, respectivamente.

Os resultados dos experimentos de eluição indicaram, para a resina Purolite A500[®], carregada com cianocomplexos de ouro e de cobre, que o NaNO₃ e o NaSCN eluíram, respectivamente, 76,0% e 89,9% do cobre carregado. A recuperação do ouro foi de 9,7%, com NaNO₃, e de 89,9% quando a resina foi eluída com NaSCN. Os resultados dos experimentos de eluição da

resina Bayer AP247[®], carregada com cianocomplexos metálicos, mostraram que 91,0% do ouro e 68,4% do cobre foram eluídos com NaNO₃ enquanto 88,0% de ouro e 78,8% de cobre foram eluídos com NaSCN.

Para a resina Purolite A500[®], carregada com tioissulfatos de ouro e de cobre, o NaSCN eluíu 91,1% do ouro e 52,0% do cobre. Enquanto o NaNO₃ recuperou 34,5% do ouro e 41,9% do cobre. Pelos resultados dos experimentos de eluição, observou-se que, para a resina Bayer AP247[®], carregada com tioissulfatos de ouro e de cobre, a recuperação do ouro passou de 47,1% (NaNO₃) para 90,3% (NaSCN). Por outro lado, a eluição do cobre, com NaSCN, foi reduzida em relação à aquela obtida com NaNO₃, passando de 53,3% (NaNO₃) para 37,0% (NaSCN). Os resultados dos experimentos de eluição mostraram que, independentemente do tipo de matriz e do tipo de complexos (cianeto ou tioissulfato) carregados, a eluição do ouro foi melhor quando conduzida com NaSCN do que com NaNO₃.

A espectroscopia Raman das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], carregadas com cianocomplexos de ouro e de cobre, indicou a presença de dois diferentes cianocomplexos de cobre ($[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$) e do cianocomplexo de ouro ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$). Os espectros das soluções de eluição contendo NaNO₃ e NaSCN, obtidas a partir das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], e das resinas eluídas, sugeriram que o mecanismo de eluição dos cianocomplexos de ouro e de cobre baseia-se em troca iônica.

Abstract

The gold industry is currently under pressure to adopt new cyanide management policies due to recent accidents involving cyanide spills, which had a profound impact in the aquatic life of the rivers that received these streams. The philosophy is gold mining with zero cyanide emissions. This aim can be achieved, among other processes, through cyanide recycling using ion exchange resins or its replace by thiosulfate as gold lixiviant.

This work sought to study the application of anionic exchange resins to sorb either cyanide or thiosulfate complexes of both copper and gold. The focus was to study the elution of gold and copper complexes. Two different ion exchange resins were studied: Purolite A500[®] (macroporous, styrene-divinylbenzene matrix, trimethylammonium as exchange group) and Bayer AP247[®] (polyacrylic, macroporous, trimethylammonium as exchange group). Batch sorption experiments were carried out at 25°C with solutions made up of 120 - 300mgCu/L and 200 - 400mgAu/L in cyanide systems. Conversely the loading solutions contained 500mgCu/L and 200mgAu/L in thiosulfate solutions. Elution of both types of complexes was studied with either 1.0mol/L NaNO₃ or NaSCN in column experiments, at 50°C. The aqueous phase after elution and the resins were characterized by Raman spectroscopy.

Loading experiments have shown an average loading of 31.8mgCu/mL-resin and 15.7mgAu/mL-resin for Purolite A500[®], and 13.8mgCu/mL-resin and 21.4mgAu/mL-resin for Bayer AP247[®] in cyanide solutions. Metal loadings reached 13.4mgAu/mL-resin and 4.8mgCu/mL-resin for Purolite A500[®] while a metal uptake of 13.9mgAu/mL-resin and 5.6mgCu/mL-resin in Bayer AP247[®] resin was achieved.

Nitrate and thiocyanide were able to elute 76.0% and 89.9% copper, respectively, from Purolite A500[®] loaded with metallic cyanocomplexes. Sodium nitrate did not elute gold cyanide from the styrene resin: only 10% was extracted. Conversely NaSCN extracted 90% gold from the same resin. Elution experiments carried out with Bayer AP247[®] loaded with gold and copper cyanides showed that 91.0% Au and 68.4% Cu could be removed with NaNO₃ while 88.0% gold and 78.8% copper were eluted with NaSCN.

For the resins loaded with gold and copper thiosulfate complexes, thiocyanide extracted 91.1% Au and 52.0% Cu while NaNO_3 eluted 34.5% Au and 41.9% Cu from Purolite A500[®]. For Bayer AP247[®], thiocyanide showed a better gold elution (90.3%) than nitrate (47.1) after 20 bed volumes passing the resin bed. Conversely copper elution was better with nitrate (53.3%) than with thiocyanide (37.7%). It was observed that gold elution was always better with NaSCN than with NaNO_3 regardless the resin type or metal ligand (CN^- or $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Raman spectroscopy showed the presence of two copper cyanocomplexes ($[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ and $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$) loaded on both resins (Purolite A500[®] and Bayer AP247[®]) as well as gold cyanide ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$). The eluates produced during elution of both resins with either NaNO_3 or NaSCN suggested that elution was accomplished by an ion exchange mechanism.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	8
2.1. Adsorção.....	8
2.2. Eluição.....	15
2.3. Caracterização da fase eluída.....	25
3. Relevância e Objetivos.....	28
4. Metodologia.....	30
4.1. Materiais.....	30
4.1.1. Reagentes.....	30
4.1.2. Equipamentos.....	31
4.2. Procedimento Experimental.....	31
4.2.1. Experimento de adsorção.....	31
4.2.2. Experimento de eluição.....	33
4.2.3. Experimento de caracterização.....	35
4.2.3.1. Preparo das resinas, da solução de eluição e da solução sintética correspondente à fase eluída.....	35
4.2.3.2. Espectroscopia Raman.....	36
5. Resultados e discussão.....	37
5.1. Adsorção.....	37
5.2. Eluição.....	38
5.3. Caracterização das resinas e das fases eluídas.....	55
6. Conclusões.....	72
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	74

8. Referências Bibliográficas.....75

Apêndice I.....81

Lista de figuras

Figura 1: Representação esquemática dos experimentos de eluição.....	34
Figura 2: Montagem dos experimentos de eluição.....	35
Figura 3: Eluição de cianocomplexos de ouro e cobre da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L NaNO ₃ e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50 ⁰ C. Carregamento: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.....	39
Figura 4: Eluição de cianocomplexos de ouro e cobre da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L NaSCN e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50 ⁰ C. Carregamento: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.....	39
Figura 5: Eluição de cianocomplexos de ouro e cobre da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0mol/L NaNO ₃ com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; à 50 ⁰ C. Carregamento de 13,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.....	40
Figura 6: Eluição de cianocomplexos de ouro e cobre da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0mol/L NaSCN e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50 ⁰ C. Carregamento: 13,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.....	40
Figura 7: Eluição de tiosulfatos de ouro e de cobre da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L NaNO ₃ ; pH 10,50±0,50; 50 ⁰ C. Carregamento: 4,8mgCu/mL-resina e 13,4mgAu/mL-resina.....	43
Figura 8: Eluição de tiosulfatos de ouro e de cobre da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L NaSCN; pH 10,5±0,5; 50 ⁰ C. Carregamento: 4,8mgCu/mL-resina e 13,4mgAu/mL-resina.....	44
Figura 9: Eluição de tiosulfatos de ouro e de cobre da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0mol/L NaNO ₃ ; pH 10,50±0,50; 50 ⁰ C. Carregamento: 5,6mgCu/mL-resina e 13,9mgAu/mL-resina.....	44

Figura 10: Eluição de tiosulfatos de ouro e de cobre da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0mol/L NaSCN; pH 10,50±0,50; 50 ⁰ C. Carregamento: 5,6mgCu/mL-resina e 13,9mgAu/mL-resina.....	45
Figura 11: Mecanismo eletroquímico de lixiviação de ouro pelo sistema tiosulfato amoniacal (Aylmore and Muir, 2001).....	46
Figura 12: Perfil de eluição da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L de NaNO ₃ , com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50 ⁰ C.....	49
Figura 13: Perfil de eluição da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L de NaSCN, com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50 ⁰ C.....	50
Figura 14: Perfil de eluição da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0mol/L de NaNO ₃ , com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50 ⁰ C.....	51
Figura 15: Perfil de eluição da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0mol/L de NaSCN, com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50 ⁰ C.....	51
Figura 16: Perfil de eluição da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L de NaNO ₃ ; pH 10,50±0,50; 50 ⁰ C.....	52
Figura 17: Perfil de eluição da resina Purolite A500 [®] , usando 1,0mol/L de NaSCN; pH 10,50±0,50; 50 ⁰ C.....	53
Figura 18: Perfil de eluição da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0 mol/L de NaNO ₃ ; pH 10,50±0,50; 50 ⁰ C.....	54
Figura 19: Perfil de eluição da resina Bayer AP247 [®] , usando 1,0mol/L de NaSCN; pH 10,50±0,50; 50 ⁰ C.....	54
Figura 20: Espectro Raman da solução aquosa contendo cianocomplexo de cobre (6000mgCu/L) e 200mg/L de cianeto livre, em pH 10,5±0,50.....	56

Figura 21: Espectro Raman da solução aquosa contendo cianocomplexo de ouro (7500mgAu/L) e 200mg/L de cianeto livre, em pH 10,50±0,50.....	57
Figura 22: Espectro Raman da solução aquosa de nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	58
Figura 23: Espectro Raman da solução aquosa de tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	58
Figura 24: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de cobre (4800mgCu/L) com nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	59
Figura 25: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de cobre (4800mgCu/L) com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	60
Figura 26: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de ouro (3200mgAu/L) com nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	61
Figura 27: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de ouro (3200mgAu/L) com tiocianato de sódio (1mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	62
Figura 28: Espectro Raman da resina Purolite A500 [®] carregada com cianocomplexo de cobre e ouro. Carregamento da resina: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.....	63
Figura 29: Espectro Raman da resina Bayer AP247 [®] carregada com cianocomplexo de cobre e ouro. Carregamento da resina: 15,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.....	63

Figura 30: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Purolite A500 [®] com nitrato de sódio (1,0mol/L) com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 5800mgCu/L e 65mgAu/L.....	65
Figura 31: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Purolite A500 [®] com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 32mgCu/L e 840mgAu/L.....	66
Figura 32: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Bayer AP247 [®] com nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 960mgCu/L e 3200mgAu/L.....	67
Figura 33: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Bayer AP247 [®] com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 3800mgCu/L e 5000mgAu/L.....	68
Figura 34: Espectro Raman da resina Purolite A500 [®] eluída com 1,0mol/L de NaNO ₃ . Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	69
Figura 35: Espectro Raman da resina Bayer AP247 [®] eluída com 1,0mol/L de NaNO ₃ . Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	69
Figura 36: Espectro Raman da resina Purolite A500 [®] eluída com 1,0mol/L de NaSCN. Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	70
Figura 37: Espectro Raman da resina Bayer AP247 [®] eluída com 1,0mol/L de NaSCN. Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.....	71

Lista de tabelas

Tabela 1: Efeito do pH no carregamento de ouro na resina IRA-400 [®] (Fleming e Cromberge, 1984).....	9
Tabela 2: Adsorção de cianeto livre e cianocomplexos metálicos na resina IONAC ASP-1P [®] . Concentração em mg de metal/L ou mg CN ⁻ /L (Leão e Ciminelli, 1998).....	11
Tabela 3: Características das resinas estudadas por Leão e Ciminelli (2000).....	11
Tabela 4: Características das resinas estudadas por Nicol e O'Malley (2001).....	14
Tabela 5: Eluição dos cianocomplexos metálicos de uma série de resinas macroporosas, base forte, usando soluções (2mol/L) de NaNO ₃ e de NaCl (Leão e Ciminelli, 2000).....	21
Tabela 6: Eluição dos cianocomplexos metálicos das resinas Dowex 1 X 8 [®] e Bayer AP247 [®] , usando NaSCN e NaNO ₃ como eluentes e a temperaturas de 25 °C e 50°C (Riani, 2003).....	23
Tabela 7: Resinas de troca iônica comerciais estudadas no presente trabalho.....	30

O48e Oliveira, Adélia Moreira.
Eluição de resinas base forte carregadas com complexos metálicos de ouro e de cobre [manuscrito] / Adélia Moreira Oliveira. – 2005.
xv, 82f.: il. color., grafs., tabs., fotos.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Área de concentração: Processos de Fabricação e Aplicação.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola De Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP/CETEC/UEMG.

1. Materiais – Análise - Teses. 2. Análise espectral - Teses. 3. Resina de troca iônica - Teses. 4. Cianetos – Teses. 5. Ouro – Metalurgia – Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. II. Rede Temática em Engenharia de Materiais. III. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais IV. Universidade do Estado de Minas Gerais. V. Título.

CDU: 620.1

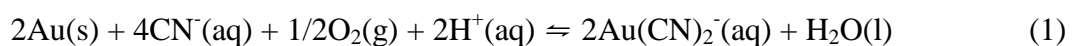
Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

1. Introdução

Durante todo o período anterior ao desenvolvimento do processo de cianetação, a extração do ouro envolveu, quase que exclusivamente, o uso da separação gravítica, bem como operações e processos complementares a esta, tais como a cominuição, a classificação e, posteriormente, a amalgamação. Porém, uma vez esgotados os minérios de mais fácil lavra e extração, os mineradores depararam-se com as dificuldades de extração de ouro fino e ouro associado a sulfetos, para os quais as técnicas de separação gravítica e amalgamação não se mostravam tão eficientes. Os processos envolvendo a utilização do cloro, empregado de forma complementar à separação gravítica ou no tratamento de concentrados de sulfetos, eram onerosos e inadequados para a extração direta a partir dos minérios. Foi nesse cenário, que surgiu o processo hidrometalúrgico de cianetação. Essa técnica foi patenteada por três escoceses, um químico-metalúrgico, John S. MacArthur, e dois irmãos médicos, Robert e William Forrest (Ciminelli e Gomes, 2002).

A cianetação tornou-se, desde então, o mais importante e disseminado processo hidrometalúrgico, empregado mundialmente, pela indústria de extração de ouro (Ciminelli, 1995, Trindade e Filho, 2002). Embora a etapa de cianetação tenha sido pouco alterada, o fluxograma global incorporou uma série de desenvolvimentos e aperfeiçoamentos tecnológicos, de forma a tratar minérios cada vez mais complexos e de mais baixo teor (Ciminelli, 1995).

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



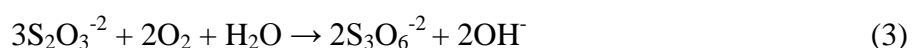
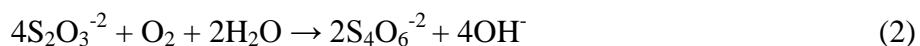
É importante destacar que o metal é um componente de menor proporção diante dos demais constituintes do minério: extraem-se alguns poucos gramas de ouro por tonelada de minério tratado. As condições termodinâmicas permitem também que alguns dos metais de transição, presentes na composição mineralógica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

Em função da grande toxicidade que o cianeto apresenta ao ser liberado para o meio ambiente, principalmente no que se refere à vida aquática dos rios que recebem esses efluentes, a legislação ambiental vem tornando-se cada vez mais rigorosa em relação aos limites permissíveis no descarte. Isso implica na necessidade de desenvolvimento tecnológico, no que diz respeito ao tratamento de efluentes para destruição/recuperação do cianeto, e busca de reagentes alternativos (Ciminelli, 1995). Isto é reforçado pelo fato de o “Cyanide Management Code” fixar em 50mg/L a máxima concentração de cianeto nas barragens (Riani, 2003).

Uma série de acidentes que resultaram na contaminação de rios com cianeto geraram uma forte pressão para que: i) sistemas alternativos de lixiviação fossem desenvolvidos ou ii) um maior controle das emissões de CN⁻ fossem realizados.

Em termos de agentes lixiviantes alternativos, o íon tiosulfato tem recebido bastante atenção nos últimos anos. Em comparação ao íon cianeto, o íon tiosulfato apresenta algumas vantagens: baixa toxicidade, baixo custo mercadológico e rápida lixiviação, principalmente quando se refere a minerais refratários (Zhang e Dreisinger, 2002). Por essas razões, o íon tiosulfato tem sido considerado o lixivante com melhor potencial para substituir o processo de cianetação (Zhang e Dreisinger, 2002). Neste caso, após a lixiviação, o complexo de tiosulfato com ouro é recuperado através de adsorção em resinas de troca iônica.

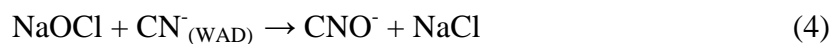
Entretanto, alguns problemas associados com a metaestabilidade do íon tiosulfato são ressaltados. Este sofre oxidação e degrada-se durante o processo de lixiviação de ouro. O mecanismo desta oxidação é pouco estudado. O que se sabe é que vários politionatos são formados. Os tetra e tritionatos são formados predominantemente durante este processo (West-Sells et al., 2003). As formações destas espécies são mostradas pelas equações 2 e 3 a seguir, para um sistema onde o oxidante é o oxigênio:



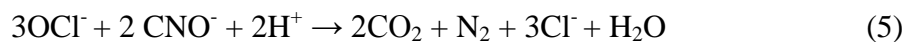
Esses ânions provocam o envenenamento da resina de troca iônica, inibindo a adsorção dos complexos de ouro e cobre com tiosulfato. Esse fenômeno foi observado por Nicol e O'Malley (2002) e West-Sells et al. (2003). Estando a resina envenenada, a adsorção dos complexos é restrita, o que afeta diretamente a próxima etapa do processo, a eluição, e, posteriormente, a recuperação do metal precioso.

Quanto ao gerenciamento do uso de cianeto, destacam-se os processos de destruição do agente lixiviante (métodos biológicos, químicos e fotolíticos). No método biológico de degradação, bactérias, fungos e algas aeróbicas são usados para degradar tanto cianeto como tiocianato, diminuindo a concentração desses íons em solução permitindo, assim o descarte do efluente para a barragem de rejeito ou a sua recirculação no processo. Em condições ótimas, os microorganismos são capazes de biooxidar o cianeto livre, passando de 250mg/L para 0,1mg/L no intervalo de 4 a 5 horas (Young, 2001; Adams et al., 2001; Whitlock, 2001). Essa tecnologia apresenta limitações para sua aplicação industrial devido a alguns fatores, entre eles: inexistência de empreendimentos em grande escala e, além disso, os custos requeridos para a realização de testes pilotos são maiores quando comparados com as tecnologias de tratamento químico (Whitlock, 2001).

O processo de cloração alcalina é outro método de destruição de cianeto e consiste na produção de cianato a partir de cianeto WAD (“Weak acid dissociable”, cianocomplexos de zinco, níquel e 2/3 do cianocomplexo de cobre). O reagente normalmente usado é o hipoclorito de sódio (ou de cálcio), equação 4 (Goode et al., 2001).



sendo que o cianato produzido é novamente oxidado, pelo OCl^- , a gás nitrogênio e dióxido de carbono, como mostrado na equação 5.

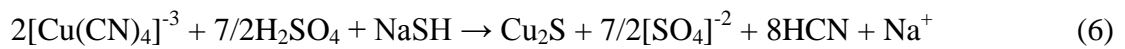


Um dos objetivos do processo de cloração alcalina é não permitir a hidrólise do cianato a amônia, tornando possível a produção de nitrogênio e dióxido de carbono ao final do processo. Também, outra característica importante é que o íon ferrocianeto é oxidado a ferricianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, forma que possui baixos níveis de toxicidade. Um ponto negativo da aplicação deste processo é o alto custo de reagentes (Goode et al., 2001).

Outro processo de destruição de cianeto é o processo INCO SO_2/ar (Goode et al., 2001) que consiste na reação do dióxido de enxofre e ar com o cianeto livre e os cianocomplexos metálicos, assim como o íon tiocianato, para produzir cianato. Pode-se ainda citar a aplicação de sulfato ferroso, que implica na precipitação dos metais na forma de compostos de ferri/ferrocianeto ($\text{Me}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) onde $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$, ou similares, que possuem baixa solubilidade. Entretanto, o cianeto não é destruído e sim convertido em um forma mais estável, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Também apresenta a desvantagem do alto custo de reagentes (Goode et al., 2001).

Entre os processos de reciclagem e recuperação de cianeto, destacam-se o AVR (Acidificação, Volatilização e Recuperação de cianeto) e sua variação, Cyanisorb. Tais processos consistem na acidificação dos efluentes de usinas de processamento de ouro com ácido sulfúrico, em $\text{pH} < 4$ (pH entre 5 e 7, no caso do processo Cyanisorb), provocando assim a dissociação dos cianocomplexos WAD em cianeto de hidrogênio. O $\text{HCN}_{(\text{aq})}$ é então volatilizado, através da passagem de ar em contra-corrente com a solução. A mistura ar/ HCN é reneutralizada em uma solução cáustica ($\text{NaOH}, \text{Ca}(\text{OH})_2$), para converter o HCN à NaCN ou $\text{Ca}(\text{CN})_2$ e então ser reciclado (Young, 2001; Fleming, 2001; Jay, 2001).

Outro processo proposto para a reciclagem de CN^- é denominado MNR/SART (Jay, 2001; Fleming, 2001; Barter et al., 2001) e foi proposto para reciclar cianeto em processos tratando minérios de ouro-cobre. Este processo é formado por uma etapa de separação sólido-líquido que gera uma solução clarificada de cianeto de cobre. Soluções de NaSH ou de Na_2S são adicionadas à solução clarificada, que é também acidificada para pH menor que 5 pela adição de ácido sulfúrico. Forma-se assim um precipitado, Cu_2S , que é então recuperado por filtração, no processo MNR, ou adensamento no processo SART. O $\text{HCN}_{(g)}$, que é gerado na reação de acidificação, é volatilizado e reabsorvido em uma solução alcalina (Jay, 2001). A reação de precipitação do sulfeto de cobre está apresentada na equação 6.



Minerais, carvão ativado e resinas são materiais adsorventes que também podem ser aplicados para adsorver cianeto ou cianocomplexos de soluções cianetadas. O cianeto é adsorvido através do contato da solução com o material. O material é separado da solução por gravidade ou flotação. A finalidade dessa adsorção é concentrar o cianeto em um menor volume e, depois da dessorção, o cianeto ser recirculado (Young, 2001).

Resinas de troca iônica são materiais sintéticos com uma matriz inerte, usualmente poliestireno em ligação cruzada (“cross-linked”) com divinilbenzeno e grupos funcionais ionizáveis. Existem, basicamente, dois tipos de resinas para adsorção de soluções cianetadas: as de base forte, nas quais os grupos funcionais são sais do íon amônio quaternário e as de base fraca, cujos grupos funcionais são aminas primárias, secundárias ou terciárias (Freitas e Costa, 2002). As resinas de base forte podem ser usadas para adsorver cianocomplexos sem necessidade de ajuste de pH, além de possuírem alta capacidade de carregamento, enquanto as de base fraca, em geral, somente podem trocar íons em valores mais baixos de pH e possuem também uma baixa capacidade de carregamento, fatores que dificultam sua aplicação (Freitas e Costa, 2002; Zhang e Dreisinger, 2002).

A tecnologia de resinas de troca iônica mostra-se eficiente para reciclagem de cianeto e recuperação de complexos de tiosulfato com ouro, pois apresenta elevada afinidade pelos complexos dos metais de transição, como o de cobre, o mais comum em efluentes dos processos de cianetação. Além de poderem tratar tanto soluções clarificadas como em polpa,

as resinas possuem uma gama de características físico-químicas, tais como tipo de matriz, grupo funcional específico, porosidade, entre outros, que proporcionam versatilidade na escolha da resina mais adequada para determinada aplicação (Riani, 2003).

O processo Augment (Jay, 2001) é um exemplo de utilização de resinas de troca iônica, para o tratamento de efluentes do processamento de minérios ouro-cobre. O efluente é colocado em contato com uma resina comercial, base forte, para adsorver o cianocomplexo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$. Uma solução contendo cianeto de cobre, com uma razão de CN/Cu de 3,5 a 4,1 e concentração de cobre acima de 10g/L, é usada para a eluição da resina. Ao entrar em contato com esta solução, o $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ se converte em $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e então 1/3 do cobre é eluído. A resina eluída é então regenerada com ácido sulfúrico para precipitar o $\text{CuCN}_{(s)}$ nos seus poros. Novamente, em contato com o efluente, a resina contendo o CuCN adsorve o cianeto livre e forma o $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ (Jay, 2001).

Embora a adsorção com resinas possa ser facilmente realizada, a eluição enfrenta alguns problemas, sendo a etapa chave do processo. A eluição de resinas de base forte não é simples, pois a ligação da resina com o cianocomplexo é bastante forte. Entre as alternativas disponíveis estão soluções salinas concentradas envolvendo, por exemplo, íons tiocianato e nitrato que competem com o cianocomplexo pelos sítios de adsorção na resina (Freitas e Costa, 2002).

Estudos sobre a eluição de cianocomplexos metálicos de resina troca iônica base forte datam de 1986, quando Fleming (1986) realizou experimentos de eluição de cianocomplexo de ouro de resinas de troca iônica com tiocianato de amônio, verificando que esse reagente podia ser utilizado para eluir ouro de resina troca iônica base forte. Em 2000, Lukey et al. (2000a) estudaram também a aplicação de tiocianato de potássio e de amônio na eluição de cianocomplexos metálicos de resinas troca iônica. Neste mesmo ano, Leão e Ciminelli (2000) realizaram experimentos de eluição de cianocomplexos metálicos de resinas troca iônica base forte com NaCl e NaNO_3 . Estes estudos serão revistos no item 2.

Já o relato de eluição de resinas de troca iônica base forte, carregadas com complexos de tiosulfatos é mais recente. Nicol e O'Maley (2001) estudaram a eluição de complexos de tiosulfatos metálicos de resinas base forte com íons nitrato, tiocianato e tiosulfato. Os

autores notaram que os íons nitrato e tiocianato eram melhores eluentes que o tiosulfato de amônio.

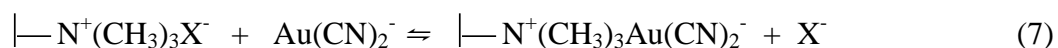
Considerando a eluição salina de cianocomplexos metálicos, vários trabalhos (Leão e Ciminelli, 2000, Riani, 2003) mostraram que o íon tiocianato é mais eficiente (maior rendimento e extração mais rápida) do que o íon nitrato. Nicol e O'Malley (2001) verificaram que este comportamento também é observado para o sistema ouro-tiosulfato, sugerindo que o melhor desempenho do íon tiocianato independe do tipo de sistema estudado (cianeto ou tiosulfato). Neste trabalho é estudada a eluição, com íon nitrato e tiocianato, de resinas carregadas com cianocomplexos de ouro e de cobre e complexos de tiosulfato com ouro e com cobre, objetivando confirmar o melhor efeito do íon tiocianato em relação ao íon nitrato. Além disso, as soluções obtidas durante a eluição das resinas carregadas com cianocomplexos são caracterizadas, utilizando-se a espectroscopia Raman.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Adsorção

Um dos primeiros estudos sobre o uso de resinas para recuperar cianeto é datado de 1956 (Young, 2001). Porém, são vários os estudos da aplicação de resinas na recuperação de ouro: nos anos 50, na antiga URSS; na mina de Golden Jubille (África do Sul) nos anos 80 e outros. O relato de adsorção de cianocomplexos metálicos em resinas é ainda mais facilmente encontrado (Tram et al., 2001).

A adsorção de cianocomplexos metálicos em resinas de troca iônica base forte, se dá através da troca entre o ânion que está acoplado ao grupo funcional e o cianocomplexo aniônico presente na solução, como mostra a reação 7, para o íon aurocianeto:



onde o símbolo — representa a matriz inerte da resina, geralmente poliestireno. Reações similares acontecem com os demais cianocomplexos formados durante a extração de ouro (Fleming e Cromberge, 1984).

Na década de 80, Fleming e Cromberge (1984) realizaram estudos sobre a extração de cianeto de ouro por duas resinas de troca iônica base forte: IRA-400[®] e A101DU[®] (matriz de poliestireno-divinilbenzeno e grupo funcional amônio quaternário). Os autores estavam interessados em desenvolver um processo alternativo ao carvão ativado para recuperação do ouro presente nas lixívias. Foram avaliados os efeitos que o pH, a força iônica, a competição entre os íons e a agitação exerciam sobre a taxa de extração do metal e sobre a capacidade de troca da resina. A solução de adsorção foi preparada pela solubilização, em água, de aurocianeto de potássio.

Para avaliar a seletividade das resinas de troca iônica base forte foram utilizadas soluções que continham os complexos dos metais: ouro, prata, cobre, níquel, zinco, cobalto e ferro e um excesso de íons cianeto livre, com uma concentração de aproximadamente 10^{-4} mol/L. Os

valores de pH destas soluções estavam na faixa de 2 a 11 (Fleming e Cromberge, 1984).

Ensaio em batelada avaliaram o efeito que a competição entre os íons exercia na adsorção do cianeto de ouro. Um volume de 5 a 10mL de resina e 5L da solução multicomponente, foram colocados em contato em “shaker” e a concentração de íons na resina foi determinada por diferença entre a concentração inicial e final na solução, após a adsorção (Fleming e Cromberge, 1984). Os resultados dos experimentos mostraram que altos carregamentos de ouro puderam ser alcançados quando não existia a competição com outros íons na solução. Além disso, após os primeiros 20 a 30 minutos de adsorção, a taxa de carregamento de ouro foi praticamente constante e independente da concentração do metal em solução (Fleming e Cromberge, 1984).

Na determinação da influência do pH sobre a seletividade de resinas base forte, para o íon aurocianeto, uma solução contendo concentrações equimolares dos vários cianocomplexos metálicos foi bombeada através do leito da resina até que o equilíbrio fosse alcançado. Estes experimentos foram repetidos para vários valores de pH. A tabela 1 apresenta os resultados do efeito do pH no carregamento de ouro na resina de troca iônica base forte, Amberlite IRA-400[®]. Observou-se que o pH não afetou significativamente a taxa nem o carregamento do metal (Fleming e Cromberge, 1984).

Tabela 1: Efeito do pH no carregamento de ouro na resina IRA-400[®] (Fleming e Cromberge, 1984).

pH	Taxa de carregamento inicial (g/L)/min.	Capacidade de carregamento (g/L)
2,1	0,21	125
3,0	0,23	115
4,0	0,25	115
5,0	0,22	Não determinado
6,0	0,22	129
8,0	0,25	151
10,1	0,24	137
12,0	0,25	117

A força iônica da solução de aurocianeto de potássio foi variada de 0 até 0,05mol/L, pela adição de cloreto de sódio. Os resultados mostraram que esta variável teve um pequeno efeito na taxa de carregamento. Por outro lado, a força iônica afetou significativamente o carregamento de equilíbrio reduzindo-o, o que foi atribuído ao aumento da competição entre o íon $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ e os íons Cl^- pelos sítios de troca na resina (Fleming e Cromberge, 1984).

A influência da agitação na taxa de carregamento foi avaliada em uma coluna de leito fluidizado e em um reator batelada. Na coluna, a solução foi circulada em várias vazões, em pH 6. Nessas condições, a taxa de carregamento era diretamente proporcional à vazão (Fleming e Cromberge, 1984).

Segundo Fleming e Cromberge (1984), para a solução estudada, os resultados dos experimentos de adsorção mostraram que o cobre, o níquel e o zinco foram mais fortemente adsorvidos em resinas de poliestireno do que o ouro. Por outro lado, a adsorção de cobalto, prata e ferro foi menor do que a do metal precioso. Foi concluído que, para o ouro ser eficientemente extraído num processo hidrometalúrgico era necessário que todo o cobre, o níquel e o zinco, em solução, fossem previamente extraídos da solução estudada.

Leão et al. (1998) estudaram a adsorção de efluentes de duas mineradoras: “Fazenda Brasileiro” (Companhia Vale do Rio Doce-CVRD, BA) e “Nova Lima” (Mineração Morro Velho Ltda.- MMV, MG) na resina IONAC ASP-1P[®] (base forte, tipo gel com grupo funcional trimetilamônio quaternário). O efluente “Nova Lima” tinha uma grande quantidade de cianeto livre e baixa concentração dos cianocomplexos de cobre, zinco e ferro. E, ainda, uma quantidade menor de cianocomplexo de ouro e níquel, conteúdos menores que 0,01mg/L. Depois de 60 minutos de carregamento, todas as concentrações se apresentavam abaixo de 1mg/L.

O efluente “Fazenda Brasileiro” possuía 7mg/L Cu, 10mg/L As, 0,01mg/L Au e 12mg/L Fe. As concentrações dos cianocomplexos de zinco e de níquel eram menores que 1mg/L. Todas as espécies, com exceção do arsênio, foram removidas pela resina. Pelos resultados apresentados na tabela 2, foi sugerido que a resina IONAC ASP-1P[®] era adequada para remover os cianocomplexos metálicos e parte do cianeto livre (Leão et al., 1998).

Tabela 2: Adsorção de cianeto livre e cianocomplexos metálicos na resina IONAC ASP-1P®. Concentração em mg de metal/L ou mg CN/L (Leão et al., 1998).

Tempo (min)	“Nova Lima”				“Fazenda Brasileiro”				
	CN	Cu	Fe	Zn	CN	Cu	Fe	Au	As
0	16,5	5	1	3	14,2	7	12	0,01	10
5	8,5	2	<1	<1	16,5	5	10	<0,01	9
20	4,8	<1	<1	<1	13,4	3	6	<0,01	10
60	3,2	<1	<1	<1	8,9	1	1	<0,01	10

Em outro trabalho, Leão e Ciminelli (2000) estudaram o carregamento de cianocomplexos metálicos em resinas de troca iônica, com diferentes grupos de troca, com o objetivo de analisar os efeitos da natureza destes grupos na seletividade das resinas, durante a adsorção de cianocomplexos metálicos. Para este estudo, foram usadas quatro resinas, cujas características estão mostradas na tabela 3.

Tabela 3: Características das resinas estudadas por Leão e Ciminelli (2000).

Resinas	Tipo I	Tipo II	DVB ⁽¹⁾	PA ⁽²⁾	trimetilamônio	trietilamônio	Fabricante
Amberlite IRA-900®	X		X		X		Rohm & Hass
Imac HP 555s®	X		X			X	Rohm & Hass
Purolite A510®		X	X		X ⁽³⁾		Purolite
Purolite A860s®	X			X	X		Purolite

(1) copolímero de poliestireno divinilbenzeno

(2) matriz poliacrídica

(3) um grupo trimetil é substituído por um grupo hidroxietila (----CH₂CH₂OH).

As soluções sintéticas utilizadas no experimento continham uma concentração inicial de 500mgCu/L, 50mgNi/L e 15mgFe/L, simulando uma “barren solution” produzida via cianetação de um minério de ouro-cobre brasileiro. Os experimentos de adsorção foram realizados à temperatura de 25⁰C, colocando em contato 100mL da solução cianetada sintética com 1g de resina, em um “shaker”. Os resultados dos ensaios mostraram que, em 20 horas de contato, a resina Amberlite IRA 900[®] apresentou uma grande afinidade pelo cianocomplexo de níquel (aproximadamente 93,0% de adsorção), seguida de cobre (64,0%) e ferro (41,0%). A mesma seqüência de carregamento foi observada para as resinas Imac HP 555s[®] e Purolite A510[®]. Porém, em uma porcentagem menor de adsorção de ferro, perfazendo uma recuperação de 25,0%, na resina Imac HP 555s[®]. Já a resina Purolite A860S[®] teve uma seqüência de carregamento diferente das outras três: cianocomplexo de cobre (67,0%) seguido por níquel (56,0%) e uma recuperação de ferro de 50,0% (Leão e Ciminelli, 2000).

Além da diferença de matrizes, a diferença dos grupos funcionais também influencia no carregamento das resinas. O grupo de troca trietilamônio quaternário, encontrado na resina Imac HP 555s[®], foi o responsável pelo pequeno carregamento do ferro nessa resina (Leão e Ciminelli, 2000). Observou-se que as resinas com matriz poliacrílica (Purolite A860S[®]) tinham grande afinidade pelos cianocomplexos de alta valência (cianocomplexo de ferro), isso justificado pela presença do grupo (C=O) de grande hidratação nessas resinas. Por outro lado, resinas com matriz de poliestireno (Imac HP555s[®] e IRA 900[®]) são menos hidratadas, explicando assim as suas afinidades por cianocomplexos de níquel que possuem uma valência menor e estão menos hidratados(Leão e Ciminelli, 2001).

Riani (2003) utilizando uma metodologia semelhante à de Leão e Ciminelli (2000, 2001) estudou a adsorção de cianocomplexos em três resinas comerciais: Bayer AP247[®] (matriz poliacrílica, trimetilamônio quaternário como grupo de troca, macroporosa), Ionac SR-7[®] (matriz de poliestireno, tripropilamônio quaternário como grupo de troca, macroporosa) e Dowex 1 X 8[®] (matriz de poliestireno, trimetilamônio quaternário como grupo de troca, tipo gel). As soluções sintéticas tinham concentrações de ferro, de zinco e de cobre variando entre 50 e 500mg/L.

Os resultados dos experimentos de adsorção mostraram que a resina Bayer AP247[®] (matriz poliacrílica) apresentou um maior carregamento relativo do ferro, se comparado com o das

outras resinas estudadas. A ordem de carregamento para esta resina variou a cada concentração de metais em solução. Este comportamento foi atribuído ao fato de que a resina Bayer AP247[®] apresentou um caráter hidrofílico mais acentuado. Avaliando os carregamentos constatou-se que, em menores concentrações de cianocomplexo de ferro (50mg/L), este apresentou um maior carregamento relativo (concentração na resina em relação à concentração inicial em solução). Em todas as outras concentrações, o carregamento relativo do cianocomplexo de zinco foi maior do que os outros cianocomplexos presentes (Riani, 2003).

Já as resinas Ionac SR-7[®] (matriz de poliestireno, grupo de troca tripropilamônio) e a Dowex 1 X 8[®] (matriz de poliestireno, grupo de troca trimetilamônio) apresentaram uma alta afinidade para o zinco em relação aos outros metais, tendo como ordem de carregamento Zn>Cu>Fe para todas as concentrações iniciais em solução. Os menores carregamentos dos cianocomplexos de ferro e de cobre foram observados na resina Ionac SR-7[®]. A explicação para tal carregamento foi a presença do grupo de troca tripropilamônio na sua estrutura. Por outro lado, a resina Dowex 1 X 8[®] exibiu um maior carregamento de cobre quando comparado com os carregamentos das outras resinas estudadas. Isto foi justificado pela maior capacidade de troca da resina tipo gel, frente às outras, que eram macroporosas (Riani, 2003).

Foi sugerido, por Riani (2003), que as resinas selecionadas eram eficientes para recuperar cianocomplexos de ferro, de zinco e de cobre de efluentes gerados na indústria do ouro. Na seleção de uma resina para recuperar zinco e cobre, foi proposto o uso de resinas com matriz de poliestireno, tal como Dowex 1 X 8[®], onde se obteve recuperações do cianocomplexo de zinco em torno de 98,0% e de cobre em torno de 75,0%. A resina Ionac SR-7[®] também se mostrou efetiva na recuperação do cianocomplexo de zinco, alcançando uma recuperação média em torno de 95,0% em algumas concentrações, sendo recomendada quando a adsorção de ferro não era desejada. A resina Bayer AP247[®], com matriz poliacrílica, foi proposta para recuperar, principalmente, os cianocomplexos de ferro de efluentes, obtendo uma recuperação de 100% do metal em algumas concentrações.

Resinas de troca iônica vêm também sendo testadas como uma alternativa ao carvão ativado, principalmente para recuperação de complexos de tiosulfato, uma vez que, esses complexos não são adsorvidos por carvão ativado. Sendo o íon tiosulfato um dos reagentes mais

promissores na substituição do íon cianeto como lixiviante no processo de extração de ouro, cabe aqui também a análise da adsorção desses complexos em resinas de troca iônica. Tanto o tiosulfato de cobre quanto o de ouro podem ser recuperados por resinas de base forte, obtendo-se como resultado um alto carregamento dos metais. Já as resinas de base fraca, apresentam um baixo carregamento para o tiosulfato de ouro, e esse diminui à medida que o pH aumenta. A variação do carregamento com o pH juntamente com a pequena capacidade de adsorção implicam na sugestão da não aplicação de resina de base fraca para adsorver tiosulfato de ouro (Zhang e Dreisinger, 2002).

Nicol e O'Malley (2001) estudaram a adsorção do complexo de tiosulfato com ouro em resinas comerciais base forte e fraca, cujas características estão mostradas na tabela 4. Os experimentos de adsorção foram conduzidos à uma temperatura de 22^oC, em pH 9,5, para resinas de base forte e pH 8,0, para resinas de base fraca, sendo o ajuste feito com NaOH e/ou H₂SO₄.

Tabela 4: Características das resinas estudadas por Nicol e O'Malley (2001).

Resinas	Fabricante	Grupo Funcional	Matriz
A7	Rohm & Hass	Amina secundária	Fenol formaldeído
Amberlite IRA 96 [®]	Rohm & Hass	Amina terciária	Poliestireno-DVB*
Amberlite IRA-45 [®]	Rohm & Hass	Poliamina	Poliestireno-DVB*
Amberlite IRA-402 [®]	Rohm & Hass	Amônio quaternário	Poliestireno-DVB*
Amberlite IRA-900 [®]	Rohm & Hass	Amônio quaternário	Poliestireno-DVB*
Amberjet 4200 [®]	Rohm & Hass	Amônio quaternário	Poliestireno-DVB*
SBG1 [®]	Resintech Inc	Amônio quaternário	Poliestireno-DVB*
WBG30 [®]	Resintech Inc	Amina secundária	Poliestireno-DVB*
Guanidina [®]	Mintek	Guanidina	Poliestireno-DVB*
Minix [®]	Mintek	Butilamina	Poliestireno-DVB*
Zerolita FFIP [®]	BGC	Amônio quaternário	Poliestireno-DVB*
Vitrokele 911 [®]	Rohm & Hass	Amônio quaternário	Poliestireno-DVB*

*DVB- divinilbenzeno

Os ensaios de equilíbrio foram realizados colocando em contato 500mL de solução com diferentes quantidades de resinas, por 24 horas. A capacidade de carregamento foi determinada pela diferença de concentração da solução antes e após o carregamento. Enquanto experimentos cinéticos foram executados colocando-se em contato 0,25g de resina com 1,0L de solução contendo 20g/L de tiosulfato de ouro. Durante 48 horas, foram retiradas amostras de 5mL nos seguintes intervalos de tempo: 0; 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 24; 48 horas (Nicol e O'Malley, 2001). Os resultados dos ensaios comprovaram que as resinas base forte possuíam maior capacidade de carregamento (50 – 85gAu/L) quando comparadas com as resinas base fraca (8 – 20gAu/L) (Nicol e O'Malley 2001).

Nicol e O'Malley (2002) realizaram experimentos de adsorção na resina Amberjet 4200 (tabela 4) utilizando uma solução sintética contendo 0,05mol/L de tiosulfato, 0,2mol/L de amônia e 20mg/L de cobre, ouro, prata, zinco, chumbo, em pH 9,5, para estudar o efeito desses metais no carregamento de ouro. Eles observaram que somente o chumbo competia com o ouro, e os demais metais não influenciaram no carregamento desse metal. Os autores também verificaram que o carregamento dos metais diminuiu ao longo do tempo. Isso foi atribuído à competição do ânion tritionato, formado durante a decomposição do tiosulfato, pelos sítios da resina. Esse ânion provoca o envenenamento da resina inibindo fortemente a adsorção dos complexos de tiosulfato com ouro e com cobre.

Concluindo, resinas de troca iônica podem ser utilizadas tanto para a adsorção de cianocomplexos metálicos, com o objetivo de se regenerar cianeto, quanto na adsorção do complexo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$. De maneira geral, resinas base forte possuem maiores carregamentos que resinas base fraca, entretanto são menos seletivas que as últimas. A maior adsorção se deve aos valores elevados de pH empregados nos processos de lixiviação com cianeto ou tiosulfato.

2.2. Eluição

A eluição é a etapa mais importante, a menos estudada e a mais complexa no uso de resinas de troca iônica base forte para regenerar cianetos. Ao contrário da adsorção, vários problemas são observados.

A eluição pode ser conduzida, entre outros mecanismos, pelo deslocamento para a direita, do equilíbrio da reação 8, que representa a eluição do cianeto de ouro. Esse deslocamento é obtido aumentando-se a concentração do ânion X^- (cloreto, bissulfato, nitrato, tiocianato ou cianato) (Fleming e Cromberge, 1984).



O símbolo — representa a matriz inerte de resina, geralmente poliestireno. Reações similares acontecem com os demais cianocomplexos encontrados nas lixívias de cianetação (Fleming e Cromberge, 1984).

Na eluição de resinas de troca iônica base forte, numerosos reagentes são estudados e propostos como eluentes dos cianocomplexos metálicos. Entre eles, podem-se incluir: tiocianato de amônio ou de potássio, tiouréia, NaOH, nitrato de sódio, H_2SO_4 e cianeto de zinco. Nessa revisão da literatura discutir-se-á a aplicação dos reagentes salinos, com o objetivo de comparar o resultado da eluição, com estes eluentes, daquela realizada pelo íon tiocianato.

Fleming (1986) realizou experimentos de eluição com tiocianato de amônio, objetivando avaliar o efeito da concentração do eluente, do pH e da temperatura na eluição de cianocomplexos de ouro de resinas de troca iônica base forte. O carregamento da resina foi feito através do contato do licor de cianetação de ouro de uma planta piloto, de uma mina da África do Sul. A resina utilizada foi a Amberlite IRA 400[®]. Um volume de 200mL de resina e 1000mL de eluente foram agitados, em um vaso de reação cilíndrico a uma velocidade variável, por um agitador. A solução foi bombeada continuamente do vaso de reação para uma célula de eletrodeposição e retornada por gravidade para o vaso de eluição.

A taxa de eluição, para quatro concentrações de tiocianato, variando de 0,5 a 5,0mol/L, com pH igual a 7 e temperatura de 20⁰C, foi considerada rápida na solução de 5,0mol/L. A concentração de ouro na resina foi reduzida de 4500g/t para menos que 20g/t, em quatro horas, sob condições ambientes. Para as concentrações de tiocianato de 1,0 e 2,0mol/L, a eluição, embora mais lenta, foi considerada eficiente. O efeito do pH foi estudado para uma concentração de eluente de 2,0mol/L de NH_4SCN à temperatura de 20⁰C. A variação do pH

entre 2 e 12, mostrou um pequeno efeito nas taxas de eluição, sendo que a melhor eluição foi alcançada em pH 7 e a pior em pH 2. A taxa de eluição aumentou com o aumento da temperatura, mas foi considerada rápida sob condições ambientes (Fleming, 1986). O autor concluiu que o tiocianato de amônio podia ser usado para eluir cianocomplexo de ouro de resina de troca iônica base forte, mostrando uma boa recuperação, além de uma rápida taxa de eluição.

A eluição seletiva dos cianocomplexos de cobre e de ferro de resinas de troca iônica usando soluções salinas de KCl e MgCl₂ foi estudada por Lukey et al. (2000a). Quatro resinas sintéticas, com grupos de troca dimetilamina, tripropilamina, dipropilamina e trimetilamina e a resina comercial Amberjet 4400[®] (grupo de troca trimetilamônio, tipo gel), foram utilizadas nos experimentos. As resinas foram previamente carregadas com uma solução de cianocomplexos de Au, Zn, Ag, Cu e Fe. Os ensaios de adsorção foram conduzidos em batelada, 20mL de resina foram colocados em contato com 1L de solução, durante 72 horas, a 200 min⁻¹ e à temperatura de 22°C. Os experimentos de eluição foram conduzidos em uma coluna de vidro de 12mm de diâmetro interno, à temperatura de 22°C. A solução eluente foi passada através da coluna com uma vazão de 1,4 – 1,5mL/min (Lukey et al., 2000a).

Os resultados mostraram que soluções salinas podiam ser usadas para eluírem cianocomplexos de ferro e de cobre, seletivamente, de diferentes resinas de troca aniônica, com matriz de poliestireno-divinilbenzeno. As soluções salinas de KCl ou MgCl₂ eluíram eficientemente mais de 80,0% do cianocomplexo de cobre e 99,0% de cianocomplexo de ferro com 12 volumes de leito do eluente. Os cianocomplexos de ouro e de zinco não foram eluídos dessas resinas estudadas (Lukey et al., 2000a).

Considerando as resinas estudadas por Lukey et al. (2000a), a recuperação do cianocomplexo de ferro foi maior que 90,0%, nos primeiros 8 volumes de leito do eluente passados pela coluna. Essa rápida eluição foi atribuída à estrutura octaédrica deste cianocomplexo de ferro ([Fe(CN)₆]₄⁻²) que requer quatro sítios ativos para ser bem absorvido. Em razão da rigidez da estrutura da resina, a presença de quatro grupos metilamônio com geometria adequada para a adsorção do íon ferrocianeto não foi favorecida, devido ao impedimento estérico. Assim sendo, esse cianocomplexo não se encontrava bem ligado à resina, o que facilitou a sua eluição pelo íon cloreto (Lukey et al., 2000a).

A eluição das resinas avaliadas por Lukey et al. (2000a) foi também estudada com soluções de tiocianato de potássio e de amônio e cianeto de zinco (Lukey et al., 2000b). As resinas foram previamente carregadas com uma solução de cianocomplexos de ouro, prata, cobre, zinco e ferro. A composição dessa solução era 100mgAu/L, 100mgAg/L, 400mgCu/L, 200mgZn/L, 200mgFe/L e pH 7,0. Os experimentos de eluição foram conduzidos em uma coluna de diâmetro interno de 12mm, em temperatura de 22⁰C ou 50⁰C. Os resultados obtidos para a eluição das resinas Amberjet 4400[®] e dimetilamina, usando 2,0mol/L de NH₄SCN, mostraram que o cianeto de cobre e o de prata foram completamente eluídos depois de passados 10 volumes de leito através da coluna. Foram requeridos 18 volumes de leito para eluir cerca de 80,0% de cianeto de ouro das mesmas. Esta concentração de eluente foi ineficiente para eluir os cianetos de ferro e de zinco. Notou-se um aumento substancial da eluição de cianeto de ferro e de zinco, quando o NH₄SCN foi substituído por KSCN, sendo que a eluição dos outros metais permaneceu a mesma, para ambos eluentes. Quando se utilizou 2,0mol/L de NH₄SCN, foi proposto que a baixa eluição de ferro e de zinco era devida à formação e precipitação dos compostos metálicos tais como Zn₂[Fe(CN)₆] ou Fe₄[Fe(CN)₆]³, que ocorre em pH neutro e ácido, dentro dos poros da resina (Lukey et al., 2000b).

Quando se utilizou 2,0mol/L de KSCN, como eluente, cerca de 95,0% do cobre, do ferro e da prata foram eluídos das resinas trimetilamina e tripropilamina dentro dos primeiros 8 volumes de leito do eluente. As eluições de ouro e de zinco foram um pouco mais lentas, chegando a atingir em torno de 95,0% de recuperação de zinco e 75,0% de ouro para as duas resinas, após 16 volumes de leito. Relatou-se que o tamanho da cadeia do grupo funcional da resina não influenciou substancialmente a eluição dos cianocomplexos metálicos usando o KSCN. Por outro lado, a afinidade relativa que cada complexo possuía com a matriz da resina foi um importante fator na recuperação dos complexos metálicos. O cianocomplexo de ouro [Au(CN)₂]⁻ que possui geometria linear foi mais fortemente adsorvido pela matriz hidrofóbica (que apresenta maior afinidade por cianocomplexo de menor valência) que o octaédrico cianocomplexo de ferro [Fe(CN)₆]⁻⁴, o trigonal planar [Cu(CN)₃]⁻² e o tetraédrico [Cu(CN)₄]⁻³, implicando numa menor eluição do primeiro (Lukey et al., 2000b).

A resina dipropilamina, que apresentava baixa concentração de grupos de troca, implicou em resultados que mostraram uma baixa eluição do cobre (50,0%) e do zinco (61,2%), após 16

volumes de leito do eluente, usando-se 2,0mol/L de KSCN. Entretanto, a eluição do ouro, da prata e do ferro ao final de 8 volumes de leito, foi similar à obtida para a resina tripropilamina (Lukey et al., 2000b).

Foi concluído, pelo trabalho de Lukey et al. (2000b), que o eluente tiocianato de amônio, em pH 7, apresentou uma baixa capacidade de eluição para os cianocomplexos de ferro e de zinco. Por outro lado, o tiocianato de potássio, em pH 12, pôde ser usado para recuperar simultaneamente todos os metais de todas as cinco resinas de troca iônica estudadas, exceto da resina dipropilamina. Entretanto, a recuperação de ouro de todas as resinas estudadas requeria pelo menos 20 volumes de leito deste eluente (Lukey et al., 2000b).

Analisando o perfil de eluição com 0,5mol/L $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$, para a resina macroporosa trimetilamina, observou-se que todo o ferro, o cobre e a prata foram eluídos dentro dos primeiros 4 volumes de leito passados através da coluna. Um perfil similar foi também observado para a resina Amberjet 4400[®], sendo que a eluição do ferro foi mais lenta para esta resina. A eluição do ouro foi similar àquela observada para o eluente tiocianato de potássio para ambas resinas (Lukey et al., 2000b).

A resina dimetilamina teve todo o cobre e cerca de 90,0% do ferro eluídos, depois de passados 2 volumes de leito de eluente; 100% de prata e 15,0% de ouro foram extraídos depois de 8 volumes de leito. Da análise dos resultados, tem-se que, quando aumentou o tamanho da cadeia do grupo funcional, a eluição do ouro pelo $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$ era diminuída, sendo que a eluição dos outros metais foi menos afetada. A baixa eluição do ouro foi também observada na resina dipropilamina (Lukey et al., 2000b). A razão dessa baixa eluição do ouro das resinas dipropilamina e dimetilamina foi atribuída ao fato de que estas possuíam uma baixa concentração de grupos funcionais base forte. Conseqüentemente, essas resinas possuíam uma baixa densidade iônica, nas condições de pH da solução (Lukey et al., 2000b). Foi proposto, pelos autores, que a baixa eluição de ouro dessas resinas era predominantemente devida à estereoquímica e à carga do complexo tetragonal $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$. Para o $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$ ser carregado na resina e, portanto, eluir o cianocomplexo de ouro adsorvido, era necessário pelo menos dois grupos funcionais de tamanho e geometria corretos para satisfazer a eletroneutralidade. Entretanto, tal condição era difícil de se conseguir em resinas com baixa densidade iônica devido aos grupos funcionais não estarem próximos o suficiente para

acomodar o cianeto de zinco (Lukey et al., 2000b). Sendo assim, o cianeto de zinco não foi adequado para eluir o cianocomplexo de ouro das resinas que possuíam uma baixa concentração de grupos base forte (tripropilamina e dipropilamina) (Lukey et al., 2000b).

A rápida eluição do cobre e do ferro das resinas (com exceção da resina dipropilamina), ao usar o eluente $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$, foi atribuída à geometria e à hidratação de cada complexo. O cianocomplexo de ferro possui forma octaédrica, e o complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ possui forma trigonal planar. Conseqüentemente, esses complexos não foram capazes de se associar fortemente com os grupos funcionais da resina. Além disso, esses complexos são mais hidratados que os complexos univalentes de ouro e de prata e, como resultado, eles são mais fortemente rejeitados por resinas que possuem matrizes hidrofóbicas (Lukey et al., 2000b).

Leão e Ciminelli (2000) também estudaram a eluição de resinas de troca iônica, com diferentes grupos funcionais, carregadas com cianocomplexos de cobre, de ferro e de níquel. As características das resinas Amberlite IRA-900[®], Imac HP 555s[®], Purolite A510[®] e Purolite A860S[®] estão apresentadas na tabela 3. Primeiramente, essas resinas foram carregadas colocando em contato 100mL de uma solução contendo 500mgCu/L, 50mgNi/L e 15mgFe/L, pH 10,50, com 1g de cada resina. Os experimentos de eluição foram feitos com soluções de NaCl e NaNO₃ (2,0mol/L) através de agitação, em “shaker”, em pH 10,5, por 20 horas. Para as quatro resinas, o nitrato de sódio mostrou-se melhor eluente que o cloreto de sódio, principalmente para a resina Imac HP555s[®], na qual a eluição aumentou de 7,5% (NaCl) para 39,5% (NaNO₃) para Ni e de 42,7% (NaCl) para 96,5% (NaNO₃) para o Cu. A justificativa para esse aumento foi que a resina Imac HP555s[®] foi desenvolvida para remover íons nitratos de soluções, possuindo grande afinidade por este ânion. Os resultados dos experimentos de carregamento, assim como os de eluição estão mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Eluição dos cianocomplexos metálicos de uma série de resinas macroporosas, base forte, usando soluções (2mol/L) de NaNO₃ e de NaCl (Leão e Ciminelli, 2000).

Resina	Eluente	Carregamento (mg)			Eluição (%)		
		Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu
Amberlite	NaCl	0,79	4,85	29,12	80,54	14,6	63,38
IRA-900 [®]	NaNO ₃	0,79	4,85	28,73	96,74	49,02	96,5
Imac	NaCl	~0	4,85	28,34	-	7,52	42,72
HP555s [®]	NaNO ₃	~0	4,85	28,34	-	39,39	96,28
Purolite	NaCl	1,14	4,85	34,51	76,28	12,53	55,67
A510 [®]	NaNO ₃	1,05	4,85	33,99	95,22	45,56	89,73
Purolite	NaCl	1,23	3,27	32,95	70,76	63,49	84,18
A860S [®]	NaNO ₃	1,09	2,64	29,92	84,19	93,02	98,31

Os resultados dos ensaios de eluição confirmaram a afinidade de resinas de matriz de poliestireno por cianocomplexos de níquel [Ni(CN)₄]²⁻. A máxima eluição alcançada de níquel foi de 50,0%, com NaNO₃, para a resina Amberlite IRA-900[®], indicando a alta afinidade desta resina pelo cianocomplexo do metal. Já a eluição do níquel da resina Purolite A860S[®], matriz poliacrílica, onde a afinidade era menor, foi a maior obtida, alcançando 93,0%, quando eluída com NaNO₃ (Leão e Ciminelli, 2000).

Os eluentes NaNO₃ e NaCl também foram eficientes extratores de íon ferrocianeto, conseguindo uma recuperação em torno de 70,0%, em apenas uma contactação. Entretanto, para o cianocomplexo de cobre, somente o NaNO₃ se apresentou como um bom eluente para todas as resinas testadas e o NaCl conseguiu apenas uma pequena recuperação deste último (Leão e Ciminelli, 2000).

Em outro trabalho, Leão e Ciminelli (2001) estudaram a eluição dos cianocomplexos de níquel, ferro e cobre com soluções 2,0 e 3,0mol/L de NaCl, 0,1mol/L [Ni(CN)₄]²⁻ e 0,1mol/L de [Zn(CN)₄]²⁻, em pH 10,5. Os experimentos de eluição foram realizados colocando em contato as resinas, já carregadas, com 0,1L de eluente, através de agitação em “shaker”, à temperatura de 50°C.

Os resultados dos experimentos mostraram que o rendimento de eluição com 2,0mol/L de NaCl, a 50°C, para a resina Purolite A860S[®], alcançou cerca de 98,3% de recuperação de cobre, 98,6% de ferro e 99,9% de níquel. A 25°C, essa mesma solução eluiu cerca de 70,8% de ferro, 84,2% de cobre e 63,5% de níquel. O aumento da concentração de 2,0 para 3,0mol/L não apresentou alterações na recuperação dos metais. Para a resina Amberlite IRA-900[®], a recuperação do ferro foi próxima de 97,0%, usando tanto 2,0 ou 3,0mol/L de NaCl. O cobre apresentou uma pequena diminuição na sua recuperação, para diferentes concentrações de NaCl, cerca de 84,4% e 78,9% de eluição, para 2,0 e 3,0mol/L de NaCl, respectivamente. Já a eluição do zinco foi baixa, próxima de 48,0%. A eluição utilizando 0,1mol/L de $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$ mostrou ser efetiva para as três resinas, atingindo uma recuperação de 90,0% para todos os cianocomplexos. Estes resultados sugerem que o tipo de matriz (poliestireno ou poliacrílica) não influenciou a eluição das resinas com $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$ (Leão e Ciminelli, 2001).

Riani (2003) estudou também a eluição de resinas carregadas com cianocomplexos metálicos, com o propósito de avaliar o efeito do tipo de matriz, em resinas que possuíam o mesmo grupo de troca. As soluções eluentes continham NaNO₃ e NaSCN (1,0 ou 2,0mol/L) e as resinas utilizadas foram: Dowex 1 X 8[®] e Bayer AP247[®], previamente carregadas com cianocomplexo de ferro, de zinco e de cobre, através de experimentos em uma micro-coluna, com leito de 10mL de resina. A solução eluente foi passada através da coluna com uma vazão de 0,08 mL/min/mL-resina. Os ensaios foram realizados em duas temperaturas: 25°C e 50°C. Os resultados dos experimentos de eluição das resinas ao final de 20 volumes de leito estão apresentados na tabela 6.

Ao analisar os resultados obtidos por Riani (2003), notou-se que, quando se utilizou 2,0mol/L SCN⁻, nas temperaturas de 25°C e 50°C, as eluições do cobre e do zinco foram ligeiramente maiores para a resina Dowex 1 X 8[®] do que para a resina Bayer AP247[®]. Entretanto, a eluição do ferro foi maior para a resina Bayer AP247[®], na temperatura de 25°C e igual, para as duas resinas, na temperatura de 50°C. Quando se utilizou 1,0mol/L de eluente, nas temperaturas de 25°C e 50°C, notou-se que não houve grande mudança na recuperação dos metais nas duas resinas estudadas, exceto para o cianocomplexo de ferro na temperatura de 25°C, onde sua eluição foi 7,0% maior na resina Bayer em relação à Dowex.

Tabela 6: Eluição dos cianocomplexos metálicos das resinas Dowex 1 X 8[®] e Bayer AP247[®], usando NaSCN e NaNO₃ como eluentes e a temperaturas de 25°C e 50°C (Riani, 2003).

Resina	Eluente	Conc. Eluente (mg/L)	% Eluição					
			25°C			50°C		
			Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn
Dowex 1X8 [®]	NaSCN	1	88	91	84	98	96	90
		2	93	99	93	99	98	99
	NaNO ₃	1	74	75	4	99	75	9
		2	96	90	11	100	89	20
Bayer AP247 [®]	NaSCN	1	95	90	80	96	92	93
		2	98	94	81	98	89	88
	NaNO ₃	1	97	81	21	99	85	28
		2	93	93	66	98	95	84

Ao comparar os resultados da eluição com NaNO₃, observou-se que, quando se utilizou 1,0mol/L de eluente, à temperatura de 25°C, as recuperações dos três cianocomplexos metálicos foram maiores para a resina Bayer AP247[®]. O mesmo ocorreu para o zinco no ensaio a 2,0mol/L. Nesta concentração, as eluições do cobre e do ferro foram bem próximas nas duas resinas. Quando a temperatura foi aumentada de 25°C para 50°C, nas concentrações de 1,0 e 2,0mol/L, as recuperações do cobre e do zinco foram maiores na resina Bayer AP247[®], sendo que a recuperação do ferro foi a mesma nas duas resinas (Riani, 2003).

A baixa eluição do zinco na resina Dowex 1 X 8[®], quando se utilizou o NaNO₃ como eluente, pôde ser explicada pela alta afinidade que o cianocomplexo $[Zn(CN)_4]^{-2}$ possui por esta resina. Esta afinidade foi confirmada nos ensaios de adsorção em batelada, onde os maiores carregamentos do cianocomplexo do metal foram alcançados na resina Dowex 1 X 8[®], quando comparados aos carregamentos da resina Bayer AP247[®] (Riani, 2003).

Do trabalho de Riani (2003) pôde-se concluir que, 1,0mol/L NaSCN pode ser usado para eluir tanto resinas com matriz de poliestireno quanto resinas com matriz poliacrílica, alcançando recuperações metálicas (Cu, Fe e Zn) acima de 90,0%. Porém, o NaNO₃ não foi recomendado para eluir zinco de resinas de matriz de poliestireno, e em resinas com matriz poliacrílica sua

eluição foi muito lenta, ou seja, atingiu uma recuperação de 84,0% apenas depois de passados 20 volumes de leito pela resina. Por outro lado, eluiu com eficiência os cianocomplexos de cobre e de ferro das resinas estudadas, atingindo recuperações acima de 90,0%. E ainda, o aumento da temperatura nos experimentos, melhorou a cinética de eluição do ferro e do zinco das resinas em análise, não tendo efeito na recuperação do cobre.

A eluição de complexos do íon tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) também tem sido estudada, tendo em vista que, esse íon é um dos reagentes mais promissores na substituição do íon cianeto, como lixiviante, no processo de extração de ouro. A eluição dos complexos de tiosulfato com ouro e com cobre das resinas Dowex 21K[®] e IRA-400[®], previamente carregadas, foi estudada com uma solução de 2,0mol/L de Na_2SO_3 e 1,0mol/L de NH_3 . Essa solução teve a capacidade de eluir rapidamente o cobre, recuperando quase que todo o metal, em apenas 3 horas, porém a eluição do ouro demorou um pouco mais. Gastou-se 24 horas para recuperar menos de 70,0% do complexo de tiosulfato com ouro. Elevando-se a temperatura de 25⁰C para 50⁰C, a eluição do ouro atingiu 90,0%, em 3 horas. Entretanto, quando o tempo era prolongado demais, observou-se uma queda no rendimento da eluição, que foi justificado pela possível formação de precipitado ou readsorção do tiosulfato de ouro na resina (Zhang e Dreisinger, 2002).

Nicol e O'Malley (2001) estudaram também a eluição do complexo de tiosulfato com ouro de resinas de base forte (tabela 4). Primeiramente, as resinas foram carregadas conforme o procedimento descrito nas páginas 14 e 15. Os ensaios de eluição foram realizados em coluna à temperatura ambiente (aproximadamente 22⁰C), fazendo passar um fluxo de eluente com velocidade de 5 volumes de leitos/hora. As concentrações dos eluentes usados foram 2,5mol/L de tiocianato de amônio, 2,0mol/L de nitrato de amônio e 2,0mol/L de tiosulfato de amônio. Dos resultados têm-se que os íons nitrato e tiocianato eluíram 90,0% do tiosulfato de ouro carregado na resina de base forte (Amberjet 4200[®]), após 30 volumes de leito. Já o tiosulfato eluiu somente 30,0% do ouro adsorvido.

Concluindo, a eluição de resinas carregadas com complexos metálicos (cianeto ou tiosulfato), assim como a adsorção, dependem das características das resinas. O procedimento de eluição para se recuperar complexos deve ser estabelecido em função da natureza dos íons eluentes e dos complexos em solução. Um procedimento universal para a eluição de diferentes resinas não parece ser ainda viável.

2.3. Caracterização da fase eluída

Ao usar resinas para recuperar complexos, esquece-se da dificuldade que é o estágio da eluição. Ao contrário da adsorção, vários problemas são observados e muito pouco estudados. Esse item da revisão bibliográfica é uma tentativa para explicar a eluição. Entre as técnicas de caracterização existentes, a Espectroscopia Raman e de Infravermelho são utilizadas na caracterização de cianocomplexos metálicos e resinas. Na maioria dos trabalhos publicados, a espectrometria no Infravermelho é aplicada para confirmar os resultados obtidos por espectroscopia Raman (Lukey et al., 2000c).

No presente trabalho, foi considerada apenas a caracterização das soluções eluentes obtidas a partir das resinas carregadas com cianocomplexos de ouro e cobre. O sistema metal-tiosulfato não foi considerado em função das limitações experimentais. A fase eluída é, então, constituída dos cianocomplexos de cobre e ouro, excesso de cianeto livre e o eluente utilizado durante a eluição. Através da espectroscopia Raman é possível fazer a caracterização dos complexos e dos eluentes presentes nessa fase. Na espectroscopia Raman o que se observa são os picos simétricos (polarizados) que são mais intensos que os assimétricos (depolarizados) (Lukey et al., 1999).

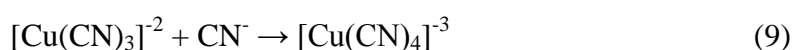
Para a realização dos experimentos de espectroscopia Raman, Lukey et al. (1999) utilizaram o equipamento Ramascope 2000 (Renishaw Raman Microspe). Laser HeNe (modelo # 127 espectro físico, comprimento de onda igual a 632,8nm, potência de 60mW), foi utilizado para excitar a solução. O espectro foi obtido colocando-se 3mL da solução diretamente na objetiva microscópica de aumento 5X, com a fonte do laser incidindo aproximadamente 10 - 20µm na superfície da solução. A fonte do laser não foi focada diretamente na solução para evitar uma evaporação rápida, devido ao aquecimento proveniente do laser. Para minimizar o efeito da conversão do cianeto livre em cianato e também evaporação da amostra, pequenos “scans” foram acumulados num tempo de integração de 10 minutos.

Lukey et al. (1999) verificaram a influência da razão molar de CN/Cu na especiação de cianeto de cobre, em soluções aquosas. Os autores observaram que em razões molares de CN/Cu de 2,2 a 2,5, as espécies estáveis de cobre eram $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$. Quando a razão molar era aumentada para 3,0 as espécies $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ foram as que

predominaram. Em soluções contendo um excesso de 200mg/L de cianeto livre somente o complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ existiu, não podendo ser observada a espécie $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$.

Quando a razão molar CN/Cu foi aumentada de 2,2 a 3,5 o pico em 2137cm^{-1} referente ao $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$ desapareceu e um novo pico em 2077cm^{-1} se formou, representando a vibração fraca do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$. Ao alcançar a razão de 3,5, dois picos bem definidos se formaram em 2108cm^{-1} e 2094cm^{-1} . O pico em 2108cm^{-1} foi atribuído à vibração simétrica do complexo de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ e aquele em 2094cm^{-1} , referente a vibração simétrica de $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e a vibração assimétrica fraca do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ (Lukey et al., 1999).

Utilizando-se da mesma metodologia de Lukey et al. (1999), Leão et al. (2001) analisaram a influência da concentração de cianeto livre na intensidade dos picos dos complexos. Numa concentração de CN^- livre de 250mg/L, observou-se um pico em 2108cm^{-1} (característico do complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$), outro em 2078cm^{-1} (característico da espécie $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$) e um terceiro em 2094cm^{-1} , de grande intensidade, devido a banda de absorção do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$. Esses picos indicaram a presença de ambos complexos em solução. Quando a concentração de cianeto livre foi aumentada para 1000mg/L, mantendo-se a mesma concentração de cobre, a intensidade relativa dos picos mudou. O pico 2078cm^{-1} mostrou-se mais intenso que o pico a 2108cm^{-1} . Como o pico em 2078cm^{-1} é característico do complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$, isso indicou que o equilíbrio da reação (9) deslocou-se para direita quando a concentração do CN^- passou de 250mg/L para 1000mg/L.



Lukey et al. (2000c) utilizaram também a espectroscopia Raman para estudar a especiação dos cianocomplexos de ouro e de cobre carregados em resinas de troca iônica de diferentes grupos funcionais. Eles observaram os picos em 2078, 2094 e 2108cm^{-1} referentes às espécies de cobre e um pico em 2164cm^{-1} correspondente ao cianocomplexo de ouro $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Os íons eluentes SCN^- e NO_3^- também absorvem a radiação característica do efeito Raman. Marques et al. (2004) utilizaram-se da espectroscopia Raman para obter o espectro da solução $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e do ânion NO_3^- . Esses autores observaram três picos característicos do ânion nitrato: o primeiro no número de onda próximo à 720cm^{-1} ; outro, em 1000cm^{-1} e um último

próximo à 1400cm^{-1} , degenerado.

Sasic et al. (2001) obtiveram o espectro Raman do íon tiocianato, utilizando-se de uma linha de excitação de 514,5nm, laser de íon argônio modelo 2020 (300mW) e com espectrômetro SPEX 1401. Os resultados encontrados indicaram os seguintes picos característicos: o estiramento CS apresentou absorção em 749, 844 e 848cm^{-1} e o estiramento CN tem uma banda de absorção em 2069cm^{-1} .

A espectroscopia Raman mostra-se, então, como uma técnica eficiente para a caracterização das espécies presentes nestes sistemas, contribuindo assim, para o entendimento dos mecanismos de eluição.

3. Relevância e Objetivos

A grande afinidade que o cianeto tem pelas espécies solúveis de metais, principalmente pelo ouro, faz com que ele seja usado nas indústrias hidrometalúrgicas, como agente complexante no processo de extração do metal precioso (Young, 2001). Devido à sua alta toxicidade, a crescente exposição social da liberação acidental de rejeitos contendo cianeto e cianocomplexos metálicos no meio ambiente, tem sido uma preocupação constante da indústria do ouro. Uma das alternativas para se evitar a liberação de qualquer cianeto na natureza é sua recirculação no processo (Riani et al., 2002).

A liberação de efluentes contendo cianeto pode gerar sérios problemas com relação à qualidade da água dos rios que recebem esses efluentes, principalmente no que se refere à vida aquática (Riani, 2003). Países como Grécia e Turquia, e o estado de Montana nos USA baniram o uso de cianeto em novos projetos de mineração. Além disso, o “International Cyanide Management Code”, impôs um limite de liberação de cianeto WAD de até 50mg/L nas soluções presentes nas barragens de rejeitos. Conseqüentemente, técnicas para recuperação e/ou reciclagem de cianeto e busca por reagentes alternativos na lixiviação vem ganhando importância ao redor do mundo (Miller e Pristos, 2001).

Uma opção para recuperação de cianeto, no tratamento de minérios de ouro, é o uso de resinas de troca iônica base forte que tem a vantagem de poder tratar tanto soluções clarificadas como polpas, quanto adsorver cianocomplexos metálicos de efluentes com concentrações diversas. A absorção dos cianocomplexos metálicos ocorre por processo semelhante ao CIP (carvão em polpa) e o cianeto pode ser recuperado posteriormente e recirculado no processo.

Outra alternativa para reduzir o impacto ambiental do uso de CN^- pela indústria do ouro é sua substituição pelo íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ como complexante do metal. Nesse processo, a etapa seguinte à lixiviação do ouro pelo íon tiosulfato é a recuperação do metal da solução com resinas de troca iônica, uma vez que o carvão ativado não adsorve o complexo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$. Entre uma série de eluentes salinos estudados na eluição de resinas de troca iônica carregadas com complexos metálicos, o íon SCN^- foi considerado o mais efetivo durante essa etapa, mesmo quando comparado ao íon NO_3^- , que tem-se mostrado um excelente eluente em algumas

situações. Em função disso, esta dissertação tem como objetivo geral discutir a adsorção de complexos metálicos de ouro e de cobre e a eluição desses das resinas de troca iônica, Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] utilizando como eluente NaSCN e NaNO₃. Os objetivos específicos são:

- Avaliar o comportamento das soluções de NaNO₃ e NaSCN na eluição de resinas, com matriz de poliestireno e poliacrílica, carregadas com complexos de ouro e cobre.
- Caracterizar a fase eluída através da espectroscopia Raman.

4. Metodologia

4.1. Materiais

As características das resinas de troca iônica utilizadas nos experimentos deste trabalho estão apresentadas na tabela 7.

Tabela 7: Resinas de troca iônica comerciais estudadas no presente trabalho.

Nome Comercial	Classificação Comercial	Capacidade de Troca (meq/mL)	Características
Bayer AP247 [®]	Base forte	1,0	Matriz poliacrílica, trimetilamônio quaternário, macroporosa
Purolite A500 [®]	Base forte	1,15	Matriz poliestireno-divinilbenzeno, trimetilamônio quaternário, macroporosa

4.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram de grau PA:

- Cianeto de cobre: CuCN, 99,0%, Aldrich;
- Cianeto de sódio: NaCN, 95,0%, Nuclear;
- Hidróxido de amônio: NH₄OH, 24,0-26,0% de NH₃, Pró-analysi
- Nitrato de sódio: NaNO₃, 99,0%, Fluka Chemika;
- Ouro metálico: Au, 99,0%;
- Sulfato de cobre: CuSO₄.5H₂O, 98,0%, Synth;
- Tiocianato de sódio: NaSCN, 98,0%, Synth;
- Tiosulfato de sódio: Na₂S₂O₃.5H₂O, 99,5%, Synth.

4.1.2. Equipamentos

- Espectrômetro de Absorção Atômica: Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 100;
- Agitador magnético: Fisaton, modelo 752A;
- Espectrômetro Raman: Equipamento Jobin-Yvon/Horiba modelo LABRAM-HR 800;
- Bomba peristáltica: PETEC- PERIMAX 12;
- Bomba peristáltica: Pumpdrive PD5002 Heidolph;
- Banho Ultratermostático: modelo 116 acoplado com controlador de temperatura UNITEMP.

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção dos cianocomplexos foram realizados utilizando-se soluções sintéticas. A solução de cianeto de cobre foi produzida a partir da solubilização do cianeto de cobre (CuCN) e cianeto de sódio (NaCN) em água deionizada.

O ouro metálico foi primeiramente dissolvido em uma solução aquosa de cianeto de sódio. Essa dissolução durou em média 7 dias. Durante esse procedimento, usava-se agitação magnética a 300min^{-1} e temperatura de 60°C . Borbulhava-se ar no sistema e adicionava-se cianeto de sódio, em intervalos de 24 horas, até se observar a completa dissolução do metal.

As concentrações das soluções empregadas no carregamento das resinas foram aquelas que permitiram um carregamento adequado para os ensaios de eluição. A partir dessas duas soluções foi produzida a solução de trabalho. A concentração da solução de carregamento para a resina Bayer AP247[®] foi de 400mgAu/L com 120mgCu/L e $200\text{mgCN}^{-}/\text{L}$. Para a resina Purolite A500[®], a solução continha 200mgAu/L , 300mgCu/L e $200\text{mgCN}^{-}/\text{L}$; ambas soluções apresentaram $\text{pH } 10,5 \pm 0,50$.

Segundo Ravaglia e Filho (2001) a ordem de preparação da solução de tiosulfato amoniacal com cobre tem um papel importante na estabilidade da solução amoniacal de tiosulfato contendo cobre. Os autores indicaram que a maneira mais adequada para preparação da solução consiste na dissolução do tiosulfato de sódio em água, adição de amônia e, por último, de sulfato de cobre.

As soluções para os experimentos de adsorção com complexos de tiosulfato foram preparadas a partir da dissolução, sob agitação magnética a 300min^{-1} , de tiosulfato de sódio ($0,1\text{mol/L}$) em água deionizada e adição de 2,5% V/V de hidróxido de amônio. Nestas condições, o pH era aproximadamente 13,0. Em seguida, era adicionado o ouro dissolvido em água régia (3:1) e o pH era reduzido para aproximadamente 10,5. Por último, era adicionado sulfato de cobre. Neste caso, as soluções de carregamento continham 200mgAu/L e 500mgCu/L . A presença de Cu(I) sob a forma de $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{-5}$ no sistema cobre-amônia-tiosulfato era evidenciada através da coloração muito azul dessa solução (Dai et al., 2003).

Primeiramente, as resinas foram ativadas em água deionizada, por um período de 24 horas. Os experimentos de adsorção foram realizados à temperatura de 25°C , contactando-se 1mL de resina com 100mL de solução de adsorção, em erlenmeyers de 250mL. O tempo de duração do ensaio de carregamento para os cianocomplexos metálicos foi de 3 horas e para o sistema tiosulfato, de 1 hora. Terminados os experimentos, a mistura resina-solução foi filtrada em papel de filtro faixa preta e a fase aquosa analisada para o teor de cobre e de ouro.

Em todos os experimentos, a concentração dos metais em solução foi determinada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica (AA). As análises para o cianocomplexo de ouro e cobre foram realizadas um dia após o carregamento. Já as análises para o tiosulfato complexo foram realizadas imediatamente após a adsorção. O carregamento médio da resina (q_{eq}) foi obtido pela diferença da concentração inicial e final da solução, segundo a seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{(C_i - C_f) \cdot V_{sol}}{V_{resina}} \quad (10)$$

Onde: C_i : concentração inicial do metal em mg/L;

C_f : concentração final do metal em mg/L;

V_{sol} : volume da solução em L;

V_{resina} : volume de resina em mL.

4.2.2. Experimentos de eluição

Os experimentos de eluição das resinas carregadas com cianocomplexos de ouro e de cobre foram realizados até 7 dias após o seu carregamento. Já a eluição das resinas carregadas com complexos de tiosulfato com ouro e com cobre foram realizados logo após o carregamento, ou seja, no mesmo dia.

Para a realização dos experimentos de eluição, as resinas carregadas foram dispostas em micro-colunas encamisadas. Durante essa disposição foi utilizado um bastão de vidro para retirar as bolhas de ar. As soluções eluentes para as resinas carregadas com cianocomplexos foram preparadas a partir da dissolução de 1,0mol/L de NaNO_3 ou NaSCN em água deionizada, com uma concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, em pH 11,00-11,50. Já as soluções usadas na eluição das resinas carregadas com os complexos de tiosulfato foram preparadas da mesma forma e com os mesmos reagentes utilizados na eluição das resinas carregadas com cianocomplexos, exceto o excesso de CN^- livre, em pH $10,50 \pm 0,50$.

Os experimentos de eluição foram conduzidos à temperatura de 50°C , sendo que a água de aquecimento da coluna era circulada por uma bomba peristáltica, entre a coluna e um banho termostático, que mantinha constante a temperatura na primeira. A coluna foi alimentada com um leito de 10mL de resina carregada. A solução de eluição, também aquecida a 50°C , foi passada pelo leito em fluxo ascendente de 1mL/min/mL-resina, utilizando-se uma mangueira “Tygon” e uma bomba peristáltica. Foram passados através da coluna um total de 20 volumes de leito. O experimento de eluição era iniciado quando a temperatura da coluna e da solução eluente atingiam 50°C . A concentração do metal no eluato foi determinada pelo método de espectroscopia de Absorção Atômica. As soluções eluentes provenientes das resinas carregadas com cianocomplexos metálicos foram analisadas até 3 dias após a eluição e as soluções eluentes provenientes das resinas carregadas com complexos de tiosulfato foram analisadas logo após o ensaio. O rendimento da eluição era calculado através da diferença entre o carregamento médio da resina e a concentração de metal no eluato, de acordo com a

seguinte equação:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{C_{\text{eluato}} \cdot V_{\text{leito}} \cdot 100}{\text{Car} \cdot V_{\text{resina}}} \quad (11)$$

Onde: C_{eluato} : concentração do metal em mg/L no eluato;

V_{leito} : volumes de leito em L;

Car: carregamento médio da resina em mg/mL;

V_{resina} : volume de resina na coluna em mL.

As figuras 1 e 2 ilustram as representações esquemáticas das montagens utilizadas nos experimentos de eluição.

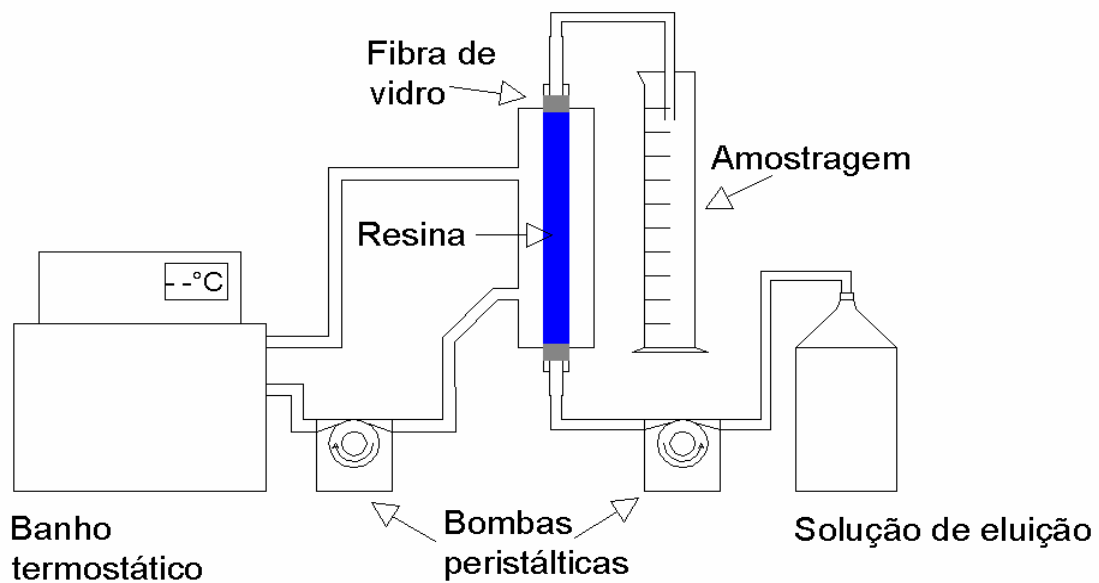


Figura 1: Representação esquemática dos experimentos de eluição.



Figura 2: Montagem dos experimentos de eluição.

4.2.3. Experimentos de caracterização

4.2.3.1. Preparo das resinas, da solução de eluição e da solução sintética correspondente à fase eluída

As resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] carregadas com os cianocomplexos de ouro e de cobre foram secas à temperatura ambiente e imediatamente colocadas sob a lente do microscópio. As soluções de eluição das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] com os eluentes NaNO_3 e NaSCN foram coletadas durante os ensaios de eluição. As alíquotas recolhidas representavam os volumes de leito de maior eluição dos metais.

As soluções sintéticas correspondentes à fase eluída foram produzidas a partir da mistura da solução de cianocomplexo de cobre e da solução de cianeto de ouro. Estas soluções foram produzidas conforme o procedimento descrito no item 4.2.1. Estas soluções sintéticas

simularam as maiores concentrações em metais obtidas durante a eluição com NaSCN e NaNO₃: 3200mgAu/L, 1,0mol/L de um dos dois eluentes e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, para os ensaios com cianocomplexo de ouro; 4800mgCu/L, 1,0mol/L de um dos dois eluentes e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, para o cianocomplexo de cobre.

4.2.3.2. Espectroscopia Raman

Para caracterização da fase eluída e das resinas carregadas foi utilizada a espectroscopia Raman. O equipamento empregado possui resolução experimental de 2cm^{-1} , lente macro de 40mm e é equipado com um laser He-Ne, com comprimento de onda 632,8nm e potência 20 mW. O equipamento é provido de microscópio Olympus acoplado a uma câmera digital e um detector CCD (“charge couple device”) resfriado a nitrogênio líquido. Os espectros das soluções foram obtidos colocando-se a amostra em uma cubeta que se posicionava à 4cm da fonte do laser. Durante a incidência do laser na amostra, a potência foi de 10mW (sem filtro), 10 “scans” foram realizados em 20 segundos.

Os espectros das resinas foram obtidos colocando-se a resina em uma lâmina e incidindo a objetiva microscópica de 50X diretamente na amostra. Durante essa incidência, a potência do laser foi de 10mW (sem filtro), 10 “scans” foram realizados em 30 segundos.

5. Resultados e discussão

5.1. Adsorção

Os ensaios de adsorção para os complexos cianeto-metal e tiosulfato-metal foram realizados em batelada, à temperatura 25⁰C, em “shaker”, objetivando carregar as resinas para serem eluídas posteriormente. As resinas foram carregadas com uma concentração de ouro e de cobre visando um carregamento que permitisse a condução dos experimentos de eluição.

Realizando os ensaios de adsorção de cianocomplexos na resina Purolite A500[®], com uma solução de concentração inicial 200mgAu/L, 300mgCu/L e 200mgCN⁻/L, em pH 10,5±0,5, obtém-se um carregamento médio de 31,8mgCu/mL-resina e de 15,7mgAu/mL-resina, em 3 horas de experimento. O carregamento médio obtido para a resina Bayer AP247[®], quando carregada com uma solução de concentração inicial de 400mgAu/L, 120mgCu/L e 200mgCN⁻/L, em pH 10,5±0,5, foi de 13,8mgCu/mL-resina e de 21,4mgAu/mL-resina, também em ensaios de 3 horas.

Os experimentos de adsorção dos complexos de tiosulfato com ouro e com cobre, nas resinas Purolite A500[®] e BayerAP247[®], foram realizados com uma solução de concentração inicial de 200mgAu/L, 500mgCu/L, 0,1mol/L de Na₂S₂O₃ e 2,5% V/V de hidróxido de amônio, em pH 10,5±0,5, durante 1 hora de experimento. As concentrações médias dos complexos de tiosulfato, na resina Purolite A500[®], são de 13,4mgAu/mL-resina e 4,8mgCu/mL-resina. As concentrações dos mesmos complexos na resina Bayer AP247 são de 13,9mgAu/mL-resina e 5,6mgCu/mL-resina.

Considerando o sistema tiosulfato/amônia instável, devido a possibilidade de degradação do tiosulfato, utilizou-se esse pequeno intervalo de tempo objetivando minimizar a competição dos metais com os politionatos formados durante a decomposição do tiosulfato. Nicol e O'Malley (2002) observaram que o carregamento dos metais em resinas aniônicas diminuía ao longo do tempo. Eles atribuíram esse efeito à competição entre estes e o ânion tritionato, formado durante a decomposição do tiosulfato, pelos sítios de adsorção. Segundo esses autores, o tiosulfato sofre oxidação formando como produtos os politionatos (tetracionatos e

tritionatos) que substituem os complexos de tiosulfato com cobre e com ouro em resinas aniônicas, restringindo a adsorção desses complexos nas mesmas. Eles observaram também que essa competição não ocorria no início do carregamento, mas ao longo do tempo. Daí a importância de minimizar o tempo de carregamento.

West-Sells et al. (2003) estudaram o efeito da competição dos politionatos (tri e tetracionatos) formados durante a lixiviação de ouro pelo sistema tiosulfato amônia, no carregamento do tiosulfato de ouro na resina Purolite A500C[®]. Eles verificaram que baixas concentrações dos dois politionatos (150mg/L), diminuíam consideravelmente o carregamento de ouro. Desses dois politionatos, o tetracionato demonstrou um maior efeito de envenenamento da resina aniônica Purolite A500C[®].

5.2. Eluição

Os ensaios de eluição foram realizados com 1,0mol/L dos eluentes, baseados em estudos feitos por Riani (2003). Segundo a autora, o aumento da concentração do eluente de 1,0mol/L para 2,0mol/L de NaNO₃ ou NaSCN não alterou significamente a eluição dos metais.

As figuras 3 a 6 apresentam os resultados obtidos nos experimentos de eluição das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] carregadas com cianocomplexos de ouro e de cobre. Os eluentes utilizados foram o NaNO₃ e o NaSCN.

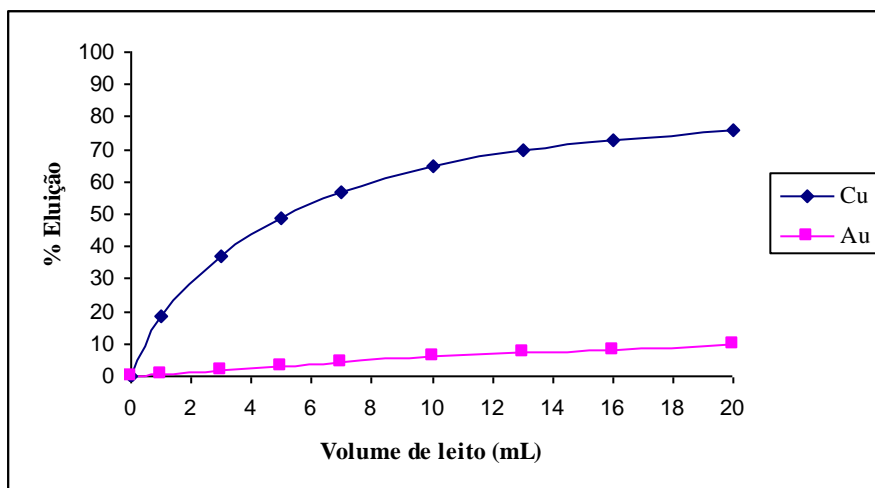


Figura 3: Eluição de cianocomplexos de ouro e de cobre da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L NaNO₃ e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C. Carregamento: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.

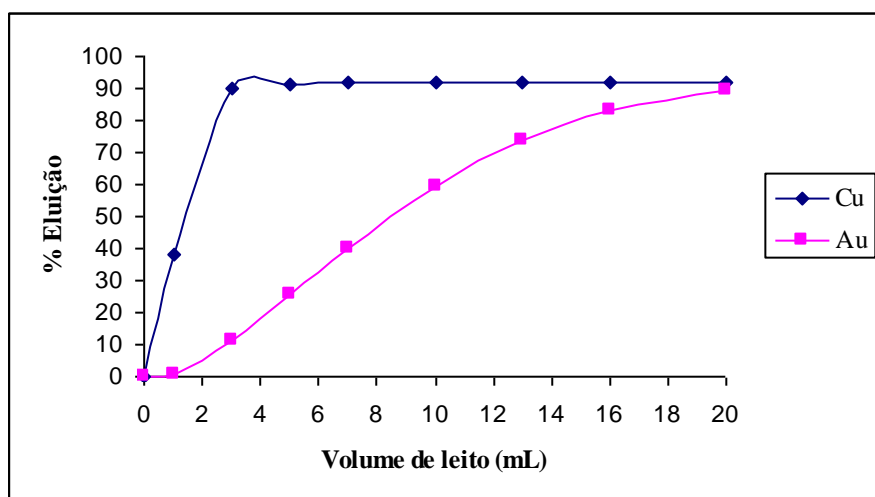


Figura 4: Eluição de cianocomplexos de ouro e de cobre da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L NaSCN e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C. Carregamento: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.

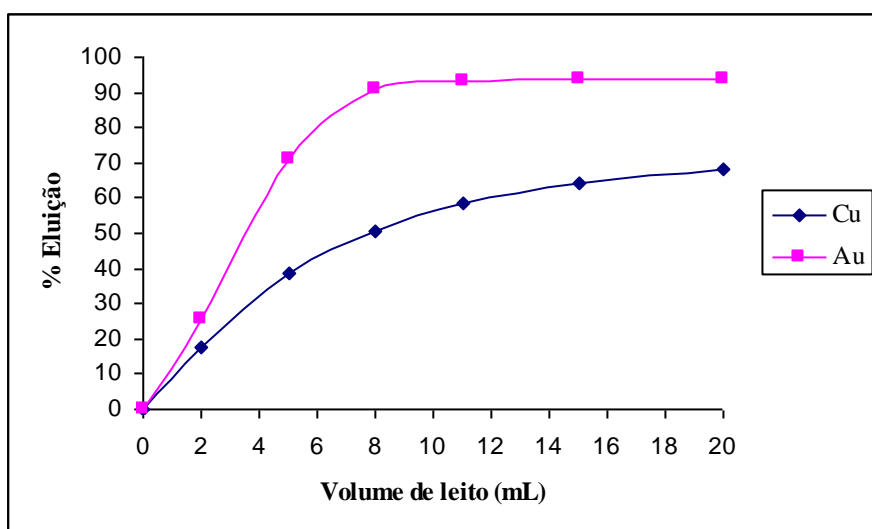


Figura 5: Eluição de cianocomplexos de ouro e de cobre da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L NaNO₃ e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C. Carregamento: 13,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.

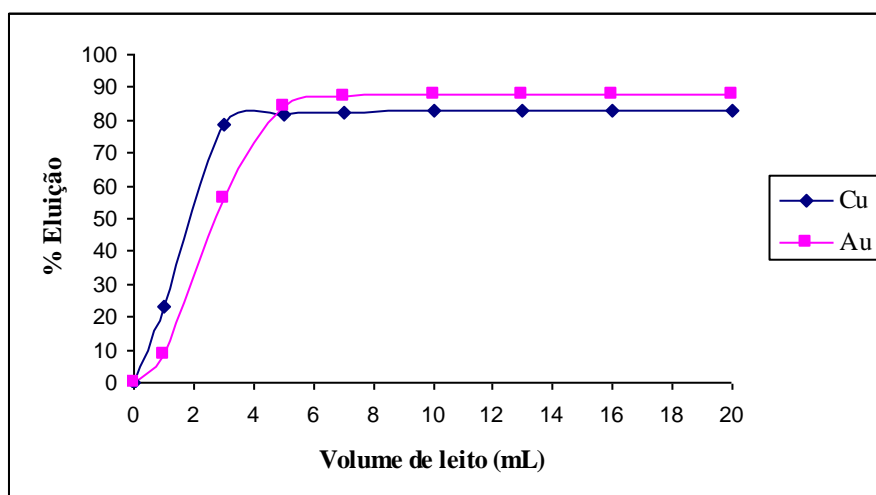


Figura 6: Eluição de cianocomplexos de ouro e de cobre da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L NaSCN e concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C. Carregamento: 13,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.

Os resultados da eluição da resina Purolite A500[®] (matriz poliestireno-divinilbenzeno, grupo funcional trimetilamônio quaternário, macroporosa), usando como eluente 1,0mol/L de NaNO₃, à temperatura de 50⁰C, mostram que a recuperação do cianocomplexo de ouro é baixa (figura 3). Após passados os 20 volumes de leito pela resina, sua recuperação alcança apenas 9,7%. A baixa eluição do ouro confirma a afinidade de resinas de matriz poliestireno por cianocomplexo de baixa valência, como o [Au(CN)₂]⁻. Entretanto, a recuperação do

cianocomplexo de cobre é aumentada à medida que o volume de solução passado pela resina aumenta. Ao final de 13 volumes de leito passados através da coluna, a recuperação do cianocomplexo de cobre atinge 69,7% e ao terminar a eluição, ou seja, após 20 volumes de leito, a sua recuperação é 76,0% (figura 3). Experimentos de eluição utilizando 1,0mol/L de NaNO_3 , à temperatura de 50°C , foram realizados por Riani (2003). A resina utilizada, Dowex 1 X 8[®] (matriz poliestireno, tipo gel) possuía uma matriz semelhante à da resina Purolite A500[®]. A recuperação do cianocomplexo de cobre atingiu cerca de 75,0% no final dos 20 volumes de leito passados através da resina. A eluição do complexo de ouro não foi estudada pela autora. Comparando os resultados, nota-se que o tipo de porosidade (gel ou macroporosa) não afeta a eluição, uma vez que as recuperações do cobre são praticamente as mesmas.

Analisando os resultados dos experimentos de eluição da resina Purolite A500[®] com 1,0mol/L de NaSCN , à temperatura de 50°C , observa-se que, nos primeiros 3 volumes de leito, 89,9% do cianocomplexo de cobre são eluídos. Essa recuperação é mantida até o final do ensaio. A figura 4 mostra ainda que, depois de passados 10 volumes de leito através da coluna, a recuperação do cianocomplexo de ouro atinge 59,1% e, ao final da eluição, a recuperação do metal alcança os mesmos 89,9% de recuperação observados para o cobre. Lukey et al. (2000b) estudaram a eluição com soluções 2,0mol/L de NH_4SCN e também 2,0mol/L de KSCN , da resina Amberjet 4400[®] (matriz poliestireno) carregada com cianocomplexo de ouro, prata, cobre, zinco e ferro, de matriz semelhante à resina Purolite A500[®]. Os resultados da eluição com NH_4SCN mostraram que o cianocomplexo de cobre foi completamente eluído depois de passados 10 volumes de leito através da coluna e foram requeridos 18 volumes de leito para eluir cerca de 80,0% de cianocomplexo de ouro dessa resina.

As diferenças no percentual de recuperação de ouro e cobre, observadas quando se discutem os trabalhos, podem ser justificadas pelas diferentes condições de cada experimento. Lukey et al. (2000b) utilizaram pH 7,0, concentração de 2,0mol/L, temperatura de 22°C , e NH_4SCN como eluente. E, no presente trabalho as condições foram: pH 11,00-11,50, concentração do eluente de 1,0mol/L, temperatura de 50°C e eluente NaSCN . Já os resultados obtidos com 2,0mol/L de KSCN , como eluente, em pH 12,6, a 22°C são mais compatíveis com os do presente trabalho. Lukey et al. (2000b) obtiveram uma recuperação de aproximadamente 90,0% de ouro em 16 volumes de leito e todo o cobre foi eluído em apenas 6 volumes de leito. Através desses resultados, pode-se concluir que o pH determina a eficiência da eluição

de cianocomplexos. À medida em que o pH do eluente é reduzido, a precipitação de ferrocianetos metálicos é favorecida.

Pelas figuras 3 e 4 observa-se que o eluente NaSCN permite uma recuperação, na eluição dos cianocomplexos de ouro e de cobre, maior do que a obtida com NaNO₃. A recuperação do cianocomplexo de cobre atinge 69,7% ao final da eluição com NaNO₃ e passa para 89,9% no término da eluição com NaSCN. Por outro lado, a recuperação final do cianocomplexo de ouro é de 9,7% com o eluente NaNO₃. Nas mesmas condições, esta aumenta aproximadamente 9 vezes quando o eluente é NaSCN, indicando ser o NaSCN melhor eluente para a eluição de resinas carregadas com [Au(CN)₂]⁻.

Os resultados experimentais para a eluição da resina Bayer AP247[®] (matriz poliacrílica, grupo funcional trimetilamônio quaternário) utilizando como eluente 1,0mol/L de NaNO₃, à temperatura de 50⁰C, são apresentados na figura 5. Nota-se que cerca de 91,0% do cianocomplexo de ouro são eluídos em apenas 8 volumes de leito do eluente. Essa rápida eluição sugere uma baixa afinidade das resinas de matriz poliacrílica por este cianocomplexo. A eluição do cobre foi mais lenta. Foram necessários 20 volumes de leito para se atingir uma recuperação de 68,4%. Riani (2003) realizou experimentos de eluição com 1,0mol/L de NaNO₃, a 50⁰C, na mesma resina estudada no presente trabalho. Os resultados dos experimentos realizados pela autora mostraram que ao final de 20 volumes de leito, o cianocomplexo de cobre atingiu uma recuperação próxima de 85,0%. A autora não estudou a eluição do ouro.

Os resultados dos experimentos de eluição da resina Bayer AP247[®] com 1,0mol/L de NaSCN, a 50⁰C, estão apresentados na figura 6. Observa-se que, em apenas 3 volumes de leito, a recuperação do cobre atinge 78,8% e permanece assim até o final do ensaio. A recuperação do cianocomplexo de ouro alcança 84,3% nos 5 primeiros volumes de leito e 88,0% ao final do ensaio. Riani (2003) realizou experimentos com a mesma resina utilizada no presente trabalho e conseguiu 92,0% de recuperação de cobre com 1,0mol/L de NaSCN, a 50⁰C.

Ao se comparar os resultados de eluição da resina Bayer AP247[®] do presente trabalho com os resultados de Riani (2003) percebe-se que com ambos eluentes (NaNO₃ e NaSCN) as maiores recuperações dos metais foram obtidas no trabalho de Riani (2003). Essa melhor eficiência pode ser justificada pela diferença de carregamento das resinas. O carregamento da resina utilizada por Riani (2003) era de 8,8mgCu/mL-resina e o da resina utilizada no presente trabalho era de 13,8mgCu/mL-resina. Estando a resina menos carregada fica mais fácil a sua eluição, implicando numa maior recuperação do metal.

Comparando os resultados apresentados pelas figuras 5 e 6 observa-se que, ao eluir a resina Bayer AP247[®] com NaSCN, a velocidade de extração dos complexos é aumentada em relação à eluição realizada com NaNO₃, tanto para recuperação do cianocomplexo de ouro quanto para o cianocomplexo do cobre. Praticamente, toda recuperação do ouro e do cobre é conseguida próximo aos 5 primeiros volumes de leito, quando a eluição é feita com NaSCN. Já, quando a eluição é com NaNO₃, gastam-se 8 volumes de leito para recuperar 91,0% de ouro e 20 volumes de leito para uma recuperação de 68,4% de cobre. Este fenômeno confirma a menor afinidade do íon NO₃⁻, comparado ao SCN⁻, pelo grupo de troca da resina, independentemente do tipo de matriz estudada, em sistemas cianetados.

As figuras 7 a 10 apresentam os resultados obtidos nos experimentos de eluição das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], carregadas com os tiosulfatos de ouro e de cobre. Os eluentes utilizados foram o NaNO₃ e o NaSCN.

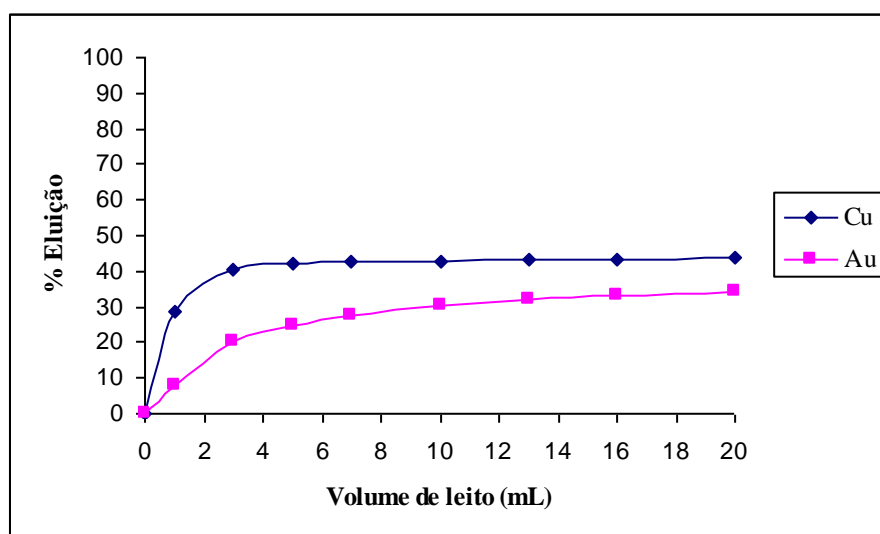


Figura 7: Eluição de tiosulfato de ouro e de cobre da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L NaNO₃; pH 10,50±0,50; 50^oC. Carregamento: 4,8mgCu/mL-resina e 13,4mgAu/mL-resina.

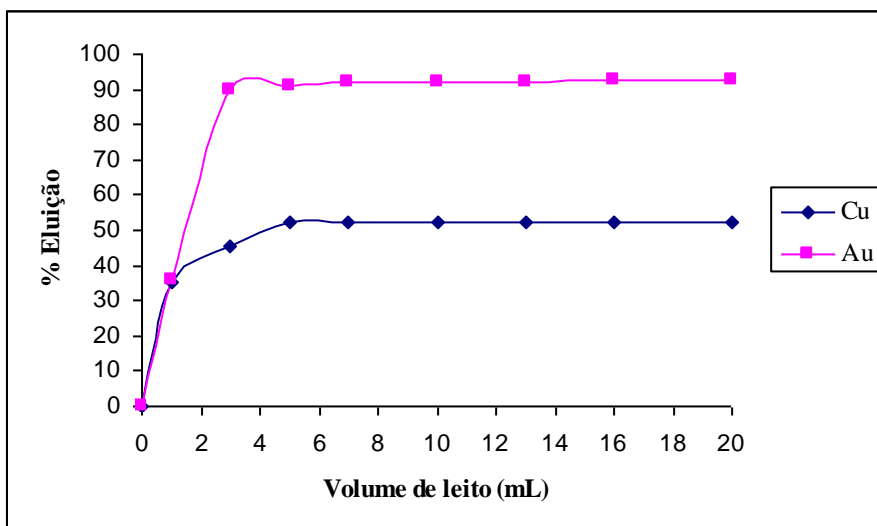


Figura 8: Eluição de tiosulfato de ouro e de cobre da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L NaSCN; pH 10,5±0,5; 50⁰C. Carregamento: 4,8mgCu/mL-resina e 13,4mgAu/mL-resina.

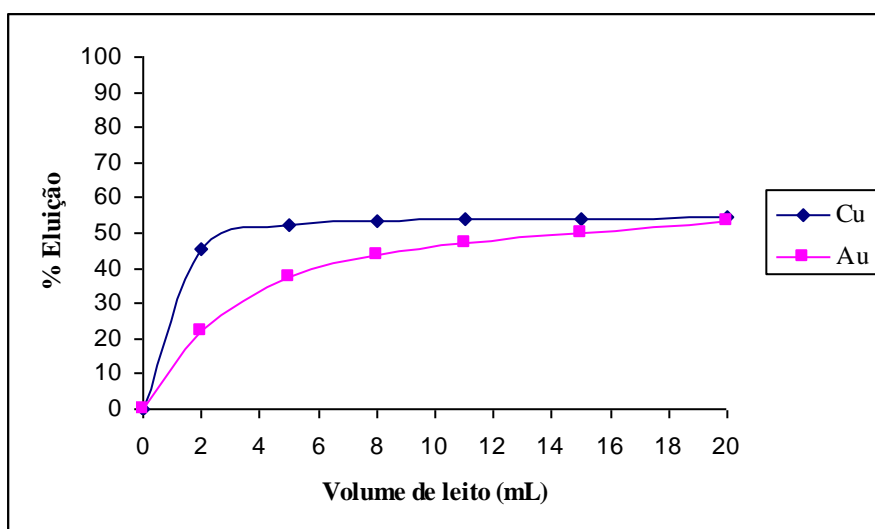


Figura 9: Eluição de tiosulfato de ouro e de cobre da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L NaNO₃; pH 10,50±0,50; 50⁰C. Carregamento: 5,6mgCu/mL-resina e 13,9mgAu/mL-resina.

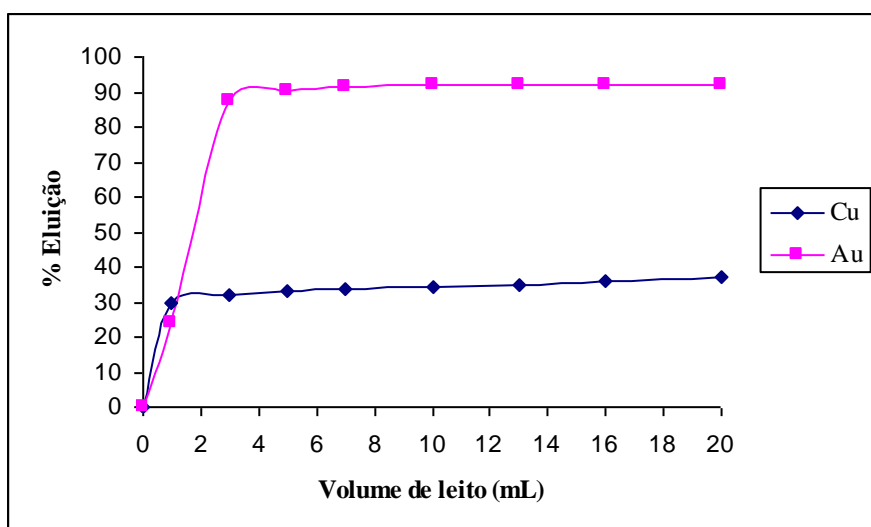


Figura 10: Eluição de tiossulfato de ouro e de cobre da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L NaSCN; pH 10,50±0,50; 50⁰C. Carregamento: 5,6mgCu/mL-resina e 13,9mgAu/mL-resina.

Ao se discutir a utilização do sistema tiossulfato amônia como lixiviante alternativo ao cianeto na indústria do ouro, não se pode esquecer da complexidade que é a química desse sistema. A lixiviação do ouro por solução de tiossulfato é um processo eletroquímico, onde o ouro (Au) é oxidado a $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$ e o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ se reduz, formando a espécie $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{-5}$ (Aylmore and Muir, 2001). A produção destas espécies é discutida na figura 11.

A química do sistema cobre-amônia-tiossulfato é complicada devido à presença simultânea de complexos com amônia e tiossulfato, pelo par redox Cu(II) – Cu(I) e pela estabilidade do íon tiossulfato em solução. Entretanto, estabelecendo a concentração do tiossulfato, amônia, cobre e oxigênio na solução lixiviante, e conseqüentemente um Eh e pH adequados, o sistema tiossulfato amônia pode ser utilizado para lixiviar ouro (Aylmore and Muir, 2001). E ainda obter resultados de recuperação de ouro compatíveis com os obtidos pela cianetação (Jeffrey et al., 2001).

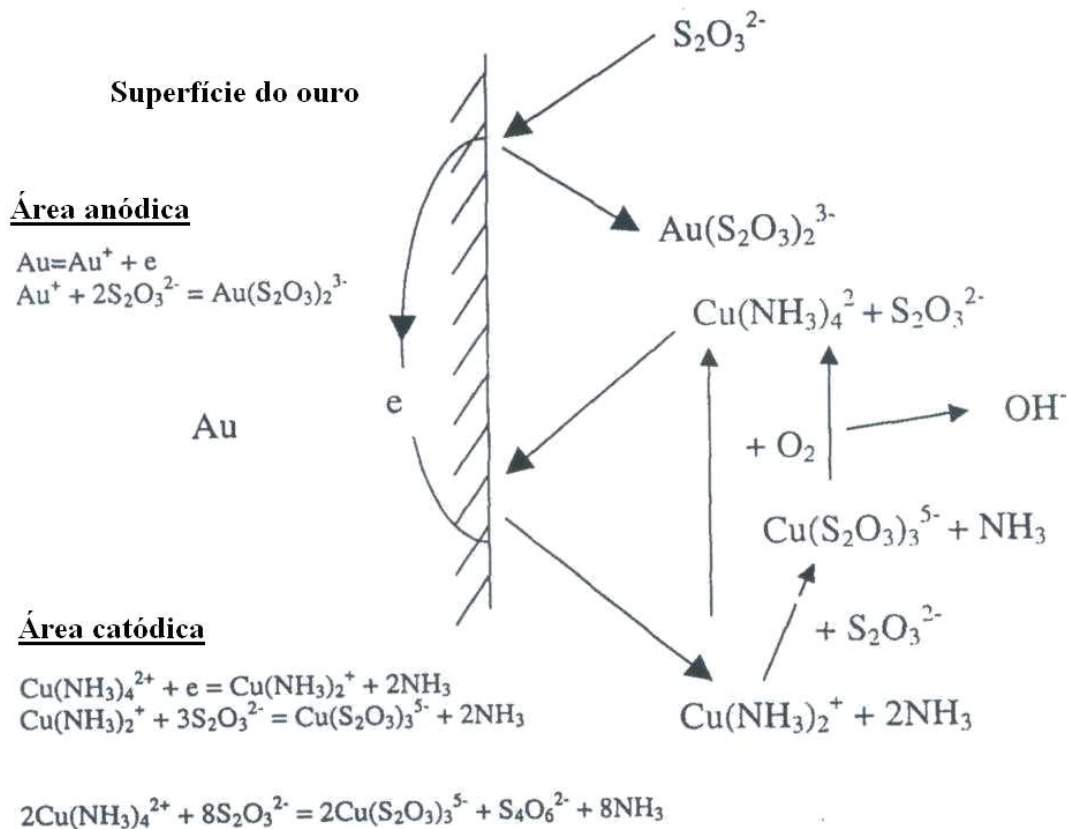


Figura 11: Mecanismo eletroquímico de lixiviação de ouro pelo sistema tiosulfato amoniacal (Aylmore and Muir, 2001).

De acordo com a figura 11, o ouro é encontrado em solução de tiosulfato como $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Apesar da presença de amônia, o cobre complexa preferencialmente com o íon tiosulfato e forma o complexo $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ (Aylmore and Muir, 2001). A elevada valência dos complexos reduz o carregamento dos metais nas resinas aniônicas, gerando assim carregamentos menores que os observados no caso das mesmas carregadas com cianocomplexos metálicos.

A eluição da resina Purolite A500[®] (matriz poliestireno, grupo funcional trimetilamônio quaternário) carregada com complexos de tiosulfato, utilizando 1,0mol/L de NaNO_3 , a 50°C , é apresentada na figura 7. Observa-se que, nos primeiros 5 volumes de leito passados pela resina, apenas 25,0% do tiosulfato de ouro são eluídos. Ao final dos 20 volumes de leito, a recuperação atinge 34,5%, somente. A eluição do tiosulfato de cobre, nessas condições, é um pouco maior e mais rápida. Precisa-se somente de 5 volumes de leito para obter uma recuperação de 41,9%, sendo que essa recuperação permanece até o final do procedimento.

Durante a eluição da resina Purolite A500[®] com NaNO₃, observou-se o escurecimento da mesma. Este inicia-se a partir de 7 volumes de leito passados pela resina, e aumenta no decorrer do experimento. Considerando o nitrato de sódio um agente oxidante e o tiosulfato susceptível á oxidação, sugere-se que o nitrato possa ter oxidado o íon tiosulfato presente na resina, dificultando a eluição dos metais. A variação negativa da energia livre das reações de oxidação do tiosulfato pelo nitrato a S₄O₆⁻² e a S₃O₆⁻² confirma essa suposição (apêndice I). Nicol e O'Malley (2001) estudaram a eluição do tiosulfato de ouro da resina Amberjet 4200[®] (matriz poliestireno) com 2,0mol/L de íons nitrato e obtiveram 90,0% de eluição do metal, o que indica que 1,0mol/L de íons nitrato é insuficiente para eluir ouro de resinas carregadas com tiosulfato de ouro.

Os resultados da eluição da resina Purolite A500[®], carregada com tiosulfato de ouro e de cobre, utilizando 1,0mol/L de NaSCN, à temperatura de 50⁰C, são apresentados na figura 8. Analisando esses resultados, observa-se que a extração do ouro e do cobre é rápida, gastam-se apenas 5 volumes de leito para suas eluições. O cobre atinge uma recuperação de 52,0%, permanecendo neste valor até o final do procedimento. Já a eluição do ouro é de 91,1%, nesses mesmos 5 volumes de leito, continuando assim até o final do experimento. Nicol e O'Malley (2001) estudaram a eluição, com NaSCN de complexos de tiosulfato metálicos, da resina Amberjet 4200[®] (matriz poliestireno-divinilbenzeno), semelhante à matriz da resina utilizada neste trabalho e obtiveram 90,0% de recuperação do tiosulfato de ouro, com 30 volumes de leito. Comparando o trabalho dos autores com o presente trabalho, observa-se que as recuperações são semelhantes, porém, no presente trabalho utiliza-se um volume de eluente menor.

Analisando as figuras 7 e 8 nota-se que o eluente NaSCN em relação ao NaNO₃ aumenta a velocidade e a recuperação do tiosulfato de ouro e melhora um pouco a recuperação do tiosulfato de cobre. O eluente NaSCN recupera 91,1% de ouro e 52,0% de cobre, em apenas 5 volumes de leito. Enquanto o eluente NaNO₃ recupera 34,5% do ouro em 13 volumes de leito e 41,9% do cobre em 5 volumes de leito.

A eluição da resina Bayer AP247[®] (matriz poliacrílica, grupo funcional trimetilamônio quaternário) carregada com tiosulfato de ouro e de cobre, utilizando 1,0mol/L de NaNO₃, a 50⁰C, está apresentada na figura 9. Nota-se que, em 5 volumes de leito passados pela resina,

52,3% do cobre são recuperados. Este rendimento não sofre alteração até o final do experimento. A recuperação do ouro é um pouco mais lenta, nos primeiros 5 volumes de leito, apenas 37,7% do ouro é recuperado. Passando-se 11 volumes de leito pela resina, a recuperação aumenta para 47,1%. Ao final dos 20 volumes de leito, a recuperação atinge 53,3%. Durante a eluição da resina Bayer AP247[®] com nitrato de sódio observou-se também o escurecimento da mesma. Este começa a partir dos primeiros 4 volumes de leito e aumenta ao longo do ensaio. Sugere-se, mais uma vez, que o íon nitrato possa ter oxidado o tiosulfato, dificultando a eluição da resina. Nestas condições, mais uma vez, a concentração de 1,0mol/L de NaNO₃ não se mostrou eficiente para eluir os metais.

Os resultados da eluição da resina Bayer AP247[®], carregada com complexos de tiosulfato com ouro e com cobre, utilizando 1,0mol/L de NaSCN, à temperatura de 50^oC, estão apresentados na figura 10. Observa-se que uma recuperação de 90,3% do tiosulfato de ouro se dá em apenas 5 volumes de leito e permanece neste valor até o final do ensaio. A recuperação do cobre atinge 33,0%, nos primeiros 5 volumes de leito e alcança somente 37,0%, ao final do experimento. A rápida eluição do ouro da resina Bayer AP247[®] com NaSCN também foi observada quando essa resina era carregada com cianocomplexos de ouro e cobre (figura 6).

Comparando as figuras 9 e 10, tem-se que o eluente NaSCN em relação ao NaNO₃ aumenta consideravelmente a recuperação e a cinética de eluição do ouro. A recuperação do metal passa de 47,1% (NaNO₃), em 11 volumes de leito, para 90,3% (NaSCN) em apenas 5 volumes de leito. Entretanto, a recuperação do cobre com NaSCN é diminuída em relação à recuperação com NaNO₃, passando de 53,3% (NaNO₃) para 37,0% (NaSCN).

Analisando as eluições, com os reagentes NaNO₃ e NaSCN, dos complexos de ouro e de cobre com cianeto e tiosulfato, das duas resinas, o que se observa é que o eluente NaSCN é melhor que o NaNO₃. A melhor atuação do NaSCN como eluente independe do tipo de matriz da resina e do tipo de complexo carregado na mesma.

A eluição de complexos de tiosulfato metálicos, principalmente em resinas matriz poliacrílica é pouca discutida. A maioria dos trabalhos referem-se à eluição de resinas de matriz poliestireno e com eluentes que simulam a solução lixiviante ou que estabilizam o íon

tiosulfato, o que justifica as ótimas recuperações dos metais observadas. Zhang e Dreisinger (2004) estudaram a eluição da resina Dowex 21K[®] (matriz poliestireno) com soluções que simulavam as soluções de carregamento (0,25mol/L de Na₂S₄O₆ + 0,5mol/L de tiosulfato amoniacal + 0,25mol/L de Na₂SO₃, pH 9,0) ou soluções que estabilizam o tiosulfato (2,0mol/L Na₂SO₃ e 1,0mol/L de NH₃, pH 11,0) e obtiveram recuperações de 100% de ouro e de cobre, em 50 volumes de leito para a primeira solução e em 25 volumes de leito para a segunda.

Os perfis de eluição das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] foram analisados para verificar a eficiência da eluição, quanto à capacidade de concentrar os complexos no eluato, visando a próxima etapa: recuperação do metal precioso. As figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, os perfis de eluição da resina Purolite A500[®], carregada com cianocomplexos de ouro e de cobre, usando como eluentes 1,0mol/L de NaNO₃ ou NaSCN, à temperatura de 50⁰C.

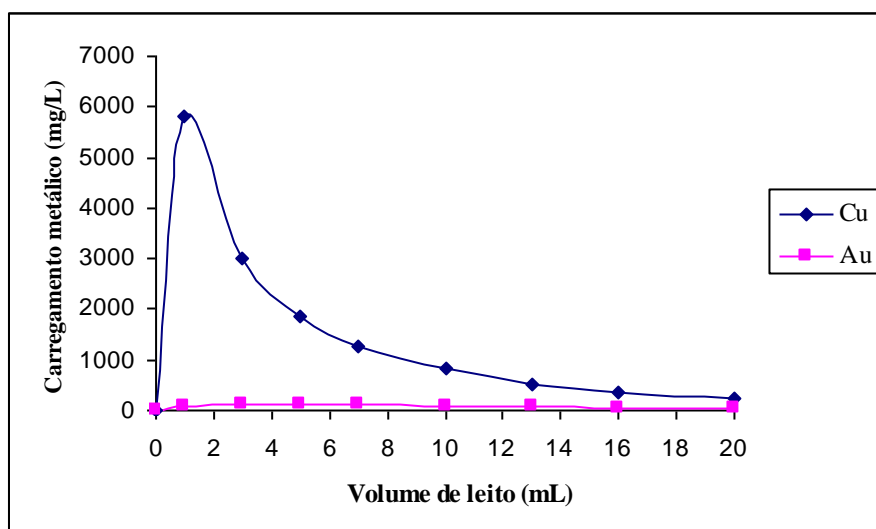


Figura 12: Perfil de eluição da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L de NaNO₃, com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C.

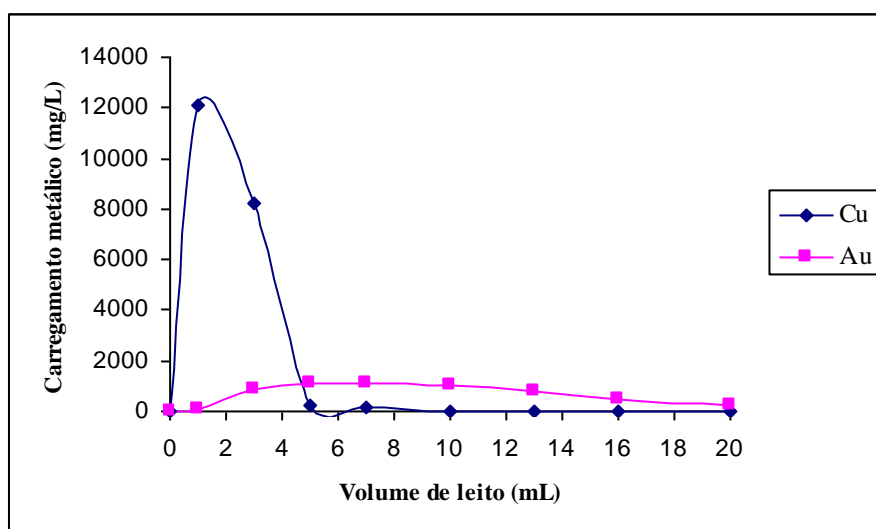


Figura 13: Perfil de eluição da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L de NaSCN, com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C.

Ao analisar a eluição da resina Purolite A500[®] (matriz de poliestireno), com NaNO₃ (figura 12), verifica-se que a velocidade de eluição do cobre é mais rápida que a do ouro. O eluente NaNO₃ não mostra-se eficiente na concentração de cianocomplexo de ouro em fase aquosa, uma vez que este não foi eluído da resina (figura 3). Quando se utiliza o NaSCN (figura 13), a velocidade de eluição do cobre também é mais rápida do que a do ouro. O que se observa é que a matriz poliestireno-divinilbenzeno da resina Purolite A500[®] influencia na eluição do ouro. Segundo Riveros (1993), matrizes de poliestireno possuem um pequeno grau de hidrofiliçidade, o que favorece a afinidade por íons pouco hidratados, como [Au(CN)₂]⁻. É importante ressaltar que, embora mais lenta, a eluição do ouro atinge 90,0% ao final do experimento (figura 4).

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

Os perfis de eluição da resina Bayer AP247[®], carregada com cianocomplexos de ouro e de cobre, usando como eluentes 1,0mol/L de NaNO₃ ou NaSCN, à temperatura de 50⁰C, estão apresentados nas figuras 14 e 15, respectivamente.

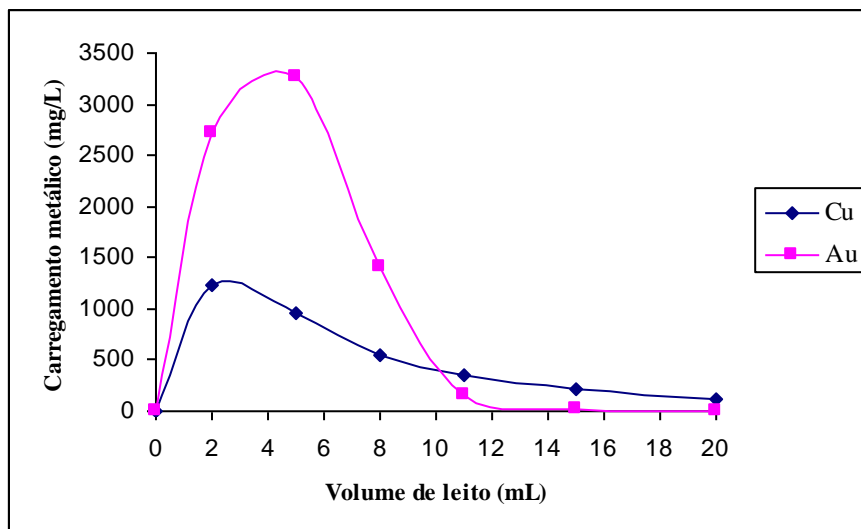


Figura 14: Perfil de eluição da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L de NaNO₃, com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C.

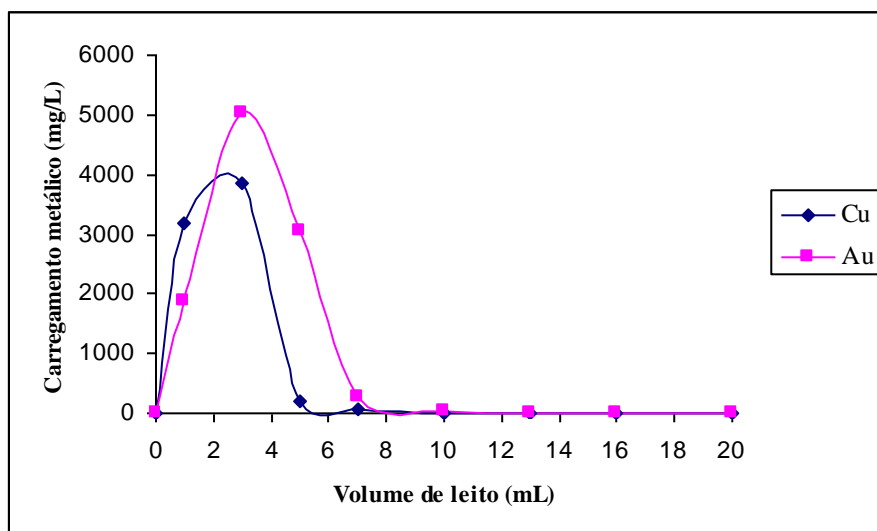


Figura 15: Perfil de eluição da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L de NaSCN, com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L; pH 11,00-11,50; 50⁰C.

Após a eluição da resina Bayer AP247[®] (matriz poliacrílica) tanto com NaNO₃ como com NaSCN figuras 14 e 15, verifica-se que a velocidade de recuperação do ouro da resina Bayer AP247[®] é mais rápida e gera uma concentração do metal no eluato bem superior à observada

no eluato da resina Purolite A500[®]. Considerando o tipo de matriz da resina Bayer AP247[®] e a geometria de hidratação dos complexos, o perfil encontrado foi o esperado. Resinas de matriz hidrofílica (Bayer AP247[®]) adsorvem mais fracamente complexos menos hidratados ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), o que justifica a rápida eluição desse complexo da resina. Analisando ainda o perfil de eluição da resina Bayer AP247[®], observa-se que o eluente NaNO_3 também pode ser utilizado para concentrar tanto o cianocomplexo de ouro quanto o de cobre em solução. Entretanto, o rendimento de eluição do cobre é menor do que o do ouro. Além disso, não existe seletividade durante a eluição. Ambos os metais são eluídos concomitantemente, o que pode requerer uma etapa posterior de separação. Riani (2003) observou comportamento semelhante no sistema contendo cianocomplexo de cobre, ferro e zinco.

As figuras 16 e 17 apresentam os perfis de eluição da resina Purolite A500[®], carregada com tiosulfato de ouro e de cobre, usando como eluentes 1,0mol/L de NaNO_3 ou NaSCN , à temperatura de 50⁰C, respectivamente.

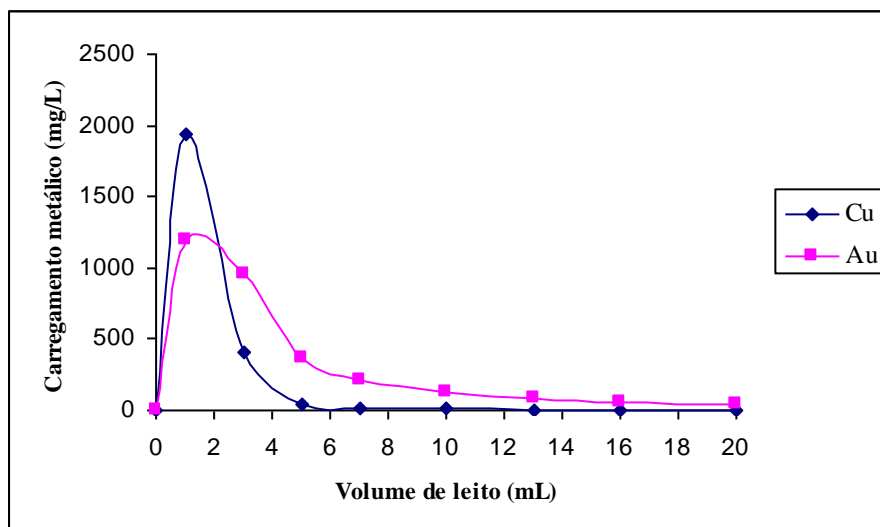


Figura 16: Perfil de eluição da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L de NaNO_3 ; pH 10,50±0,50; 50⁰C.

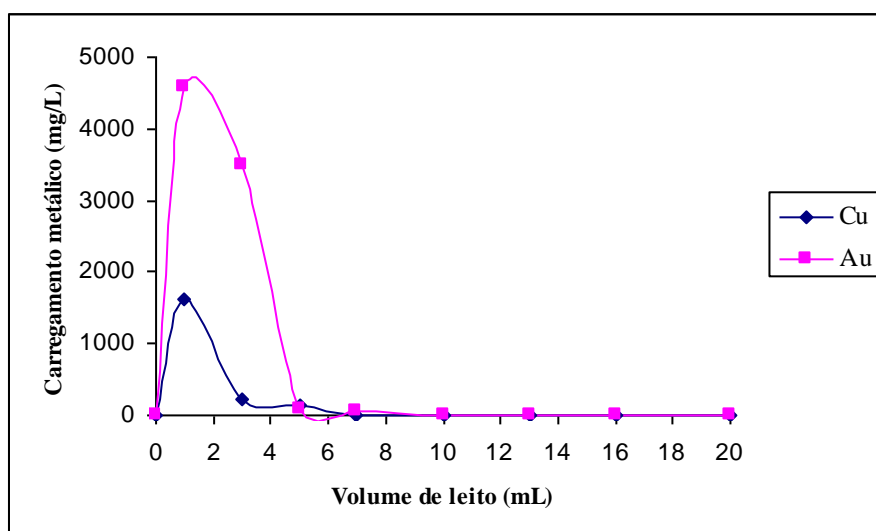


Figura 17: Perfil de eluição da resina Purolite A500[®], usando 1,0mol/L de NaSCN; pH 10,50±0,50; 50^oC.

Quando se utiliza o reagente NaNO₃ para a eluição dos tiosulfatos de ouro e de cobre da resina Purolite A500[®] (figura 16), o que se observa é que a recuperação do cobre é maior que do ouro. Porém, ao se analisar a eluição dessa resina com NaSCN (figura 17), nota-se um considerável aumento na eluição do ouro.

Comparando ainda as figuras 16 e 7, observa-se que NaNO₃ não pode ser utilizado na eluição de cobre e de ouro da resina Purolite A500[®] carregada com tiosulfato de ouro e de cobre. Já, através da comparação das figuras 17 e 8, nota-se que o NaSCN pode ser usado na eluição do ouro e na eluição parcial do cobre dessa mesma resina.

Zhang e Dreisinger (2004) estudaram a eluição da resina Dowex 21k[®] (matriz poliestireno) mesma matriz da resina Purolite A500[®], com dois diferentes eluentes. O primeiro eluente era composto de 0,25mol/L de Na₂S₄O₆, 0,5mol/L de tiosulfato e amônia e 0,25mol/L de Na₂SO₃. O segundo era formado por 2,0mol/L de Na₂SO₃ e 1,0mol/L de NH₃. Para o primeiro eluente notou-se, através do perfil de eluição, que o cobre era eluído em maior proporção e mais rápido que o ouro. Já para o segundo eluente, a eluição do ouro era maior e mais rápida que a do cobre. Ou seja, para a mesma resina, eluentes diferentes modificam a ordem de eluição dos metais. O mesmo fenômeno ocorre no presente trabalho.

As figuras 18 e 19 apresentam os perfis de eluição da resina Bayer AP247[®], carregada com tiosulfato de ouro e de cobre, usando como eluente 1,0mol/L de NaNO₃ ou NaSCN, à temperatura de 50⁰C, respectivamente.

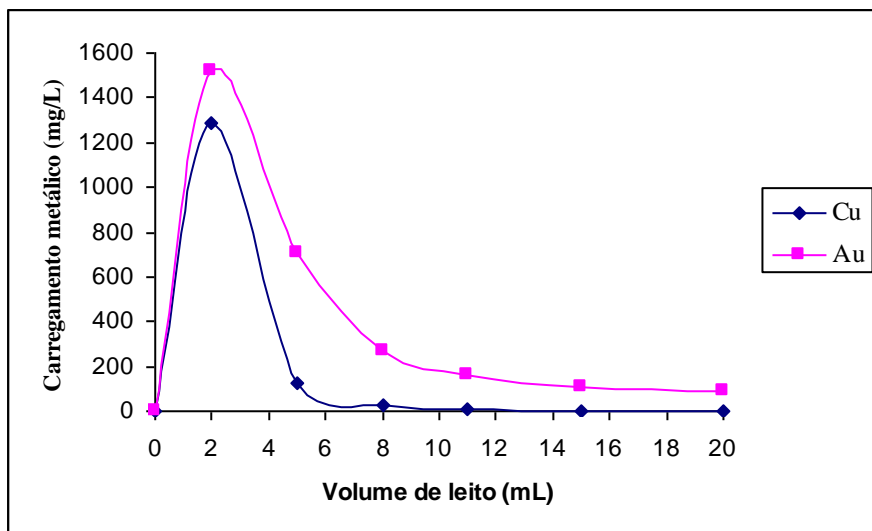


Figura 18: Perfil de eluição da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L de NaNO₃; pH 10,50±0,50; 50⁰C.

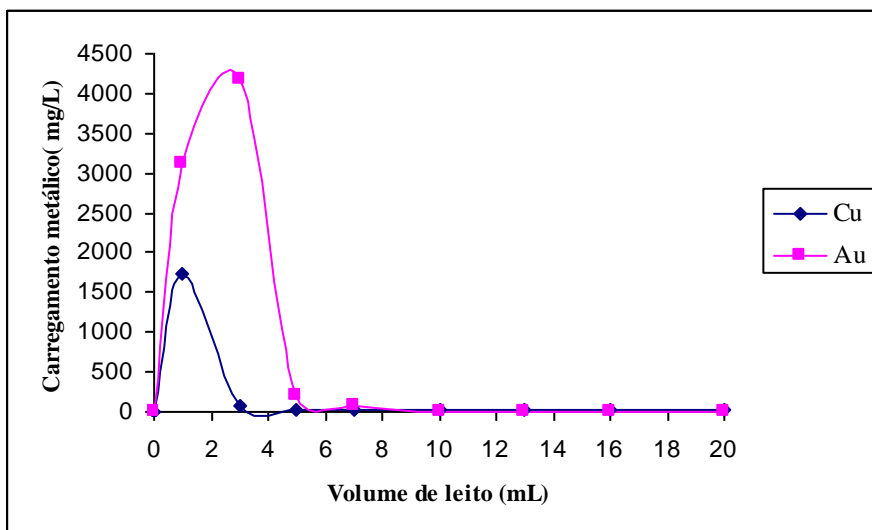


Figura 19: Perfil de eluição da resina Bayer AP247[®], usando 1,0mol/L de NaSCN; pH 10,50±0,50; 50⁰C.

Analisando as figuras 18 e 19, observa-se que o reagente NaNO_3 concentra o cobre e ouro nos 2 primeiros volumes de leito e com concentrações muito próximas, mas menores quando comparadas às extrações obtidas com tiocianato de sódio. Já o eluente NaSCN concentra o cobre no primeiro volume de leito e aumenta a concentração do ouro em 2,8 vezes (comparando com a recuperação obtida com o eluente NaNO_3) em apenas 3 volumes de leito. Neste caso, observa-se alguma seletividade, pois o cobre e o ouro são eluídos juntos no primeiro volume de leito. No terceiro volume de leito, quando o ouro atinge a máxima concentração em eluição, o cobre já foi eluído. Isto permite uma separação parcial de ambos os metais.

Comparando as figuras 18 e 9, observa-se que NaNO_3 não deve ser utilizado na eluição da resina Bayer AP247[®] carregada com tiosulfato de ouro e de cobre. Já através da comparação da figura 19 e 10, pode-se dizer que o NaSCN pode ser usado na eluição do ouro e na eluição parcial do cobre dessa mesma resina.

5.3. Caracterização das resinas e das fases eluídas

A espectroscopia Raman não foi aplicada para caracterizar as soluções e resinas contendo complexos de tiosulfato com ouro e com cobre. A justificativa para não realização desses experimentos, está na instabilidade das soluções de tiosulfato, necessitando assim, da realização dos experimentos de carregamento e eluição no mesmo local dos experimentos de caracterização. Outro fator limitante é a necessidade de elevadas concentrações para obtenção dos espectros, o que aumenta ainda mais, a instabilidade dessas soluções.

Os espectros das soluções sintéticas foram obtidos para caracterização do eluato (solução após a eluição). As soluções sintéticas simulam aquelas do carregamento, da eluição e do eluato. Através da caracterização dessas soluções sintéticas, foi possível interpretar os resultados obtidos com as soluções de eluição reais.

O espectro Raman da solução aquosa contendo o cianocomplexo de cobre (6000mg/L) e 200mg/L de cianeto livre, está apresentado na figura 20. A partir dessa solução, foi produzida a solução de carregamento utilizada nos ensaios de adsorção das resinas Purolite A500[®] e

Bayer AP247[®].

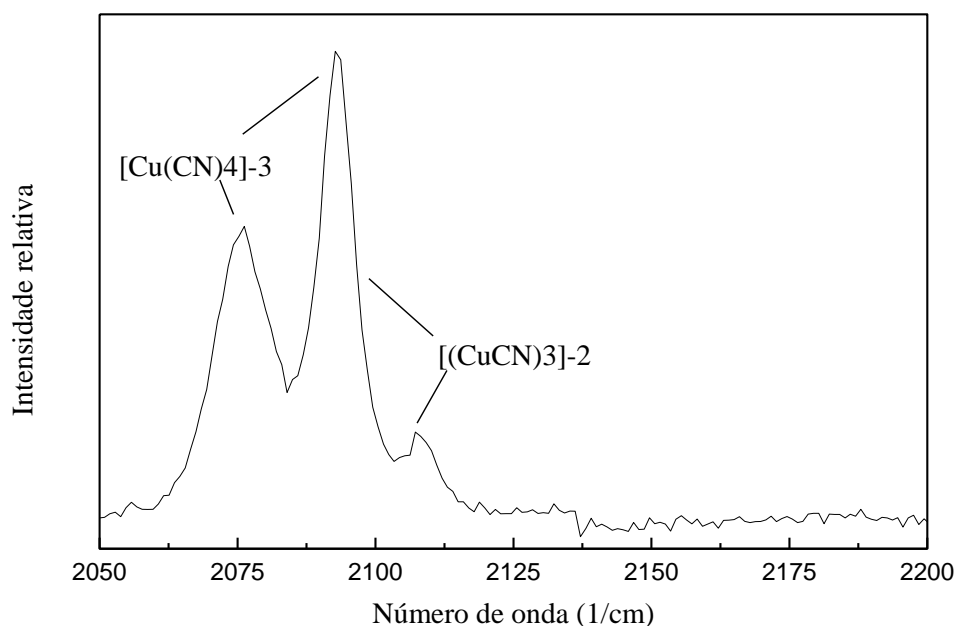


Figura 20: Espectro Raman da solução aquosa contendo o cianocomplexo de cobre (6000mgCu/L) e 200mg/L de cianeto livre, em pH $10,5 \pm 0,50$.

Analisando a figura 20, observa-se um primeiro pico próximo a 2076cm^{-1} , atribuído ao cianocomplexo de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$. Um segundo pico é identificado em 2093cm^{-1} referente à vibração simétrica do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e à vibração assimétrica do cianocomplexo $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$. Observando ainda a figura 20, tem-se um pico em 2107cm^{-1} relacionado à vibração simétrica e forte da espécie $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$. Ainda, nota-se a predominância do complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ em relação ao $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$, neste sistema. Leão et al. (2001) e Lukey et al. (1999) também verificaram uma vibração fraca assimétrica em 2078cm^{-1} e uma vibração forte, simétrica, em 2094cm^{-1} correspondentes ao cianocomplexo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e ainda um pico, em 2108cm^{-1} , relacionado à vibração simétrica e forte da espécie $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$.

O espectro Raman da solução aquosa contendo o cianocomplexo de ouro (7500mg/L) e 200mg/L de cianeto livre, está apresentado na figura 21. A partir dessa solução foi produzida a solução de carregamento utilizada nos ensaios de adsorção das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®].

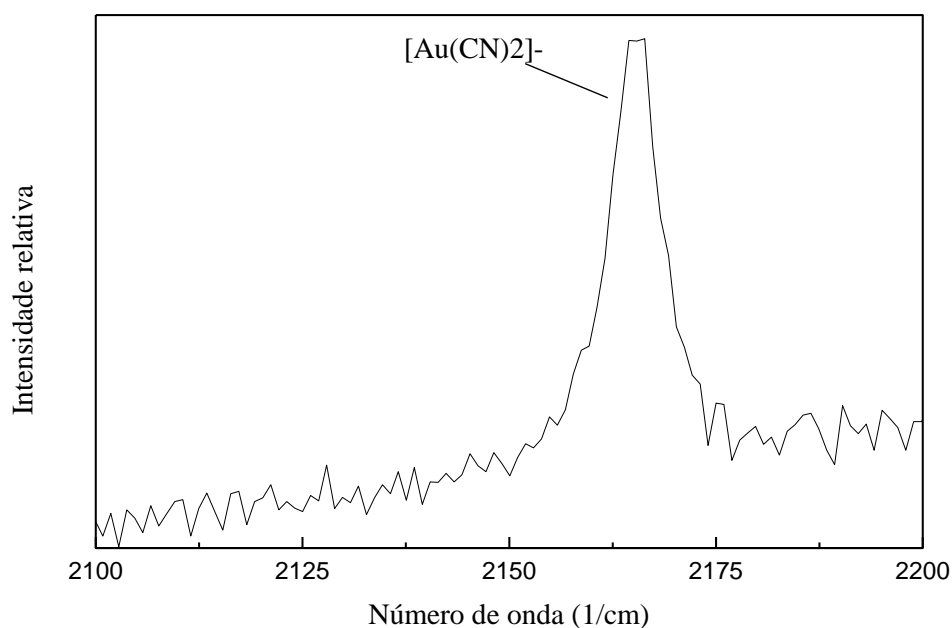


Figura 21: Espectro Raman da solução aquosa contendo o cianocomplexo de ouro (7500mgAu/L) e 200mg/L de cianeto livre, em pH $10,50 \pm 0,50$.

Observando a figura 21, nota-se um único pico em 2164cm^{-1} correspondente ao cianocomplexo de ouro, de acordo com Lukey et al. (2000c).

O espectro Raman da solução aquosa de nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, utilizada na eluição das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] e o espectro Raman da solução aquosa de tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, utilizada na eluição das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], estão apresentados na figura 22 e 23, respectivamente.

Observando a figura 22, notam-se três picos: um menor em 721cm^{-1} , um intenso em 1050cm^{-1} e outro degenerado, em 1409cm^{-1} , referentes ao ânion nitrato, de acordo com Marques et al. (2004).

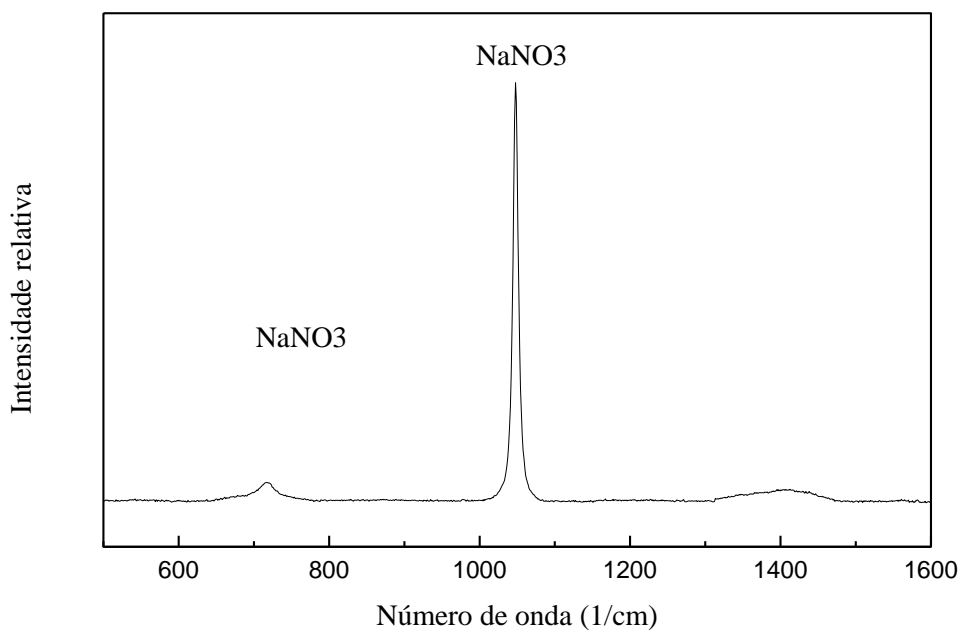


Figura 22: Espectro Raman da solução aquosa de nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

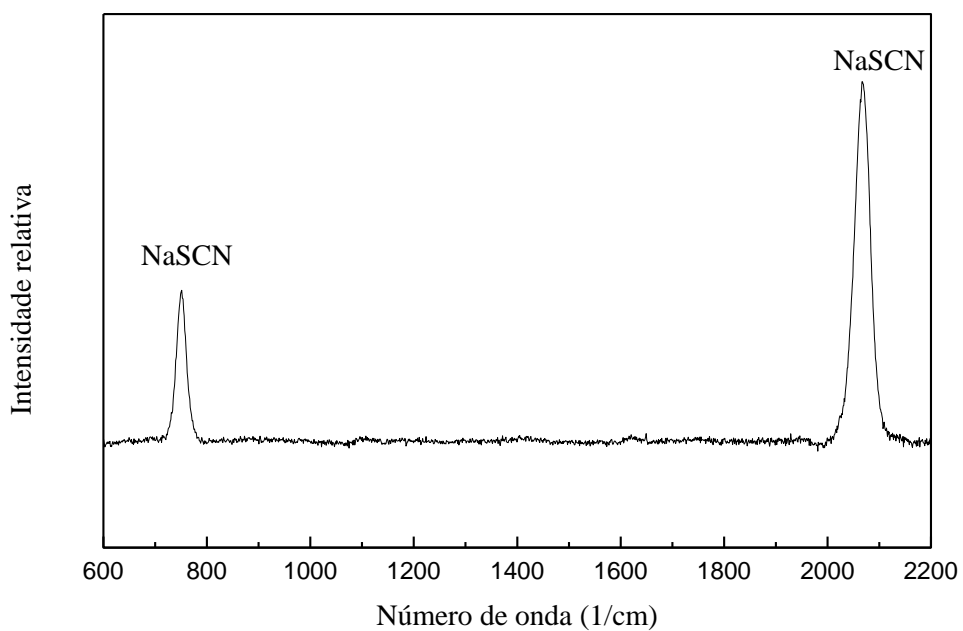


Figura 23: Espectro Raman da solução aquosa de tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

Observando a figura 23, nota-se um pico em 746cm^{-1} que representa o estiramento da ligação CS e um outro pico no número de onda 2072cm^{-1} , corresponde à vibração do grupo CN presente no tiocianato. Em experimento com espectroscopia Raman, Sasic et al. (2001) observaram o estiramento da ligação CS em 749cm^{-1} e da ligação CN em 2069cm^{-1} , de forma semelhante ao presente trabalho.

O espectro Raman da solução aquosa sintética contendo o cianocomplexo de cobre (4800mg/L) e nitrato de sódio ($1,0\text{mol/L}$), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L , está apresentado na figura 24. Essa solução reproduz a solução eluída das resinas Bayer AP247[®] e Purolite A500[®] com nitrato de sódio ($1,0\text{mol/L}$).

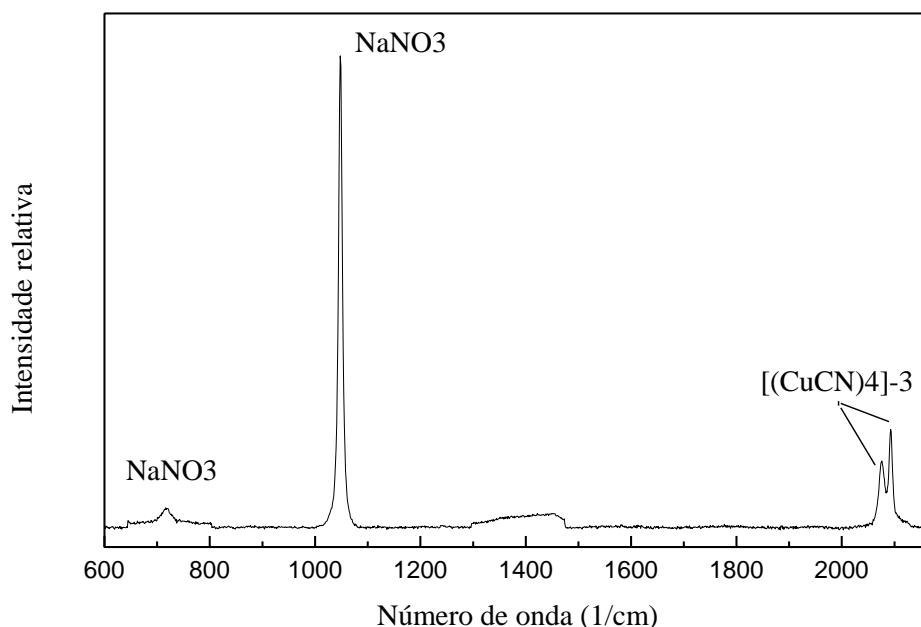


Figura 24: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de cobre (4800mgCu/L) com nitrato de sódio ($1,0\text{mol/L}$), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L .

Analisando o espectro da figura 24, nota-se a presença dos picos em 716cm^{-1} , 1045cm^{-1} e 1400cm^{-1} correspondentes ao íon nitrato. Os picos em 2073cm^{-1} e 2092cm^{-1} são referentes as vibrações do cianocomplexo de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$, de acordo com o observado na figura 20. Não se observa, neste caso, o pico característico da presença de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ pois a presença do cianeto livre na solução converteu o $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ em $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$.

O espectro Raman da solução aquosa contendo o cianocomplexo de cobre (4800mg/L) e tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, está apresentado na figura 25. Essa solução simula a solução eluída das resinas Bayer AP247[®] e Purolite A500[®] com tiocianato de sódio (1,0mol/L).

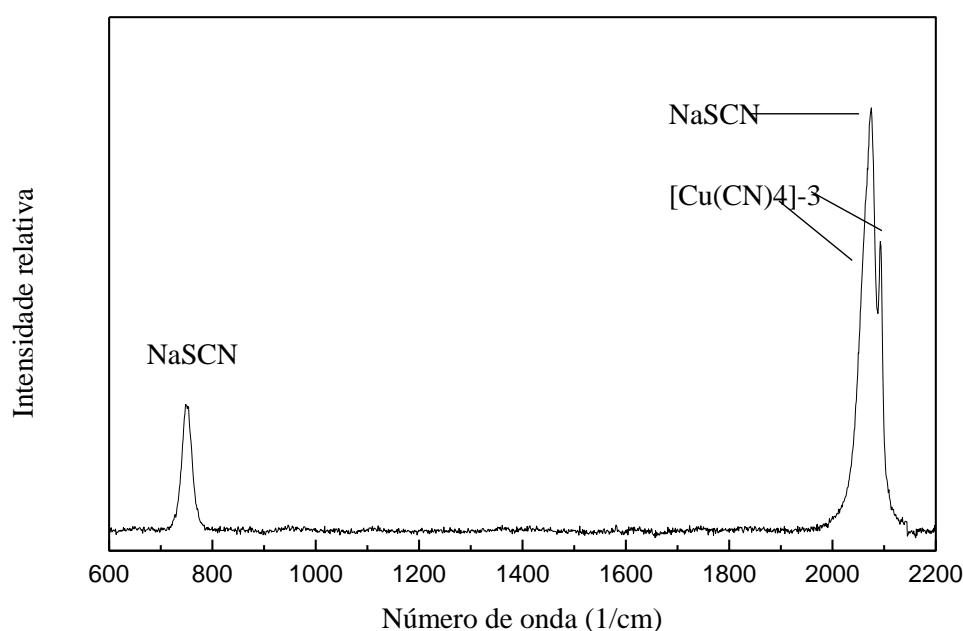


Figura 25: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de cobre (4800mgCu/L) com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

Observando a figura 25, nota-se a presença do pico característico do eluente tiocianato de sódio, em 755cm^{-1} . Observa-se também o pico do cianeto de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ em 2094cm^{-1} . A banda observada em 2078cm^{-1} pode ser atribuída à absorção tanto do NaSCN quanto do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$. Este fenômeno justifica a inversão das intensidades dos picos referentes ao complexo $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ (figura 20).

O espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de ouro (3200mg/L) e nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, está apresentado na figura 26. Essa solução reproduz a solução eluída das resinas Bayer AP247[®] e Purolite A500[®] com nitrato de sódio (1,0mol/L).

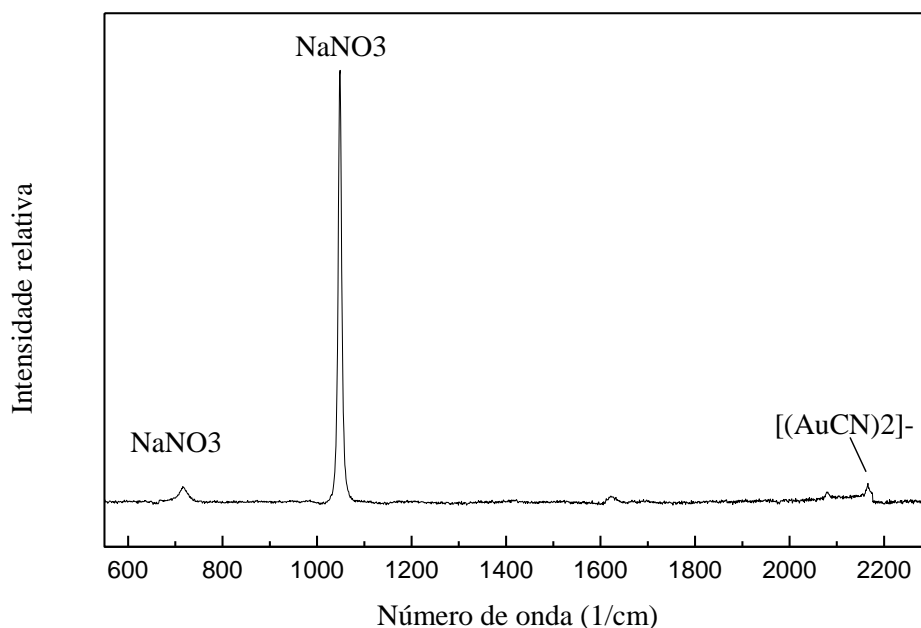


Figura 26: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de ouro (3200mgAu/L) com nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

Observando a figura 26, nota-se a presença dos picos em 718cm^{-1} e 1051cm^{-1} característicos do ânion nitrato, observados na solução aquosa de nitrato de sódio (figura 19) e o pico referente ao cianocomplexo de ouro em 2169cm^{-1} .

O espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de ouro (3200mg/L) e tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, está apresentado na figura 27. Essa solução simula a solução proveniente da eluição das resinas Bayer AP247[®] e Purolite A500[®] eluídas com tiocianato de sódio (1,0mol/L).

Analisando a figura 27, nota-se que o pico em 746cm^{-1} indica o estiramento do grupo CS e o pico em 2070cm^{-1} é correspondente à vibração da ligação CN. E, um último pico muito pequeno em 2168cm^{-1} que confirma a presença do cianocomplexo de ouro na solução.

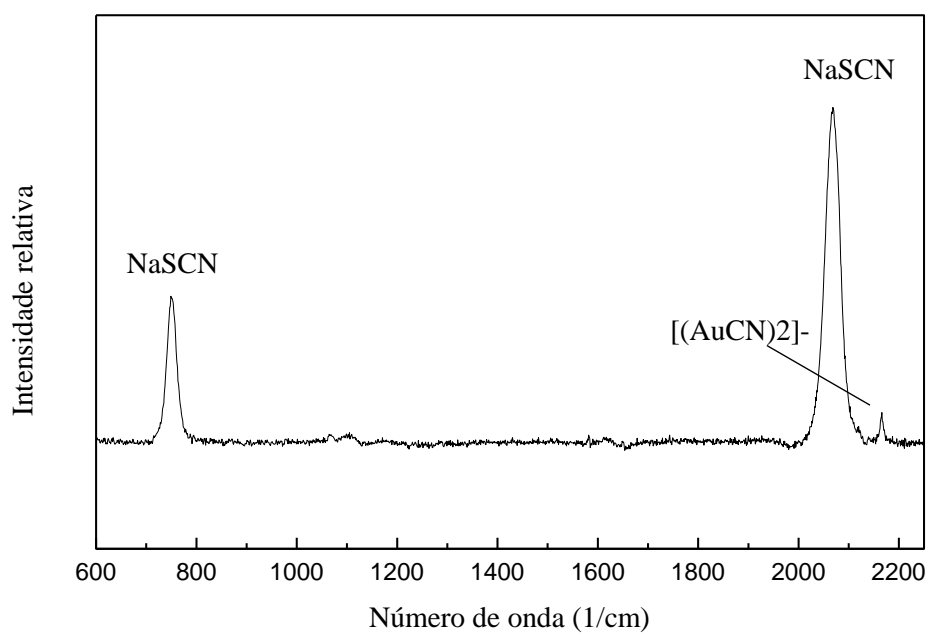


Figura 27: Espectro Raman da solução aquosa de cianocomplexo de ouro (3200mgAu/L) com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

Espectros Raman das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], carregadas com cianocomplexos de ouro e cobre estão apresentadas nas figuras 28 e 29, respectivamente. Essa caracterização objetivava determinar a especiação do cobre e do ouro na resina.

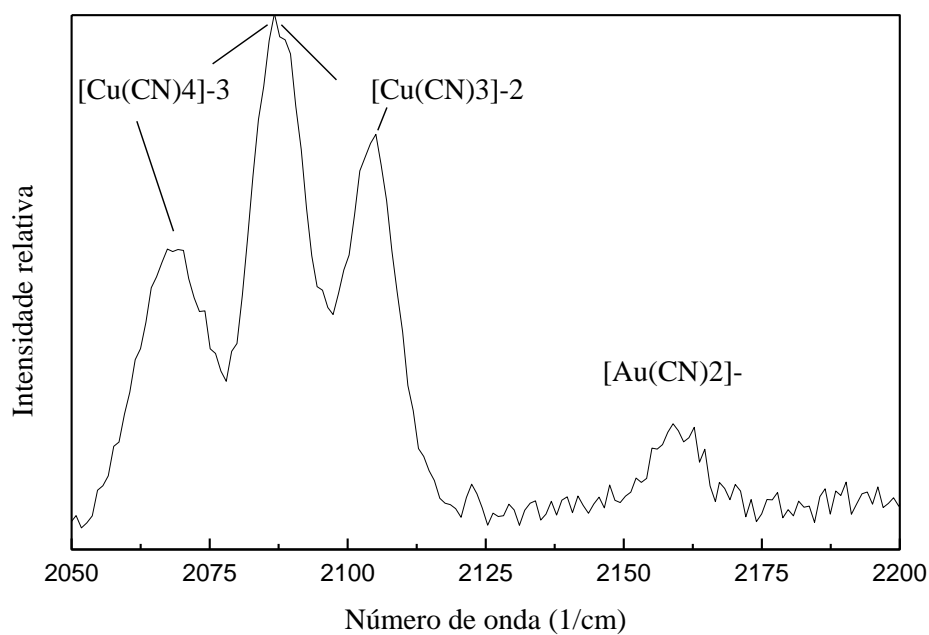


Figura 28: Espectro Raman da resina Purolite A500[®] carregada com cianocomplexo de cobre e ouro. Carregamento da resina: 31,8mgCu/mL-resina e 15,7mgAu/mL-resina.

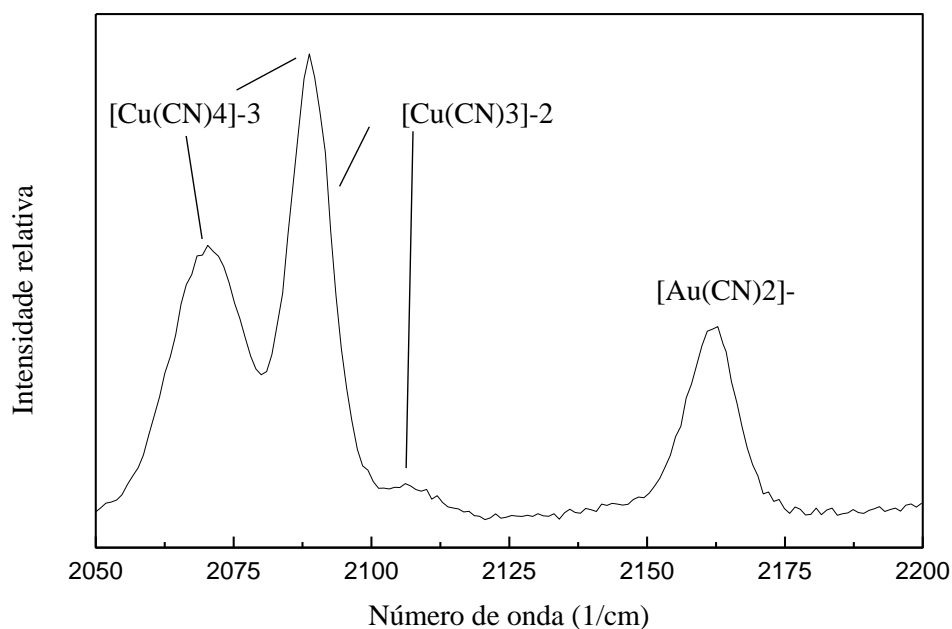


Figura 29: Espectro Raman da resina Bayer AP247[®] carregada com cianocomplexo de cobre e ouro. Carregamento da resina: 15,8mgCu/mL-resina e 21,4mgAu/mL-resina.

Ao observar as figuras 28 e 29, notam-se os picos característicos dos complexos de cobre ($[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$) e do ouro ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$). Um deslocamento no número de onda correspondente à absorção dos diferentes complexos, em relação àqueles observados em solução, foi notado. Esse deslocamento foi observado por outros autores. Leão et al. (2001) obtiveram espectros dos cianocomplexos de cobre na resina Amberlite IRA958[®], com aproximadamente, 5cm^{-1} de deslocamento. Já Lukey et al. (2000c) observaram um deslocamento de aproximadamente 2cm^{-1} para o cianocomplexo de cobre carregado na resina Amberjet 4400[®].

Na resina Purolite A500[®] carregada com cianocomplexos metálicos (figura 28) foram encontrados os seguintes picos: um pico em 2067cm^{-1} correspondente a vibração fraca do cianocomplexo de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$, outro em 2086cm^{-1} , característico da vibração fraca do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ e vibração simétrica forte do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$. E ainda, um pico em 2105cm^{-1} referente a vibração simétrica do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$. O pico em 2160cm^{-1} indica a presença do cianocomplexo de ouro ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$). Observa-se que o deslocamento dos picos correspondentes ao cianocomplexo de cobre na resina, em relação aos em solução, é mais forte para o $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ do que para $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$. Nota-se ainda, um carregamento significativo de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ na resina, devido à intensidade da banda característica desta espécie, uma vez que, a figura 20 indica uma pequena concentração deste complexo na solução de carregamento.

A resina Bayer AP247[®] carregada com cianocomplexos metálicos (figura 29) também apresenta os picos relativos aos cianocomplexo de cobre e ouro, porém com deslocamentos diferentes em relação aos observados para a resina Purolite A500[®]. A vibração assimétrica do cianocomplexo de cobre ($[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$) é representada pelo pico em 2070cm^{-1} e o pico em 2088cm^{-1} mostra a vibração simétrica do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e a vibração assimétrica do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$. A vibração simétrica do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ é dada em 2106cm^{-1} . O cianocomplexo de ouro absorve a radiação em 2163cm^{-1} . Nota-se ainda que, a intensidade do pico característico do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ é pequena, o que indica uma grande adsorção do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ em relação ao $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$. Lukey et al. (2000c) estudaram a especiação do cobre na resina Amberjet 4400 e verificaram, também, a presença dessas duas espécies, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$, representadas pelos picos em 2074 , 2093 e 2109cm^{-1} . Eles também verificaram o pico em 2164cm^{-1} do cianocomplexo de ouro ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$) nas resinas trimetilamina e dimetilamina.

O espectro Raman da solução, obtida após a eluição da resina Purolite A500[®] com nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, está apresentado na figura 30.

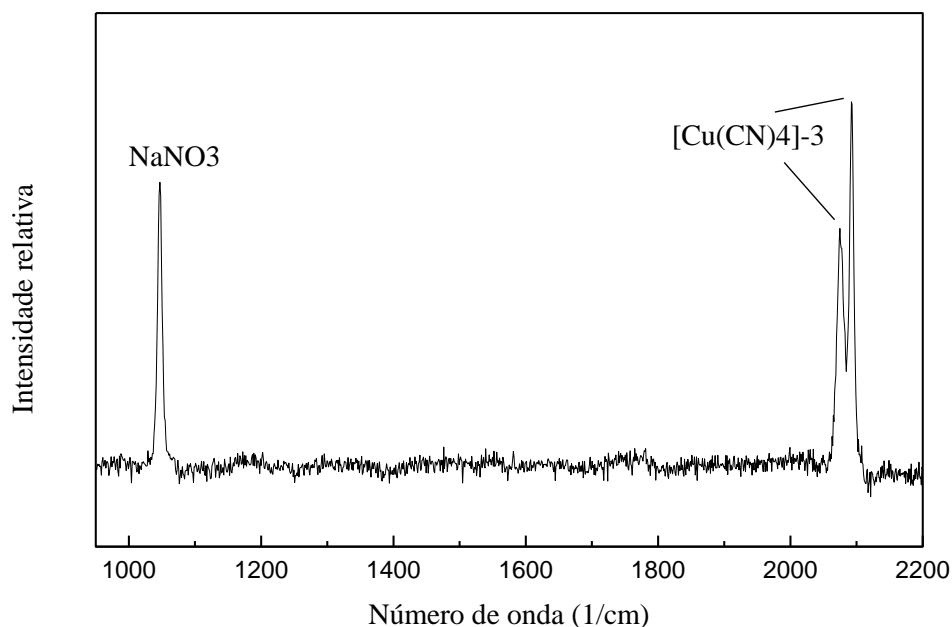


Figura 30: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Purolite A500[®] com nitrato de sódio (1,0mol/L) com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 5800mgCu/L e 65mgAu/L.

Ao analisar a figura 30, nota-se a presença de um pico em 1048cm^{-1} (intenso) correspondente ao íon nitrato e outros dois, em 2073cm^{-1} e 2090cm^{-1} , referentes às vibrações do cianocomplexo de cobre ($[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$). A baixa concentração do $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ em solução não permitiu sua identificação no espectro. A solução eluente contém uma concentração de 300-400mgCN⁻/L o que fez com que, durante a eluição, o $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ observado na resina (figura 28) fosse convertido em $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$. O pico referente ao cianocomplexo de ouro não foi observado nessa eluição. Isso pode ser justificado pela pequena recuperação do ouro quando se utiliza 1,0mol/L de NaNO_3 na eluição da resina Purolite A500[®].

O espectro Raman da solução, obtida após a eluição da resina Purolite A500[®] com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, está

apresentado na figura 31.

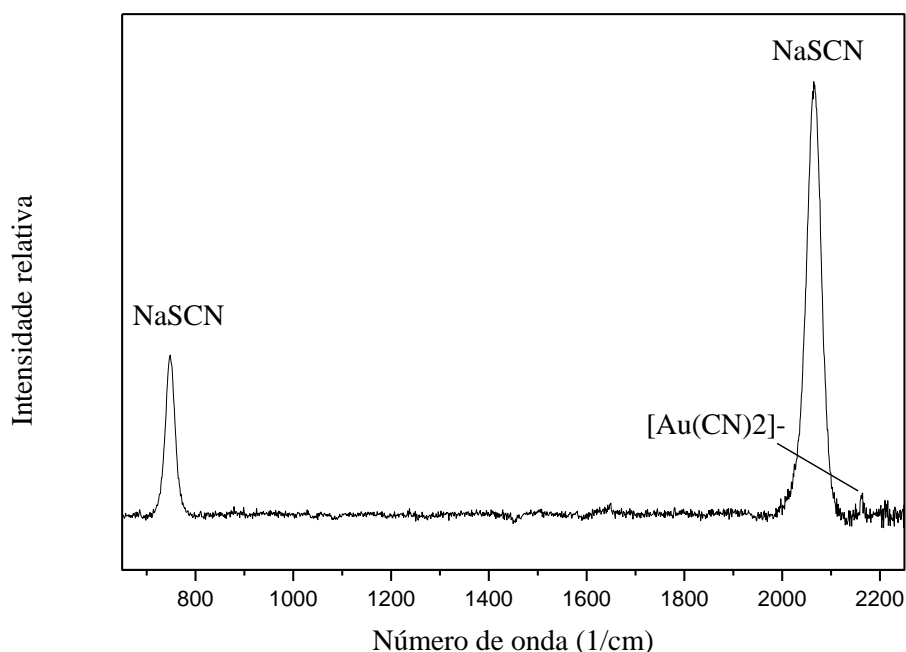


Figura 31: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Purolite A500[®] com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 32mgCu/L e 840mgAu/L.

Observando a figura 31, notam-se um pico em 749cm^{-1} e outro em 2066cm^{-1} correspondentes ao tiocianato de sódio. Observa-se também uma banda de absorção em 2161cm^{-1} relacionado ao cianocomplexo de ouro. Não foi possível observar bandas correspondentes aos cianocomplexos de cobre neste sistema, devido à sua pequena quantidade na solução (32mgCu/L). Sasic et al. (2001) utilizaram espectroscopia Raman para estudar o íon tiocianato e identificaram o estiramento do grupo CS em 749cm^{-1} e o estiramento da ligação CN em 2069cm^{-1} . Esses picos, encontrados pelos autores, também foram identificados no presente trabalho.

O espectro Raman da solução, obtida após a eluição da resina Bayer AP247[®] com nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, está apresentado na figura 32.

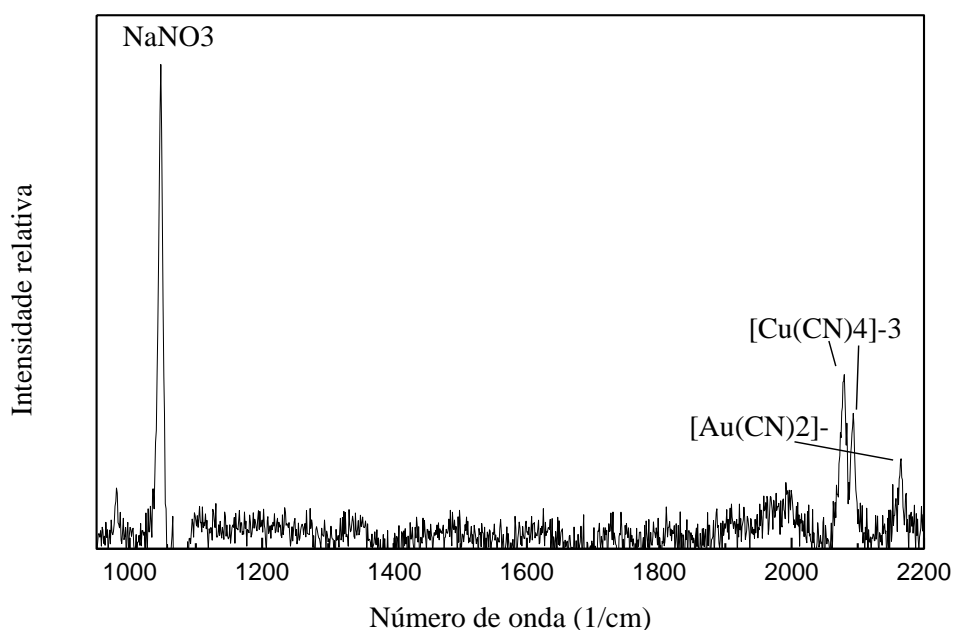


Figura 32: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Bayer AP247[®] com nitrato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 960mgCu/L e 3200mgAu/L.

Na figura 32, observa-se a presença de um pico em 1048cm^{-1} referente ao NaNO_3 . Notam-se os picos em 2078cm^{-1} e 2094cm^{-1} referentes ao $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e o pico em 2164cm^{-1} que representa o cianocomplexo de ouro $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Nesse espectro, observa-se a inversão dos picos do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$, ou seja, a maior intensidade da banda de absorção assimétrica do $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ em comparação com a banda simétrica (2094cm^{-1}) do mesmo complexo. Essa inversão pode ser explicada pela absorção de radiação do cianeto livre no número de onda próximo do cianeto de cobre, o que aumenta a intensidade da banda, ou seja, em 2078cm^{-1} observa-se tanto o $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ quanto o cianeto livre.

O espectro Raman da solução, obtida após a eluição da resina Bayer AP247[®] com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, está apresentado na figura 33.

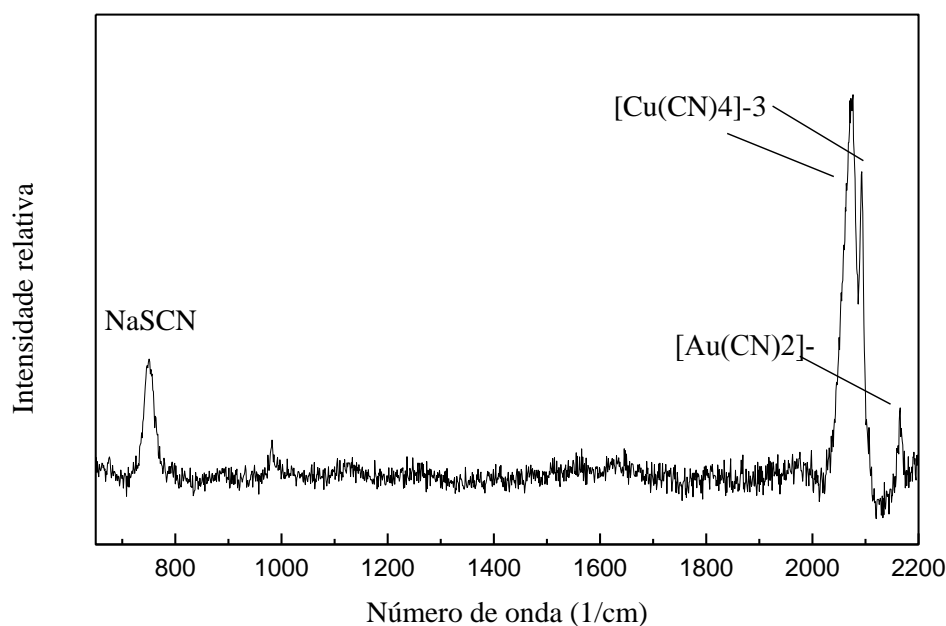


Figura 33: Espectro Raman da solução obtida após a eluição da Resina Bayer AP247[®] com tiocianato de sódio (1,0mol/L), com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L. Concentração: 3800mgCu/L e 5000mgAu/L.

Pela figura 33, a presença do eluente tiocianato de sódio é representada pelo pico em 753cm^{-1} (característico do estiramento da ligação CS). Enquanto que, os picos característicos do cianocomplexo de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ estão em 2074cm^{-1} e 2087cm^{-1} . Também se observa a presença do cianocomplexo de ouro em 2164cm^{-1} . Nota-se também a inversão dos picos de cianeto cobre. Isso pode ser justificado, mais uma vez, pela adsorção do tiocianato de sódio e do cianeto livre, presentes na solução de eluição, no número de onda próximo à 2074cm^{-1} .

Os espectros das resinas eluídas foram realizados para confirmar a presença do eluente na resina após a eluição. As figuras 34 e 35 apresentam os espectros das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] eluídas com 1,0mol/L de NaNO_3 , com concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L, respectivamente.

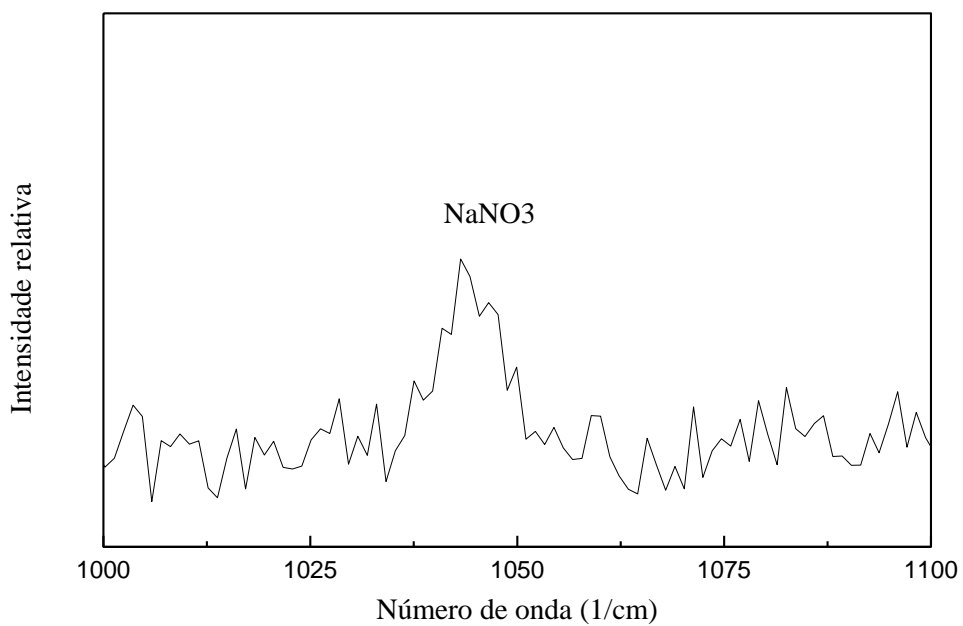


Figura 34: Espectro Raman da resina Purolite A500[®] eluída com 1,0mol/L de NaNO₃. Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

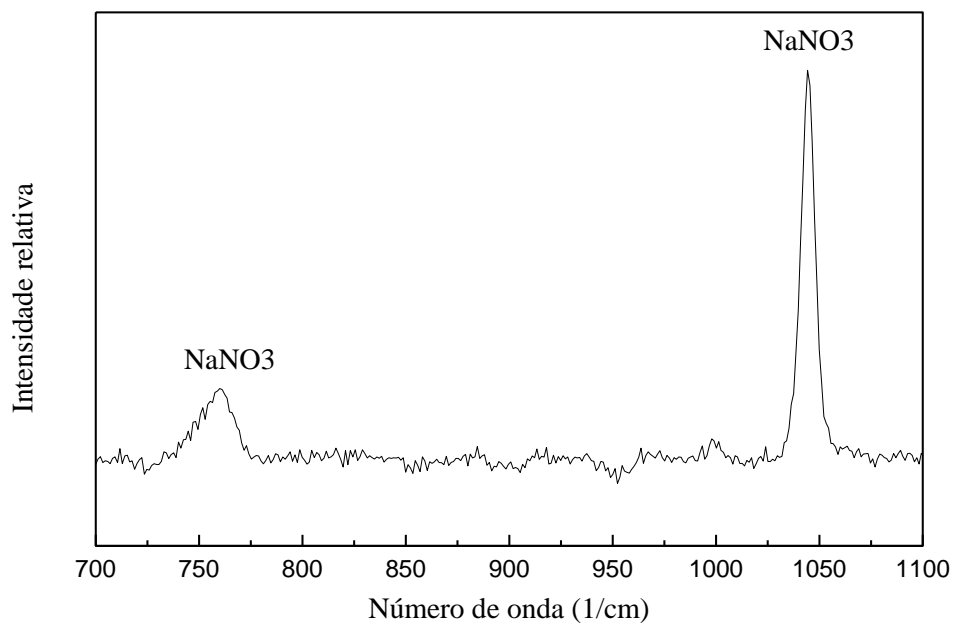


Figura 35: Espectro Raman da resina Bayer AP247[®] eluída com 1,0mol/L de NaNO₃. Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

Nota-se, pela figura 34, a presença de um pico em 1043cm^{-1} correspondente ao nitrato. Já na figura 35, além da banda em 1044cm^{-1} , também se observa outro pico em 759cm^{-1} .

As figuras 36 e 37 apresentam os espectros para as resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] eluídas com $1,0\text{mol/L}$ NaSCN, concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L , respectivamente.

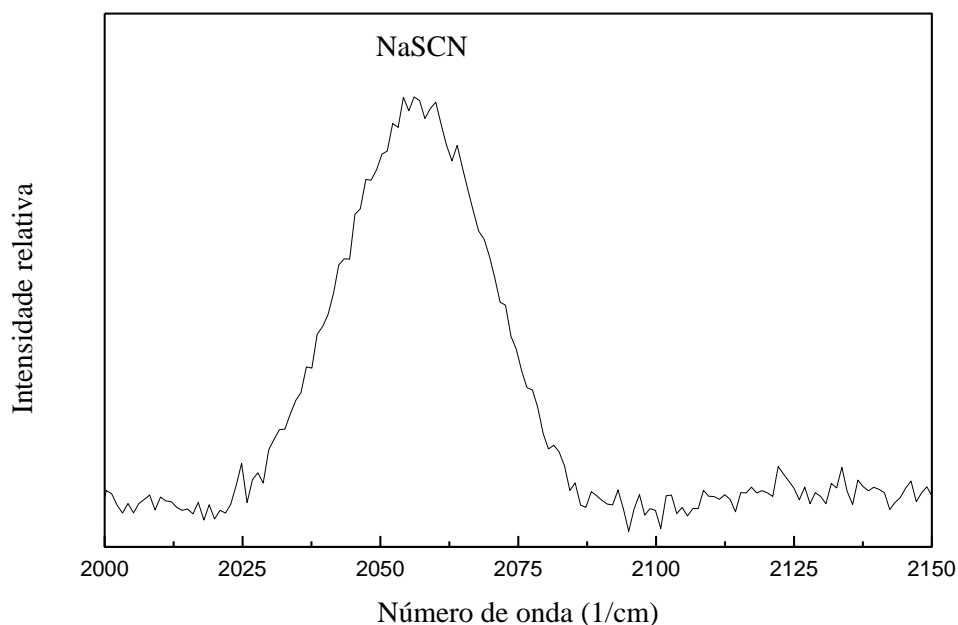


Figura 36: Espectro Raman da resina Purolite A500[®] eluída com $1,0\text{mol/L}$ de NaSCN. Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L .

Observando a figura 36, verifica-se a presença de um pico em 2059cm^{-1} referente ao estiramento CN do NaSCN. Na figura 37 esse estiramento encontra-se no número de onda 2069cm^{-1} . Nota-se um deslocamento na banda de absorção do íon tiocianato, para a resina Purolite A500[®], da mesma maneira, observado para os cianocomplexos metálicos.

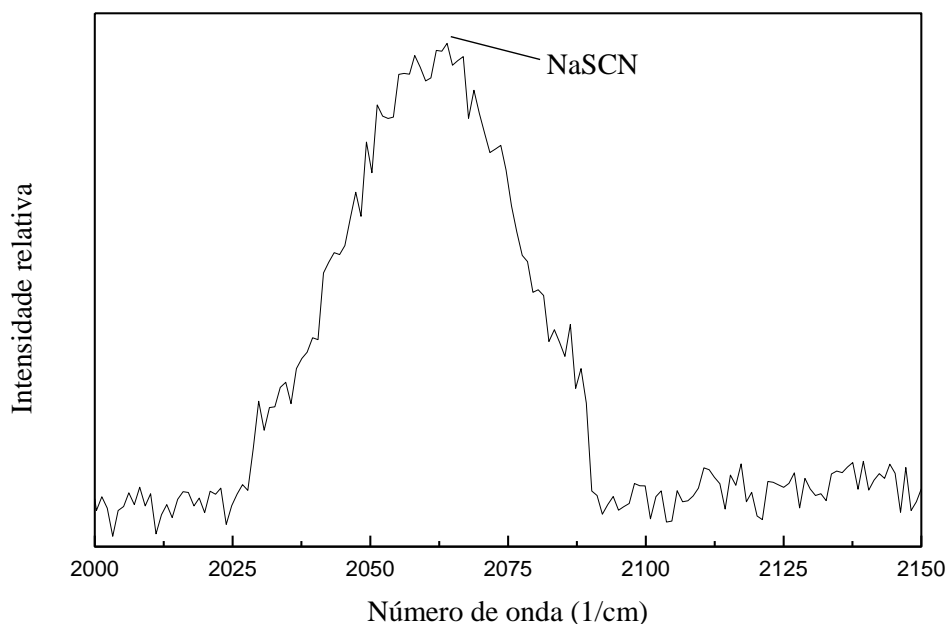


Figura 37: Espectro Raman da resina Bayer AP247[®] eluída com 1,0mol/L de NaSCN. Concentração de cianeto livre entre 300 e 400mg/L.

Entre os mecanismos pelos quais a eluição pode ser conduzida, uma possibilidade é através da complexação do eluente com o íon metálico carregado na resina. Essa complexação é justificada através das constantes de formação do complexo $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\beta = 1 \times 10^{25}$ e do complexo de Cu^{+1} com tiocianato, $\beta = 1 \times 10^{11}$ (Ringbom, 1963). Esses valores de constantes demonstram que é possível formar complexo estável entre o tiocianato e os metais. Já para o nitrato não se encontram indícios de complexação do íon com nenhum dos metais estudados.

Através dos espectros dos eluatos, com NaNO_3 e NaSCN provenientes das eluições das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], e das resinas eluídas, pode-se verificar que o mecanismo de eluição dos cianocomplexos de cobre e ouro com os eluentes citados pode se basear em troca iônica, uma vez que, não foi encontrado nenhum pico diferentes dos observados para os eluentes e para os cianocomplexos dos dois metais.

6. Conclusões

As resinas Bayer AP247[®] e Purolite A500[®] adsorvem tanto cianocomplexos como complexos de tiosulfato com ouro e com cobre. Os resultados da etapa de eluição mostram que, quando se utiliza NaNO₃, a melhor recuperação do cianocomplexo de ouro é obtida na resina Bayer AP247[®] (91,0% Au) quando comparada com a resina Purolite A500[®] (9,7% Au). Por outro lado, quando se utiliza NaSCN, as recuperações dos complexos são mais eficientes (maior e mais rápida) e independem do tipo de resina e de complexo carregado na mesma.

Na eluição da resina Purolite A500[®] carregada com cianocomplexos de ouro e de cobre, observa-se que o eluente NaSCN permite uma recuperação de cobre e de ouro (89,9% Au e 89,9% Cu) maior do que a obtida com NaNO₃ (9,7% Au e 76,0% Cu). A eluição do cianocomplexo de ouro da resina Purolite A500[®] com NaNO₃, apresentou um baixo rendimento (9,7% de recuperação). Esse comportamento pode ser explicado pela alta afinidade que o complexo ([Au(CN)₂]⁻) tem por resina de matriz poliestireno. Na eluição da resina Bayer AP247[®] carregada com cianocomplexos de ouro e de cobre, o eluente NaSCN aumenta a velocidade de extração, tanto para a recuperação de ouro como para o cobre, quando comparado com a eluição feita com o NaNO₃.

Para a resina Purolite A500[®] carregada com tiosulfato de ouro e de cobre, o eluente NaSCN em relação ao NaNO₃ aumenta a velocidade e a recuperação do ouro e melhora a recuperação do cobre. Já para a eluição da resina Bayer AP247[®] carregada com tiosulfato de ouro e de cobre, o eluente NaSCN aumenta a recuperação e a cinética de eluição do ouro, porém, a recuperação do cobre é diminuída, em relação à eluição com NaNO₃.

Comparando-se as recuperações dos complexos de tiosulfato com ouro e com cobre com os cianocomplexos de ouro e de cobre, observa-se que independentemente da resina ou do eluente, suas recuperações são menores que as dos cianocomplexos.

Através dos espectros Raman das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®], carregadas com cianocomplexos de ouro e cobre, observa-se a presença de dois cianocomplexos de cobre ([Cu(CN)₄]⁻³ e [Cu(CN)₃]⁻²) e o cianocomplexo de ouro [Au(CN)₂]⁻ adsorvidos. Os espectros das soluções de eluição contendo NaNO₃ e NaSCN indicam a eluição do cianocomplexo de

cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ e do cianocomplexo de ouro. Os espectros das resinas Purolite A500[®] e Bayer AP247[®] eluídas mostram a presença dos eluentes na resina, podendo indicar que o mecanismo de eluição das mesmas se baseia em troca iônica.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar a caracterização dos complexos de tiosulfato presentes na fase eluída, o que não foi possível realizar no presente trabalho;
- Sugere-se fazer a caracterização das resinas carregadas com complexos de tiosulfato antes e após a eluição;
- Avaliar o efeito da espécie do cianocomplexo de cobre predominante no carregamento de resinas de diferentes matrizes;
- Fazer a decovolução dos picos observados nos espectros dos experimentos com tiocianato.

8. Referências Bibliográficas

- ADAMS, D. J.; VAN KOMEN, J. and PICKETT, T. M. (2001). Biological Cyanide Degradation. Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). New Orleans, Louisiana, p. 204 – 213.
- AYLMORE, M. G. and MUIR, D. M. (2001). Thiosulfate Leaching of Gold – A Review. Minerals Engineering, vol.14, n° 2, p. 135 – 174.
- BARTER, J.; LANE, G.; MITCHELL, D.; KELSON, R.; DUNNE, R., TRANG, C. and DREISINGER, D. (2001). Cyanide Management by SART. Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). New Orleans, Louisiana, p. 549 – 562.
- CIMINELLI, V. S. T. (1995). Tecnologia de Extração do Ouro: Desenvolvimento e Desafios. Brasil Mineral, ano XII, n. 135, out. 95, p. 32 – 42.
- CIMINELLI, V. S. T. and GOMES, A. D. (2002). Princípios da Cianetação. Extração de Ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente/ Roberto de Barros Emery Trindade, Olavo Barbosa Filho – Rio de Janeiro: CETEM/MCT. p. 59 – 94.
- DAI, X; CHU, C. K.; JEFFREY, M and BREUER, P. (2003). A Comparison of Cyanide and Thiosulfate Leaching for the Recovery of Gold from a Copper Containing Ore. Hydrometallurgy 2003. Proceedings of the 5th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie. Volume 1, Leaching and Solution Purification, p. 123 – 136.
- FLEMING, C. A. and CROMBERGE, G. (1984). The Extraction of Gold from Cyanide Solutions by Strong- and Weak –Base Anion-Exchange Resins. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, vol. 84, n° 5, p. 125 – 137.

- FLEMING, C. A. (1986). Novel Process for Recovery of Gold Cyanide from Strong-Base Resins. *Mintek Review*, n° 3, p. 3 – 13.

- FLEMING, C. A. (2001). The Case for Cyanide Recovery from Gold Plant Tailings-Positive Economics plus Environment Stewardship. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. New Orleans, Louisiana, p. 271 – 288.

- FREITAS, L. R. and COSTA, R. S. (2002). *Recuperação do Ouro Dissolvido. Extração de Ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente/ Roberto de Barros Emery Trindade, Olavo Barbosa Filho – Rio de Janeiro: CETEM/MCT*. p. 95 – 134.

- GOODE, J. R.; McMullen, J.; WELLS, J. A. and THOMAS, K. G. (2001). Cyanide and The Environment; Barrick Gold corporation's Perspective. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. New Orleans, Louisiana, p. 257 – 270.

- JAY, W. H. (2001). Copper-Gold Cyanide Recovery Systems. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. New Orleans, Louisiana, p. 317 – 337.

- JEFFREY, M.; BREUER, P. And CHOO, W. L. (2001). How Rapidly do Alternative Lixivants Leach Gold? *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. New Orleans, Louisiana, p. 441 – 454.

- LEÃO, V. A and CIMINELLI, V. S. T. (2000). Application of Ion Exchange Resins in Gold Hydrometallurgy. A Tool for Cyanide Recycling. *Solvent Extraction Ion Exchange*, vol. 18, n° 3, p. 567 – 582.

- LEÃO, V. A. and CIMINELLI, V. S. T. (2001). The Role of Elution on the Recycling of Cyanide using Ion Exchange Resins. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials*

Society). New Orleans, Louisiana, p. 303 – 316.

- LEÃO, V. A.; COSTA, R. S. and CIMINELLI, V. S. T. (1998). Cyanide Recycling using Strong Base Ion Exchange Resins. *Journal of Metals*, vol. 50, n. 10, p. 71.
- LEÃO, V. A.; LUCKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. and CIMINELLI, V. S. T. (2001). The Effect of Resin Structure on the Loading of Copper and Iron Cyano Complexes. *Solvent Extraction Ion Exchange*, v. 19, n. 3, p. 509 -530.
- LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J.; HUNTINGTON, S. T.; CHOWDHURY, R. L. and SHALLCROSS, D. C. (1999). Raman Study on the Speciation of Copper Cyanide Complexes in Highly Saline Solutions. *Hydrometallurgy*, vol. 53, p. 233 – 244.
- LUKEY, C.G.; VAN DEVENTER, J.S.J. and SHALLCROSS, D.C. (2000a). Seletive Elution of Copper and Iron Cyanide Complexes from Ion Exchange Resins using Saline Solutions. *Hydrometallurgy*, vol. 56, p. 217 – 236.
- LUKEY, C.G.; VAN DEVENTER, J.S.J. and SHALLCROSS, D.C. (2000b). The Effect of Funcional Group Struture on the Elution of Metal Cyanide Complexes from Ion-Exchange Resins. *Separation Science and Technology*, vol. 35, n° 15, p. 2393 - 2413.
- LUKEY, C.G.; VAN DEVENTER, J.S.J.; CHOWDHURY, R. L.; SHALLCROSS, D.C.; HUNTINGTON, S. T. and MORTON, C. J. (2000c). The Speciation of Gold and Copper Cyanide Complexes on Ion-Exchange containing Different Funcional Groups. *Reactive & Funcional Polymer*, vol. 44, p. 121-143.
- MARQUES, M. A.; MARQUES, M. I. B.; CABAÇO, M. I.; GASPAR, A. M. and ALMEIDA, M. L. (2004). Intermediate Range Order in Concentrated Aqueous Solutions of Copper Nitrate. X-ray Diffraction and Raman Investigations. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 110, p. 23 – 31.

- MILLER, G. C. and PRISTOS, C. A. (2001). Unresolved Problems with the use of Cyanide in open Pit Precious Metals Mining. Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). New Orleans, Louisiana, p. 73 – 81.

- NICOL, M. J. and O'MALLEY, G. (2001). Recovering of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Ion Exchange Resins. Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). New Orleans, Louisiana, p. 469 – 484.

- NICOL, M. J. and O'MALLEY, G. (2002). Recovering of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Ion Exchange Resins. JOM, vol. 54, n^o 10, p. 44 – 46.

- OUTOKUMPU. HSC Chemistry. Version 4.0. Outokumpu Research Oy, 2001. Conjunto de programas. 1CD-ROM.

- RIANI, J. C.; LEÃO, V. A.; SILVA, C. A. and ANJOS, A. S. (2002). Adsorção de Cianocomplexos de Cobre, Ferro e Zinco em Resinas de Base Forte. Proceedings of XIX ENTMME (Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa) I Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Recife, Brasil p. 306 – 311.

- RIANI, Josiane Costa. (2003). Estudo de Adsorção de Cianocomplexos de Cobre, Ferro e Zinco em Resina de Troca Iônica, Base Forte. 87 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT/UFOP – CETEC – UEMG, 2003.

- RINGBOM, A. (1963). Complexation in Analytical Chemistry. Interscience Publishers, p. 310.

- RIVEROS, P. A. (1993). Selectivity Aspects of the Extraction of Gold from Cyanide Solutions with Ion Exchange Resins. Hydrometallurgy, vol. 33, p. 43 – 58.

- SASIC, S.; ZORIC, D; JEREMIC, M. and ANTIC-JOVANOVIC, A. (2001). Study of Complex Formation in Al(III)thiocyanate-water System via Raman Spectra and Factor Analysis. *Polyhedron*, vol. 20, p. 839 – 847.

- TRAM, T., FERNANDO, K., LEE, K. and LUCIEN, F. (2001). Use of Ion Exchange Resin for the Treatment of Cyanide and Thiocyanide during the processing of Gold Ores. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. New Orleans, Louisiana, p. 289 – 302.

- TRINDADE, R. B. E. and FILHO, O. B. (2002). *Reagentes Alternativas ao Cianeto. Extração de Ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente/ Roberto de Barros Emery Trindade, Olavo Barbosa Filho – Rio de Janeiro: CETEM/MCT*. p. 211 – 252.

- WEST-SELLS, P. G.; JI, J. and HACKL, R. P. (2003). A Process of Counteracting the Detrimental Effect of Tetrionate of Resin Gold Adsorption from Thiosulfate Leachates. *Hydrometallurgy 2003. Proceedings of the 5th International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie. Volume 1, Leaching and Solution Purification*, p. 245 - 256.

- WHITLOCK, J. L. and WHITLOCK, C. W. (2001). Recent Advances in Technologies for Biological Treatment of Thiocyanate, Cyanide, Heavy Metals and Nitrates. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. New Orleans, Louisiana, p. 195 – 202.

- YOUNG, C. A. (2001). Remediation Technologies for the Management of Aqueous Cyanide Species. *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. Proceedings of Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. New Orleans, Louisiana, p. 175 – 192.

- ZHANG, H. and DREISINGER, D. B. (2002). The Adsorption of Gold and Copper onto Ion- Exchange Resins from Ammoniacal Thiosulfate Solutions. *Hydrometallurgy*, vol.66, p. 67 – 76.

- ZHANG, H. and DREISINGER, D. B. (2004). The Recovery of Gold from Ammoniacal Thiosulfate Solutions Containing Copper Using Ion Exchange resin Columns. *Hydrometallurgy*, vol.72, p. 225 – 234.

Apêndice I

As tabelas a seguir apresentam os dados termodinâmicos das reações de oxidação do tiosulfato pelo íon nitrato.

Tabela 1: Dados termodinâmicos da reação de oxidação do tiosulfato à tetrionato pelo nitrato (HSC Chemistry, 2001).

4S2O3(-2a)+2NO3(-a)+2H2O=2S4O6(-2a)+2NO2(-a)+4OH(-a)					
T °C	ΔH kJ	ΔS J/K	ΔG kJ	K	Log(K)
0,000	2,312	18,792	-2,821	3,463E+000	0,540
10,000	1,968	17,553	-3,002	3,580E+000	0,554
20,000	1,702	16,630	-3,173	3,677E+000	0,565
30,000	1,488	15,913	-3,336	3,757E+000	0,575
40,000	1,310	15,333	-3,492	3,824E+000	0,582
50,000	1,156	14,849	-3,643	3,880E+000	0,589
60,000	1,023	14,445	-3,789	3,928E+000	0,594
70,000	0,908	14,103	-3,932	3,968E+000	0,599
80,000	0,807	13,812	-4,071	4,002E+000	0,602
90,000	0,718	13,566	-4,208	4,030E+000	0,605
100,000	0,643	13,360	-4,343	4,055E+000	0,608

Tabela 2: Dados termodinâmicos da reação de oxidação do tiosulfato à tritronato pelo íon nitrato (HSC Chemistry, 2001).

3S2O3(-2a)+4NO3(-a)+ H2O= 2S3O6(-2a)+4NO2(-a)+2OH(-a)					
T °C	ΔH kJ	ΔS J/K	ΔG kJ	K	Log(K)
0,000	-151,063	-99,763	-123,813	4,773E+023	23,679
10,000	-152,602	-105,300	-122,786	4,499E+022	22,653
20,000	-153,898	-109,799	-121,710	4,882E+021	21,689
30,000	-155,046	-113,652	-120,593	6,034E+020	20,781
40,000	-156,110	-117,107	-119,438	8,404E+019	19,924
50,000	-157,126	-120,298	-118,251	1,306E+019	19,116
60,000	-158,103	-123,277	-117,033	2,245E+018	18,351
70,000	-159,055	-126,094	-115,786	4,232E+017	17,627
80,000	-159,996	-128,795	-114,512	8,688E+016	16,939
90,000	-160,930	-131,403	-113,211	1,929E+016	16,285
100,000	-161,863	-133,938	-111,884	4,604E+015	15,663