

4

RECUPERAÇÃO DO OURO DISSOLVIDO

Lino Rodrigues de Freitas - CVRD

Renato de Souza Costa - CVRD

1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo trata da recuperação do ouro unicamente a partir de soluções obtidas por meio de cianetação de minérios ou concentrados auríferos. Isso porque a solubilização do ouro por meio de outros solventes, tais como tiouréia, cloretos, tiosulfato e outros, embora tecnicamente viável, até o momento não encontrou aplicações de vulto em escala industrial.

A concentração de ouro em soluções cianetadas pode variar dentro de uma faixa bastante extensa, fato que influencia em muito o(s) processo(s) de recuperação. Atualmente, os dois principais processos utilizados na indústria são:

- adsorção do ouro em carvão ativado para tratamento de polpas obtidas na etapa de cianetação, sem separação sólido/líquido;
- precipitação com pó de zinco para tratamento de soluções clarificadas.

A precipitação com zinco era o método preferido até os anos 70, época em que os processos a base de carvão ativado tiveram grande impulso. Entretanto, há casos em que deve-se ainda optar pela precipitação com zinco, tais como (Marsden e House, 1993):

- no tratamento de minérios com alto teor de prata;
- minérios contendo materiais que interferem com a adsorção em carvão (alto teor de argilas ou matéria orgânica);
- no aproveitamento de pequenos corpos minerais, para os quais não se justificam os investimentos com eluição e regeneração, além do alto custo do carvão ativado.

2. PRECIPITAÇÃO COM ZINCO

O processo de precipitação ou cementação do ouro com zinco, também conhecido como processo Merrill-Crowe, foi introduzido comercialmente para o tratamento de soluções cianetadas de ouro em 1890 (Rose e Newman, 1937), tornando-se rapidamente o preferido na indústria do ouro. Inicialmente utilizavam-se cavacos de zinco, tendo-se optado por pó de zinco alguns anos mais tarde.

Um fluxograma simplificado do processo Merrill-Crowe é apresentado na **Figura 1** (Gupta e Mukherjee, 1990).

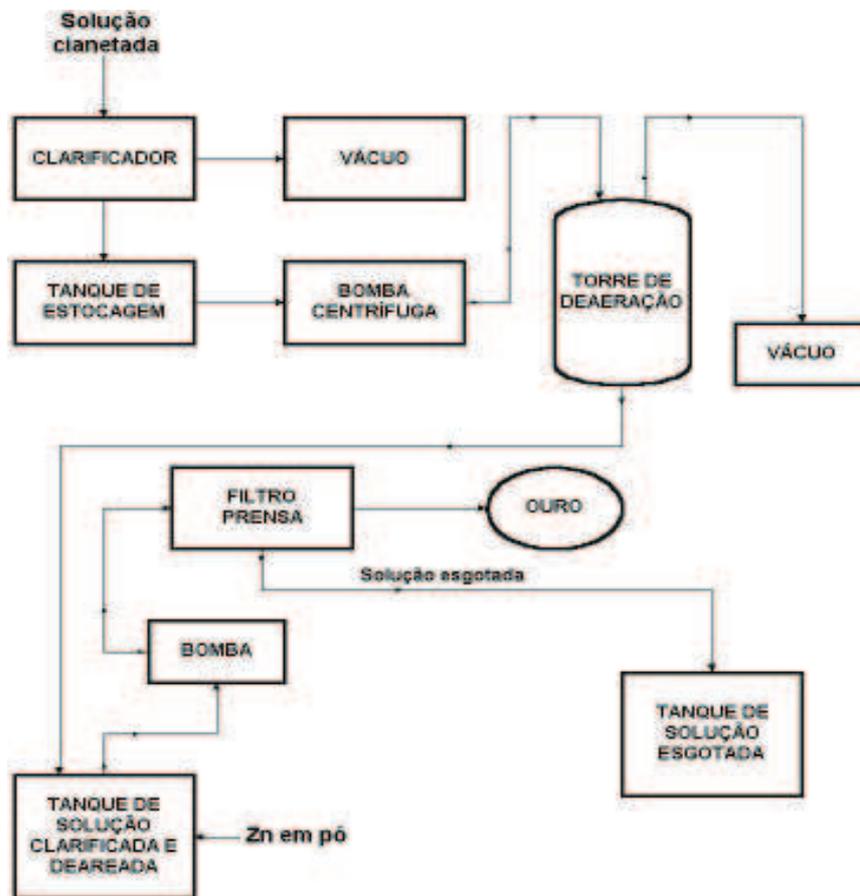


Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo Merrill-Crowe (Gupta e Mukherjee, 1990)

O processo compreende as seguintes etapas principais:

- clarificação da polpa proveniente da cianetação;
- deaeração do licor;
- precipitação;
- filtração.

Na **Tabela 1** figuram as principais empresas dos EUA que empregavam o processo Merrill-Crowe no início da década de 90.

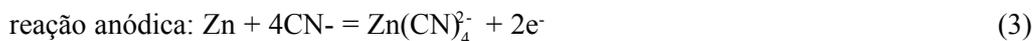
Tabela 1
Empresas dos EUA que empregavam o processo Merrill-Crowe em 1990
(Gupta e Mukherjee, 1990)

Empresa	Tipo de mina	Método de lixiviação	Produção anual (t)
Carlin (Newmont)	Céu aberto	Cianetação	4,5
Golden Sunlight (Placer Amex)	Céu aberto	Cianetação	2,2
Round Mountain (Louisiana Land)	Céu aberto	Lixiv. pilhas	1,8

A cementação é um processo eletroquímico, mostrado de forma esquemática na **Figura 2**. A reação global pode ser representada por:



Na realidade, a reação (1) é o resultado das seguintes reações parciais:



Em soluções muito alcalinas e oxidantes as seguintes reações paralelas podem ocorrer, todas com consumo adicional de zinco:



Na prática utiliza-se um grande excesso de pó de zinco, em geral de 5 a 30 vezes a quantidade estequiométrica em relação ao ouro em solução (Marsden e House, 1993).

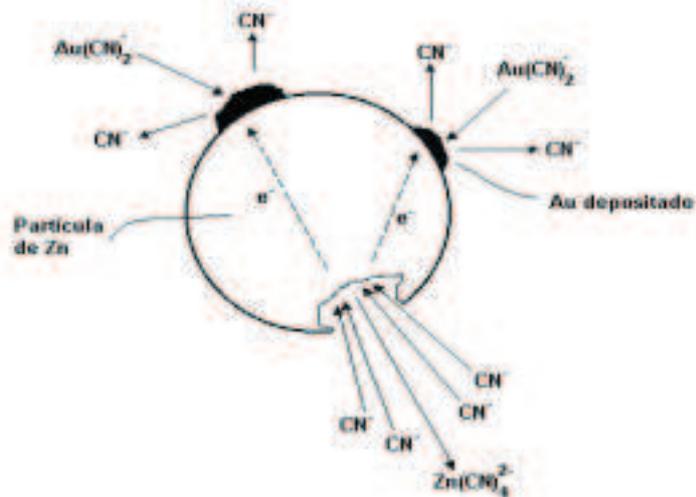


Figura 2 - Mecanismo do processo de cementação de ouro com zinco (Marsden e House, 1993)

Dentre as reações paralelas, a mais indesejável é a formação de hidróxido de zinco sólido - $Zn(OH)_2$ - pois esse composto recobre as partículas de zinco, causando sua passivação e inibindo a precipitação do ouro. Uma forma de minimizar a formação de $Zn(OH)_2$ é a adição de uma pequena quantidade de um sal de chumbo, em geral nitrato ou acetato. O chumbo forma um par galvânico com o zinco, causando a evolução de hidrogênio gasoso nos catodos locais de chumbo, inibindo a passivação do zinco.

Assim, considerando esses fenômenos, justificam-se os procedimentos listados a seguir, os quais são essenciais para uma efetiva precipitação com zinco do ouro (e também a prata) contido em soluções cianetadas:

- a solução alimentada na cementação deve conter menos que 5 ppm de sólidos em suspensão. Para tanto, deve passar por um estágio de filtração, no qual podem ser empregados vários equipamentos, tais como filtros prensa, filtros a disco, caixas de areia, tanques de sedimentação ou filtros de areia de fluxo ascendente;

- a mesma solução deve passar por uma etapa de deaeração, de forma a conter <1 ppm de oxigênio dissolvido antes da cementação. Isso ocorre mediante aplicação de vácuo - função da temperatura e da altitude - em geral, de cerca -1 atm ao nível do mar e 25°C;
- deve ser adicionada uma quantidade adequada de sal de Pb, na faixa de 3 a 14 g por m³ de solução tratada;
- o pó de zinco deve ter granulometria adequada, função do equipamento de filtração disponível. Um valor típico de distribuição granulométrica de pó de zinco disponível comercialmente é 80% passante em 10 mm;
- a faixa de pH ideal é de 10,5 a 11,5, controlado mediante a adição de cal hidratada;
- a concentração de cianeto livre do licor clarificado deve ser mantida na faixa de 150 a 300 mg/L (Adamson, 1972; Yannopoulos, 1991). Altas concentrações de CN⁻ afetam os potenciais redox das reações [2] e [3], enquanto valores muito baixos de cianeto livre favorecem a formação de Zn(OH)₂.

A presença de outros elementos em solução também impacta a recuperação de ouro através do processo Merrill-Crowe. Alguns efeitos relevantes são (Marsden e House, 1993):

- a presença de 1 a 10 mg/L de Pb em soluções contendo de 1 a 10 mg/L Au, pelos aspectos levantados anteriormente, melhora a eficiência do processo. Entretanto, concentrações de chumbo acima de 60 a 100 mg/L devem ser evitadas, devido ao grande recobrimento das partículas de zinco com chumbo;
- outro aspecto positivo do chumbo é que ele reage com os íons sulfeto (S²⁻) em solução, formando PbS, evitando a indesejável formação de uma camada de ZnS em volta das partículas de pó de zinco;
- a existência de pequenas quantidades de outros cátions divalentes em solução, tais como Hg, Bi, Cd e Cu, tem efeito positivo, pois os mesmos também inibem a formação de Zn(OH)₂;
- o efeito de outras espécies em solução acha-se resumido na **Tabela 2**. Esses valores, entretanto, devem ser tomados apenas como indicativos de tendências, uma vez que as diferentes condições operacionais de cada usina têm influência sobre o comportamento dessas impurezas;
- no que se refere a matéria orgânica, há indícios de que espécies tais como ácidos húmicos e fúlvicos, que ocorrem na natureza junto com os minérios, além de reagentes modificadores de superfície - coletores e espumantes de flotação, óleos e outros fluidos oriundos de outros equipamentos - têm efeito negativo sobre o processo de cementação. Os efeitos dessas espécies não é bem entendido até o momento, além de ser de difícil quantificação. Acredita-se que o impacto principal seja pelo recobrimento e aglomeração das partículas de zinco, dificultando a etapa de filtração ao final do processo. De toda forma, o impacto de matéria orgânica é muito menor no processo de cementação do que no de adsorção em carvão ativado, fato que pode constituir um importante fator de seleção de processo.

Tabela 2
Efeito da presença de íons em solução na cementação com zinco de soluções diluídas de ouro (Marsden e House, 1993)

Espécie em solução	Concentração que impacta o processo de cementação (mg/L)		Concentração acima da qual o processo de cementação é interrompido (mg/L)
	Pequeno impacto	Grande impacto	
Sulfeto	0,01-0,60	> 0,6	14
Cianeto de cobre	variável	variável	850
Antimônio	—	> 0,1	20
Arsênio	—	> 0,1	17
Níquel	5-150	150-500	—
Cobalto	—	> 5	—
Sulfito	>10	—	—
Sulfato	> 2000	—	—
Tiosulfato	> 200	—	—
Tiocianato	> 150	—	—
Cianeto de ferro(II)	> 100	—	—

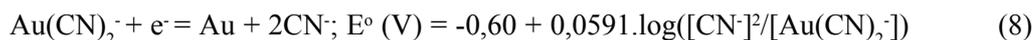
3. PRECIPITAÇÃO COM ALUMÍNIO

O uso do alumínio para a precipitação de ouro a partir de soluções cianetadas foi inicialmente proposto e patentado por Moldenhauer no final do século XIX (Marsden e House, 1993). Entretanto, esse processo teve até hoje poucas aplicações industriais, possivelmente devido ao menor custo associado ao processo com zinco em pó. Atualmente o uso de cementação com alumínio limita-se ao processamento de minérios de prata contendo As e Sb (Gupta e Mukherjee, 1990).

A reação de oxiredução do alumínio em meio aquoso é dada por:



Portanto, o potencial redox do alumínio é suficientemente baixo para reduzir o complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a ouro metálico, cuja reação de redução é dada por:



Além disso, o alumínio não forma nenhum complexo estável com cianeto, dissolvendo-se em meio alcalino de acordo com a seguinte reação:



Assim, a reação global de cementação de ouro com alumínio pode ser representada por:



Observa-se, portanto, uma grande vantagem do alumínio em relação ao zinco, pois a reação de cementação com Al gera 2 moles de cianeto por átomo-grama de ouro precipitado, contrariamente à cementação com zinco, onde ocorre consumo de cianeto. Entretanto, a grande desvantagem do alumínio é que a solução destinada à cementação deve ser isenta de íons Ca^{2+} , devido à seguinte reação:



O aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) é altamente insolúvel em meio aquoso e sua formação impede a continuação do processo de cementação devido à formação de um filme desse composto em volta das partículas de alumínio. Por conseguinte, o controle de pH da cementação com alumínio deve ser feito com soda cáustica ou barrilha, ambas de custo mais elevado que a cal.

O pH no processo de cementação com Al deve ser mantido acima de 12, a fim de evitar a hidrólise dos íons aluminato (AlO_2^-), segundo a reação abaixo, pois o hidróxido formado tende a recobrir as partículas de alumínio, comprometendo o processo:



Claramente, o equilíbrio da reação (12) é deslocado para a esquerda para altas concentrações de íons hidroxila.

Apesar do maior potencial redox do par Al/Al^{3+} em relação ao Zn/Zn^{2+} , a cinética de cementação de ouro com alumínio é mais lenta do que a com zinco. Isso porque a reação de dissolução do zinco em solução cianetada é muito rápida. A exemplo do processo Merrill-Crowe, a cementação com alumínio requer clarificação da polpa e deaeração do licor antes da etapa de precipitação, a fim de evitar a oxidação das partículas de alumínio. A cementação com alumínio não é indicada para o tratamento de licores com pequena quantidade de prata dissolvida, porém é particularmente efetiva para o tratamento de soluções contendo $> 50 \text{ mg/L Ag}$. Outra vantagem em relação ao processo com zinco é que a cementação com alumínio é menos afetada pela presença de íons interferentes, tais como sulfeto, arsênio e antimônio (Marsden e House, 1993).

4. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Introdução

O processo de cementação com zinco apresenta duas grandes desvantagens: o licor rico deve ser clarificado e o processo não é eficiente para o tratamento de soluções muito diluídas em ouro. Ambas essas dificuldades são contornadas por meio do processo de adsorção em carvão ativado. Na realidade, a capacidade de diversas espécies de carvão, em especial carvão ativado, em adsorver ouro e outros metais preciosos era conhecida há muito tempo, porém a inexistência de uma forma eficaz e barata de remover o ouro adsorvido - até meados do século XX isso era feito mediante queima do carvão - era um impecilho para a aplicação industrial dos processos a base de carvão ativado.

Ao final da década de 40 a disponibilidade de grandes quantidades de carvão ativado a baixo preço no mercado norte-americano, carvão esse manufaturado durante a 2ª Guerra Mundial, serviu de motivação para o desenvolvimento de estudos sobre dessorção de ouro e reutilização de carvão ativado no US Bureau of Mines (Eisele et al., 1984). Em 1952 o USBM publicou um método para a dessorção de ouro e prata, no qual os metais preciosos eram seletivamente retirados do carvão carregado por meio de lavagem com uma solução 1% NaOH-0,1% NaCN aquecida a 85-95°C (Zadra et al., 1952). O ouro e a prata eram recuperados a seguir por meio de eletrólise. Essa tecnologia, posteriormente denominada Processo Zadra, serviu de base para o desenvolvimento de dois processos muito importantes e largamente utilizados hoje na indústria do ouro: carvão-em-polpa (CIP) e lixiviação em pilhas.

Apesar dos aspectos inovadores do método de adsorção/dessorção em carvão ativado, somente na década de 70 ocorreu uma aplicação industrial desse processo. Em 1971 técnicos do U.S. Bureau of Mines e da Homestake Mining Co. conduziram testes em uma unidade piloto CIP para recuperar o ouro contido no minério fino de uma mina em Lead, Dakota do Sul, EUA. Em 1974 o mesmo grupo publicou todo o desenvolvimento e a operação bem sucedida do processo CIP na usina industrial da Homestake (Eisele et al., 1984). Certamente, um dos fatores que mais incentivaram esse desenvolvimento foi a exigência da agência de meio ambiente dos EUA (EPA) para banir o uso de amalgamação com mercúrio pela Homestake (Eisele, 1988).

De toda forma, é importante salientar que, apesar dos progressos tecnológicos decorrentes desses estudos, o fato que efetivamente suscitou uma maior quantidade de empresas a adotar os processos a base de carvão ativado foi a escalada dos preços do ouro ao final da década de 70. Essa escalada teve como consequência, também, um grande aumento na capacidade instalada de produção de ouro no mundo, que passou de 1340 t/ano em 1973 para 1730 t/ano em 1987 e 2470 t/ano em 1997 (Michel, 2000).

Propriedades e processos de fabricação de carvão ativado

Carvão ativado é uma denominação genérica dada a uma grande quantidade de materiais carbonosos amorfos com elevada superfície específica (de até 1200 m²/g), devido à altíssima quantidade de poros em sua estrutura. Em função disso, carvão ativado é um material utilizado em uma grande variedade de processos de separação de gases e líquidos, tanto inorgânicos como orgânicos.

Os materiais mais comumente utilizados para fabricar carvão ativado são madeira, turfa, casca de côco, carvão betuminoso, antracito, coque de petróleo e sementes de frutas. A matéria-prima empregada influencia na aplicação final do carvão ativado. Assim, carvões ativados produzidos a partir de madeira são utilizados em aplicações de descoloração ("bleaching") de tecidos, enquanto aqueles feitos com casca de côco são mais usados para adsorção de gases ou na metalurgia do ouro (Marsden e House, 1993).

Os processos de fabricação de carvão ativado baseiam-se na remoção de hidrogênio e demais voláteis ricos em H₂ da matéria carbonosa, gerando um material de alta porosidade interna e, portanto, de elevada superfície específica. O processo de ativação térmica, mostrado de forma esquemática na **Figura 3**, envolve basicamente duas etapas principais: carbonização e ativação. Na etapa de carbonização o material granulado ou aglomerado (briquetes ou extrudados) é aquecido na faixa 500-700°C em atmosfera inerte - nitrogênio ou gás de combustão - ocorrendo a desidratação e volatilização de parte da matéria carbonosa - com aumento no teor de carbono fixo, em geral acima de 80% - resultando em um aumento da superfície específica, devido à presença de microporos. A estrutura resultante é denominada cristallitos elementares. Na fase de ativação o carvão é aquecido a 800-1100°C em presença de vapor d'água, CO₂ ou misturas desses gases com ar, provocando a queima das frações mais ativas do carvão, causando um aumento da porosidade interna e maior exposição dos cristallitos. Embora os mecanismos envolvidos nessa etapa não tenham sido totalmente esclarecidos até hoje, a literatura (Yannopoulos, 1991; Marsden e House, 1993) menciona que a principal reação ocorre entre o vapor d'água e o carbono, segundo:



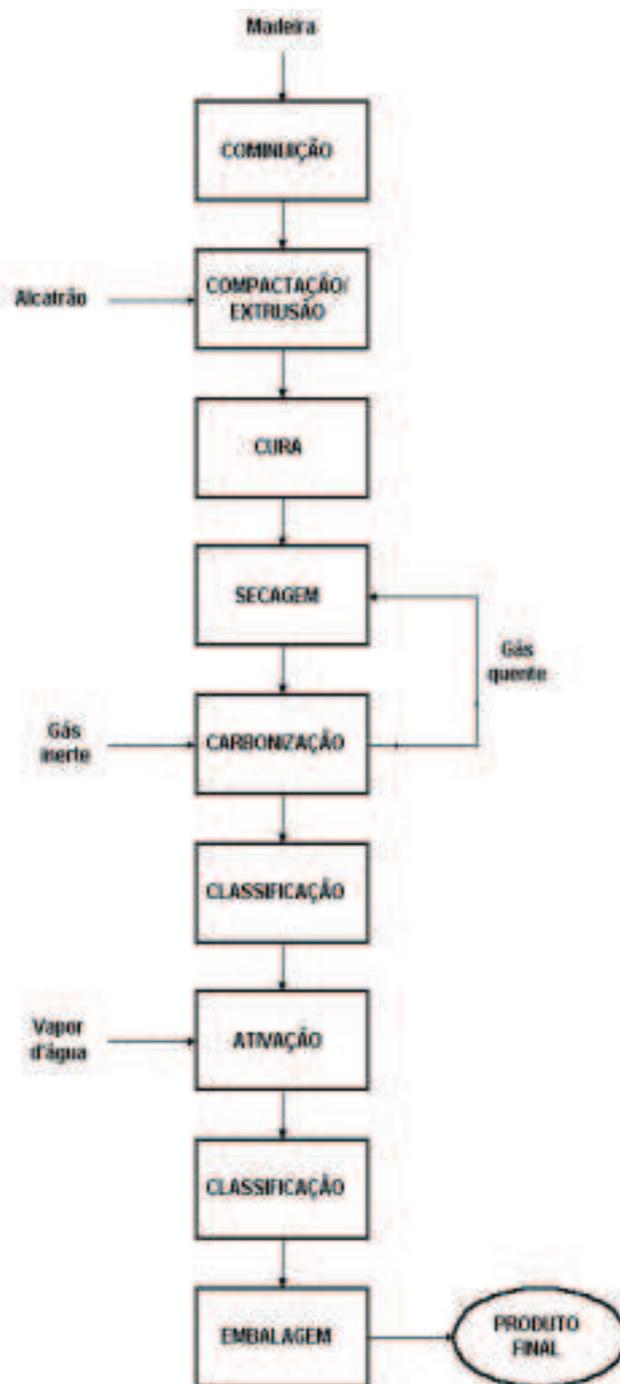


Figura 3 - Representação esquemática do processo de ativação térmica para a fabricação de carvão ativado (Marsden e House, 1993)

A reação (13) ocorre também durante a etapa de reativação de carvão ativado nas usinas de ouro e a mesma é catalisada pela presença de Fe, Cu e carbonatos alcalinos (Marsden e House, 1993).

O carvão ativado possui uma estrutura similar à grafita, porém muito menos ordenada. Estudos com difração de raios-X demonstraram que essa estrutura compreende (Van Vliet, 1986):

- pequenas regiões de cristalitos elementares com 9-12 Å de altura e 20-23 Å de largura, compostas de planos quase paralelos de átomos de carbono orientados de forma hexagonal;
- uma rede com pouca orientação e em ligação cruzada ("cross-linked") de hexágonos de carbono, rede essa mais pronunciada no caso de carvões ativados produzidos a partir de materiais com maior teor de oxigênio.

Os poros presentes em carvões ativados são normalmente classificados nas 3 categorias listadas a seguir, nas quais Dp denota o diâmetro do poro (Marsden e House, 1993):

- macroporos: $D_p > 100-200$ nm;
- mesoporos: $1,6 \text{ nm} < D_p < 100-200$ nm;
- microporos: $D_p < 1,6$ nm.

Além da alta superfície específica, as características químicas dos carvões ativados impactam suas propriedades adsorptivas. Embora tais características ainda não tenham sido completamente explicadas, acredita-se que os principais fatores que afetam as propriedades de adsorção do carvão ativado são (Van Vliet, 1986; Marsden e House, 1993):

- defeitos (discordâncias ou cantos vivos) na estrutura microcristalina, causando a formação de cargas elétricas localizadas. Isso facilita a adsorção de espécies polarizadas;
- a presença de elementos quimicamente ligados, tais como oxigênio e hidrogênio, provenientes da matéria-prima carbonosa ou do gás usado durante a ativação;
- a presença de materiais inorgânicos, oriundos, por exemplo, das cinzas da matéria-prima carbonosa. Tais materiais podem tanto melhorar como dificultar as propriedades adsorptivas do carvão.

Fatores que afetam a adsorção de ouro

Os principais fatores que afetam a adsorção de ouro em carvão ativado a partir de soluções cianetadas são:

- § o tipo da matéria-prima carbonosa utilizada (mencionado anteriormente);
- § granulometria. Embora a distribuição granulométrica de um carvão não impacte muito sua superfície específica (devido à elevada porosidade interna), ela tem grande influência sobre o comprimento médio dos poros. Assim, quanto menor a granulometria do carvão ativado, maior a taxa de adsorção do ouro, conforme ilustrado na **Figura 4**.

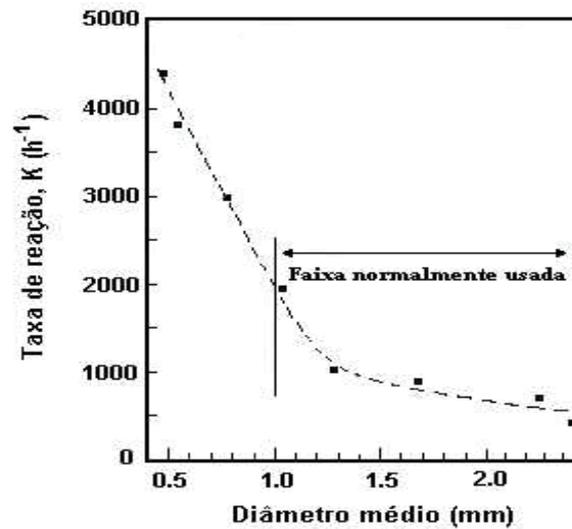


Figura 4 - Taxa de adsorção de ouro em função da granulometria do carvão (Marsden e House, 1993)

- As distribuições granulométricas de carvões tipicamente empregados na indústria do ouro são: 1,0-3,3 mm (6 a 16 mesh) e 1,2-2,4 mm (8 a 14 mesh). Na prática, os seguintes fatores influenciam a escolha da granulometria do carvão:
 - o peneiramento do carvão (para a retirada dos finos) torna-se mais difícil nas frações mais finas;
 - os carvões de granulometria mais fina são mais suscetíveis a perda de finos por abrasão;
 - carvões mais finos apresentam menor velocidade de fluidização, influenciando na escolha do equipamento, tanto de adsorção, como de dessorção.
- Eficiência de mistura da polpa. Como indica a **Figura 5**, a velocidade de agitação da polpa tem grande influência sobre a adsorção. Isso se deve ao fato de que a maior parte dos sistemas de adsorção usados na indústria do ouro operam nas chamadas condições de pseudo-equilíbrio, abaixo da máxima capacidade de carregamento dos carvões e nas quais a taxa de adsorção de Au depende da difusão na camada limite sólido/líquido das partículas de carvão. Na prática industrial recomenda-se empregar condições de agitação que (Marsden e House, 1993):
 - mantenham a polpa em condições as mais homogêneas possíveis;
 - maximizem a taxa de transferência de massa das espécies ouro-cianeto até as partículas de carvão, de preferência acima da taxa de adsorção na superfície do carvão.

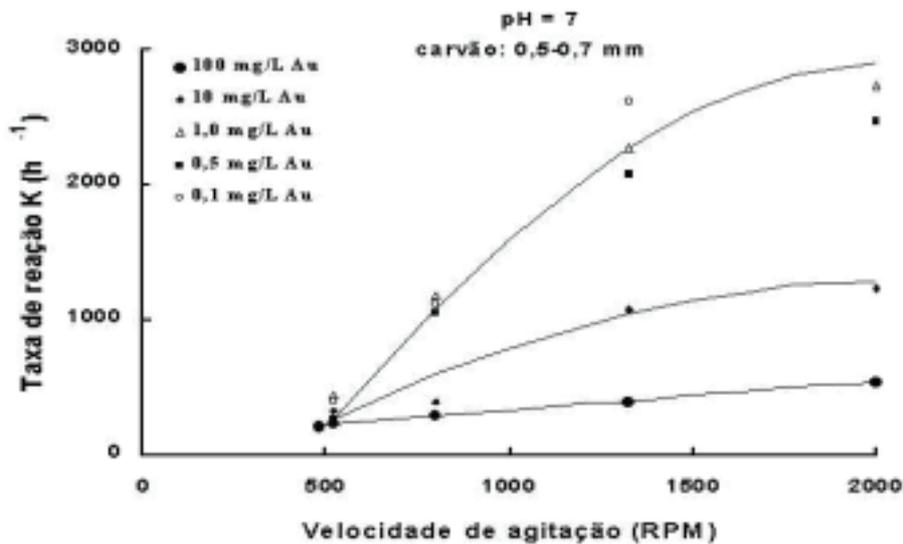


Figura 5 - Efeito da velocidade de agitação sobre a taxa de adsorção de ouro (Fleming e Nicol, 1984)

- Densidade de polpa. A taxa de adsorção diminui com o aumento na percentagem de sólidos. Tal fato se deve a:
 - menor eficiência de agitação causada pela maior viscosidade da polpa em maiores percentagens de sólidos;
 - as partículas de carvão e os poros podem ser obstruídos pelo minério ao se aumentar a densidade de polpa.
- Temperatura. Uma vez que a reação de adsorção é exotérmica, a capacidade do carvão ativado de adsorver ouro diminui quando a temperatura aumenta. Tal fato é explorado nos processos de dessorção, nos quais a adsorção é revertida ao se aumentar a temperatura.
- Concentração de ouro em solução. Quanto maior a concentração de Au no licor proveniente da cianetação maior a capacidade de adsorção do carvão ativado. Nas condições normalmente empregadas industrialmente na cianetação os carregamentos são da ordem de 5 a 10 kg de Au por tonelada de carvão.
- Cianeto livre. Altas concentrações de cianeto livre prejudicam a adsorção de ouro em carvão ativado. Tal fato é atribuído à competição entre os íons CN⁻ e os cianocomplexos de ouro pelo sítios de adsorção no carvão ativado (Fleming e Nicol, 1984). Entretanto, como a adsorção de outros metais, incluindo o cobre, diminui em altas concentrações de CN⁻, a escolha do nível de cianeto livre deve levar também em consideração esse outro fator.

- pH. Na faixa de 9 a 11, normalmente empregada na indústria do ouro, o pH tem pouca influência sobre a capacidade de adsorção do ouro em carvão ativado, muito embora a adsorção aumente consideravelmente em pH ácido. Outro aspecto a ser considerado é que na prática industrial utiliza-se cal para regular o pH e a presença de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos em solução aumenta a capacidade de adsorção do ouro em carvão ativado. Tem-se, portanto, dois efeitos contrários: o do íon Ca^{2+} que aumenta e o do alto pH que diminui a adsorção do ouro.
- Oxigênio dissolvido. O aumento da concentração de O_2 em solução tende a aumentar a adsorção do ouro em carvão ativado, pois o oxigênio oxida o cianeto, diminuindo a concentração de CN^- livre, favorecendo a adsorção.

Os licores de cianetação normalmente contêm também complexos de outros metais, tais como Ag, Cu, Ni, Zn, Fe e Hg, os quais são adsorvidos em diferentes proporções em carvão ativado. A adsorção da prata e, em alguns casos, do mercúrio é benéfica, pois esses metais podem ser importantes subprodutos. Os outros metais, entretanto, quase sempre constituem impurezas indesejáveis, devendo-se buscar condições que minimizem sua adsorção. Felizmente, à exceção do mercúrio, o carvão ativado é mais seletivo em relação a ouro e prata do que aos demais metais. A sequência de preferência de adsorção dos complexos usualmente encontrados é (Marsden e House, 1993):



Certamente um dos metais que mais influencia a adsorção do ouro em carvão ativado é o cobre, ainda mais que esse metal é comumente encontrado em associação com ouro em grande número de minérios. A adsorção do cobre em carvão ativado é fortemente influenciada pelo pH e pela concentração de CN^- livre. A sequência de afinidade dos cianocomplexos de cobre por carvão é:



Essa sequência foi comprovada experimentalmente (Fleming e Nicol, 1984), conforme ilustrado na **Figura 6**. Na prática procura-se trabalhar em condições que desfavoreçam a formação do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, ou seja, mantém-se o pH acima de 10 e elevada relação CN^-/Cu em solução. Obviamente isso nem sempre é viável do ponto de vista econômico, razão pela qual considera-se antieconômico o processamento de licores cianetados contendo acima de 1 g/L Cu.

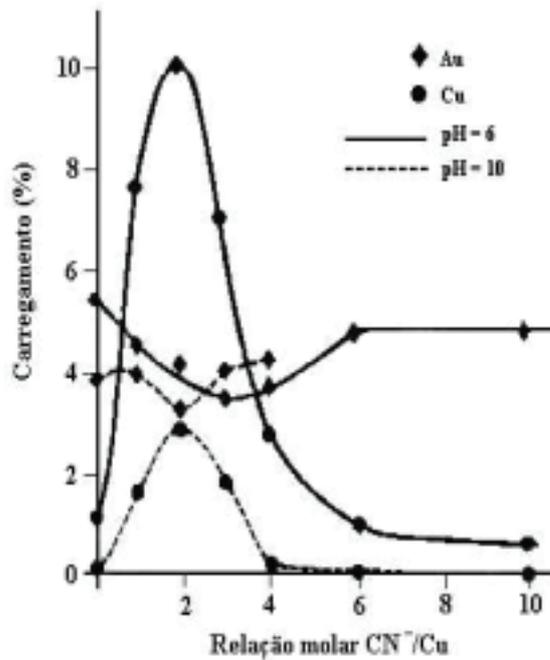


Figura 6 - Efeitos do pH e da concentração de cianeto livre sobre a adsorção de cobre em carvão ativado (Fleming e Nicol, 1984)

Prática Industrial

Os processos à base de carvão ativado usualmente empregados na indústria para a recuperação de ouro (e prata) a partir de soluções (ou polpas) cianetadas comportam 3 etapas distintas:

- carregamento: adsorção do cianocomplexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ nos poros do carvão;
- eluição: dessorção do metal precioso, obtendo-se um licor mais concentrado do que a solução original proveniente da cianetação;
- produção: o metal precioso é extraído do licor rico através de eletrólise ou cementação com zinco.

Essas etapas são mostradas de forma esquemática no fluxograma geral ilustrado na **Figura 7**.

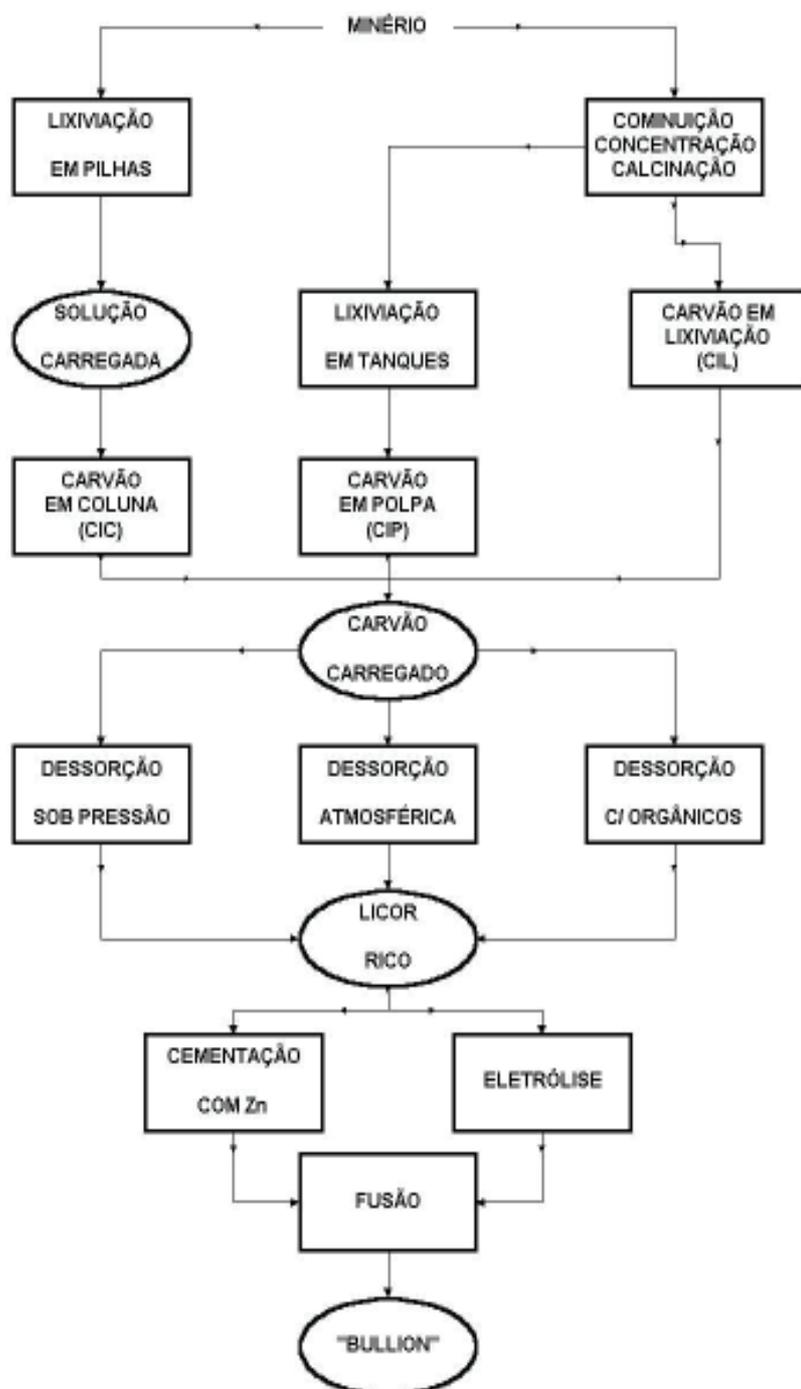


Figura 7 - Fluxograma geral dos processos de produção de ouro via carvão ativado (Yannopoulos, 1991)

O carvão ativado indicado para a recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas deve ser duro e resistente à abrasão, visando minimizar a perda de ouro nos finos de carvão. Além disso, deve apresentar distribuição granulométrica relativamente grosseira, a fim de facilitar sua separação da polpa. Por esses motivos e conforme mencionado anteriormente, os carvões ativados empregados na indústria do ouro são fabricados a partir de cascas de côco. De toda forma, os processos de fabricação de carvão ativado geram, invariavelmente, finos, que não se prestam à utilização em circuitos industriais de adsorção. Além disso, as partículas de carvão apresentam formas irregulares e cantos vivos, os quais geram mais finos sob condições de vigorosa agitação.

A forma mais comum de contornar esses problemas é submeter os lotes de carvão a uma operação de atrição, normalmente realizada em água com polpa a 10-20% de sólidos, durante 1-2 horas, seguida de peneiramento em uma malha um pouco acima da abertura da peneira empregada no circuito de adsorção. A polpa passante no peneiramento, contendo usualmente de 1 a 3% em relação à massa inicial de carvão é descartada, enquanto o material retido na peneira está pronto para uso.

Outra operação de grande importância é o peneiramento prévio da polpa antes da etapa de adsorção para a retirada de fragmentos de árvores ou pedaços de madeira. Tal peneiramento, usualmente realizado em peneira com abertura de 0,8 a 1,0 mm, é muito comum no caso de minas subterrâneas - por exemplo, na África do Sul - onde são empregadas estacas de madeira para suporte das galerias, estacas essas acidentalmente retiradas durante a lavra do minério e que entram no circuito de moagem e, posteriormente, na etapa de cianetação. Como consequência, os fragmentos ficam encharcados com a solução cianetada, razão pela qual devem ser retirados antes da etapa de adsorção. Para tanto, diversos dispositivos têm sido empregados na indústria, sendo digna de menção a peneira EPAC ("equalized pressure air cleaned") desenvolvida pelo Mintek, na qual bolhas de ar ajudam na retirada das partículas menores, evitando o cegamento da peneira (Laxen, 1984).

Atualmente, os seguintes processos de adsorção em carvão ativado são empregados industrialmente para a recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas:

- carvão em polpa (CIP)
- carvão em lixiviação (CIL)
- carvão em coluna (CIC)

Um fluxograma típico do processo CIP ("carbon-in-pulp") é mostrado na **Figura 8**. A polpa proveniente do circuito de lixiviação flui por gravidade para um conjunto de tanques com agitação mecânica, no qual é contactada em contra-corrente com carvão ativado. No 1º estágio de adsorção o carvão com o maior carregamento entra em contato com a polpa mais rica em ouro, enquanto no último estágio o carvão menos carregado é misturado com a solução de menor concentração. Assim, a concentração de ouro na solução diminui gradualmente do primeiro ao último estágio de adsorção, enquanto o carregamento em

ouro do carvão aumenta no sentido inverso. A polpa flui por gravidade de forma contínua, sendo que o transbordo de cada tanque possui uma peneira de forma a reter as partículas de carvão. A transferência de carvão é feita em bateladas - em períodos variando de 12 a 48 horas - por meio de um sistema de transporte pneumático ("air lifts") ou por bombas de rotor recuado, direcionando a polpa para a parte superior de peneiras, em geral com abertura de 0,8 mm (20 mesh). Tais peneiras retêm as partículas de carvão e permitem a passagem da polpa mais fina. Essa operação é de grande importância, pois o manuseio e transporte incorreto do carvão entre estágios, com conseqüente geração de finos, é a causa principal de perda de ouro em um circuito de adsorção.

O carvão retirado no 1º estágio de adsorção é lavado e alimenta a coluna de dessorção. A solução resultante da dessorção é encaminhada para a etapa de produção do metal através de eletrólise ou cementação com zinco.

Periodicamente o carvão eluído passa por uma etapa de regeneração térmica antes de retornar ao circuito de adsorção. No caso de minério com altos teores de carbonatos, a regeneração térmica deve ser precedida por uma etapa de lavagem ácida do carvão (em geral com HCl diluído), pois tais carbonatos tendem a fixar-se nos poros do carvão, prejudicando a adsorção do ouro. A lavagem ácida é complementada com uma lavagem com soda cáustica para neutralizar a superfície das partículas de carvão.

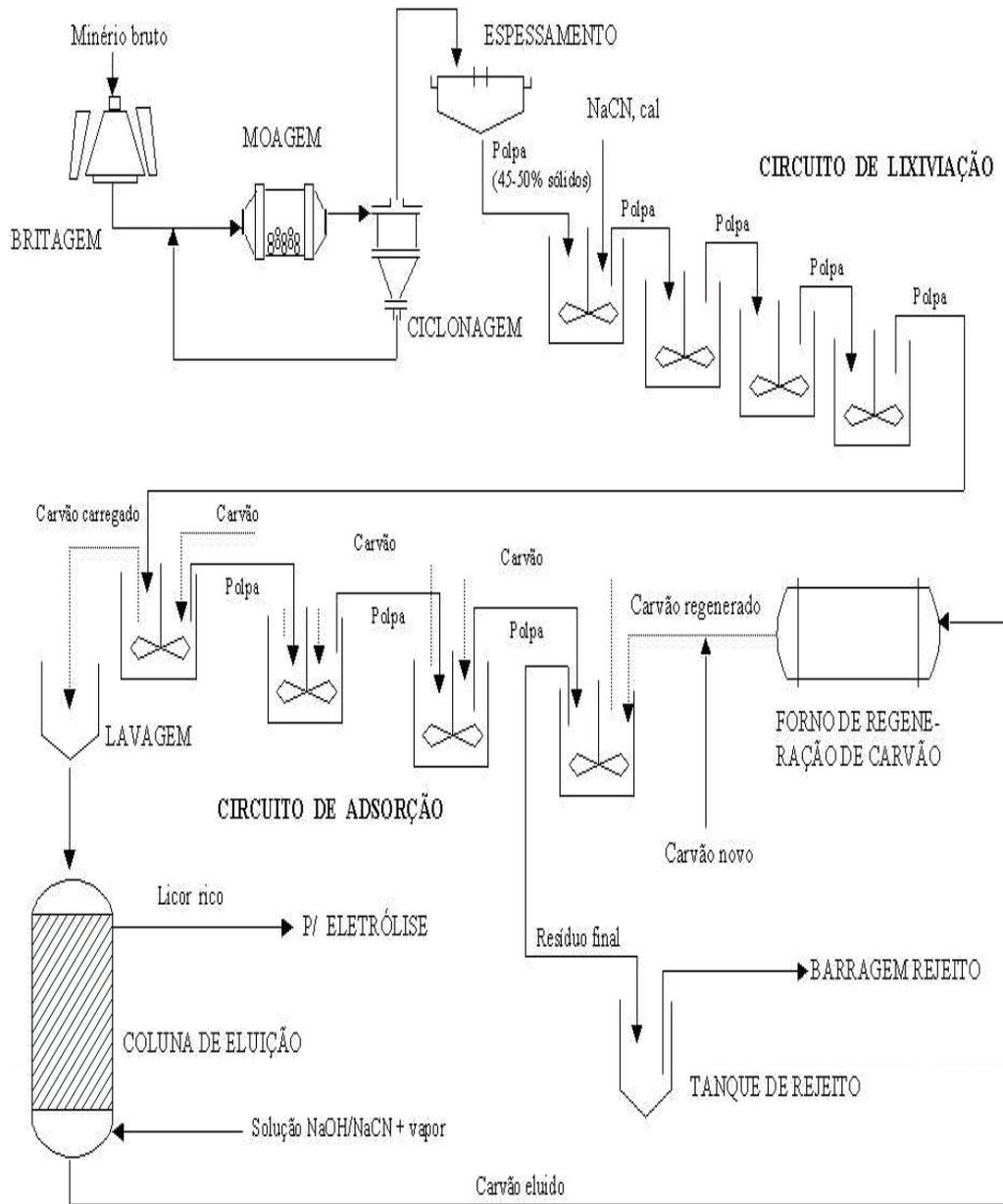


Figura 8 - Fluxograma típico simplificado de uma usina CIP.

O processo CIP é hoje uma tecnologia madura e bem estabelecida. O desenho e configuração de circuitos CIP têm sido objeto de um grande número de estudos baseados em modelos empíricos ou semi-empíricos do processo de adsorção de ouro em carvão. Os perfis de concentração de ouro em solução e o carregamento do carvão dependem de vários fatores, tais como o número de estágios de adsorção, a concentração de ouro no licor proveniente da cianetação e o tempo de residência da polpa por estágio. Alguns valores típicos encontrados na indústria são (Laxen, 1984):

- concentração de carvão ativado em cada estágio: 10 a 30 g/L de polpa;
- carregamento máximo: 5 a 20 kg Au por tonelada de carvão.

No caso da Companhia Vale do Rio Doce, suas duas principais usinas hoje em operação, Igarapé Bahia e Fazenda Brasileiro, utilizam processos de adsorção CIP para a recuperação do ouro contido em soluções provenientes de lixiviação em pilhas e cianetação convencional (Ramos 1998; Victorasso, 1998).

Outro processo largamente empregado nos dias de hoje é o CIL ("carbon-in-leach"). Trata-se de uma modificação do processo CIP na qual as operações de lixiviação e adsorção ocorrem simultaneamente em um mesmo tanque. Como consequência, os cianocomplexos de ouro e outros metais preciosos migram para a superfície do carvão ativado, onde são adsorvidos. Como resultado dessa migração, a transferência de massa nesse tipo de sistema é elevada, fazendo com que o equilíbrio da reação de cianetação seja continuamente deslocado na direção dos produtos, acelerando a cinética de lixiviação (Dahya e King, 1983). Como no processo CIP, a polpa proveniente da cianetação desloca-se em contra corrente em relação ao carvão ativado. As etapas de dessorção e produção do ouro são semelhantes às do processo CIP.

Em relação ao CIP, o processo CIL apresenta as vantagens de menor custo de capital e melhor desempenho no caso de minérios contendo substâncias capazes de adsorver ouro da solução de cianetação. Tais constituintes ("preg-robbers"), em geral matéria carbonosa, competem com o carvão pelo ouro da solução, razão pela qual é desejável a introdução do carvão nos estágios iniciais da cianetação. Na prática industrial é comum, também, a operação com 1-2 tanques apenas de cianetação, seguidos de vários estágios de cianetação/adsorção.

Em contrapartida, o processo CIL apresenta as seguintes desvantagens inerentes quando comparado ao CIP (Marsden e House, 1993):

- implica em um maior inventário de carvão;
- ocorrem maiores perdas de ouro nos finos de carvão decorrentes do maior tempo de residência do carvão no circuito;
- devido à menor concentração de ouro em solução, implicando em menor carregamento de Au no carvão, o processo requer uma maior frequência de transferência de carvão e, conseqüentemente, maiores unidades de eluição e regeneração térmica.

Por esses motivos, o uso do processo CIL somente se justifica no caso dos chamados minérios "preg-robbing", ou naqueles em que a cinética de cianetação é rápida.

Nos últimos anos o processo de lixiviação em pilhas tem sido extensivamente empregado no processamento de minérios de baixo teor para os quais a aplicação do processo de cianetação/adsorção não seria econômica. A recuperação do ouro a partir da solução rica proveniente da lixiviação em pilhas pode ser feita pelo processo Merrill-Crowe ou pelo processo CIC ("carbon-in-column"). Esse último apresenta menor custo operacional, requer menor investimento e é mais eficiente do que o processo Merrill-Crowe para o processamento de soluções diluídas, razão pela qual é hoje a opção preferida pela indústria (Dahya e King, 1983).

Existem basicamente duas configurações para um circuito de adsorção tipo CIC:

- leito fixo, no qual a solução rica em ouro flui por gravidade através de um ou vários leitos estacionários de carvão dispostos lado a lado em elevações decrescentes;
- leito fluidizado: a solução contendo ouro de baixo para cima através de uma camada de carvão em velocidade suficiente para fluidizar as partículas de carvão. Uma configuração possível desse sistema, mostrada na **Figura 9**, é o chamado leito fluidizado múltiplo em cascata, na qual os vários leitos de carvão são periodicamente transportados em contra corrente em relação ao fluxo da solução rica em ouro.

O sistema em leito fixo apresenta como vantagem o fato de requerer uma menor quantidade de carvão em relação a um dado volume de solução a tratar. Entretanto, apresenta as seguintes desvantagens em relação ao sistema de leito fluidizado (Dahya e King, 1983; Marsden e House, 1993):

- a solução rica deve ser clarificada antes da adsorção;
- nem todo o leito é percolado, devido à formação de caminhos preferenciais;
- a transferência de massa é mais efetiva no sistema de leito fluidizado.

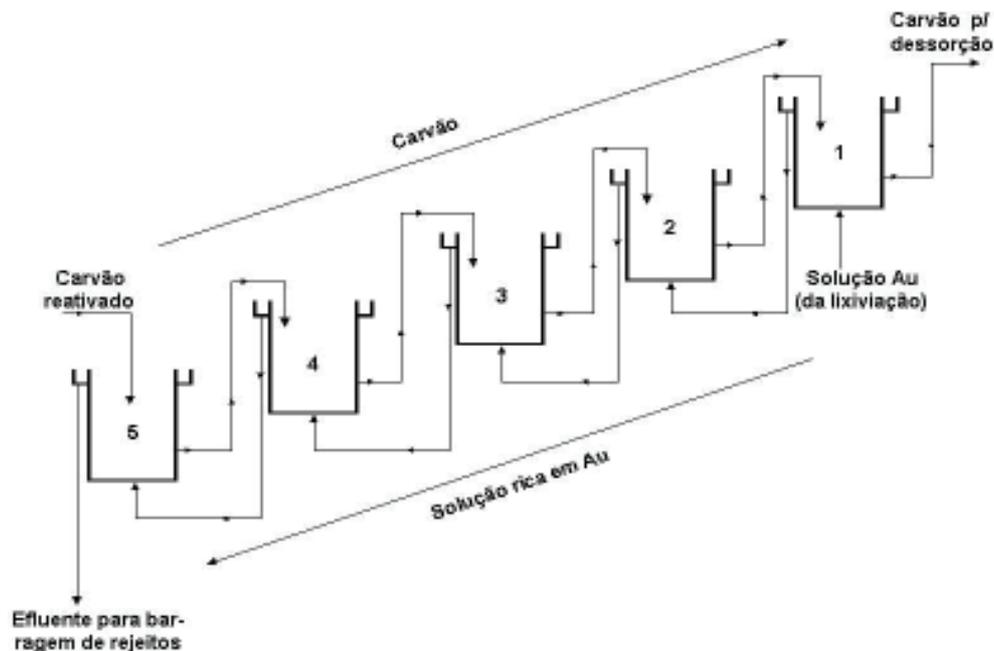


Figura 9 - Representação esquemática de um sistema de adsorção CIC tipo leito fluidizado múltiplo em cascata (Marsden e House, 1993)

Ambas as alternativas CIC empregam carvão ativado com granulometria 1,0-3,4 mm (6 a 16 mesh) ou 0,6 a 1,4 mm (12 a 30 mesh). As etapas de eluição do carvão e recuperação do ouro - eletrólise ou cementação com zinco - são semelhantes às dos processos CIP e CIL.

Eluição

Pelo fato do carvão ativado ser um material com alta capacidade de adsorção, a dessorção do ouro nele adsorvido não é tarefa simples. Como mencionado anteriormente, o chamado processo Zadra, desenvolvido pelo U.S. Bureau of Mines para a dessorção dos metais preciosos por meio de lavagem com solução NaOH/NaCN a alta temperatura, promoveu grande impulso para os processos industriais a base de carvão ativado. Posteriormente foram desenvolvidas alternativas permitindo obter um tempo de eluição bem inferior ao do processo Zadra, impulsionando ainda mais essa tecnologia (Yannopoulos, 1991).

Um conceito importante a ser lembrado no caso das colunas de eluição é o de volume de leito - "bed volume", ou simplesmente BV. Essa grandeza representa o volume ocupado

pelo leito de carvão no interior da coluna; não deve ser confundida com o volume necessário para encharcar as partículas de carvão, o qual é equivalente ao volume de vazios do leito. Todas as técnicas de eluição são baseadas na transferência de massa de um composto solúvel de ouro, transferência essa promovida por meio de um gradiente de concentração e de altas temperaturas. Atualmente os sistemas de eluição utilizados na indústria do ouro podem ser agrupados em 5 categorias (Yannopoulos, 1991):

- Zadra atmosférico;
- Zadra sob pressão;
- Zadra com uso de solventes orgânicos;
- condicionamento com cianeto e eluição com água deionizada (processo AARL);
- processo Micron Research.

Detalhes acerca desses processos figuram na **Tabela 3**.

No processo Zadra atmosférico a eluição é realizada através do fluxo ascendente de uma solução 0,1-0,2% NaCN/1% NaOH aquecida a 85-95°C em uma coluna de aço carbono. O processo ocorre à pressão atmosférica e o ciclo de eluição dura de 24 a 72 horas, dependendo do carregamento do carvão. A solução resultante - o eluato - alimenta a etapa de recuperação do ouro; no caso de eletrorecuperação, a coluna de eluição funciona em circuito fechado com a célula de eletrólise, ou seja, a solução esgotada da eletrólise, após reaquecimento, retorna para a coluna de eluição. Esse método de eluição apresenta como vantagens baixo investimento e custo operacional, porém o longo ciclo de eluição é um inconveniente para grandes usinas. Por esses motivos, é uma alternativa indicada para pequenas operações.

No método Zadra sob pressão, também desenvolvido no U.S. Bureau of Mines, a eluição é feita com uso de uma solução 0,1% NaCN/1% NaOH na faixa 120-140°C e de 3 a 5 atm de pressão. Com isso, o ciclo de eluição é reduzido para 8-14 horas, propiciando também uma redução do consumo de reagentes e o tamanho da coluna de eluição. As principais desvantagens são o alto investimento (a coluna de eluição deve ser de aço inoxidável) e o alto custo operacional, este último devido aos ciclos de aquecimento e resfriamento do eluente.

O processo Zadra com solventes orgânicos preconiza o emprego de uma solução com 20% de álcool (etanol ou metanol), 0,1% NaCN e 1% NaOH aquecida a 95°C. A eluição ocorre à pressão atmosférica, mas com o uso do solvente orgânico o ciclo de eluição é reduzido para 6-12 horas, o que também permite diminuir o porte da coluna de eluição. Os principais inconvenientes dessa variante são o risco de incêndios e explosões associado ao uso do solvente orgânico e o maior custo operacional devido à perda do álcool por volatilização. Em contrapartida, o carvão eluído por meio dessa técnica pode ser utilizado mais vezes sem regeneração térmica. Alternativas ao emprego de álcoois envolvem o uso de outros solventes orgânicos não inflamáveis - acetonitrila, glicóis - porém de custo mais elevado.

No processo AARL o carvão é acondicionado com 0,5 BV de uma solução contendo 1% NaCN e 5% NaOH durante 30 minutos, seguido de eluição com 5 BV's de água deionizada a 110°C a uma taxa de percolação de 3 BV's/hora. Para se atingir os 110°C é necessário o emprego de uma pressão de 1,7 a 2,0 atm. O ciclo de eluição dura de 8 a 14 horas. Este processo é utilizado em um grande número de usinas na África do Sul.

No processo Micron Research (Austrália) o carvão é acondicionado com 0,5-0,7 BV de uma solução altamente concentrada de cianeto e NaOH (5-10% NaCN e 2% NaOH), à temperatura ambiente, durante 2 horas. A dessorção é feita em uma coluna de destilação fracionada usando o carvão carregado como enchimento e vapores de metanol a 65°C, durante 8-10 horas e a uma taxa de 0,25 BV/hora. O sistema inclui ainda uma etapa de condensação na qual mais de 90% do metanol é recuperado. Este processo apresenta como vantagens (Muir et al., 1984):

- permite obter um eluato com alta concentração de ouro (acima de 2300 mg/L Au);
- o carvão dessorvido pode ser reutilizado em vários ciclos de adsorção sem necessidade de regeneração térmica.

Novamente o principal inconveniente é o alto custo do solvente orgânico.

Reativação térmica do carvão

A regeneração ou reativação térmica deve ser feita periodicamente para restaurar as propriedades adsorptivas do carvão ativado. Essa reativação torna-se necessária devido ao fato que impurezas, tais como matéria orgânica, silicatos ou carbonatos, acumulam-se nos poros do carvão e não são removidos durante a eluição, diminuindo sua capacidade de adsorção. Entretanto, não existe unanimidade quanto à sequência ideal para as etapas de eluição, lavagem ácida do carvão (seguida de lavagem com água) e eluição, sendo as seguintes alternativas empregadas industrialmente:

- a) lavagem ácida ® dessorção ® reativação;
- b) dessorção ® lavagem ácida ® reativação;
- c) dessorção ® reativação ® lavagem ácida.

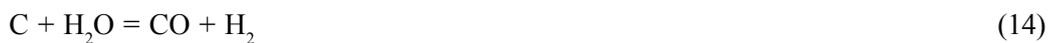
O uso das opções a e b é indicado no caso de carvões contendo grande quantidade de silicatos e carbonatos, pois tais impurezas podem sinterizar durante a reativação térmica. Entretanto, a presença de íons cloreto na superfície das partículas de carvão (resultantes da lavagem ácida com HCl) apresenta o inconveniente de aumentar a taxa de corrosão do equipamento usado na etapa de regeneração térmica.

Tabela 3
Dados de diferentes processos de eluição (Marsden e House, 1993)

Tipo de eluição	Técnica	Precondicionamento?	Solução de eluição	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Tempo (h)	Concentração máxima Au (mg/L)*
Atmosférica	Zadra	Não	10 g/L NaOH 1-2 g/L NaCN	90-100	1,0	30-48	150
Sob pressão	Zadra	Não	10 g/L NaOH 2 g/L NaCN	135-140	4,0-5,0	8-14	1000
Sob pressão	AARL	20-50 g/L NaCN 10-20 g/L NaOH	H ₂ O	110-120	1,7-2,0	8-14	1500
Atmosférica	Zadra/ orgânico	Não	10-20% etanol 10 g/L NaOH 2 g/L NaCN				
Atmosférica	Zadra/ orgânico	20-50 g/L NaCN 10-20 g/L NaOH	90% acetona ou etanol em H ₂ O	70-90	1,0	6-8	1000-2000
Atmosférica	Zadra/ orgânico	80% acetoneitrila em H ₂ O	20-40% acetoneitrila 10 g/L NaCN 2 g/L NaOH	25-70	1,0	8-14	1500-6000
Atmosférica	Micron Research	20-50 g/L NaCN 50-100g/L NaOH	60-80% metanol em água	60-80	1,0	8-80	3000-10000

* - máxima concentração de ouro em solução para eluir carvão com carregamento de 4000-5000 g/t Au

O processo de reativação térmica consiste basicamente na calcinação do carvão úmido em atmosfera isenta de ar, a 650-750°C, durante cerca de 30 minutos. O equipamento mais comum utilizado na indústria é um forno horizontal rotativo com aquecimento externo por meio de resistências elétricas. O carvão é umidificado, desaguado e alimentado em uma das extremidades do forno. O vapor d'água resultante possibilita a obtenção de uma atmosfera isenta de ar no interior do forno de regeneração, minimizando a combustão do carvão. Entretanto, as seguintes reações, termodinamicamente possíveis em temperaturas acima de 650°C, podem ocorrer:



Por esse motivo, a temperatura de reativação não deve ultrapassar 750°C, assim como o tempo de residência no forno não deve ser prolongado. De toda forma, uma pequena parcela de reação entre o vapor d'água e o carvão é desejável, caso contrário as capacidades adsorptivas do carvão não são restauradas (Yannopoulos, 1991; Dahya e King, 1983).

Após a reativação o carvão deve ser resfriado - ao ar ou por meio de resfriamento brusco em água - peneirado em 0,8 mm (20 mesh) para retirada de finos, seguido de acondicionamento em água antes de ser novamente usado na dessorção.

Em resumo, o processo de regeneração térmica envolve 4 etapas: desaguamento, secagem, calcinação e resfriamento.

A qualidade do carvão regenerado é de grande importância para a eficiência do circuito de adsorção. Para a avaliação dessa qualidade, também referida como "atividade" do carvão, foram desenvolvidos ensaios de laboratório, dentre os quais salientam-se:

- medida da capacidade de carregamento. Uma massa conhecida de carvão é contactada com uma solução padrão de ouro por um determinado período de tempo. A quantidade de ouro extraído da solução pode ser correlacionada com a atividade do carvão. No caso de carvões regenerados essa atividade é expressa em relação à quantidade adsorvida por uma amostra de carvão virgem;
- densidade. Carvões virgens apresentam densidade da ordem de 550 g/L (Marsden e House, 1993). Se a densidade de um carvão regenerado estiver muito acima desse valor, tal fato pode indicar a presença de uma alta quantidade de carbonatos no material, impactando sua capacidade adsorptiva;
- distribuição granulométrica. Devem ser realizadas medidas frequentes da distribuição granulométrica, a fim de determinar se não ocorre geração excessiva de finos durante o ciclo de eluição/reativação;
- resistência à abrasão. Foram desenvolvidos ensaios padronizados pela AWWA ("American Water Work Association") e ASTM ("American Society for Testing Materials"), os quais permitem avaliar a resistência à abrasão em condições dinâmicas - pela ação de

esferas de aço durante o peneiramento. A quantidade gerada de finos é correlacionada com a resistência à abrasão;

- outros métodos, tais como índice de iodo - quantidade de DI_2 adsorvido pelo carvão após contato com solução padrão de iodeto de potássio (KI) - e índice de tetracloreto de carbono - quantidade de CCl_4 adsorvida em uma massa conhecida de carvão - também são indicativos da atividade do carvão.

Todos esse métodos permitem avaliar as propriedades do carvão a ser reutilizado no circuito de adsorção.

5. ADSORÇÃO EM RESINAS DE TROCA IÔNICA

O uso de resinas de troca iônica para a recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas tem sido objeto de pesquisas desde o final da década de 40. Os primeiros estudos foram realizados nos EUA, África do Sul, Romênia e na antiga URSS, onde ocorreu a primeira utilização industrial dessa tecnologia - usina de Muruntau, Ukbekistão. Tem-se notícia também de outras usinas na antiga URSS onde foram empregados processos a base de resinas de troca iônica (Marsden e House, 1993). No mundo ocidental, na usina de Golden Jubilee, África do Sul, em 1988, parece ter havido a 1ª aplicação industrial de vulto dessa tecnologia (Fleming, 1989).

Até meados da década de 80 acreditava-se que as resinas não pudessem competir com carvão ativado para uso em sistemas industriais de adsorção de ouro. Isso porque as resinas fabricadas até então apresentavam baixa seletividade e, principalmente, baixa resistência mecânica. Entretanto, grandes progressos para melhorar tais propriedades foram feitos nos últimos anos, podendo-se afirmar que as resinas atuais são bastante competitivas quando comparadas com carvão ativado. Nesse sentido, é digno de menção o esforço realizado pelo Mintek, África do Sul, no sentido de viabilizar aplicações industriais dos processos a base de resinas na metalurgia do ouro. São apresentadas na **Tabela 4** as vantagens e desvantagens das resinas em relação ao carvão, com base em informações mais atualizadas (Fleming, 1998; Scott et al., 1998).

O cianocomplexo de ouro, $Au(CN)_2^-$, é adsorvido em resinas através de uma reação de troca iônica. Resinas de troca iônica são materiais sintéticos com uma matriz inerte - usualmente poliestireno em ligação cruzada ("cross-linked") com divinilbenzeno - e aminas como grupos funcionais de superfície. Existem basicamente dois tipos de resinas para a adsorção de ouro a partir de soluções cianetadas: as de base forte, nas quais os grupos funcionais são aminas quaternárias e as de base fraca, cujos grupos funcionais são aminas primárias, secundárias ou terciárias. As resinas de base forte podem ser usadas para adsorver ouro sem necessidade de ajuste de pH, enquanto as de base fraca, em geral, somente podem trocar íons em valores mais baixos de pH, fato que dificultava sua aplicação em sistemas industriais de adsorção de ouro. Por esse motivo, muito esforço foi feito nos

últimos anos para incorporar às resinas de base fraca grupos funcionais com valores de pKa (constante de dissociação da resina) mais elevados. Um exemplo a citar nesse sentido é a resina de base fraca Aurix® desenvolvida pelo Mintek e comercializada pela Henkel, capaz de extrair ouro de soluções cianetadas em pH de até 10.

Tabela 4
Vantagens e desvantagens da tecnologia de adsorção de ouro a base de resinas em relação aos processos com carvão ativado

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> · resinas apresentam melhor cinética de adsorção e maior capacidade de carregamento de Au do que carvão ativado · resinas são eluídas a pressão atmosférica e temperatura inferior a 60oC · resinas não requerem reativação térmica · os tanques de adsorção podem operar com maior quantidade de resina do que aqueles com carvão · resinas são menos afetadas por produtos orgânicos (reagentes de flotação, óleo lubrificante etc...) · resinas podem também extrair metais básicos, gerando efluentes com muito menos CN- 	<ul style="list-style-type: none"> · as partículas de resina são meno-res do que as de carvão, dificultando sua separação da polpa · resinas possuem menor resistência à abrasão do que carvão ativado · resinas apresentam menor densidade do que carvão, com tendência a flutuar na superfície dos tanques de adsorção · resinas apresentam maior custo de fabricação em relação a carvão ativado

Resinas de base forte possuem, em geral, maior capacidade de carregamento e melhor cinética de adsorção de ouro do que as de base fraca. Em contrapartida, são menos seletivas em relação ao ouro, podendo adsorver outros cianocomplexos metálicos, alguns deles, tais como Zn e Cu, em quantidades até superiores à do ouro, conforme ilustrado na **Figura 10**.

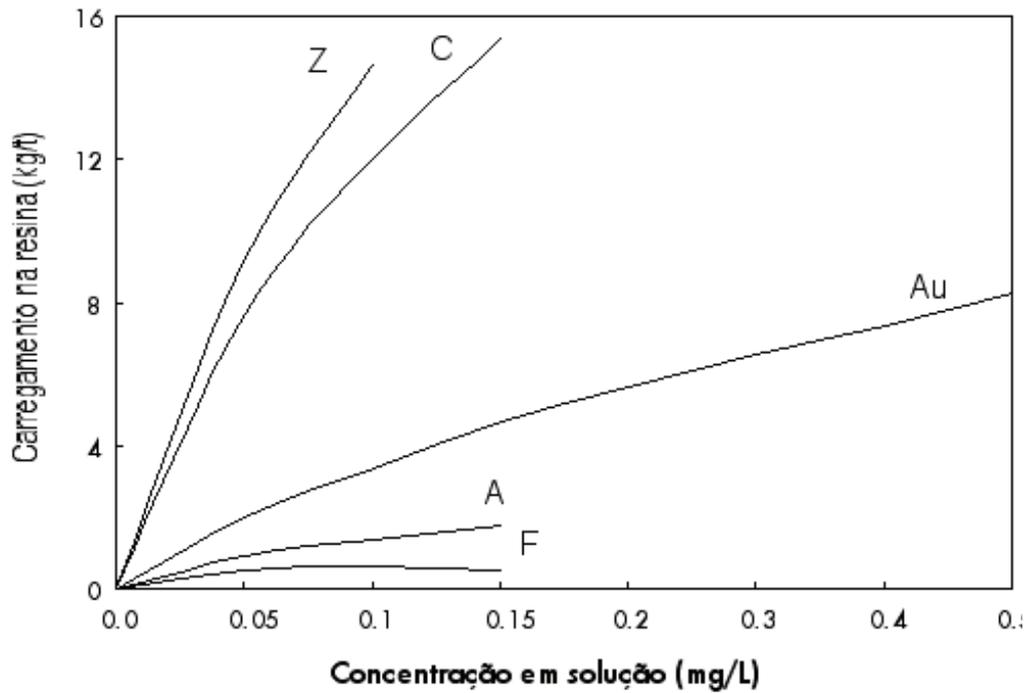
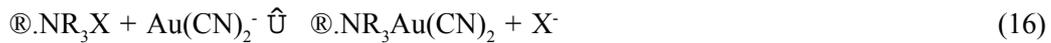


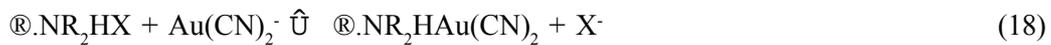
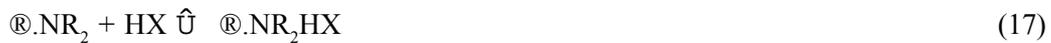
Figura 10 - Carregamento de equilíbrio de vários cianocomplexos de uma solução cianetada em uma resina aniônica de base forte (Fleming, 1998)

São apresentadas a seguir as reações de troca do complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ com resinas; nestas reações R representa a matriz inerte da resina, R o grupo funcional e X^- um ânion inorgânico, tal como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ou HSO_4^- :

Base forte:



Base fraca:

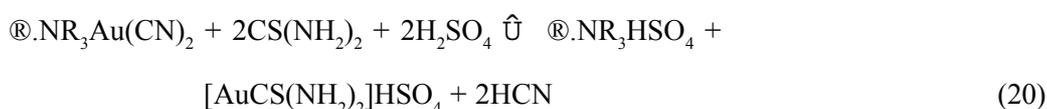


A eluição de resinas de base fraca é facilmente obtida por meio do tratamento da resina carregada com uma solução diluída de NaOH , conforme ilustrado na reação a seguir:



A taxa de eluição aumenta com a basicidade do eluente até um valor ótimo próximo a 0,5 M de OH^- . A eluição é rápida e pode ser realizada à temperatura ambiente, sendo possível reduzir o carregamento de ouro na resina de cerca de 1800 g/t Au para valores inferiores a 10 g/t Au em menos de uma hora (Marsden e House, 1993).

A eluição de resinas de base forte é mais difícil do que as de base fraca, pois sua ligação com cianocomplexo de ouro é bastante forte. Tal eluição pode ser feita mediante reação com um ácido mineral, ou seja, deslocando o equilíbrio da reação [16] no sentido dos reagentes. Essa reação, entretanto, requer uma grande quantidade do ânion X^- , além de apresentar cinética muito lenta (Fleming, 1998). A alternativa disponível é a eluição com substâncias contendo complexos tais como tiocianato e cianeto, que competem com o cianocomplexo de ouro pelos sítios de adsorção na resina. Outra alternativa também comumente empregada para esse tipo de resina é a eluição com tiouréia em meio ácido, cuja principal reação é mostrada a seguir:



Esse método apresenta como vantagens o fato que a reação [20] é irreversível e que a eluição converte a resina diretamente para a forma bissulfato, não sendo necessária regenerá-la. Entretanto, o principal inconveniente é que os demais cianocomplexos coextraídos durante a adsorção não são seletivamente eluídos, sendo necessário adotar procedimentos de eluição estagiados. Apesar disso, esse método é empregado nas usinas da antiga URSS, onde um ou mais estágios de eluição com ácido são empregados para remover Zn, Ni e CN^- livre, antes da eluição de Au, Ag e Cu com tiouréia (Fleming, 1998).

As resinas usadas em sistemas de adsorção de ouro são fabricadas sob a forma de pequenas esferas com diâmetro variando de 0,25 a 0,60 mm. Sua resistência à abrasão depende da estrutura da matriz inerte, sendo as mesmas também suscetíveis a choque térmico. Para a maior parte das resinas disponíveis comercialmente, a temperatura máxima de trabalho situa-se na faixa de 60 a 70°C; além disso, a exposição prolongada a soluções muito ácidas ou alcalinas pode causar importante degradação das resinas (Marsden e House, 1993).

Aplicações industriais de processos à base de resinas

Os processos de recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas a base de resinas empregados industrialmente são semelhantes e envolvem as mesmas etapas daqueles com carvão ativado: carregamento, eluição e recuperação do metal precioso. Assim, as resinas podem ser utilizadas no tratamento, tanto de soluções clarificadas, através do processo de resina em solução (RIS - "resin-in-solution"), ou para polpas, por meio dos processos de resina em polpa (RIP - "resin in pulp") ou resina em lixiviação (RIP - "resin in leaching"). Do ponto de vista prático, uma diferença importante é a menor granulometria das partículas de resina, implicando em diferenças nos sistemas de agitação dos tanques e de separação entre polpa e adsorvente em relação àqueles com carvão ativado. Um exemplo

dessas diferenças é o uso de sistemas de agitação com ar (Pachuca) para os estágios de adsorção, ao invés de tanques agitados mecanicamente (Fleming, 1989).

Na usina de Muruntau, Uzbequistão, é utilizado um processo RIP com adsorção em 3 estágios usando uma resina mista base fraca/base forte. Um fluxograma simplificado do processo dessa usina é mostrado na **Figura 11**, indicando a utilização de estágios distintos de eluição para Zn e Ni (com ácido sulfúrico), Cu (com nitrato de amônio), antes da eluição com tiouréia para a separação dos metais preciosos (Marsden e House, 1993).

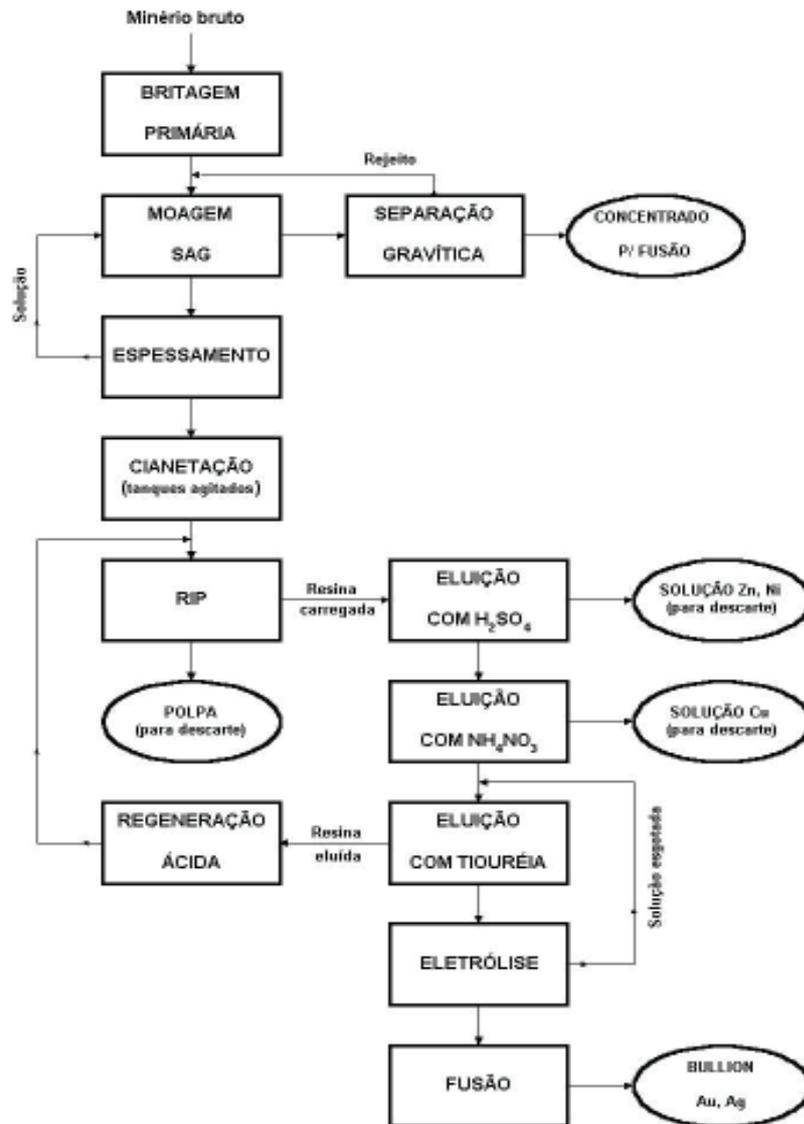


Figura 11 - Fluxograma simplificado da usina de Muruntau, Uzbequistão (adaptado de Marsden e House, 1993).

Na usina de Golden Jubilee, África do Sul, em cuja operação inicial eram processadas 6000 t/mês de minério contendo 1-2 g/t Au, foi tomada a decisão de converter o circuito de adsorção de CIP para RIP. Tal decisão foi devida à elevada quantidade de matéria orgânica no minério, resultando em baixa adsorção de ouro no carvão. Testes preliminares em escala de laboratório e piloto indicaram carregamento de ouro em uma resina aniônica de base forte muito superior ao obtido com carvão, conforme indicado na **Tabela 5**. O processo utilizado envolve 4 estágios de adsorção RIP, com tempo de retenção de cerca de 30 minutos por estágio e eluição da resina carregada com solução de cianeto de zinco.

Tabela 5
Comparação de alguns indicadores de processo em campanha piloto com o minério de Golden Jubilee (Paul, 1990)

	RIP	CIP
Carregamento de Au, g/t	8245	2390
[Au] no efluente líquido, mg/L	0,010	0,025
Concentração de adsorvente, g/L polpa	8	24

Essas modificações de processo permitiram aumentar a capacidade da usina de Golden Jubilee para 11000 t/mês de minério e reduzir o teor no resíduo de 0,1-0,2 g/t para 0,03-0,05 g/t Au, aumentando a produção de 5-6 para 10-12 kg de ouro por mês. E, mais importante ainda, é o fato que tais ganhos foram obtidos com baixíssimo custo de capital em uma operação que dificilmente teria sido rentável com o processo antigo (Fleming, 1989; Paul, 1990; Marsden e House, 1993).

Outro exemplo em que um processo a base de carvão ativado foi substituído por um de resinas é a usina de Penjom, na Malásia. O processo inicialmente instalado em Penjom, em 1998, envolvia concentração gravítica para a recuperação do ouro livre e um circuito CIL para processamento de minério fino, no qual o ouro ocorre em associação com sulfetos. Entretanto, a presença de até 1,5% de matéria orgânica no minério causou sérios problemas de "preg-robbing", tornando inviável a operação no circuito CIL. Foram testadas diversas alternativas tecnológicas, dentre as quais o uso de resinas propiciou os melhores resultados.

Na **Figura 12** é mostrado um fluxograma simplificado do processo ora em uso em Penjom. O processo envolve duas linhas distintas: um circuito gravítico para o minério grosseiro e cianetização RIL para o minério fino. No circuito gravítico uma parte do UF dos ciclones é processada em jiques pressurizados seguidos de espirais e a outra em concentradores

Knelson e Falcon. O concentrado das espirais sofre uma cianetação intensiva em tambor rotativo, seguida de adsorção em carvão (colunas), dessorção e eletrólise, seguida de fusão; o rejeito da jigagem retorna para a alimentação do moinho. O concentrado dos concentradores Knelson e Falcon alimenta mesas concentradoras, cujo concentrado vai direto para a fusão; o rejeito do concentrador Falcon retorna para a descarga do moinho. No circuito hidrometalúrgico o OF dos ciclones passa por uma etapa de condicionamento em querosene - para depressão de sulfetos - e segue para um circuito de cianetação RIL. A resina carregada proveniente dos tanques RIL é dessorvida em coluna. A solução rica da dessorção alimenta um circuito de eletrólise e fusão e a solução esgotada da eletrólise retorna para a etapa de dessorção da resina.

A resina utilizada é a Dowex Minix, uma resina aniônica de base forte desenvolvida pelo Mintek, África do Sul e manufaturada pela Dow Chemical, que, após regeneração, apresenta um teor residual de 50 g/t Au. Em 2000 a mina de Penjom, hoje a maior produtora de ouro da Malásia, processou 600 mil toneladas de minério, com uma produção de cerca de 2,8 toneladas de ouro (Lewis, 2000; Anon., 2001).

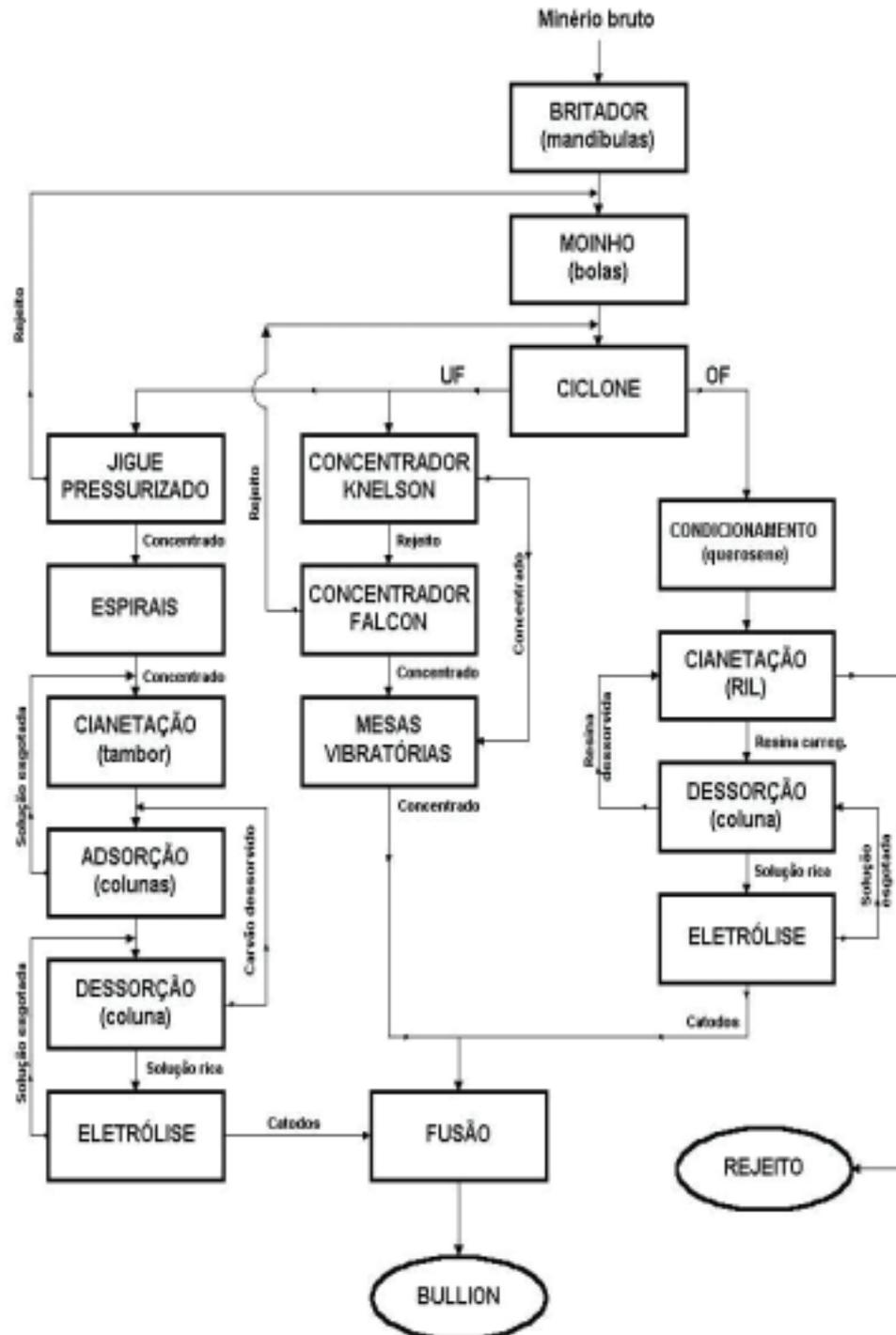


Figura 12 - Fluxograma simplificado da usina Penjom, Malásia (adaptado de Lewis, 2000).

Embora a técnica de extração por solvente seja a base de um método analítico para a determinação de ouro em soluções diluídas, até hoje não se tem conhecimento de uso desse processo para a recuperação de ouro em escala industrial. Os solventes empregados em extração líquido-líquido apresentam algumas vantagens em relação a carvão ativado e resinas, entre as quais ressaltam-se a rápida cinética de adsorção e o alto carregamento de ouro. Tais vantagens permitiriam, em tese, diminuir o tamanho dos equipamentos utilizados nas etapas de adsorção, além de reduzir o inventário de ouro no processo. Entretanto, a grande desvantagem e que certamente vem sendo um obstáculo à aplicação industrial da extração por solvente, é que esse método só pode ser utilizado em soluções clarificadas (e não em polpas), impactando o custo global do processo.

Em extração por solvente determinadas substâncias orgânicas, chamadas extratantes, são utilizadas para extrair seletivamente o metal de interesse de uma solução aquosa. O extratante é usualmente diluído - 10 a 20%, em volume - em outra substância orgânica inerte, chamada diluente, em geral querosene. A etapa de transferência do ouro da fase aquosa para a orgânica é denominada extração, podendo ocorrer a recuperação direta do ouro a partir da fase orgânica carregada (por precipitação ou eletrólise), ou de forma indireta, ao se transferir o ouro novamente para uma solução aquosa, etapa denominada reextração, seguida de recuperação através de métodos similares aos descritos para carvão ativado ou resinas.

O carregamento de ouro em solventes orgânicos pode atingir valores bastante elevados, da ordem de 200 g/L. Entretanto, tais valores implicam em um grande aumento da densidade da fase orgânica carregada, fato que pode causar o fenômeno denominado inversão: a fase orgânica permanece abaixo da aquosa. Do ponto de vista prático, procura-se trabalhar com carregamentos da ordem de 40 g Au/L de solvente, os quais são ainda de 5 a 10 vezes superiores aos obtidos com carvão ativado ou resinas (Marsden e House, 1993).

Os mecanismos de extração por solvente de interesse para a extração de ouro podem ser agrupados em 2 categorias:

- extração por troca iônica, através do qual o cianocomplexo de ouro combina-se com a molécula do extratante, de forma similar à descrita anteriormente para resinas de troca iônica. Extratantes cujos grupos funcionais são também aminas - primárias, secundárias, terciárias ou quaternárias - com propriedades semelhantes às resinas, enquadram-se nessa categoria;
- extração por solvatação de íons, no qual as moléculas do extratante substituem as águas de solvatação dos íons metálicos em solução, tornando-os solúveis na fase orgânica. Éteres (ex.: dibutil-carbitol), cetonas (ex.: metil-isobutil-cetona) e alguns compostos organofosforados (ex.: tributil-fosfato) são exemplos de substâncias com as quais ocorre essa modalidade. A literatura (Mooiman e Miller, 1986; Marsden e House, 1993) menciona que o mecanismo de adsorção envolve a formação de um composto do tipo $M^{n+}[Au(CN)_2^-]_n$, no qual M representa o grupo funcional do extratante. Trata-se, portanto, de um mecanismo similar ao que ocorre com a adsorção de ouro em carvão ativado.

São mostrados na **Tabela 6** alguns solventes orgânicos com potencial para a extração de ouro a partir de soluções cianetadas, sendo alguns aspectos dessas extrações discutidos a seguir.

Tabela 6
Solventes orgânicos de interesse para a extração de ouro (Marsden e House, 1993)

Tipo	Nome	Fórmula	Densidade (kg/L)
Cetonas	Metil-isobutil-cetona (MIBK)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$	0,801
	Di-isobutil-cetona (DIBK)	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{C}=\text{O}$	0,806
Polifosfatos	Tri-butil-fosfato (TBP)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	0,972
	Di-n-butil-butil-fosfonato (DBBP)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ H	0,995
Éteres	Dibutil-carbitol (DBC)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	0,885
Aminas	Tri-decil-amina	$\text{H}(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$	—
	Tri-octil-amina	$[\text{H}(\text{CH}_2)_8]_3\text{N}$	0,809

Aminas

Uma grande variedade de aminas é capaz de extrair ouro a partir de soluções cianetadas. De maneira semelhante às resinas, tanto aminas de base fraca como de base forte podem ser utilizadas, com boa performance. As quaternárias são as mais seletivas para o ouro, porém a etapa de reextração é mais difícil com esse tipo de amina. Aminas terciárias, tais como tri-decil-amina e tri-octil-amina são as que apresentam maior potencial para uso em sistemas de extração de ouro e prata, principalmente pelo fato de terem maior afinidade por complexos aniônicos monovalentes, tal como $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, do que pelos complexos polivalentes dos outros metais, como, por exemplo, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ (Marsden e House, 1993).

A atividade das aminas depende do pH. Os valores de pKa (constante de dissociação) para aminas primárias, secundárias e terciárias situa-se na faixa 6,0-7,5, comparado com 9,0 para resinas de base fraca. Portanto, para que a extração com aminas desse tipo possa ser aplicada para a recuperação do ouro a partir de soluções cianetadas, é necessário aumentar o pH. Isso pode ser realizado mediante a introdução de outro solvente, denominado modificador, tal como tributil-fosfato ou di-n-butil-butil-fosfonato, que permitem operar em pH próximo de 10. Essa prática, entretanto, apresenta 2 inconvenientes: aumenta a solubilidade da fase orgânica em água, implicando em maiores perdas de solvente, e também dificulta a separação de fases (Marsden e House, 1993).

Éteres

Dibutil carbitol (DBC) pode ser usado para separar ouro durante o refino de metais do grupo da platina - PGM (Thomas et al., 1984). A seletividade desse solvente em relação ao ouro é bem maior do que a dos outros metais preciosos. Entretanto, a solubilidade do DBC em água é elevada, da ordem de 3 g/L, tornando-se um inconveniente para o uso desse processo, devido a alta perda de solvente.

Marsden e House (1993) propuseram um processo para a recuperação de ouro a partir da lixiviação em água régia da mistura com PGM, compreendendo um estágio de extração com DBC, seguido de lavagem com HCl 1-2 M e reextração com ácido oxálico. A etapa de reextração pode ser representada pela reação a seguir, indicando a regeneração do DBC para reuso na etapa de extração:



Polifosfatos

Solventes organo fosforados, tais como tributil-fosfato (TBP) ou di-n-butil-butil-fosfonato (DBBP) podem extrair ouro a partir de soluções cianetadas. Entretanto, tais compostos apresentam densidade relativamente elevada, dificultando a separação de fases. Por esse motivo, devem ser usados em combinação com aminas, como mencionado anteriormente.

A reação a seguir, na qual R representa hidrogênio ou um radical alquila e S o agente modificador (polifosfato), exprime a estequiometria da extração, que pode ser realizada em pH superior a 9,5 (Mooiman e Miller, 1986):



Conforme mencionado anteriormente, o sistema amina/polifosfato é bastante seletivo em relação ao ouro, apresentando a seguinte sequência de afinidade em relação a alguns cianocomplexos metálicos (Mooiman e Miller, 1986):



Cetonas

Metil-isobutil-cetona (MIBK) e di-isobutil-cetona (DIBK) são usadas para extrair Au de soluções de água régia em análise química de ouro. Ambas apresentam boa seletividade e alta afinidade pelo ouro, porém dificilmente virão a ser usadas em larga escala industrialmente, devido à sua alta solubilidade em água e também pelo fato de sua reextração ser difícil (Marsden e House, 1993).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamson, R.J., Gold metallurgy in South Africa, 1972, Cape & Transvaal Printers, Cape Town.
- Anon., Penjom foils the preg-robbers, Mining Journal, 2001, 337 (8653), 238-239.
- Dahya, A.S e King, D.J., Developments in carbon-in-pulp technology for gold recovery, CIM Bulletin, 1983, 76 (857), 55-61.
- Eisele, J.A., Colombo, A.F. e McClelland, G.E., Recovery of gold and silver from ores by hydrometallurgical processing. In: Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, ed. por V. Kudryk, D.A. Corrigan e W.W. Liang, 1984, The Metallurgical Society of AIME, Los Angeles-CA, USA.
- Eisele, J.A., Gold metallurgy - a historical perspective, Canadian Metallurgical Quarterly, 1988, 27 (4), 287-291.
- Fleming, C.A., Recovery of gold by resin-in-pulp at the Golden Jubilee mine. In: Precious Metals '89, ed. por M.C. Jha e S.D. Hill, 1989, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale-PA, USA.
- Fleming, C.A., The potential role of anion exchange resins in the gold industry. In: EPD Congress 1998, ed. por B. Misra, 1998, San Antonio-TX, USA.
- Fleming, C.A. e Nicol, M.J., The effect of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors influencing the rate of loading and the equilibrium capacity, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1984, 84 (4), 85-93.
- Gupta, C.K. e Mukherjee, T.K., Hydrometallurgy in extraction processes, vol. 2, 1990, CRC Press, Boca Raton, USA.
- Laxen, P.A., Carbon-in-pulp processes in South Africa, Hydrometallurgy, 1984, 13, 169-192.
- Lewis, G.V., "The Penjom Process" - an innovative approach to extracting gold from carbonaceous ore. In: Randol Gold & Silver Forum, 2000, ed. por Randol International Ltd., abril 2000, Vancouver-BC, Canada.
- Marsden, J e House, I., The chemistry of gold extraction, 1993, Ellis Horwood Limited, Hertfordshire, UK.
- Michel, D., Le procédé thiosulfate comme technologie alternative à la cyanuration des matières aurifères, 2000, tese de doutorado, Université de Liège, Belgique.
- Mooiman, M.B. e Miller, J.D., The chemistry of gold solvent extraction from cyanide solution using modified amines, Hydrometallurgy, 1986, 16, 245-261.
- Muir, D.M., Winchcliffe, W.D. e Griffin, A., Research and developments in the Micron Research (W.A.) procedure for gold elution from carbon. In: Regional Conference on "Gold Mining, Metallurgy and Geology", Aus. I.M.M., outubro 1984, Perth, Australia.
- Paul, R.L., Recent developments in the extraction of gold in South Africa. In: VI Simpósio Internacional do Ouro, agosto 1990, Rio de Janeiro, Brasil.
- Ramos, L.T.S., Aumento de produtividade em usinas de tratamento de minérios - a experiência da mina de Igarapé Bahia. In: Au 98 - XI Simpósio Internacional do Ouro, setembro 1998, Rio de Janeiro, Brasil.
- Rose, T.K. e Newman W.A.C., The metallurgy of gold, 1937, Charles Griffin & Company Ltd., London, UK.

-
- Scott, P.D., Johns, M.W., Kotze, M.H., Lewis, G.O., Sole, K.C. e Feather, A.M., Gold resin technology and mini gold refineries. In: Randol Gold & Silver Forum '98, ed. por Randol International Ltd., abril 1998, Denver-CO, USA.
- Thomas, J.A., Philips, W.A., e Farias, A., The refining of gold by a leach-solvent extraction process. In: First International Symposium on Precious Metals Recovery, junho 1984, Reno-NV, USA.
- Van Vliet, B.V., Nature and properties of activated carbon. In: SAIMM "CIP School" (Lecture 2), 24 a 28 de fevereiro de 1986, Randburg, South Africa.
- Victorasso, E.C.L., A mina de Fazenda Brasileiro diante da nova realidade de mercado. In: Au 98 - XI Simpósio Internacional do Ouro, setembro 1998, Rio de Janeiro, Brasil.
- Yannopoulos, J.C., The extractive metallurgy of gold, 1991, Van Norstrand Reinhold, New York, USA.
- Zadra, J.B., Engel, A.L. e Heinen, H.J., Process for recovering gold and silver from activated carbon by leaching and electrolysis, 1952, US Bureau of Mines Report of Investigations, 39 p.