

O USO DE TENSOATIVOS NA TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DO OURO

O.A. Botas ¹; I.C. de Matheus ²; R. Romualdo ³; P. Targa ⁴.

O presente trabalho aborda o uso de tensoativos na tecnologia hidrometalúrgica do ouro, descrevendo as razões do uso desta classe de aditivos, suas vantagens e desvantagens. Descreve os mecanismos de atuação e apresenta as principais classes de aditivos utilizados na indústria mineral. Analisa as condições operacionais de utilização durante a fase de testes e a industrial.

THE USE OF SURFACTANTS IN THE HYDROMETALLURGIC EXTRACTION TECHNOLOGY FOR GOLD

The present work introduces the surfactants in the gold hydrometallurgy. Mechanisms and a surfactant classification used in the mineral industry are presented. The operational conditions during the tests and the industrial operation are analysed.

Aquatec Química S.A., Rua Sampaio Viana, 425 - São Paulo - SP

¹ Gerente de Marketing

² Gerente do Departamento de Consultoria e Pesquisa

³ Gerente do Laboratório de Aditivos para Processos

⁴ Consultor Técnico

Introdução

Desde 1846, quando Elsner propôs pela primeira vez que o ouro se dissolve em solução de cianeto somente na presença de oxigênio, e 1890, quando MacArthur e os irmãos Forrest introduziram o processo de cianetação em uma planta na África do Sul, a produção hidrometalúrgica de ouro vem se afirmando cada vez mais na tecnologia de extração deste metal.

Existe hoje uma série de rotas alternativas, que utilizam a proposta básica de solubilização do ouro em soluções alcalinas de cianeto: lixiviação em pilhas, em tanques por percolação e em tanques agitados por ar ou mecanicamente. A escolha da rota de lixiviação associada com a recuperação do metal solubilizado é uma questão de viabilidade técnico-econômica.

A lixiviação em pilhas de minérios de ouro é uma rota de processo hidrometalúrgica já consagrada em todo o mundo. Seu sucesso apoia-se no baixo investimento exigido para a implantação, bem como o baixo custo operacional da planta. A lixiviação em pilhas permite até hoje a viabilização de uma série de projetos, que em muitos casos se caracterizam por pequenas reservas de minério com baixo teor de ouro.

Porém, com o esgotamento até mesmo destas pequenas reservas e com as oscilações no preço do ouro no mercado internacional, torna-se necessário viabilizar a exploração de depósitos mais complicados metalurgicamente. Sob a ótica da lixiviação em pilhas, esta dificuldade reside em teores cada vez mais baixos e na oclusão, mas não refratariedade do ouro contido no minério.

Assim, continua existindo a necessidade de se diminuir investimentos e custos operacionais para a viabilização de novos projetos.

Um aspecto importante neste sentido é a busca de tratamentos que permitam ser aplicados em minérios com granulometria cada vez

mais grosseiras. Isto faria com que os custos operacionais dos circuitos de britagem e moagem, por pesarem significativamente na composição do custo total, pudessem ser minimizados.

Existe portanto uma incoerência neste caminho histórico por onde avançam os novos projetos de ouro: de um lado a necessidade de se tratar minérios em que o teor de ouro está cada vez mais baixo e ocluso dentro da ganga e do outro lado a necessidade de se diminuir cada vez mais os custos operacionais das usinas.

A chave para a solução do problema apresentado reside no fato de que um dos requisitos básicos para a solubilização do ouro contido no minério é a sua exposição ao agente lixivante e não, necessariamente, a sua total liberação.

Neste sentido a hidrometalurgia do ouro e também de outros metais, busca a introdução de reagentes químicos que ao melhorarem a molhabilidade das partículas do minério, permita que maiores extrações sejam alcançadas em menores intervalos de tempo.

Estes reagentes são os chamados tensoativos, que diminuindo a tensão superficial das soluções, proporcionam um melhor contato entre a partícula do minério e o meio aquoso.

Os tensoativos encontram aplicações na indústria mineral na flotação de minérios, na lixiviação bacteriana de minérios de cobre contendo sulfetos, na extração por solventes de plantas hidrometalúrgicas de cobre e na lixiviação em pilhas de minérios de ouro.

O presente trabalho aborda este último caso: a aplicação dos tensoativos na lixiviação em pilhas de minérios de ouro. Os princípios físico-químicos que regem esta rota hidrometalúrgica podem, dentro de algumas considerações e limitações, ser extrapolados para outras aplicações de diferentes metais, nas quais um aumento no efetivo contato do minério com a solução

lixiviante, que dele irá solubilizar o metal de interesse, aumenta sua recuperação e proporciona uma diminuição do ciclo de lixiviação.

Além do aumento da recuperação associado a um menor ciclo de lixiviação, existe a possibilidade tecnológica de se contar com o aumento da granulometria do minério colocado nas pilhas, podendo minimizar as operações de britagem e moagem do minério.

A lixiviação em pilhas fornece uma maior resposta ao uso destes reagentes porque nesta rota de processo a solubilização do ouro é proporcionada pela exposição do metal frente à solução lixiviante, em detrimento às questões de liberação. Rotas de processo em que o minério está presente em granulometrias mais finas também respondem favoravelmente ao uso de tensoativos mais no aspecto do ciclo de extração do que no aumento da recuperação do metal.

Tensoativos

Os sistemas coloidais são tipicamente instáveis, podendo assumir a forma de gel ou sol, de acordo com as condições de pH, temperatura e concentração do sistema.

As substâncias que, além de apresentarem este comportamento podem também formar soluções em baixas concentrações, são chamadas de semi-colóides ou de tensoativos. A transição dos sistemas que contém estas substâncias do estado de solução para o coloidal ocorre quando o tensoativo atinge uma concentração que permite o agrupamento de moléculas, de modo a formar partículas maiores, denominadas de micelas. Esta concentração é conhecida como Concentração Micelar Crítica do sistema.

Para que um tensoativo seja capaz de formar micelas, ele deve ter um grupo polar ativo hidrofílico e um grupo orgânico lipofílico, com mais de 7-8 carbonos. Normalmente, o tensoativo é representado pelo seguinte símbolo:



As micelas se formam a partir da concentração em que o efeito de repulsão dos grupos hidrofílicos polares, entre si, é sobrepujado pelo efeito de atração das pontes de hidrogênio formadas por estes grupos. A figura I mostra a evolução da formação das micelas com o aumento da concentração do tensoativo na solução (1).

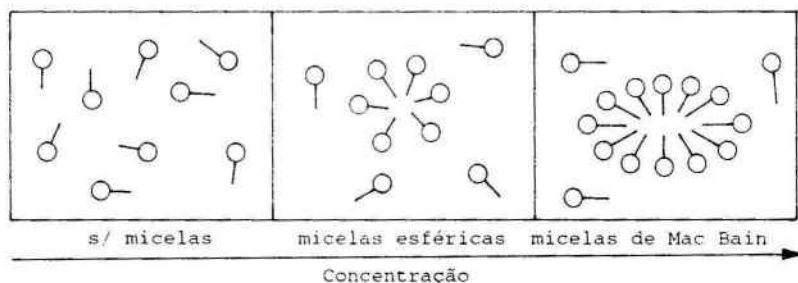


Figura I: Efeito da concentração do tensoativo na formação de micelas

Numa interface, por exemplo, solução aquosa-ar, as moléculas tenderão a se agrupar numa forma ordenada, conforme apresentado na figura II.

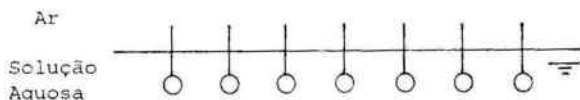
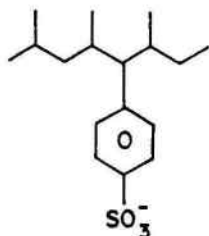


Figura II: Arranjo de moléculas de tensoativo numa interface solução aquosa-ar

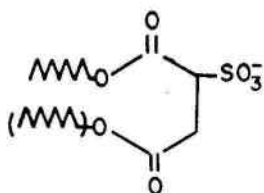
A capacidade de preenchimento total da área de uma interface pelo tensoativo é bastante grande. A literatura mostra (2) que em concentrações do tensoativo na solução de 5 a 500 mg/l, a superfície deve apresentar-se totalmente coberta, o que faz com que seu efeito na tensão superficial seja acentuado. Grande parte dos benefícios que a aplicação industrial dos tensoativos proporciona é decorrente de seu efeito na tensão superficial das soluções aquosas, em baixas concentrações.

De acordo com a estrutura molecular os tensoativos são classificados em aniônicos, catiônicos e não-iônicos, sendo:

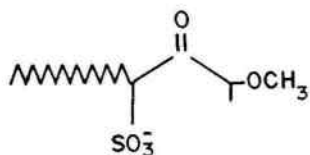
Aniônicos: dissolvem-se em água formando íons negativamente carregados. Exemplos - Estrutura química genérica de alguns tensoativos aniônicos:



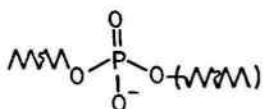
Alquil Benzeno Sulfonato



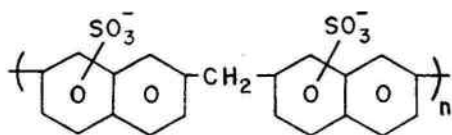
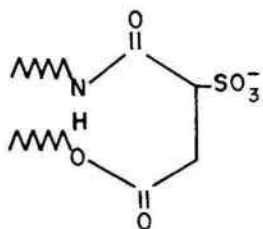
Sulfossuccinato



Éster Sulfonado

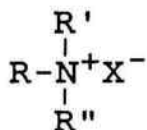


Éster Fosfórico

Condensado de Ácido Naftaleno
Sulfônico e Formaldeído

Sulfossuccinamato

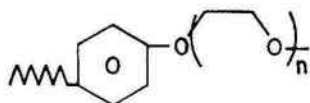
Catiônicos: dissolvem-se em água formando íons positivamente carregados. Exemplo - Estrutura química genérica de tensoativo catiônico:



Sal Quaternário de Amônio

Não-Iônicos: aqueles que não se dissociam em água.

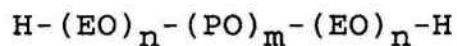
Exemplos - Estrutura química genérica de alguns tensoativos não-iônicos:



Nonil Fenol Etoxilado



Amina Etoxilada



Copolímero Óxido de Etileno e Óxido de Propileno

Por sua vez, a indústria de mineração utiliza diversos tipos de tensoativos, os quais são selecionados de acordo com as necessidades do processo. A tabela I ilustra algumas aplicações de tensoativos (2) para a extração e processamento mineral.

Tabela I - Tensoativos para a extração e processamento mineral

misturas água/carvão	- nonil fenóis etoxilados - condensados de ácido naftaleno sulfônico e formaldeído
misturas óleo/carvão	- alquil benzeno sulfonatos - sulfossuccinatos - ésteres de ácidos graxos sulfonados - sais quaternários de amônio - aminas etoxiladas
flotação	- alquil aril sulfonatos - sulfossuccinamatos
"dewatering" de tortas de minerais	- ésteres fosfóricos - sulfossuccinatos
controladores de pó	- copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno

Mecanismo de Atuação de Tensoativos na Lixiviação de Minérios

Mecanismo de Capilaridade (3)

Suponhamos que um líquido deva ascender num capilar vertical contra a ação da gravidade. Se as forças de coesão do líquido forem grandes, este formará um menisco plano ou convexo e não ascenderá no capilar, vide figura III.a. Isto ocorre porque o líquido tem mais afinidade consigo mesmo do que com a parede do capilar e sua superfície tenderá a assumir uma forma, que permita com que este tenha o mínimo contato com a parede. Por outro lado, se suas forças de coesão forem pequenas, este tenderá a formar um menisco côncavo, de forma a aumentar a superfície de contato com a parede, vide figura III.b.

O menisco côncavo apresenta uma área superficial maior que a da secção transversal do capilar. Isto faz com que haja uma maior distribuição de forças na direção horizontal. Deste modo, a força no sentido vertical será maior no ponto A' do que no ponto A, fazendo o líquido ascender no capilar e equilibrar as forças, vide figura III.c.

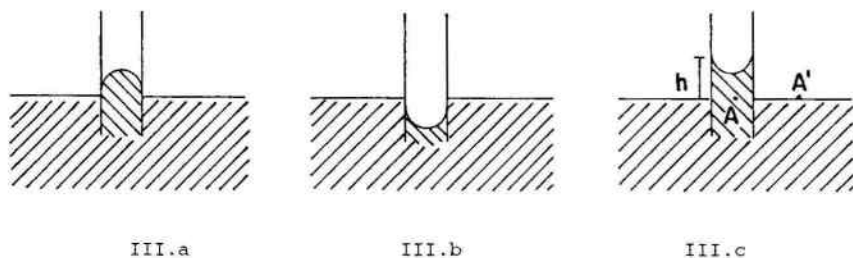


Figura III: Ascensão capilar do líquido de baixa tensão superficial

Assim, quanto menor forem as forças de coesão da solução e a tensão superficial, maior a molhabilidade do líquido em regiões de difícil acesso do minério.

Suponhamos, agora, a situação em que o líquido deva descer pelo capilar ao invés de ascender, vide figura IV.

A diferença de pressão entre a superfície interna do menisco e a superfície externa é dada pela equação de Young e Laplace.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Onde:

γ é a tensão superficial do líquido

r é o raio do menisco

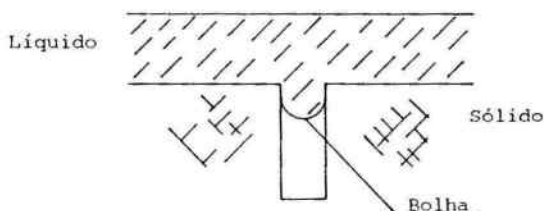


Figura IV: Molhabilidade de capilar na posição inferior à superfície líquida

Assim, quanto maior a tensão superficial, mais difícil será o rompimento da bolha e a umectação do canal. Para que ocorra o colapso da bolha, a altura da coluna líquida tem que ser aumentada para compensar a diferença de pressões entre a fase líquida e a do ar, de forma a superar os efeitos de coesão da fase líquida. Por outro lado, quanto menor a tensão superficial da fase líquida, menor a diferença de pressões requeridas, o que resultará numa melhor umectação em todas as situações.

Difusão através de interface. Ação do tensoativo na difusão dos reagentes para a fase sólida (1)

A dupla camada elétrica é gerada pela concentração de íons de mesmo sinal que se ligam à superfície sólida, ocasionando uma diferença de cargas localizadas. Na região líquida, a dupla camada é composta por duas regiões; uma mais próxima à interface onde predomina o efeito do campo elétrico, provocado pelo desbalanceamento de cargas, que é caracterizada pela menor mobilidade dos íons. A outra região mais afastada (dupla camada difusa), onde os íons apresentam maior mobilidade, que também é caracterizada pelo desbalanceamento de cargas. A figura V mostra o modelo de Gouy e Chapman para a dupla camada.

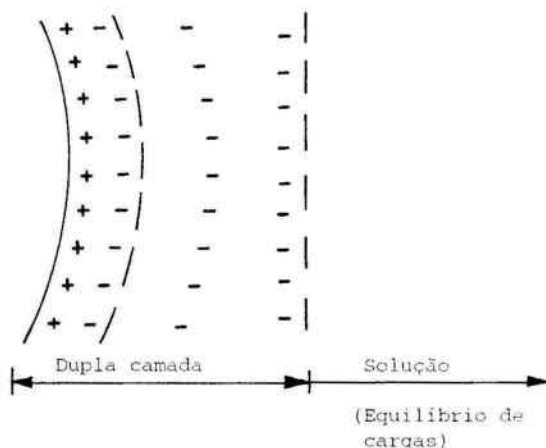


Figura V: Modelo de Gouy e Chapman - dupla camada

A dupla camada constitui-se numa barreira à difusão e contato dos íons do reagente com a superfície sólida, por gerar uma camada isolante que deve ser vencida.

A facilidade de difusão será tanto maior quanto menor a constante dielétrica do filme, uma vez que a espessura desta camada é dada por:

$$e = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{8 \Pi F^2 \sum C_i Z_i^2}}$$

onde:

R = constante universal dos gases

T = temperatura (°K)

F = constante de Faraday

C_i e Z_i = concentração e valência dos íons

ϵ = constante dielétrica

Conforme mostrado na figura IV, as moléculas do tensoativo tendem a assumir um arranjo ordenado na interface sólido-líquido. Por serem dotadas de polaridade e, em alguns casos, de carga (tensoativos iônicos), causarão uma redução da constante dielétrica na interface e, portanto, da espessura da dupla camada, facilitando a difusão dos íons até a superfície do minério.

Condições Operacionais de Utilização

O uso de tensoativos em operações industriais deve ser definido a partir do desenvolvimento de testes preliminares em colunas de percolação, que simulam o processo de lixiviação em pilha.

Basicamente, o que se procura saber é qual a influência do reagente na recuperação global do ouro contido no minério, a partir de uma granulometria definida e/ou do caminho inverso, comum em plantas em operação, ou ainda qual é a granulometria necessária para se atingir uma determinada recuperação, isto quando se deseja diminuir os custos operacionais de britagem e moagem.

A mesma sistemática, utilizada no fechamento do balanço metalúrgico dos ensaios, deve continuar sendo seguida quando da aplicação do tensoativo. Deve-se, porém, para uma segurança maior na análise final dos resultados, conduzir em duplicata todos os testes. Isto se deve ao fato de que algumas vezes o aumento de recuperação global não ultrapassa 5% podendo ficar dentro da faixa de erro do experimento, dificultando sua interpretação.

O acompanhamento da concentração do tensoativo no sistema é feito através de medidas periódicas da tensão superficial da solução lixiviante.

O uso de tensoativo em operações nas quais o pátio das pilhas não está impermeabilizado com manta plástica, mas somente com argila compactada, deve ser rigorosamente evitado, tendo em vista, a possibilidade de contaminação de lençóis freáticos próximos pela percolação da solução contendo cianeto.

No início da utilização de tensoativos em operações industriais nos Estados Unidos diagnosticaram-se problemas com baixo carregamento em ouro do carvão, durante a etapa de adsorção. Um controle mais rígido na velocidade de percolação da solução carregada pelas colunas de carvão e na concentração do tensoativo, eliminaram totalmente estes problemas (4).

Em 1990, durante o Gold 90 Symposium em Salt Lake City, o uso de tensoativos foi apresentado como um dos itens de inovações consagradas nas operações de lixiviação em pilhas. Já não é mais uma questão de desenvolvimento, mas sim de aplicação (5).

Referências Bibliográficas

- (1) Voyutsky, S - Colloid Chemistry - Moscou, Mir Publishers, 1978, pgs 189 a 194
- (2) Karsa, D. R. - Industrial Applications of Surfactants - Londres, Royal Society of Chemistry, 1988, pgs 14, 61 a 66 e 183
- (3) Moore, W. J. - Físico-Química - São Paulo, EDUSP, 1976, pgs 437 e 438
- (4) Gold Forum on Technology and Practices - World Gold'89, Bhappu, R.B., Harden - RJ, editors, AIME/AUSIMM, 1989, pg 229
- (5) Gold'90, Hausen, D.M., editor, AIME, 1990, pgs 295 e 296