

## EXTRAÇÃO SELETIVA DE Au E Hg EM SOLUÇÃO CIANETADA UTILIZANDO FIBRA TROCADORA DE ÍONS (FIBAN AK22)

R. M. Kautzmann<sup>1</sup>, C. H. Sampaio<sup>1</sup> e J. L. Cortina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Centro de Tecnologia, Caixa Postal N° 15021, 91501-970, Porto Alegre/RS Brasil ; e.mail: [kautzmann@ct.ufrgs.br](mailto:kautzmann@ct.ufrgs.br) ; [sampaio@vortex.ufrgs.br](mailto:sampaio@vortex.ufrgs.br)

<sup>2</sup>UPC - Universitat Politècnica de Catalunya - Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB, Diagonal, 647, E-08028, Barcelona, Espanha ; e.mail: [cortina@eq.upc.es](mailto:cortina@eq.upc.es)

### RESUMO

A resina de troca iônica na forma de fibra, FIBAN AK22, produzidas por ECOFIL-DELCO SPA, Bielorrússia, foi estudada visando avaliar seu emprego na extração de ouro de lixívia de minérios auríferos. Trata-se de um trocador predominantemente aniônico com grupos aminas e carboxílicos dispostos em uma matriz polimérica de acrilonitrila, confeccionado na forma de manta de lã. A espessura reduzida e a geometria dos filamentos de fibra (cilíndricos com diâmetro de 20 µm a 40 µm ) potencializam a cinética de extração e a capacidade de carregamento pela fibra.

O estudo avalia as características de extração, capacidades de carregamento, cinética, seletividade e eficiência de eluição, para lixívia cianetada de minérios auríferos. A fibra AK22 extrai os cianometais de Au, Ag, Cu e Fe em pH < 9 e os complexos de cianeto de Hg em condições de elevada alcalinidade. A fibra AK22 apresentou bom desempenho da extração para o Au, alcançando carregamentos superiores a 30 mgAu/g e cinética alta. No caso da extração do Hg a fibra AK22 se mostrou menos eficaz que para o ouro, tanto quanto ao carregamento como à cinética. O processo de eluição do Au se dá pela simples alteração das condições de alcalinidade, enquanto que a dessorção do Hg apresenta uma maior dificuldade, exigindo soluções eluentes fortemente complexantes.

### INTRODUÇÃO

A tecnologia de troca iônica baseada no uso de polímeros fibrosos iniciou a ser aplicada recentemente na área de condicionamento de águas (desmineralização, polimento e remoção de metais pesados), e tratamento de efluentes, entre outros usos [Petruzzelli et al., 1995].

Dentre as vantagens que a resina fibrosa apresenta sobre as resinas granulares, na forma de pérolas, pode-se citar: (1) melhor desempenho no tratamento de efluentes com baixa concentração de poluentes, em termos de energia consumida e tempo de residência, (2) maior estabilidade mecânica e osmótica, (3) menor resistência hidrodinâmica, (4) melhor performance cinética (mais de uma ordem de magnitude) e (5) a grande facilidade da separação entre a fase sólida (fibra) e a líquida [Petruzzelli et al., 1995]. Adiciona-se às vantagens citadas, as diversas possibilidades de confecção das fibras, nas formas de manta, tecido ou lã, o que permite desenvolver novos desenhos de equipamentos para a extração de íons em solução.

### METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nos ensaios foram utilizadas soluções sintéticas produzidas a partir dos sais NaAu(CN)<sub>2</sub> e Hg(CN)<sub>2</sub>, com excesso de cianeto, em concentrações variando de 10 a 120 ppm de Au e Hg, a pH variando de 6 a 12, corrigidas com soluções de NaOH 0,1M e HCl 0,1M.

#### Características da fibra FIBAN AK22

O tipo comercial da fibra Fiban AK22 é de caráter anfótero apresentando predominância de grupos amina secundária e terciária, que lhe confere a característica base-fraca e em menor quantidade grupos carboxílicos (-COOH) que lhe dá propriedades ácido-fraca. Trabalhou-se com amostras da fibra AK22 confeccionadas na forma de manta, o que permite um melhor manuseio e menores perdas de resina. A tabela I lista as características das diferentes amostras de fibra utilizadas neste trabalho.

Tabela I – Características das amostras de fibra AK22 testadas

Fibra	Grupo Funcional	Capacidade (meq/g)
AK22 <sub>SO4</sub> (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	(WB) -NH <sub>2</sub> ; =NH	4,4
	(WA) -COOH	1,0
AK22-1C <sub>O3</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(WB) -NH <sub>2</sub> ; =NH	4,5
	(WA) -COOH	-
AK22 <sub>OH</sub>	(WA) -NH <sub>2</sub> ; =NH	-
	(WB) COOH	-
AK22 <sub>CN</sub>	(WB) -NH <sub>2</sub> ; =NH	-
	(WA) COOH	-

WB – base fraca (*weak base*) WA – ácido fraco (*weak acid*)

As fibras AK22<sub>OH</sub> e AK22<sub>CN</sub> foram condicionadas a partir da fibra AK22 em sua forma ativa original (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) colocando-as em contato com soluções de NaCN 5g/l e NaOH 1M durante 1 hora. Após foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 60° C. Outras características importantes desta fibra são:

- Inchamento = 1,0 – 2,0 gH<sub>2</sub>O/g;
- Temperatura limite = 100° C;
- Espessura de filamento (cilíndrico) = 20 – 40 µm;

As fibras apresentam ainda boas propriedades mecânicas, de estabilidade osmótica, estabilidade à oxidação e altas razões de adsorção e regeneração.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### Seletividade

A fibra AK22 apresenta boa afinidade na extração dos cianocomplexos de Au, Ag, Ni, Cu e Fe em pH < 10. [Kautzmann, 1999]. A extração/eluição do Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> segue o ciclo H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> de troca aniônica das resinas base fracas.

A extração do mercúrio apresenta um comportamento oposto ao do ouro, sendo adsorvido sob condições alcalinas à pH maiores que 10,5, conforme mostra a Figura 1.

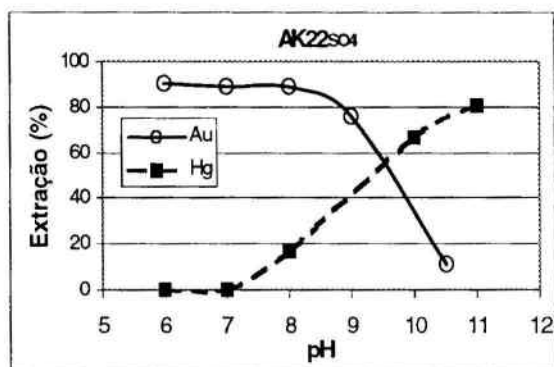


Figura 1 – Extração de Au e Hg em função do pH; (a) Fibras AK22<sub>SO4</sub>; [Au] e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:200 ww (solução/fibra), Duração 2h.

As condições de seletividade entre ouro e mercúrio foram observadas em amostras de fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>, Figura 2. A escolha da fibra AK22<sub>CN</sub> visou avaliar o efeito na extração do excesso de cianeto adsorvido e auxiliar no tamponamento de soluções de pH em condições de alta alcalinidade. As amostras da fibra AK22<sub>SO4</sub> apresentaram as melhores extrações de ouro, certamente devido ao fato de induzirem a redução do pH da solução. Por sua vez a fibra AK22<sub>CN</sub> apresentou maior extração do mercúrio, principalmente quando da presença de cianeto livre em solução. Nos testes com presença de cianeto livre não foram observadas diferenças de concentrações superiores a 10%.

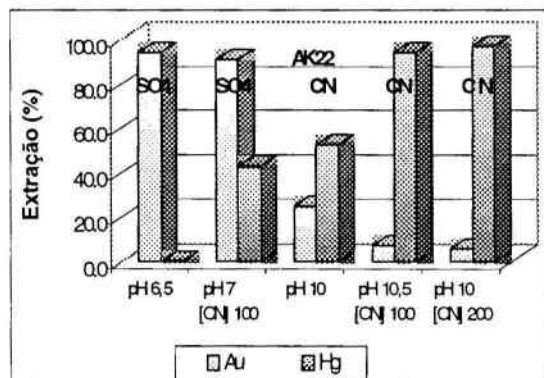


Figura 2 – Extração de Au e Hg para diferentes condições de pH e [CN]; Fibras AK22<sub>SO4</sub> e AK22<sub>CN</sub>; [Au] e [Hg] = 10 ppm, Relação de fases 1:100 ww (solução/fibra), Duração 3 h.

### Carregamento

As isotermas de carregamento foram construídas a partir de testes de extração com duração de 40 horas, empregando-se separadamente soluções sintéticas

cianetadas de ouro e mercúrio. O carregamento em ouro foi realizado em amostras de fibra AK22 na forma original ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) enquanto que para a extração do mercúrio utilizou-se fibra AK22 condicionada em solução de NaOH 1M, procurando assim minimizar o efeito da redução do pH induzido pela fibra AK22. Nos testes de carregamento em ouro o pH de equilíbrio ficou em torno de 6,5, enquanto no carregamento de mercúrio, partindo-se de pH 11,5, o pH final variou entre 9,6 e 10,4. A Figura 3 mostra as duas isotermas de equilíbrio. A melhor relação de capacidade de carregamento em função da concentração de equilíbrio foi obtida para o ouro.

Na isoterma do mercúrio o ponto marcado com triângulo indica o teste em que foi empregada solução preparada a partir do sal  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  sem excesso de NaCN. Apesar de indicar uma pequena perda de carregamento, aparentemente a menor disponibilidade de íons  $\text{CN}^-$ , para a formação dos complexos de mercúrio, tem pouca influência na extração do mercúrio pela fibra AK22, desde que satisfeita as condições de alcalinidade.

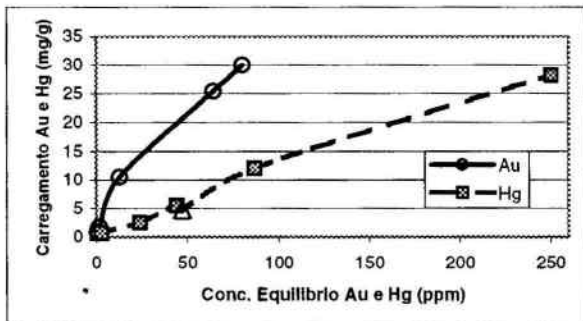


Figura 3 – Isotermas de Carregamento de Au e Hg em fibra AK22; Relação de fases 1:100 ww (solução/fibra)

### Cinética

Para a avaliação da cinética empregou-se Fibras  $\text{AK22}_{\text{SO}_4}$  e  $\text{AK22}_{\text{CN}}$  e soluções contendo 7 ppm de Au e 10 ppm de Hg. A extração de Au foi observada em pH 8, enquanto que para a de Hg a solução foi condicionada a 0,1M de NaOH. Como mostra a Figura 4 os comportamentos cinéticos foram bastante semelhante, apenas notando-se a cinética inicialmente mais lenta na extração de Hg, referente a fibra  $\text{AK22}_{\text{CN}}$ . As extrações máximas atingiram, após 60 min., as recuperações de 90% de Au e 50% de Hg.

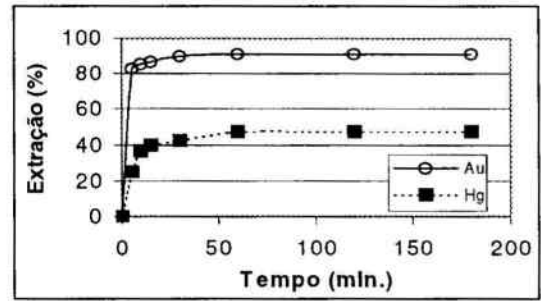


Figura 4 – Cinética de extração de Au (a) e Hg (b): Fibras  $\text{AK22}_{\text{SO}_4}$  e  $\text{AK22}_{\text{CN}}$ ,  $[\text{Au}] = 7 \text{ ppm}$  e  $[\text{Hg}] = 10 \text{ ppm}$ , Relação de fases 1:200 ww (solução/fibra)

### Eluição

Como mostra a Figura 1, a dessorção do ouro adsorvido pela fibra AK22 pode ser obtida simplesmente empregando como eluente uma solução de pH superior a 11. Para a eluição pode ser utilizada solução 0,5M NaOH, que produzirá *stripping* de 100%, conforme teste em amostras de fibras  $\text{AK22}_{\text{SO}_4}$  e  $\text{AK22}_{\text{CN}}$  [Kautzmann, 1999].

Ao contrário do ouro, a eluição do mercúrio, adsorvido na fibra AK22 não foi possível mediante a alteração das condições de pH. Diversos eluetes foram então testados em diferentes amostras de fibra AK22, conforme mostra a Tabela II.

A partir dos resultados de *stripping* obtidos não é possível compreender de todo o mecanismo de adsorção do mercúrio à fibra. A eluição da totalidade do mercúrio carregado por meio da intensa ação complexante da tiourea indica a forte adsorção do mercúrio à fibra. Eluentes hidrofílicos, como o NaCl obtiveram resultados intermediários, enquanto o incremento do caráter hidrofóbico, pela adição do etanol, registrou uma perda de eficiência. Nesta linha de raciocínio a recuperação obtida pelo NaCN 5g/l em 40% etanol deve ser atribuída principalmente à capacidade complexante e hidrofílica do cianeto.

Tabela II – Eluição do mercúrio em Fibra AK22

Eluente	Recuperação (%)	
NaCl 1 M	55,0	a
NaCl 0,5 M	53,6	a
NaCl 0,1 M	41,7	b
NaCl 0,5 M / 40% etanol	31,7	a
HCl 1M	0,0	a
$\text{HNO}_3$ 0,5 M	49,2	b
Tiourea 1 g/L em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	100	a
NaCN 5g/l / 40% etanol	68,9	c

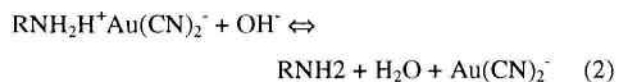
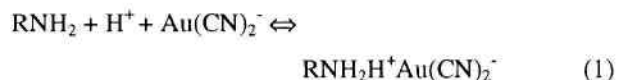
a – Fibra  $\text{AK22}_{\text{SO}_4}$  carregada c/ 1,08 mgHg/g

b – Fibra  $\text{AK22}_{\text{OH}}$  carregada c/ 5,6 mgHg/g

c – Fibra  $\text{AK22}_{\text{SO}_4}$  carregada c/ 0,81 mgHg/g

### Mecanismos de troca iônica

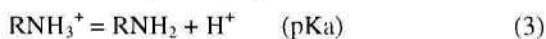
O comportamento da extração do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , observada nos gráficos da Figura 1, indica valores de  $\text{pH}_{50}(\text{Au})$  de aproximadamente 9 – 9,5, sendo o equilíbrio de troca iônica típico do ciclo  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{OH}^-$ , de acordo com as seguintes reações:



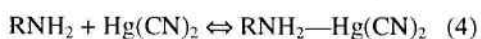
No caso da extração do mercúrio, a compreensão do mecanismo de adsorção/eluição necessita, sem dúvida, maior aprofundamento nas investigações, principalmente na determinação do tipo de espécie de mercúrio adsorvida. Alguns mecanismos podem ser sugeridos a partir dos equilíbrios termodinâmicos conhecidos e dos resultados experimentais aqui apresentados.

A suposição da formação de uma espécie do tipo  $\text{RNH}_2\text{—Hg}(\text{CN})_2$  possibilita descrever o processo em base as diferentes condições de pH:

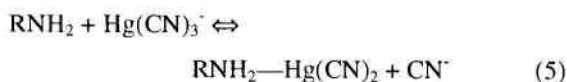
- 1) Para pH próximo ao  $\text{pK}_{\text{H1}}$ , onde 90% dos grupos amina secundária estão protonados [Cortina et al 2000] e, segundo os diagramas de espécies do Hg(II), a espécie predominante é o  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , não sendo possível que a espécie  $\text{RNH}_2\text{—Hg}(\text{CN})_2$  seja formada em consequência do equilíbrio estabelecido pela equação ;



- 2) A partir do  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{H2}}$  onde os grupos amina estariam com 50% de  $\text{RNH}_3^+$  e 50% de  $\text{RNH}_2$ , [Cortina et al 2000] e o Hg(II) estaria passando de 100% de  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  para uma distribuição estimada entre 50% de  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  com 50% de  $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$  e  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  seriam favorecidas reações como:



ou,



Estas reações explicariam a existência da extração do Hg(II) na zona de pH alcalino, e também o porque soluções com altas concentração de  $\text{CN}^-$ , podem favorecer a eluição, deslocando o equilíbrio da reação (5) para o sentido esquerdo e causando a diminuição do percentual de extração de mercúrio. O percentual de *stripping* de 100% obtido apenas com a tiourea, mostra a necessidade de um forte complexante para a dessorção

do mercúrio, sendo outro indicativo da presença do complexo  $\text{RNH}_2\text{—Hg}(\text{CN})_2$  na fase resina.

Estas suposições a respeito dos mecanismos de extração do Hg(II) complexado com cianeto necessita maiores estudos para sua compreensão, principalmente na determinação das espécies de mercúrio presentes na fase resina, não realizados neste trabalho.

### CONCLUSÕES

A seletividade apresentada pela fibra AK-22 na extração do ouro e mercúrio em soluções cianetadas sinaliza como uma alternativa potencial para o tratamento de minérios auríferos onde o mercúrio está associado ao minério ou, como nos casos de áreas mineradas por garimpo, na forma de mercúrio metálico como contaminante de depósitos auríferos.

Os condicionantes do processo de extração de ouro e mercúrio pela fibra AK22 são os seguintes:

- 1) Carregamento – Para concentrações em soluções ao redor de 2 ppm o carregamento de equilíbrio de ouro e mercúrio alcançado foi de 2mgAu/g a pH 7 e 0,7 mgHg/g para pH 11.
- 2) Faixa de pH e seletividade. A extração do ouro atinge os melhores rendimentos para  $\text{pH} < 8$ , enquanto o mercúrio é extraído a  $\text{pH} > 11$ . Nestes níveis de pH são obtidas boas seletividades individuais.
- 3) Eluição – Facilmente o ouro é dessorvido com soluções a  $\text{pH} > 11$ . O mercúrio apresenta maior dificuldade em ser dessorvido, necessitando eluetes fortemente complexantes como a tiourea (1 g/L tiourea em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M). A eluição com NaCl 0,5M obteve dessorção de 50 % do mercúrio carregado.

O emprego da fibra AK22 condicionada em NaOH ou NaCN deve ser otimizado e melhor avaliado para sua utilização na extração do mercúrio em solução cianetada.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Vladimir Soldatov e Alexander Shunkevich do Departamento de Química Macromolecular da Academia de Ciências da Bielorrússia em sua colaboração no fornecimento e desenvolvimento de amostras de material fibroso e sobretudo a preciosa colaboração com este estudo.

## BIBLIOGRAFIA

Petruzzelli, D., Kalinitchev, A., Soldatov, V.S., Tiravanti, G., Chloride/Sulfate Ion Exchange Kinetics on Fibrous Resins. Two Independent Models for Film Diffusion Control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp 2618-2624, 1995.

ECOFIL-DECO SPA, Boletim Técnico, 1999

Kautzmann, R. M., Avaliação de Resinas de Troca Iônica para o Emprego na Hidrometalurgia de Minérios Auríferos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.

Cortina, J.L., Kautzmann, R.M., Sampaio, C.H., Soldatov, V., Shunkevich, A., Extraction of goldcyanide from leaching solutions from auriferous residues polluted with mercury using fibrous ion exchange resins, IEX 2000, Ion Exchange at the Millennium, J.A., GreigEd., Society of Chemical Industry, Imperial College Press, pp 361-368, 2000