

EQUAÇÕES CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE OURO EM CARVÃO ATIVADO EM ESCALAS DE LABORATÓRIO E INDUSTRIAL: APLICAÇÕES E LIMITAÇÕES

A. M. D. GOMES

Centro de Tecnologia, Departamento de Desenvolvimento de Projetos Minerais, Cia. Vale do Rio Doce, Rodovia BR 262 – km 296 – CEP: 33030-970, Santa Luzia, MG
E-mail: aurea.gomes@cvrd.com.br

RESUMO

Este artigo apresenta um estudo da aplicação de algumas equações cinéticas que descrevem o processo de adsorção de ouro em carvão ativado, em escala de laboratório, utilizando-se duas amostras de carvão adequados à aplicação em circuitos CIP ou CIL. Apresenta, ainda, uma avaliação cinética da operação industrial de adsorção da usina de Fazenda Brasileiro. Algumas dos principais modelos de adsorção propostos pela literatura são discutidos e sua aplicação aos dados experimentais é avaliada para tempos distintos de contato entre o adsorvente e o adsorvato. A aplicação industrial da equação cinética proposta por Ladeira et alii (1993) é validada para tempos de adsorção superiores a 4 h, já que a equação de primeira ordem e outras propostas apenas conseguem descrever a adsorção adequadamente para tempos de contato entre a solução contendo o metal e o carvão ativado inferiores a 4h.

PALAVRAS-CHAVE: ouro, adsorção, carvão ativado, cinética.

1. INTRODUÇÃO

Vários estudos cinéticos de adsorção de ouro por carvão ativado têm sido desenvolvidos nos últimos anos (Fleming, 1985; Ladeira et alii, 1993; Le Roux et alii, 1991; Fleming e Nicol, 1984; McDougall et alii, 1980; Ahmed et alii, 1992; Ciminelli, 1995; Nicol et alii, 1984).

Nicol et alii (1984) estabeleceram um modelo para a adsorção de ouro em carvão utilizando equações empíricas obtidas de ensaios em bancada com polpas cianetadas. A energia de ativação determinada apresentou o valor de 2,6 kcal/mol. A velocidade de adsorção mostrou-se proporcional ao inverso do diâmetro da partícula. Isto tem sido considerado como uma indicação de controle da reação por difusão através da camada limite.

Fleming e Nicol (1984) estudaram o efeito das variáveis envolvidas no processo de adsorção de ouro como agitação, pH, força iônica, temperatura, concentração de cianeto livre, tamanho da partícula de carvão, densidade de polpa, presença de íons cobre, dentre outras. A constante cinética (k) foi calculada com base nos dados experimentais obtidos na primeira hora de adsorção. Assume-se que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de ouro em solução ($[Au]_e$) e independe da concentração do metal no carvão ($[Au]_c$):

$$-d[Au]_c/dt = k [Au]_e \quad (1)$$

No procedimento experimental utilizado por Fleming e Nicol (1984), a velocidade de adsorção de ouro no carvão é dada por:

$$d[Au]_c/dt = V C/M_c t \quad (2)$$

onde V é o volume em litros da solução contendo o metal, C é a concentração de ouro em solução expressa em mg/L, M_c é a massa de carvão em kg e t é o tempo em horas.

Fuerstenau et alii (1987) descreveram a velocidade de dissolução do ouro através de uma equação de primeira ordem em relação à concentração de ouro em solução. O valor de 2,0 kcal/mol para a energia de ativação foi determinado.

Ladeira et alii (1993) apresentam a seguinte equação para descrever a adsorção de ouro no carvão com coeficiente de correlação acima de 0,99:

$$X = a t / (b + t) \quad (3)$$

onde: a e b são constantes, sendo a adimensional e b(h), t é o tempo em horas e X é a fração reagida.

A maior parte da literatura (Fleming, 1985; Marsden e House, 1992; Yannopoulos, 1991; Knaebel, 1995; Davidson e Schoeman, 1991; Yapu et alii, 1994) propõe uma equação cinética de primeira ordem para descrever o fenômeno da adsorção de ouro em carvão ativado:

$$\ln ([Au]_{s0} / [Au]_s) = k \cdot t \quad (4)$$

onde $[Au]_s$ = concentração de ouro em solução em dado tempo t, $[Au]_{s0}$ = concentração inicial de ouro em solução e k = constante de velocidade. Contudo, o ajuste dos valores experimentais à equação (4) somente se apresenta satisfatório para tempos de reação inferiores a 4 horas (Ladeira et alii, 1993; Le Roux et alii, 1991). Para tempos de adsorção maiores, outra equação de velocidade que relaciona fração reagida com o tempo tem sido proposta (equação (3)) (Ladeira et alii, 1983).

2. METODOLOGIA

2.1. Estudo cinético em escala de laboratório

Duas amostras de carvão ativado A e B, apresentando características físicas e químicas adequadas à aplicação em circuitos de adsorção, foram estudadas em escala de laboratório, com o objetivo de avaliar e comparar a aplicação de alguns modelos cinéticos propostos pela literatura para a definição da equação cinética.

Um grama da amostra foi colocada em contato com um litro de solução de dicloroaurato de sódio a 10 mg/L de ouro. Aliquotas de 5 mL foram retiradas após 15, 30, 45, 60, 90, 120 minutos e a partir daí, de hora em hora ou a cada duas horas, até a décima sexta hora. O ouro foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica. O procedimento seguiu a norma AARL (1993). O ensaio foi realizado em duplicata.

As equações cinéticas abaixo foram avaliadas com base nos resultados obtidos:

a- Equação de primeira ordem (Le Roux et alii, 1991):

$$-d[Au]_s/dt = k [Au]_s \quad (5)$$

$$\ln ([Au]_{s0} - [Au]_s) = k_1 t \quad (6)$$

b- Modelo de Fleming e Nicol (1984):

$$q = k_F [Au]_{s0} t^n \quad (7)$$

onde: q é a concentração de ouro no carvão expressa em mg Au/g de carvão, $[Au]_{s0}$ é a concentração de ouro inicial na solução em mg Au/L e k_F e n são constantes características.

O valor de q é calculado pela seguinte equação:

$$q = ([Au]_{s0} - [Au]_{st}) * V_s / M_c \quad (8)$$

onde V_s é o volume em litros da solução contendo ouro e M_c é a massa de carvão contida no ensaio.

A equação (7) pode ser apresentada como se segue:

$$\log (q/[Au]_{s0}) = \log k_F + n \log t \quad (9)$$

c- Modelo de La Booy et alii (Le Roux et alii, 1991):

$$q = k_{11} [Au]_{st} t^n \quad (10)$$

$$\log (q/[Au]_{st}) = \log k_{11} + n \log t \quad (11)$$

d- Modelo de Ladeira et alii (1993):

$$X = a t / (b + t) \quad (12)$$

Os gráficos foram construídos para dois períodos distintos de adsorção: durante as primeiras horas (2 ou 3 horas) e de 0 a 16 horas.

2.2- Aplicação industrial da equação de melhor ajuste aos dados da usina de Fazenda Brasileiro

(Gomes, 1997; Gomes et alii, 1998; Gomes, 1999-1; Gomes, 1999-2; Gomes, 2000)

Os resultados de análise de ouro em solução no circuito de adsorção da usina de Fazenda Brasileiro (tanques 05, 06, 19 a 22 da linha 1 e tanques 11, 12 e 25 a 30 da linha 2) foram estudados no período de dezembro/97 a junho/99. A equação que melhor descreve a adsorção de ouro em carvão ativado, a partir soluções diluídas do metal, após períodos longos de contato, foi avaliada para representar os valores reais encontrados na prática industrial da usina.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Estudo cinético em escala de laboratório

A figura 1 apresenta as curvas cinéticas de adsorção dos dois carvões estudados B e D.

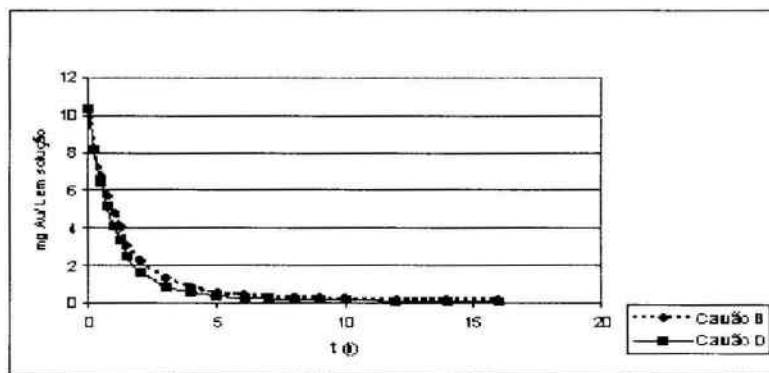


Figura 1- Curvas cinéticas de adsorção de ouro em carvão

O carvão D apresenta cinética mais rápida que o carvão B, conforme mostrado na figura 1.

A- Equação de primeira ordem

Observa-se que as equações matemáticas que melhor se ajustam aos dados experimentais apresentados na figura 1 são as seguintes:

$$\text{Carvão B: } [Au]_{st} = 10,37 e^{-0,3565t} \quad R^2 = 0,7520 \quad (13)$$

$$\text{Carvão D: } [Au]_{st} = 10,37 e^{-0,3810t} \quad R^2 = 0,6187 \quad (14)$$

Os coeficientes de determinação apresentam-se inferiores a 0,80 e a equação de primeira ordem para a adsorção do ouro em carvão ativado não apresenta uma boa correlação. Uma equação de reta não é obtida do ajuste dos dados experimentais para tempos de adsorção compreendidos entre 0 e 16 horas, conforme pode ser visualizado na figura 2, onde a equação (11) é aplicada.

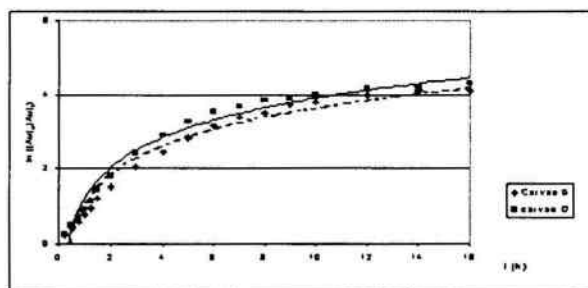


Figura 2- Aplicação da equação de primeira ordem para tempos de adsorção entre 0 e 16 horas

Entretanto, para tempos de adsorção entre 0 e 3 horas, o ajuste da equação de primeira ordem é bastante adequado, como pode ser verificado na figura 3 com equações de reta apresentando coeficientes de determinação próximos de 0,98.

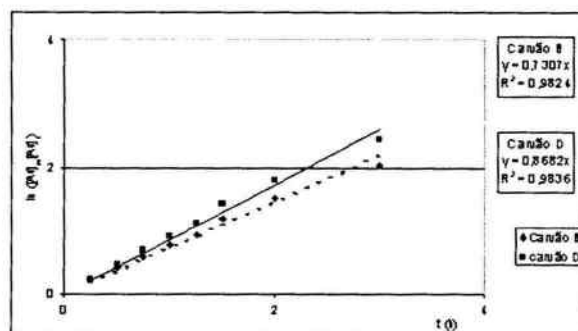


Figura 3- Aplicação da equação de primeira ordem para tempos de adsorção entre 0 e 3 horas

As constantes de velocidade para as três primeiras horas de adsorção dos carvões B e D são $0,7307 \text{ h}^{-1}$ e $0,8682 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Portanto, a equação de velocidade de adsorção de ouro em carvão ativado pode ser adequadamente considerada de primeira ordem apenas para as primeiras horas de adsorção, não sendo aplicável para tempos de adsorção maiores.

B- Equação de Fleming e Nicol (1984)

A figura 4 mostra a aplicação do modelo cinético proposto por Fleming e Nicol (1984) (equação (9)) para os dados apresentados na tabela 1.

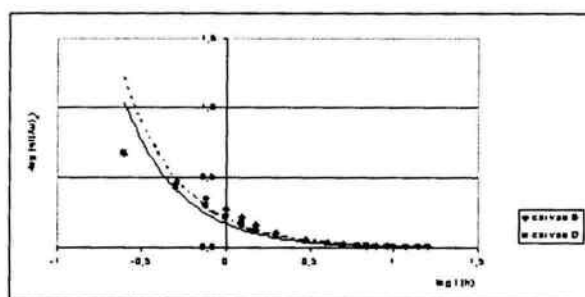


Figura 4- Aplicação da equação de Fleming e Nicol para tempos de adsorção entre 0 e 16 horas

Os dados não se ajustam adequadamente para descrever uma equação de reta para tempos de adsorção entre 0 e 16 horas. Para tempos de até duas horas de adsorção, a equação proposta por Fleming e Nicol (1984) se ajusta adequadamente aos dados experimentais. Coeficientes próximos a 0,99 foram obtidos.

C- Equação de La Brooy et alii (Le Roux et alii, 1991)

A figura 5 mostra a aplicação da equação de Brooy et alii (1991).

Figura 5- Aplicação da equação de Brooy et alii para tempos de adsorção entre 0 e 16 horas.

A equação estudada não se mostra adequada para descrever o comportamento do ouro durante a adsorção em carvão ativado durante o tempo de 16 horas de adsorção, nem mesmo durante as duas primeiras horas (coeficientes de determinação de aproximadamente 0,80).

D- Equação de Ladeira et alii (1993)

Ladeira et alii (1993) mostram as influências marcantes da agitação e do tempo de adsorção sobre a velocidade de reação e a extração final do metal. Portanto, a avaliação destes fatores é fundamental para que ótimas condições do processo de adsorção sejam obtidas. Uma equação não-fenomenológica é proposta para descrever a adsorção de ouro no carvão ativado para tempos longos de reação (até 10 horas) (equação (12)). Uma análise dos resultados obtidos mostra que o mecanismo de controle da adsorção em carvão de soluções cianetadas diluídas de ouro é a difusão na camada limite externa.

A figura 6 mostra o excelente ajuste ($R^2 > 0,99$) da equação proposta por Ladeira et alii (1993) aos dados experimentais

obtidos do estudo do processo de adsorção de ouro em solução diluída do metal em carvão ativado durante 16 horas de contato.

Figura 6- Aplicação da equação de Ladeira et alii (1993) para tempos de adsorção entre 0 e 16 h

Estudos realizados por Ladeira et alii (1993) mostram, ainda, que ocorre o aumento da velocidade de adsorção com o aumento da agitação, o que indica uma reação controlada pela difusão na camada limite. O pequeno valor da energia de ativação é também um indicador deste controle. Entretanto, os resultados obtidos por Fleming e Nicol (1984) (k proporcional a d^{-1} , onde d é o diâmetro da partícula) indicam o controle da adsorção pela difusão nos poros. Esta divergência pode ser explicada pelo uso de altas concentrações de ouro em solução nos experimentos conduzidos por Fleming e Nicol (1984) da ordem de 30mgAu/L.

Fuerstenau et alii (1987) propõem uma expressão que relaciona a constante cinética com o coeficiente de difusão e d^2 . A hipótese de controle da adsorção pela difusão na camada limite externa foi confirmada pelo ajuste adequado dos dados experimentais à equação proposta.

3.2- Aplicação da equação de Ladeira et alii (1993) aos dados industriais de Fazenda Brasileiro (Gomes, 1999-2)

As equações estudadas anteriormente simulam um circuito de adsorção "CIP", onde o ouro é previamente solubilizado a partir do minério para posterior adsorção em carvão ativado. A equação mais adequada para descrever a cinética de adsorção de ouro em carvão ativado a partir de soluções diluídas do metal após períodos consideráveis de tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato é proposta por Ladeira et alii (1993) e será aplicada à condição industrial da usina de Fazenda Brasileiro (Gomes, 1999-2).

Os resultados obtidos da concentração de ouro em solução nas duas linhas de adsorção da usina de Fazenda Brasileiro são apresentados na tabela 1 em termos de valores médios do período avaliado de dezembro/97 a junho/99.

Tabela I- Dados de adsorção do ouro no circuito de Fazenda Brasileiro (Gomes, 1999-2)

	g Au/t minério analisado	mg Au/L solução calculado (saiu do minério)	mg Au/L solução medido	mg Au/L que saiu da solução para o carvão	Conversão (X)
Lixiviação					
0 h	2,78	0,00	0,00	0,00	0,00
7 h	1,17	1,61	1,66	0,00	0,00
14 h	0,56	2,22	2,29	0,00	0,00
Adsorção					
7 h	0,42	2,36	0,35	2,01	0,852
14 h	0,31	2,47	0,12	2,35	0,951
15,5 h	0,28	2,50	0,06	2,44	0,976
17 h	0,24	2,54	0,02	2,52	0,992
18,5 h	0,22	2,56	0,01	2,55	0,996

É importante atentar para o fato de que a solubilização do ouro no minério ocorre em paralelo com o processo de adsorção ("CIL") e, portanto, a concentração de ouro solúvel disponível em cada tanque para a adsorção é função do tempo de extração.

A figura 7 apresenta a representação gráfica da aplicação da equação de Ladeira et alii (1993) aos dados industriais da unidade de adsorção da usina de Fazenda Brasileiro (Gomes, 1999-2).

Figura 7- Aplicação da equação de Ladeira et alii (1993) aos dados industriais da usina de Fazenda Brasileiro

Os valores de a e b são respectivamente 1,1149 e 2,2175 h. Portanto, a equação (12) tem uma aplicação prática importante em sistemas reais de adsorção. No caso do minério de Fazenda Brasileiro, a natureza da polpa em termos de elementos dissolvidos, não influenciou na aplicabilidade da equação proposta por Ladeira et alii (1993).

4. CONCLUSÕES

Um estudo cinético da adsorção de ouro em carvão ativado, em escala de laboratório, foi desenvolvido a partir de duas amostras de carvão ativado, apresentando características físicas e químicas adequadas à aplicação em processos de

adsorção de ouro. Os resultados mostram que as equações de primeira ordem e os modelos propostos por Fleming e Nicol (1984) e Brooy et alii (Le Roux et alii, 1991) só se aplicam, adequadamente, às primeiras horas de adsorção. O modelo proposto por Ladeira et alii (1993) mostra-se o mais adequado para tempos de adsorção superiores (de zero a 18,5h). O modelo proposto por Ladeira et alii (1993) foi aplicado aos dados industriais da usina de Fazenda Brasileiro, apresentando excelente resultado ($R^2 > 0,99$) (Gomes, 1999-2) e aponta para a utilização deste modelo em dimensionamento de sistemas de adsorção, além da utilização no acompanhamento da operação de rotina em usinas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARL (1993) Laboratory Test Methods for Active Carbons, Sutcliffe Speakman Carbons Ltd, **Normas internas "Anglo American Research Laboratories"**, Ref. CA 68
- Ahmed, F. E., Young, B. D., Bryson, A. W. (1992) Comparison and modelling of the adsorption kinetics of gold cyanide onto activated carbon and resin in silica slurry. **Hydrometallurgy**, n. 30, p. 257-275.
- Ciminelli, V.S. (1995) Tecnologia de Extração de Ouro - Desenvolvimentos e Desafios, **Brasil Mineral**, n. 135, p.32-42.
- Davidson, R.; Schoeman, N. (1991) The management of carbon in a high-tonnage CIP operation, **Journal of The African Institute of Mining and Metallurgy**, v.91, n.6, p.195-208, Jun.
- Fleming, C. (1985) **Adsorption Theory**, Council for Mineral Technology, August.
- Fleming, C. A., Nicol, M. J. (1984) The adsorption of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors influencing the rate of loading and equilibrium capacity. **J. of South African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 84, n. 4, p.85-93.
- Fuerstenau, M. C., Nebo, C. O., Kelso, J. R., Zaragoza, M. (1987) Rate of adsorption of gold cyanide on activated carbon. **Minerals and Metallurgical Processing** 177.
- Gomes, A. M. D. (1997) **Avaliação Técnica dos Processos de Cianetação e Adsorção da Mina de Fazenda Brasileiro**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 160p.
- Gomes, A. M. D.; Chaves, A. P.; Ciminelli, V. T. S. (1998) Technical evaluation of cyanidation and adsorption processes at Fazenda Brasileiro Mine. In: **Bascur, A. O.** (ed) Latin American Perspectives: Exploration, Mining and Processing, Littleton, SME, ch. 5, p. 193-202.
- Gomes, A. M. D. (1999-1) Cianetação de minérios de ouro em tanques agitados: uma discussão prática. **Minérios e Minerales**, n. 238, maio, p.39-44.
- Gomes, A. M. D. (1999-2) **Lixiviação e adsorção em Fazenda Brasileiro- CVRD: uma questão de produtividade**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São paulo, São Paulo, 200 p.
- Gomes, A. M. D. (2000) Tratamento de minérios auríferos: a busca por melhores resultados. **Revista Brasil Mineral**, n. 182, abril.
- Knaebel, K. (1995) Adsorption Research Inc. **Chemical Engineering**, p.92-98, Nov.
- Ladeira, A. C.; Figueira, M. E.; Ciminelli, V.S.T. (1993) Characterization of activated carbons utilized in the gold industry: physical and chemical properties, and kinetic study. **Minerals Engineering**, v.6, n.6, p.585-596, Great Britain, 1993.
- Le Roux, J., Bryson, A., Young, B. (1991) A comparison of several kinetic models for the adsorption of gold cyanide onto activated carbon. **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, v.91, n., p.95-103, Mar.,
- Marsden, J.; House, I. (1992) **The chemistry of gold extraction**, Ellis Horwood Limited, England, 597 p.
- Nicol, M. J., Fleming, C. A., Cromberg, G. (1984) The adsorption of gold cyanide onto activated carbon. I. The kinetics of adsorption from pulps. **J. of South African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 84, n. 2, p.50-4.
- Yannopoulos, J. (1991) **The extractive metallurgy of gold**, New York, Van Norstrand Reinhold, 281 p.
- Yapu, W., Segarra, M., Fernández, M., Espicell, F. (1994) Adsorption kinetics of dicyanoaurate and dicyanoargentate ions in activated carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 25B, april, p. 185-191.