

# ESTUDO PRELIMINAR SOBRE A ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DO OURO CONTIDO EM LIXÍVIAS DE TIOCIANATO

Rosana Ap. Ravaglia Soares

Olavo Barbosa Filho

(Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ)

Luiz Gonzaga S. Sobral

(CETEM - Centro de Tecnologia Mineral / CNPq, RJ)

## ABSTRACT

Adsorption on activated carbon is widely used as a process for gold recovery in industrial cyanidation plants. This paper presents a preliminary investigation of the technical feasibility of carbon adsorption to recover gold from iron (III)-thiocyanate leaching solutions. Gold is found primarily as the complexes  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$  and  $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ . An experimental programme was conducted to disclose the effects of several variables, including the amount (concentration) of carbon, and the concentrations of thiocyanate and iron in synthetic leach solutions. The runs were carried out in a stirred glass reactor at room temperature ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) using a commercial carbon. The results were expressed in terms of %Au adsorbed *versus* time. Carbon adsorption proved to be effective as a method to recover gold from iron-thiocyanate solutions, deserving a further and more detailed research work.

## RESUMO

A adsorção em carvão ativado é amplamente utilizada na recuperação do ouro em plantas comerciais que adotam o processo de cianetação. No presente estudo, é investigada a viabilidade do uso do carvão ativado na adsorção do ouro contido em lixívias de ferro(III)-tiocianato. Nestas lixívias, o ouro se encontra principalmente sob a forma dos complexos  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$  e  $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ . Na parte experimental, são consideradas variáveis tais como a quantidade (concentração) de carvão adicionado, e as concentrações de tiocianato e ferro nas lixívias. Os testes foram realizados em reator agitado à temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) utilizando carvão granulado de procedência comercial. As respostas são expressas em %Au adsorvido *versus* tempo. Os resultados preliminares indicam que a adsorção em carvão ativado é uma alternativa tecnicamente viável para recuperação do ouro de lixívias de ferro(III)-tiocianato.

Palavras-chave: ouro, adsorção, carvão ativado, tiocianato, hidrometalurgia.

## 1. INTRODUÇÃO

No processo de cianetação, o ouro é usualmente recuperado das lixívias de cianeto mediante adsorção em carvão ativado. A desorção pode ser feita seguindo algumas variantes como, por exemplo, usando uma mistura quente de hidróxido de sódio e cianeto de sódio, sendo então o ouro recuperado da solução por eletrólise (1,8).

Rotas alternativas para lixiviação de ouro têm sido estudadas ao longo dos últimos anos, sendo uma delas aquela que utiliza soluções de tiocianato em meio ácido ( $\text{pH} \approx 1-2$ ) com ferro(III) como oxidante (1,2,3,13).

O ion tiocianato forma com o Fe(III) uma série de seis complexos homogêneos mononucleares, sendo dois catiônicos, um neutro e três aniônicos. Estas soluções são caracterizadas por uma coloração vermelho escuro e forte absorção de radiação visível com comprimento de onda em torno de 480 nm (3).

A tabela I mostra as constantes de estabilidade encontradas na literatura para os complexos de Fe(III) - tiocianato e Fe(II) - tiocianato. Com estes dados pode-se calcular curvas de distribuição para as respectivas séries de complexos (3).

Tabela I - Constantes de estabilidade dos complexos de ferro com tiocianato a 25°C e força iônica  $I=3,0$  (14).

ION	COMPLEXO	LOG $\beta_i$
Fe <sup>2+</sup>	FeNCS <sup>+</sup>	0,81
Fe <sup>3+</sup>	FeNCS <sup>2+</sup>	2,51
	Fe(NCS) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,64
	Fe(NCS) <sub>3</sub> (aq)	5,0
	Fe(NCS) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,3
	Fe(NCS) <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	6,2
	Fe(NCS) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	6,1

Um fenômeno espontâneo denominado autoredução, ocorre quando o Fe(III) se reduz a Fe(II) com a simultânea oxidação do  $\text{SCN}^-$ . À medida que progride a autoredução, ocorre o abaixamento dos potenciais mistos do sistema. Neste processo, são produzidas espécies intermediárias do sistema tiocianato, destacando-se entre elas o tritiocianato,  $(\text{SCN})_3^-$ , e o tiocianogênio,  $(\text{SCN})_2$ . Estas espécies tem um importante papel no mecanismo de dissolução do ouro, agindo como oxidantes e, ao se reduzirem de volta a  $\text{SCN}^-$ , como complexantes do ouro (1,3).

Diagramas Eh-pH para o sistema Au-SCN- $\text{H}_2\text{O}$  são observados na Figura 1, mostrando que o ouro ocorre predominantemente sob a forma do complexo auroso,  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ , ou áurico,  $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ , dependendo do potencial no sistema (1). Através destes diagramas, observa-se também que o ouro pode ser dissolvido em pH na faixa de 1-2, o que permite o uso de vários agentes oxidantes para meio ácido, particularmente o Fe(III). Em tal caso, o pH não pode atingir valores acima de 3, pois isto acarretaria a precipitação do Fe(III) por hidrólise e a consequente queda de potencial, como é indicado pelos resultados mostrados na Figura 2.

Portanto, as lixívias de tiocianato são fundamentalmente soluções ácidas com pH em torno de 1,5, contendo  $\text{SCN}^-$  livre, complexos de Fe(III) e Fe(II) com  $\text{SCN}^-$ , além dos complexos  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$  e  $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ , em proporções dependentes das concentrações globais dos constituintes no sistema.

No presente trabalho, são apresentados resultados de uma investigação preliminar, ainda de caráter exploratório, visando recuperação do ouro de lixívias de tiocianato através da adsorção em carvão ativado.

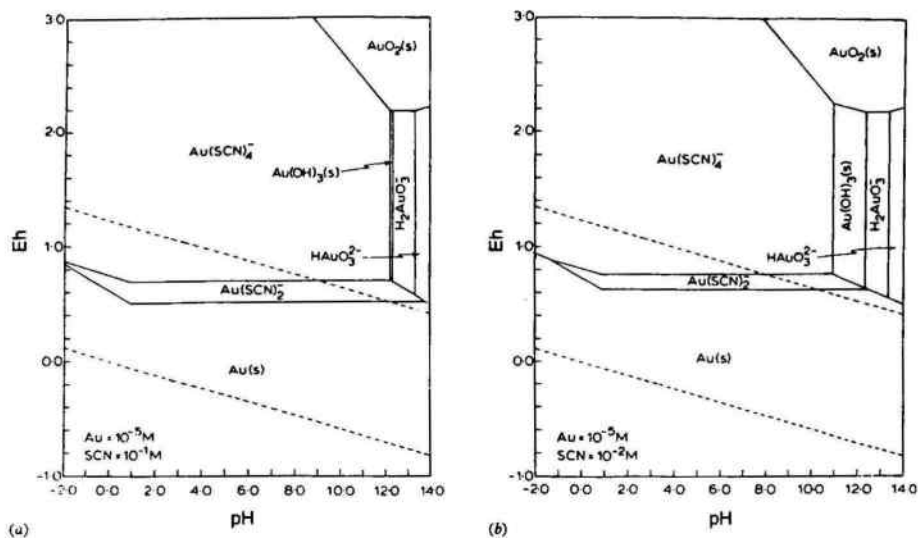


Figura 1: Diagramas Eh-pH para o sistema Au-SCN-H<sub>2</sub>O a 25 °C. Atividades das espécies de ouro, 10<sup>-5</sup> M. Atividades do SCN<sup>-</sup> livre ou HSCN: (a) 10<sup>-1</sup> M e (b) 10<sup>-2</sup> M.(1)

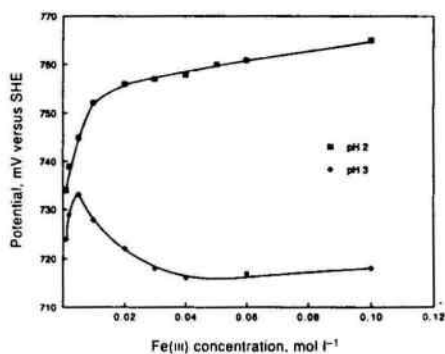


Figura 2: Efeito da concentração de Fe(III) no potencial lido na solução de tiocianato recentemente preparada em pH 2 e 3. Concentração do tiocianato: 0,10 mol . l<sup>-1</sup> (como KSCN); temperatura 23 °C.(1)

## 2. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um polímero orgânico complexo e não meramente uma forma amorfa do elemento carbono. Difere, contudo, de outros polímeros orgânicos devido à sua excepcional área superficial, de 500-1400 m<sup>2</sup>/g, podendo em certos casos chegar a 2500 m<sup>2</sup>/g (6,8). Suas características são influenciadas pela matéria-prima usada na sua fabricação e pelo processo de ativação. Entre as matérias-primas podem ser citados o carvão betuminoso, osso, casca de coco, linhito, casca de nozes, resíduos de petróleo, madeira, etc (16). Na indústria de ouro, o mais usado é o carvão ativado de casca de coco devido às suas características físicas e químicas, as quais se enquadram melhor ao processo de recuperação daquele metal (16).

Quanto à forma, os poros do carvão ativado podem ser considerados circulares, retangulares ou de uma variedade de formas irregulares (1,8). Quanto ao tamanho, podem ser classificados segundo a tabela II.

Tabela II - Classificação dos poros do carvão ativado segundo o tamanho (8).

<b>MACROPOROS</b>	60 - 10.000 nm
<b>MESOPOROS OU POROS TRANSICIONAIS</b>	3 - 60 nm
<b>MICROPOROS</b>	menos que 3 nm

Para uma boa seleção deve-se observar as características físicas e químicas do carvão como: área superficial, capacidade de adsorção, composição química, resistência à abrasão, taxa de adsorção e desorção, etc (6,10).

Por outro lado, tem que se observar também características do adsorvido e da solução como: tamanho da molécula, polaridade da

molécula, composição química, tipos de complexos que se formam, concentração do adsorvido na solução, pH, temperatura, tempo de residência, etc (6,10).

No presente estudo preliminar, foi utilizado um carvão de características comprovadamente satisfatórias no que se refere à adsorção do ouro em lixívia contendo cianeto. Como é sabido, as técnicas utilizadas para adsorção de ouro em carvão ativado são CIC (carvão em coluna), CIP (carvão em polpa) e CIL (carvão na lixiviação) (8,11,12). O processo CIC geralmente utiliza soluções clarificadas que são provenientes de lixiviação em pilhas ou em tanques agitados, esta solução de lixiviação alimenta uma série de colunas de carvão ativado. Já o processo CIP foi introduzido inicialmente para materiais que geram muito finos na cominuição. Neste processo a solução é alimentada em uma série de tanques agitados em contra-corrente com o carvão ativado. A separação do carvão da polpa é feita em peneiras que podem ser estacionárias ou vibratórias.

O processo CIL, por sua vez, é empregado para minérios que possuem material carbonáceo, e que podem remover o ouro da solução, causando assim perdas de ouro. Neste processo a lixiviação é feita em tanques agitados onde se coloca também o carvão ativado.

### **3. MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Materiais utilizados**

O carvão ativado utilizado foi o PICA G210 AS que é um carvão do tipo granulado de casca de coco da Societé PICA.

Foram usadas duas soluções sintéticas preparadas com ouro em pó dissolvido em tiocianato de potássio e tendo como agente oxidante o Fe(III).

As variáveis investigadas foram: granulometria do carvão, composição das soluções estoque e concentração de carvão.

As granulometrias estudadas foram 6x12 e 8x16. As concentrações de carvão foram de 20g/l, 10g/l, 5g/l e 2,5g/l.

As composições das soluções usadas foram:

Solução 1 - 4,5 ppm de Au, 0,05 M de KSCN e 0,01 M de Fe(III).

Solução 2 - 4,5 ppm de Au, 0,5 M de KSCN e 0,1 M de Fe(III).

### 3.2. Procedimento experimental

Os testes foram realizados a temperatura ambiente em um reator de 500 ml com um condensador para evitar a perda de solução, como pode ser visto na Figura 3.

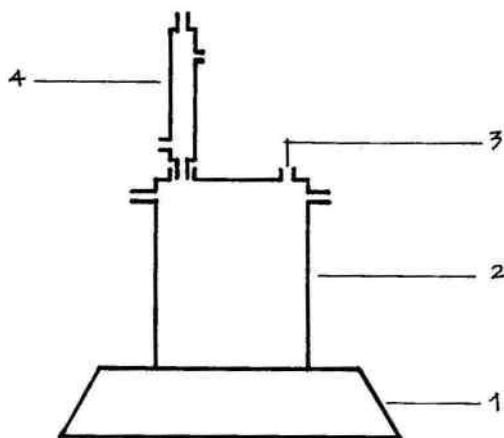


Figura 3: Vista esquemática do reator usado para os testes. 1- placa magnética; 2- reator de 500 ml; 3- retirada das amostras; 4- condensador.

Foi usada inicialmente agitação mecânica, mas o contato entre o agitador e o carvão gerava finos e consequentemente a perda de ouro. Este

problema foi solucionado substituindo a agitação mecânica por magnética, melhorando assim o rendimento da adsorção. A temperatura usada foi de 25°C e pH inicial da solução foi de 1,5, que mantiveram-se constantes durante todo experimento.

Amostras de 5 ml foram retiradas e analisadas por absorção atômica, que mediu o teor do ouro presente em solução.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro teste realizado foi com a solução 1 e com 20g/l de carvão ativado com granulometria 8x16. Foi observado que todo o ouro foi adsorvido em 15 minutos, como pode se ver na Figura 4.

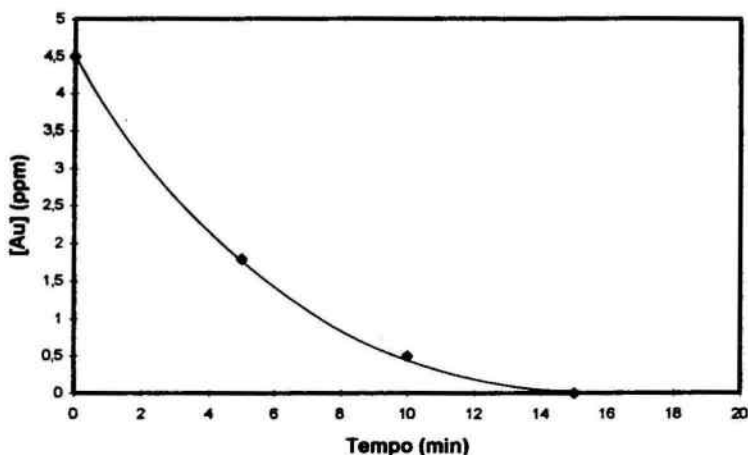


Figura 4: Concentração de ouro versus tempo. Com a solução 1, granulometria 8x16 e concentração de carvão ativado de 20g/l.

Com o objetivo de verificar-se condições ótimas para adsorção foram realizados testes variando a concentração e granulometria do carvão ativado e a composição da solução.



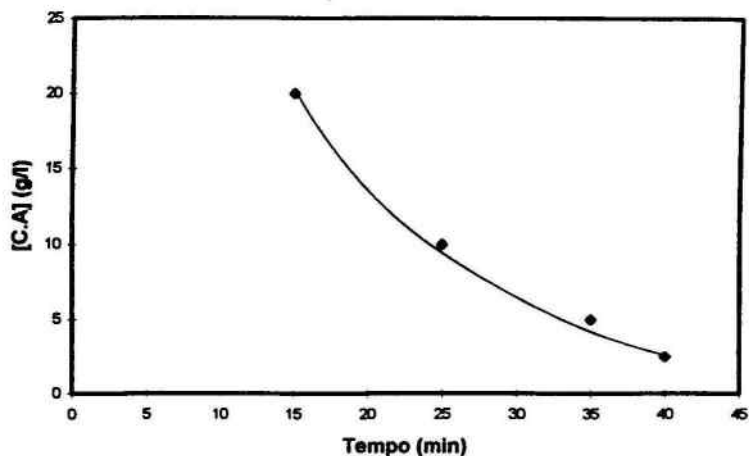


Figura 5: Concentração de carvão ativado versus tempo em teste utilizando a solução 1 e granulometria do carvão ativado de 8x16, para obter praticamente 100% de recuperação de ouro.

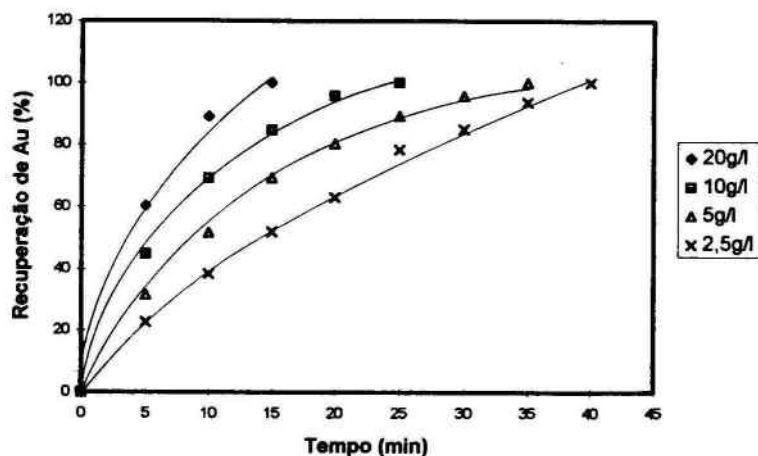


Figura 6: Recuperação de Au versus tempo em testes com granulometria de 8x16, utilizando a solução 1.

Nas Figuras 5 e 6, se verifica que a adsorção foi mais rápida quando se incrementou a concentração de carvão ativado. A recuperação de ouro foi de praticamente 100% em todos esses testes.

Variando a granulometria para 6x12, verificou-se que mesmo com 20g/l de carvão ativado, o tempo de adsorção para 100% de recuperação era maior, conforme mostrado nas Figuras 7 e 8. Todavia, ao se diminuir a concentração do carvão ativado para níveis abaixo de 5g/l, mesmo em 100 minutos de adsorção a recuperação obtida ficou abaixo de 100%.

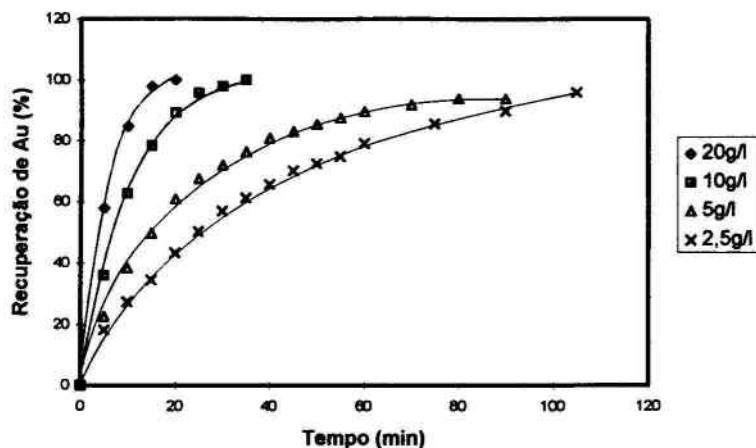


Figura 7: Recuperação de Au versus tempo, na solução 1 e granulometria 6x12.

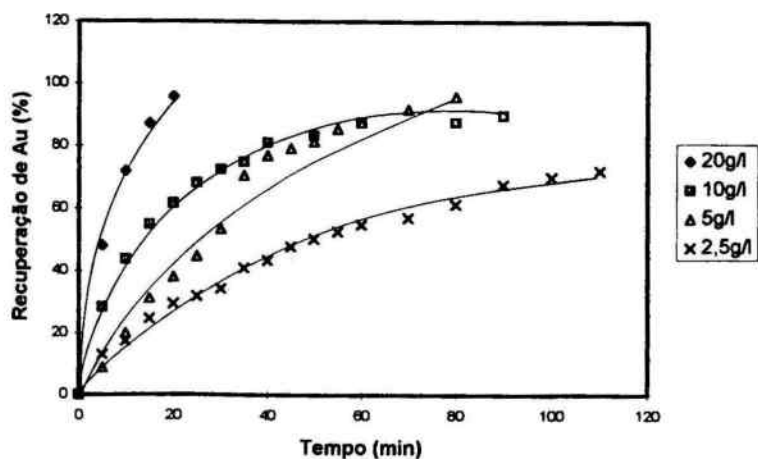


Figura 8: Recuperação de Au versus tempo, na solução 2 e granulometria 6x12.

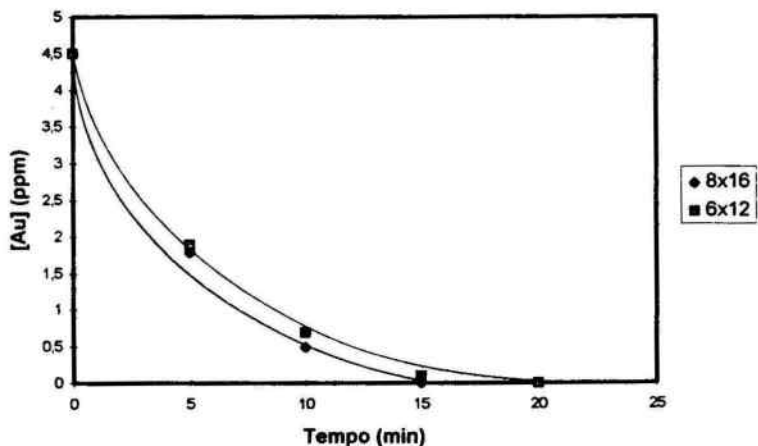


Figura 9: Concentração de Au versus tempo, em testes utilizando 20g/l de carvão ativado na solução 1.

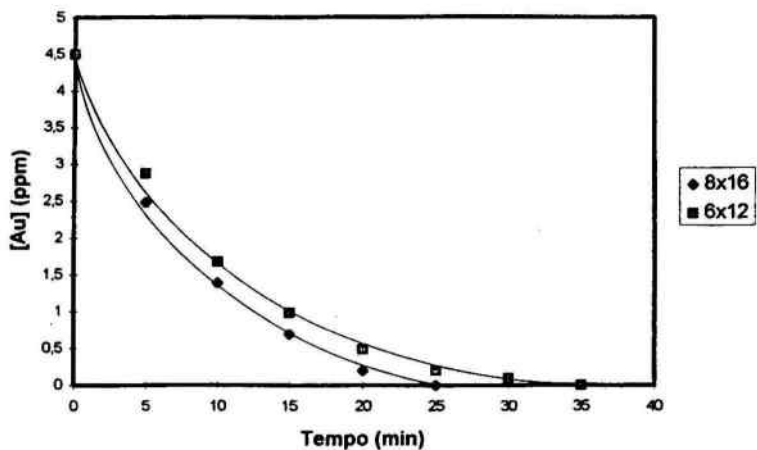


Figura 10: Concentração de Au versus tempo, em testes utilizando 10g/l de carvão ativado na solução 1.

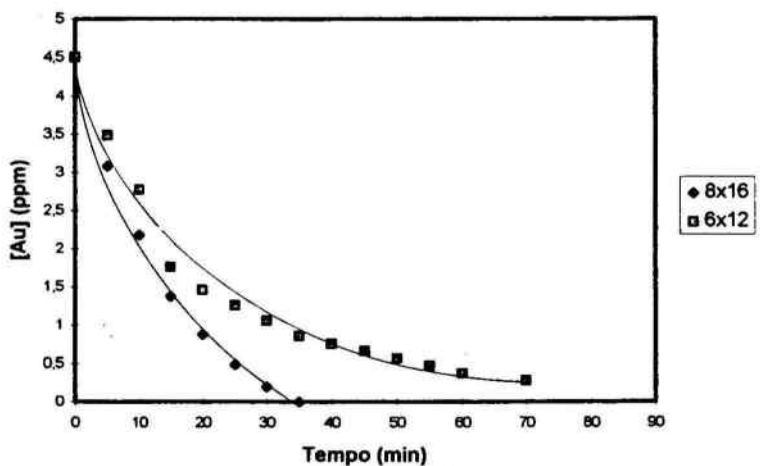


Figura 11: Concentração de Au versus tempo, em testes utilizando 5 g/l de carvão ativado na solução 1.

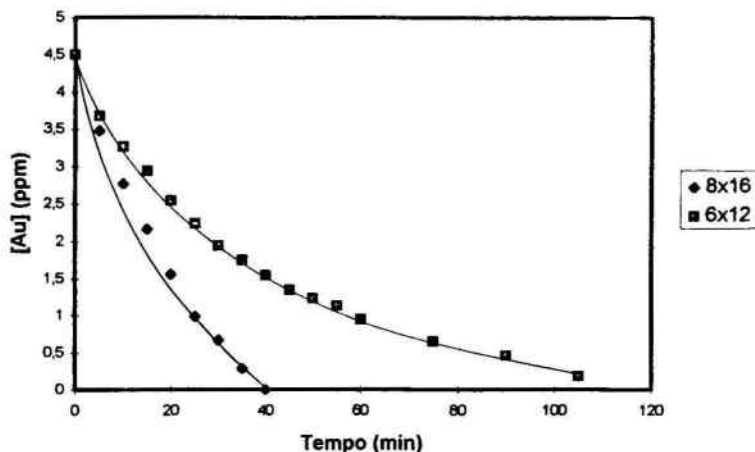


Figura 12: Concentração de Au versus tempo, em testes utilizando 2,5g/l de carvão ativado na solução 1.

Para confirmar o comportamento observado nos resultados obtidos, foram feitos testes variando a granulometria e a concentração de carvão ativado, como mostrado nas Figuras 9, 10, 11 e 12, com a solução 1, que foi considerada melhor nos testes anteriores.

Com esses resultados, verificou-se que mesmo com 2,5g/l de carvão ativado de granulometria 8x16 na solução 1, o tempo de adsorção era menor do que aquele obtido com 10g/l de carvão ativado com granulometria 8x16 ou 6x12 na solução 2, Figura 8.

O tempo necessário para se atingir 100% de adsorção ficará em torno de 15 minutos, quando for utilizada a solução 1 (a mais diluída), carvão com granulometria 8x16 e concentração de carvão ativado de 20g/l.

## 5. CONCLUSÃO

Os testes preliminares apresentados acima indicam que a adsorção em carvão ativado é tecnicamente viável para recuperação do ouro contido em soluções de ferro(III)-tiocianato. Nas condições investigadas, o rendimento do processo de adsorção é maior com soluções com concentrações mais baixas de tiocianato e Fe(III), decorrente de uma possível adsorção competitiva, a ser confirmada com estudos de adsorção de tiocianato e ferro(III).

Os resultados obtidos sugerem que sejam realizados estudos posteriores relacionados com a cinética e mecanismo do processo global de adsorção aqui considerado. Parte destes estudos estão sendo realizados no grupo de Hidrometalurgia e Tratamento de efluentes do DCMM - PUC/RJ.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Barbosa Filho, O.; Monhemius, A. J.; Leaching of gold in thiocyanate solutions - Part 1: Chemistry and Thermodynamics ; Transaction Institute Mining Metallurgy, vol.103, pp.105-110, May-August,1994.
2. Fleming, C. A.; A process for simultaneous recovery of gold and uranium from south african ores; In gold 100 - Proc. Intern. Conf. on Gold, vol.2: Extrative metallurgy of gold, pp.301-319; Johannesburg: S. Afr. Inst. Min. Metallurgy, 1986.
3. Barbosa Filho, O.; Monhenius, A. J.; Leaching of gold in thiocyanate solutios - Part 2: Redox processes in iron (III) - thiocyanate solutions; Transaction Institute Mining Metallurgy, vol.103, pp.111-116, May-August,1994.
4. Itabashi, E.; Spectroelectrochemical of electrooxidation products of thiocuanate ion in acidic solutions by thin-layer spectroelectrochemistry; J. Electroanal. Chem., vol.177, pp.311-315, 1984.
5. Itabashi, E.; Spectroelectrochemical characterization of iron (III)-thiocyanate solutions at an optically transparent thin-layer-eletrode cell; Inorganic Chemistry, vol.24,pp.4024-4027, 1985.
6. Cheremisinoff, P. N.; Ellerbush, F.; Carbon Adsorption Handbook; pp. 1-53, 241-329, 879-923.
7. Atkins, P. W.; Physical Chemistry; Fourth edition, pp. 884-902,Oxford, 1990.
8. Bailey, P. R.; The Extrative Metallurgy of gold; pp. 379-609.
9. Calgon corporation; Basic concepts of adsorption on activated carbon; Pittsburg, Pennsylvania.
10. Faulkner, William D.; Carbon selection vital; Gold extraction feature.

11. Radino, P.; Recuperação de ouro de minérios auríferos por processos químicos: O Estado da Arte, *Mineração Metalurgia*, nº454, pp. 27-31, 1984.
12. Ladeira, A. C. Q.; Caracterização tecnológica de carvões ativadas empregados como adsorventes na indústria do ouro: Propriedades físicas, químicas e estudo cinético, M.Sc. tese, UFMG, Departamento de Engenharia Metalúrgica, dezembro 1990.
13. Barbosa Filho, O.; Thiocyanate leaching of gold; PhD Thesis, Imperial College, University of London, September 1991.
14. Smith, R. M. and Martell, A. E., "Critical stability Constants - vol. 4: Inorganic Complexes", Plenum Press, New York; 257pp, 1976.