

## ADSORÇÃO DE CIANOCOMPLEXOS DE COBRE EM CARVÃO ATIVADO: EFEITOS NA SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE OURO

SOUZA, C.<sup>1</sup>, CIMINELLI, V.S.T.<sup>1</sup>, MAJUSTE, D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-Acqua), Brasil  
clausons@ufmg.br; dmajuste@ufmg.br; ciminelli@demet.ufmg.br

### RESUMO

Os cianocomplexos de cobre têm sido apontados como importantes competidores por sítios reativos do carvão. Enquanto a adsorção do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  foi bastante investigada, a adsorção dos complexos cúpricos, tem recebido menor atenção. Com isto, o presente trabalho propôs investigar os efeitos de parâmetros típicos de processo como: aeração, excesso de cianeto livre, concentração de cálcio na seletividade de adsorção de Au e Cu para um carvão ativado utilizado industrialmente. A parte experimental incluiu (i) especiação dos cianocomplexos por análises Raman, (ii) caracterização da fase sólida por área específica, teor de cinza, densidade de grupos funcionais superficiais e ponto de carga zero; e (iii) experimentos de adsorção, em condições atmosféricas, realizados com soluções em pH 10,5, durante 24h. Os experimentos de adsorção revelaram que (i) a adição do excesso de cianeto livre na solução diminuiu a adsorção de Au, além de impactar de maneira significativa na adsorção de Cu, (ii) a presença de ar aumentou a adsorção de Cu e diminuiu a adsorção de Au, consequentemente a seletividade de adsorção pelo ouro, (iii) a adição de cálcio tem um efeito positivo sobre a quantidade adsorvida de ouro, em contrapartida, desfavoreceu adsorção de cobre, aumentando assim a seletividade pela adsorção de ouro. Todos os resultados experimentais foram discutidos baseando-se na especiação do cobre, nas cargas superficiais do carvão ativado, e nas interações eletrostáticas da superfície do adsorvente e dos cianocomplexos.

**PALAVRAS-CHAVES:** ouro; cobre; cianeto; adsorção; carvão ativado; seletividade.

### ABSTRACT

Copper cyanocomplexes have been recognized as important competitors for the reactive sites of this adsorbent material. While the adsorption of  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  species has been quite investigated, the adsorption of copper species has received less attention. Therefore, the present work proposed to investigate the effects of typical parameters, such as aeration, excess free cyanide and calcium ion concentration, on the copper speciation and selectivity of Au and Cu adsorption on sample used industrially. The experimental approach included (i) Raman analysis of different cyanide solutions; (ii) characterization of the solid phase by the specific surface area, ash content, density of surface functional groups, and point of zero charge; and (iii) adsorption experiments under atmospheric conditions. The adsorption experiments were carried out with cyanide solutions at pH 10.5, for 24 h. The adsorption experiments revealed that (i) the addition of excess free cyanide to the main solution inhibited Au adsorption and it caused a large negative impact on Cu adsorption, thereby increasing selectivity; (ii) the air bubbling into the main solution caused a positive effect on Cu adsorption and negative effect on Au adsorption, thereby decreasing selectivity; and (iii) the addition of calcium ion to the main solution caused a positive effect on Au adsorption and negative effect on Cu adsorption, thereby increasing selectivity. These experimental trends were discussed on the basis of copper speciation, surface charge of the adsorbent material, and electrostatic phenomena.

**KEYWORDS:** gold; copper; cyanide; adsorption; activated carbon; selectivity.

## 1. INTRODUÇÃO

O tratamento de soluções cianetadas com elevadas concentrações de cobre pode causar impactos negativos na adsorção de ouro pelo carvão ativado (Fleming e Nicol, 1984). Os cianocomplexos de cobre têm sido abordados como os principais competidores por sítios reativos do material adsorvente e com isto a presença destes complexos na solução pode afetar os ciclos de carregamento-eluição, além do consumo de cianeto durante eluição. A perda da seletividade ou parte dela de adsorção do ouro pelo carvão, devido à presença de cobre, pode comprometer o sucesso da aplicação de métodos convencionais como os processos CIP (*carbon in pulp*) e CIL (*carbon in leaching*), principalmente para o tratamento de minério de ouro de baixo teor.

Enquanto a adsorção do diciano aurato (I) ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) no carvão ativado tem sido bastante investigada, a adsorção dos cianocomplexos de cobre (*e.g.*,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , and  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ) não tem recebido a mesma atenção. De acordo com Fleming e Nicol (1984), a espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  compete fortemente com o  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  pelos sítios de carvão ativado. 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 uma elevada relação CN/Cu em solução. Segundo os autores, estas condições favorecem a formação do cianocomplexo de cobre tetracoordenado ( $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ), que apresenta menor adsorção no carvão ativado. A estabilidade do complexo  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  ( $\log K = 30,8$ ) é favorecida em condições de elevadas concentrações de cianeto e de pH (Lu *et al.*, 2002). Contudo, estas condições desfavorecem a adsorção de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , já que ocorre a competição entre os íons  $\text{CN}^-$  e diciano aurato (I) pelos sítios de adsorção no carvão ativado (Nicol *et al.*, 1984). É evidente que o aumento do pH e da concentração de cianeto livre nem sempre são viáveis do ponto de vista econômico. Portanto, busca-se constantemente maximizar a recuperação de ouro e minimizar o uso de cianeto, consequentemente, reduzindo custos operacionais dos circuitos CIP/CIL de extração de minérios de ouro.

Apesar das contribuições que estudos prévios sobre a adsorção de cobre forneceram, é importante ressaltar que o mecanismo para interações entre os cianocomplexos e carvão ativado ainda não é bem estabelecido. Uma avaliação detalhada dos efeitos parâmetros operacionais e propriedades físico-químicas deste material não foram consideradas nesta publicação. Neste contexto, a proposta deste trabalho foi investigar os efeitos de parâmetros típicos de processo na especiação dos cianocomplexos de cobre e na seletividade de adsorção de Au em relação Cu em um carvão ativado utilizado industrialmente na recuperação Au. Os parâmetros de interesse particular investigados foram a aeração, o excesso de cianeto livre e a concentração de cálcio em solução. Os papéis do cátion  $\text{Ca}^{2+}$  e da aeração na adsorção preferencial de Au tem implicações práticas, uma vez que o ar e cal ( $\text{CaO}$ ) são comumente adicionados durante lixiviação e para ajuste de pH. Há também evidência que a adsorção do cobre pode ser favorecida na presença de  $\text{Ca}^{2+}$  (Souza *et al.*, 2013). As descobertas do presente trabalhos podem ser úteis para o desenvolvimento de melhores práticas de adsorção, com um mínimo de restrições causadas pela presença dos complexos de cobre na solução industrial.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Análise Raman

A identificação dos cianocomplexos de ouro e cobre em solução foram realizadas por espectroscopia Raman, utilizando o espectrômetro LABRAN HR800 JOBIN-HORIBA que possui uma resolução experimental de  $2\text{cm}^{-1}$ , equipado com um laser He-Ne 632,8nm (potência total de 60mW). O equipamento está acoplado a um microscópio Olympus com uma câmera digital e um detector CCD (“charge couple device”) resfriado a nitrogênio líquido. Para cada espectro foram

realizadas 10 varreduras de 30 segundos. A potência do laser incidente foi de 10mW. O ângulo de grade foi calibrado utilizando a banda do silício em  $520 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2. Caracterização da amostra de carvão ativado

Neste trabalho, apenas uma amostra de carvão ativado produzida a partir de casca de coco (CC) foi investigada. A amostra é utilizada em circuitos industriais de adsorção de ouro. As amostras de carvão foram lavadas com uma solução aquosa de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH com o objetivo de retirar resíduos como ácido húmico. A razão sólido-líquido utilizada neste procedimento foi 1g de carvão/100mL de solução e a lavagem foi repetida por 5 vezes. Em seguida, as amostras foram lavadas exaustivamente com água deionizada e secas posteriormente em estufa, em temperatura controlada de  $60^\circ\text{C}$ , por 24h. A amostra CC foi caracterizada por área superficial específica (ASE), teor de cinza (TC), densidade de grupos funcionais superficiais (DGFS). A ASE foi determinada pelo método BET utilizando o equipamento Quantachrome, NovaWin2, enquanto o TC foi calculado pela perda de massa do material após o aquecimento do material em um cadinho de porcelana a  $900^\circ\text{C}$  pelo período de 1h. A DGFS da amostra CC, bem como os grupos funcionais correspondentes, foi determinada pelo método de Boehm (Boehm, 1994). O PCZ foi obtido de acordo com o procedimento descrito por Strelko e Malik (2002).

## 2.3. Experimentos de Adsorção

Os dados de adsorção foram obtidos em  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  de soluções preparados pela dissolução do diciano aurato de potássio (I) ( $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , Aldrich 99%), cianeto de cobre ( $\text{CuCN}$ , Aldrich 99%) em água deionizada. As concentrações iniciais metais foram  $250 \text{ mg L}^{-1}$  Au e  $250 \text{ mg L}^{-1}$  Cu. A quantidade de KCN (Aldrich 96%) adicionada à solução depende da razão molar CN/Cu investigada no experimento. O valor de pH foi ajustado para 10,5 pela adição da solução de 0,1N de KOH (Synth 99%). O efeito da força iônica e da presença dos íons cálcio na adsorção de cobre e ouro foi investigado adicionando-se  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Synth 99%). Em todos os experimentos de adsorção foram utilizados 100mL de solução para 1g de carvão ativado. A mistura foi mantida sob agitação em Shaker (New Brunswick Scientific) a 200rpm por um período de 24h. A aeração da solução foi realizada por uma bomba Whiper 30 (capacidade de fluxo  $567 \text{ L h}^{-1}$ ) conectado por tubo de vidro (1,5cm de diâmetros x 3,2cm de altura). Após o período de agitação a mistura foi filtrada, e a concentração dos metais em solução foi determinada por análise no ICP-OS (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer Optima 7300 DV. A densidade de adsorção (DA) de ouro e cobre no carvão ativado, foi calculada pelo balanço de massa em fase aquosa, e dada por:

$$DA = ([M]_i - [M]_f) \cdot V/m \quad (1)$$

Onde  $[M]_i$  e  $[M]_f$  representam, respectivamente, as concentrações metálicas (Au ou Cu) iniciais e finais na solução ( $\text{mmol L}^{-1}$ ), V é volume de solução (L), e m é a massa de sólido (g). A seletividade de adsorção no carvão ativado foi determinada pelo fator de separação ( $\beta$ ), dado por:

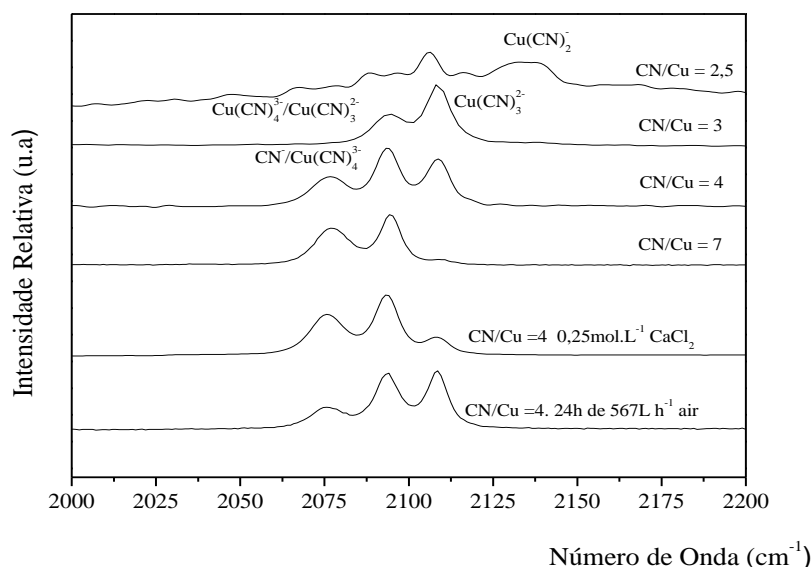
$$\beta = ([\text{Au}]_{\text{ca}} \cdot [\text{Cu}]_{\text{aq}}) / ([\text{Au}]_{\text{aq}} \cdot [\text{Cu}]_{\text{ca}}) \quad (2)$$

Onde [ ] representa a concentração de metal ( $\text{mmol L}^{-1}$  em fase aquosa,  $\text{mmol g}^{-1}$  em fase sólida), e os subscritos ca e aq representam as fases carvão ativado e aquosa, respectivamente. A variável  $\beta$  correlaciona a quantidade de metais adsorvida no material com a quantidade de metal remanescente em solução.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Especificação dos cianocomplexos por espectroscopia Raman

Os espectros Raman da solução de  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  indicou apenas uma banda intensa em  $2162\text{cm}^{-1}$ , corresponde ao modo vibracional da espécie  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (Jia *et al.*, 1998). Os espectros obtidos para a solução de acordo com a razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}$  são apresentados na Figura 1. Para a razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}=2,5$ , a análise indicou as bandas em  $2106$  e  $2135\text{cm}^{-1}$ . A banda em  $2106\text{cm}^{-1}$  representa o modo vibracional simétrico da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , enquanto a banda  $2135\text{cm}^{-1}$  diagnostica a espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ . Para a razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}=3$ , a análise indicou uma banda intensa em  $2108\text{cm}^{-1}$  e uma banda de menor intensidade em  $2094\text{cm}^{-1}$  é assinalada como o modo vibracional assimétrico da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  (Souza *et al.*, 2013). Para a razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}=4$ , as bandas  $2078$ ,  $2094$  e  $2108\text{cm}^{-1}$  foram detectadas. A banda  $2078\text{cm}^{-1}$  assinala a presença de  $\text{CN}^-$  livre, além de ser modo vibracional assimétrico da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ . Já a banda em  $2094\text{cm}^{-1}$  também representa o modo vibracional simétrico da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (Souza *et al.*, 2013). Para a razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}=7$  foram detectadas as mesmas bandas em  $\text{CN}/\text{Cu}=4$ , entretanto, é possível observar uma menor intensidade para a banda  $2108\text{cm}^{-1}$  e uma maior intensidade para banda  $2078\text{cm}^{-1}$ , indicando que houve um favorecimento a estabilidade do complexo  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  em detrimento da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , como já evidenciado nas curvas de especificação reportado no trabalho de Souza *et al.* (2013).



**Figura 1. Análise Raman: Efeitos da razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}$ , presença de íons cálcio e ar na especificação do cobre ( $[\text{Cu}] = 0.004\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH } 10,5$ ;  $25^\circ\text{C}$ ).**

Os espectros da Figura 1 também mostraram que a presença dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  favoreceu a estabilidade da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ . Em comparação ao espectro na ausência de cátion, é possível observar a diminuição da banda em  $2108\text{cm}^{-1}$  e aumento da intensidade da banda em  $2078\text{cm}^{-1}$ . O espectro obtido da solução aerada revelou por sua vez o aumento da intensidade da banda  $2108\text{cm}^{-1}$ , além da diminuição da banda  $2078\text{cm}^{-1}$ , indicando a formação preferencial da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ . Por fim, a análise Raman indicou que em condições práticas de adsorção de ouro em carvão ativado (i.e,  $\text{pH } 10,5$  e razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}$  acima 4), as principais espécies competidoras por sítios ativos do carvão serão os complexos  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ . A espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  pode competir com  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em eventuais condições de baixas concentrações de cianeto livre na solução de processo.

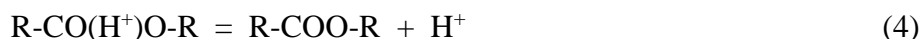
### 3.2. Caracterização da amostra de carvão ativado

As propriedades físico-químicas (ASE, TC, DGFS e PCZ) da amostra CC são apresentadas na Tabela 1. Conforme pode ser observado, o elevado valor de ASE confere ao carvão CC uma elevada capacidade de adsorção por unidade, também é possível observar o baixo TC da amostra (4%). Um baixo valor de DGFS foi determinado ( $1,2 \mu\text{eq m}^{-2}$ ). Este valor indica a presença de heteroátomos na superfície do carvão é pouco significativa, e, portanto a amostra deverá ter um caráter hidrofóbico dominante devido à presença de planos basais de comprimento elevado. O método de Boehm revelou uma densidade de grupos básicos maior em relação aos grupos ácidos (e.g.: carboxil, lactonas e fenólicos). Os valores de DGFS reportados na Tabela I estão associados com decomposição térmica dos grupos oxigenados durante o processo de ativação do carvão.

**Tabela I.** Propriedades físico-químicas da amostra de carvão ativado investigada.

ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	TC (%)	PCZ	DGFS ( $\mu\text{eq m}^{-2}$ )
931	4,0	7,1	1,2
Carboxyl ( $\mu\text{eq m}^{-2}$ )	Lactonas ( $\mu\text{eq.m}^{-2}$ )	Fenólicos ( $\mu\text{eq.m}^{-2}$ )	Básicos ( $\mu\text{eq.m}^{-2}$ )
0,3	0,2	-	0,7

O valor de PCZ da amostra de carvão ativado é 7,1 (Tabela 1). Com isto, para valores de pH menores do que 7,1, a superfície do carvão estará carregada positivamente, uma vez que maioria dos grupos orgânicos estarão protonados. Em contrapartida, em valores de pH acima de 7,1, a superfície do carvão estará carregada negativamente. Nas equações 3 a 5, são apresentadas as reações de desprotonação dos grupos orgânicos superficiais do carvão ativado. Conforme pode ser observado, o grupo carboxil se deprotona em pH em torno de 5 (Eq. 3), já as lactonas em torno de 7 (Eq. 4). Os grupos fenóis e aminas se deprotonam, respectivamente, em pH em torno de 10 e na faixa de pH 9-11 (Eq 6), este valor é dependente do tipo de amina (Dean, 1999).



Com base no valor do PCZ, no valor de pH 10,5, a superfície da amostra CC tem um valor carga superficial negativa, de acordo com desprotonação dos grupos funcionais ácidos e dos grupos básicos. Com carga total da superfície do carvão, é esperado que haja uma interação eletrostática adversa entre os cianocomplexos carregados negativamente e a superfície do carvão CC, diminuindo assim a quantidade de metal adsorvida.

### 3.3. Efeitos de parâmetros de processo na densidade de adsorção de Au e Cu

Na Tabela II estão resumidos os valores de DA para Au e Cu após 24h. Estes resultados foram obtidos a solução inicial ( $250 \text{mg L}^{-1}$  Au e  $250 \text{mg L}^{-1}$  Cu, razão molar CN/Cu =4 e pH 10,5). Também apresentados os dados de adsorção de Au e Cu para as adições de cianeto livre ( $200 \text{mg L}^{-1}$  CN) ou íons cálcio ( $0,25 \text{mol L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$ ) e aeração do meio ( $567 \text{L h}^{-1}$  Ar) na solução inicial. Conforme pode ser observado, a adição de  $200 \text{mg L}^{-1}$  de cianeto livre na solução representou uma razão molar CN/Cu final de 6, o que diminuiu o valor DA de ambos os metais. A queda na quantidade de adsorção de ouro foi de 16%, enquanto na adsorção de cobre foi 72%. A adição dos

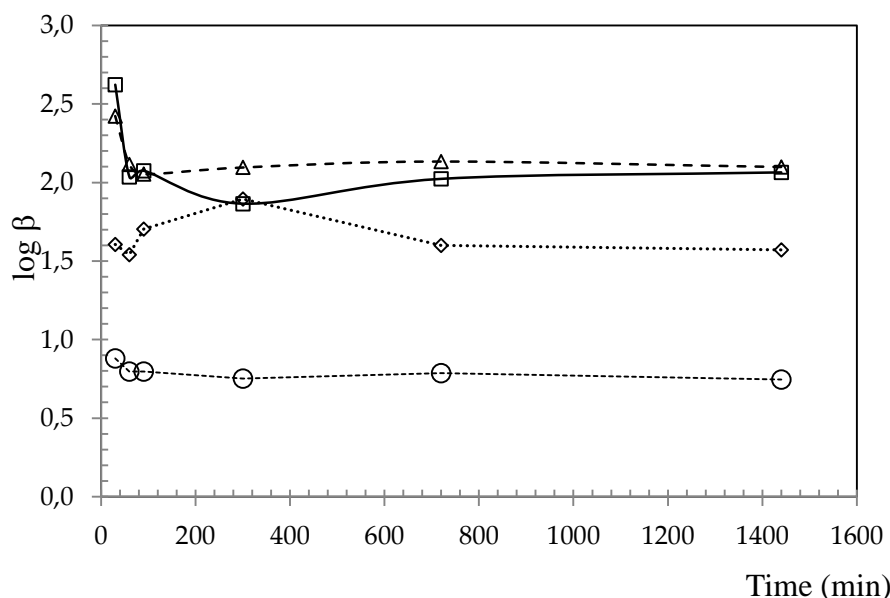
íons cálcio representou um aumento de 11% na DA do ouro e um decréscimo em torno de 58% no valor de DA do cobre. A aeração da solução ( $567\text{L h}^{-1}$ ) representou uma diminuição de 39% no valor da DA do Au, enquanto, a DA aumentou em 4x.

**Tabela II. Densidade de adsorção de Au e Cu ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) no carvão CC.**

Solução Inicial		Solução + $\text{CN}_{\text{livre}}$		Solução + $\text{Ca}^{2+}$		Solução + Ar	
Au	Cu	Au	Cu	Au	Cu	Au	Cu
55,0±4	8,0±1	46,0±3	2,2±0,5	61,0±5	3,3±1	33,6±8	32,3±6

### 3.4. Seletividade de adsorção de Au e Cu

Na Figura 2 são apresentadas as variações dos valores de  $\log \beta$  para os experimentos de adsorção para a solução inicial ou a solução inicial contendo excesso de cianeto livre ou íons cálcio ou aeração. A seletividade pela adsorção de ouro é encontrada para  $\log \beta > 1$ .



**Figura 2. Efeitos de parâmetros de processo na seletividade de adsorção Au em detrimento de Cu para amostra de carvão ativado CC.**

#### 3.4.1. Efeito do cianeto livre

Conforme reportado anteriormente, a adição de cianeto livre a solução inicial causou um efeito negativo significativo sobre a adsorção de Cu. Como resultado, foi observado um aumento no valor de  $\log \beta$  de 1,6 para 2,1. Entretanto, apesar do aumento da seletividade, o excesso de cianeto diminuiu a adsorção de Au. Alguns resultados prévios indicaram na solução contendo excesso de cianeto livre ( $\text{CN}/\text{Cu}=6$ ), a espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  se torna a espécie dominante de cobre (Fig. 1), e com isto a adsorção de Cu é desfavorecida. A maior estabilidade da espécie de cobre de maior carga negativa ( $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ) implica em uma maior repulsão eletrostática entre a espécie cúprica e a superfície do carvão ativado. Além do efeito eletrostático sobre o  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , a geometria tetraédrica do complexo também pode afetar negativamente na adsorção do cobre. Além disso, é esperado que um complexo triplamente carregado requer três sítios positivos próximos um do outro, entretanto, estes sítios reativos estão provavelmente dispersos aleatoriamente sobre o material e, assim, pode ser esperada uma determinada mobilidade do  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  na interface de adsorção. Considerando agora a menor adsorção de Au na presença de CN livre, há evidências que ocorra uma competição entre os íons  $\text{CN}$  e  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  por sítios reativos do material adsorvente (Nicol e Fleming, 1984).

Pode ser visto pela Figura 2 que o valor de  $\log \beta$  diminui em função do tempo e possivelmente está relacionada a competição do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  com íons  $\text{CN}^-$  (Tab. 2).

### 3.4.2. Efeito da presença de íons cálcio

A adição de  $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$  na solução inicial causou um efeito positivo na adsorção de ouro, em contrapartida, um efeito negativo sobre adsorção de cobre (Tab. 2). Este comportamento afetou diretamente o valor de  $\log \beta$ , aumentado 1,6 para 2,1 (Fig. 2). A modificação da superfície (e.g., a superfície do carvão se torna menos negativa na presença de íons cálcio) foi proposta para explicar a adsorção preferencial do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (Abotsi & Osseo-Asare, 1986). De acordo com a proposta o excesso de carga positiva devido à adsorção prévia dos íons cálcio seria contrabalanceada pela adsorção da espécie  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

Em pH 10,5, os grupos carboxil estão desprotonado (Eq. 3) e disponíveis para adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  na superfície da amostra CC. Conforme já dito anteriormente, a adsorção de ouro deverá ocorrer nos planos grafíticos do carvão ativado pela formação de uma ligação  $\square$  (metal-grafite) (Jones *et al.*, 1989), a adsorção dos íons cálcio na superfície do carvão cria possivelmente sítios secundários de adsorção na superfície do material (e.g.,  $\text{R-COO}^- \dots \text{Ca}^{2+}$ ), justificando assim, o aumento de adsorção de ouro observado. Considerando o impacto negativo na adsorção de cobre, é possível atribuir uma adsorção mais rápida da espécie  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  em relação as espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  e principalmente a espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ . A análise Raman demonstrou que adição de  $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  aumentou, a estabilidade da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  frente ao  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  (Fig. 1). Além disso, conforme mencionado anteriormente, deve levar em consideração os efeitos negativos da geometria tetraédrica do  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  sobre adsorção de cobre.

### 3.4.3. Efeito da aeração da solução

O borbulhamento de ar na solução inicial causou um efeito positivo na adsorção de Cu, diminuindo assim, a seletividade de adsorção de Au. Conforme pode ser observado, após um período de 24h, o valor de  $\log \beta$  diminui de 1,6 para 0,8 (Fig. 2). De acordo com os espectros Raman apresentados na Fig. 1, a presença de ar afetou a especiação do Cu, favorecendo a maior estabilidade da espécie  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ . Tal fato pode ser atribuído à oxidação do cianeto associado ao  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (Eq. 7). Além disso, de acordo com trabalho de Adams (1990), o carvão ativado pode catalisar a oxidação de cianeto livre, favorecendo ainda mais as condições para estabilidade de espécie de cobre de menor coordenação.



Com isto, sobre condições de aeração da solução a espécie predominante de cobre será o complexo  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  em comparação ao  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , favorecendo a adsorção de cobre, portanto diminuindo a seletividade do carvão pelo ouro (Tab. 2).

## 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, a adsorção dos cianocomplexos de cobre e a seletividade de adsorção de ouro pelo carvão ativado foram discutidas por uma abordagem que levou em conta a natureza da interação entre as espécies de cobre estáveis e sítios reativos do material adsorvente. Os efeitos dos parâmetros relevantes, tais como a aeração, o excesso de cianeto livre e a concentração de íons cálcio na especiação de cobre, bem como, as propriedades superficiais na seletividade de Au foram considerados. Alguns resultados podem ser úteis para melhorar Au adsorção a partir de soluções concentradas de cobre em meio cianeto:

- i. A taxa de aeração da solução cianetada pode ser otimizada, a fim de minimizar a predominância do complexo  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , que apresenta uma adsorção mais favorecida em relação ao  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , podendo assim ser um competidor mais efetivo para adsorção do  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  no carvão ativado
- ii. A adição do  $\text{Ca}^{2+}$  à solução de cianeto (na razão molar  $\text{CN}/\text{Cu} > 4$ ) pode ser otimizada a fim de aumentar a seletividade de adsorção de Au, uma vez que a estabilidade do complexo  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  é favorecida.

Os resultados obtidos nesta investigação confirmaram que um excesso de cianeto livre em solução pode aumentar a seletividade de adsorção de Au, entretanto, a razão molar  $\text{CN}/\text{Cu}$  relativamente elevada pode também diminuir a quantidade de ouro adsorvida pelo carvão.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FAPEMIG, e INCT-Aqua pelo suporte ao trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

ADAMS, M.D. The Chemical behaviour of cyanide in the extraction of gold, I. Kinetics of cyanide loss in the presence and absence of activated carbon. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 90 (nº 2), p. 37-44, 1990.

ABOTSI, G.M.K., OSSEO-ASARE, K. Surface Chemistry of Carbonaceous Gold Ores I. Characterization of the Carbonaceous Matter and Adsorption Behavior in Aurocyanide Solution. *Int. J. Miner. Process.*, v. 18, p. 217-236, 1986.

BOEHM, H. P. Some aspects of surface chemistry of carbon blacks and other carbon. *Carbon*, v. 32, p. 759-769, 1994

DEAN, J.A. *Hanbook of Chemistry*. MacGraw Hill. p. 8.26- 8.57, 1999.

FLEMING, C.A., NICOL, M.J. (1984). The absorption of gold cyanide onto activated carbon III - Factors influencing the rate of loading and the equilibrium capacity. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 84, (4), p. 85-93, 1984.

JIA, Y.F., STEELE, A.C., HAYWARD, I.P., THOMAS, K.M. Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons'. *Carbon*, v. 36 (9), p. 1299-1308, 1998.

JONES, W.D., KLAUBER, C., LINGE, H.G. Fundamental aspects of gold cyanide adsorption on activated carbon'. *World Gold '89*, Littleton, SME, p. 278-281, 1989.

NICOL, M.J., FLEMING, C.A., CROMBERGE, G. The adsorption of gold cyanide onto activated carbon. I. The kinetics of adsorption from pulps'. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 84 (2), p. 50-54, 1984.

SOUZA, C., MAJUSTE, D., CIMINELLI, V.S.T. Effects of surface properties of activated carbon on the adsorption mechanism of copper cyanocomplexes. *Hydrometallurgy*. (in press), 2013.

STRELKO, V., MALIK, D.J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *J. Colloid Interface Sci*, v. 25, p. 213-220, 2002.