

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

“Mecanismo de adsorção de cianocomplexos
de cobre em carvão ativado e implicações na
adsorção seletiva de ouro.”

Autor: Clauson de Souza

Orientadora: Prof^a. Virgínia S. T. Ciminelli

Julho de 2012

Dedicatória

“O mundo externo é algo independente do homem, algo absoluto, e a procura pelas leis que se aplicam a este absoluto mostram-se como a mais sublime busca científica na vida!”

Max Planck

**À minha filha, alegria e razão de minha vida, Beatriz
Ao meu amor e amiga de todos os momentos, Mariangela,
À minha família pelo amor e dedicação**

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus profundos agradecimentos a todos que contribuíram de diversas formas ao longo do desenvolvimento da presente tese. Este trabalho é resultado de árdua trajetória, o qual foi atingido com muitos sacrifícios e perseverança, determinação e fé em Deus. De forma que esta tese é uma vitória profissional e pessoal.

A conclusão deste trabalho não teria sido possível sem os conselhos, paciência, compreensão e, principalmente, a amizade de minha orientadora, professora e Virgínia Ciminelli. Ao amigo, Dr. Daniel Majuste, meu sincero agradecimento pelas valiosas revisões, discussões e conselhos durante a execução deste trabalho.

Ao Professor Heitor Abreu, pela participação fundamental na realização deste trabalho. Sua contribuição foi muito além da realização dos cálculos teóricos apresentados no Capítulo 3 e Apêndice A. Este trabalho foi enriquecido pelas diversas reuniões e discussões sobre a química dos cianocomplexos e do carvão ativado.

A minha amiga Dr^a Adélia Oliveira gostaria de agradecer a participação direta nas revisões e sugestões para o texto final apresentado.

A Aline pela dedicação e trabalhos durante a realização dos cálculos DFT.

Ao Professor Rochel Lago por conceder amostras de carvões ativados e por sugestões fundamentais para realização dos trabalhos realizados nos Capítulos 4 e 5.

Gostaria de agradecer aos Engenheiros Henrique e Thiago Coelho da Anglogold Ashanti e ao Engenheiro Getúlio Jr da Kinross pelo fornecimento de amostras de carvão e solução essenciais para a realização de ensaios.

À minha grande amiga, Gabriela Cordeiro, pelas correções no texto. Quero agradecer principalmente pelas palavras de apoio e confiança. Espero um dia poder retribuir.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório: Carolina, Gra e Douglas pela amizade, incentivo e sugestões para realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo financiamento da Bolsa de Doutorado.

Ao Prof^o Herman Mansur, coordenador do curso, e aos funcionários Cida e Nelson quero agradecer principalmente por abrirem as portas para mim, ao invés de fechá-las.

Ao Grupo do LAMET: Professor Emilio, Izabela, Guilhaer, Júlia e Evaldo, pelo apoio técnico no árduo trabalho analítico realizado.

À Sica, Prof^a Maria Sylvia Silva Dantas, pela ajuda, orientação e principalmente paciência nas análises de espectroscopia Raman.

Ào Roberto Lois e ao Centro de Microcopia da UFMG, pela ajuda e disponibilidade nas análises de MEV.

À minha mãe, Sônia, e ao meu pai, Cláudio, por todo amor e incentivo, de modo que vocês sempre participam diretamente das minhas conquistas. À minha querida Vó, Amélia, por cuidar tão bem de mim. Às minhas irmãs, Dani, Gabi e Gisa, pela força e admiração e aos meus cunhados, pelos momentos de alegria. Aos meus sobrinhos, Lud, Maria Thereza, Léo, Gabriel e Heitor, por renovarem minha esperança e fé no futuro.

À minha amiga, companheira e amor Mariangela pelas palavras de encorajamento e renovação e que, mesmo por vezes estando longe, sempre esteve comigo em pensamento. Sem você este momento não seria possível.

Dedico este trabalho a minha filha Beatriz, razão de tudo, obrigado por aceitar minha ausência, onde passava dias sem mim, pedindo minha presença. Gostaria de dizer que me lembro de você em todas as horas quando o desespero surge, seu sorriso vem a minha memória e a serenidade me permite prosseguir. MUITÍSSIMO obrigado por você existir!!!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix	
LISTA DE FIGURAS	xi	
ABSTRACT	xiv	
RESUMO	xv	
1	Introdução	1
1.1	O carvão ativado	1
1.2	Mecanismos de adsorção diciano aurato (I) em carvão ativado	7
1.2.1	Mecanismo de adsorção da espécie $[M^{n+}][Au(CN)_2]_n$	7
1.2.2	Adsorção do $Au(CN)_2^-$ seguida pela redução do complexo a AuCN	8
1.2.3	Adsorção da espécie $M^{n+}(Au(CN)_2)_n$ com sua posterior redução parcial	10
1.2.4	Efeito do oxigênio na adsorção do cianocomplexo de ouro	11
1.2.5	Adsorção do diciano aurato (I) na estrutura gráfica do carvão ativado	12
	<i>Adsorção do diciano aurato (I) no plano basal do carvão ativado</i>	14
	<i>Adsorção do diciano aurato (I) nas bordas da estrutura gráfica do carvão ativado</i>	16
1.3	Mecanismo e adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado	19
2	Objetivos e organização geral da tese	22
3	Princípio da equalização da eletronegatividade: Estabilidade dos cianocomplexos de cobre	24
3.1	Introdução	26
3.2	Background	28
3.3	Experimental	28
3.3.1	Cálculos Computacionais	28
3.3.2	Soluções dos cianocomplexos de cobre	28
3.3.3	Espectroscopia Raman	28
3.4	Resultados	30
3.4.1	Estudo da dinâmica molécula dos cianocomplexos de cobre	30
3.4.2	Especiação dos cianocomplexos de cobre via espectroscopia Raman	32
3.5	Discussão de resultados	37
3.5.1	Diagramas termodinâmicos o sistema Cu-CN-H ₂ O	37

3.6	Aplicação do princípio da equalização da eletronegatividade na discussão de resultados	42
3.6.1	Estruturas físico-químicas dos cianocomplexos de cobre	42
3.6.2	Posições relativas dos picos Raman dos cianocomplexos	45
3.6.3	Aplicação do princípio da equalização da eletronegatividade na previsão de distribuição de espécies no sistema Cu-CN-H ₂ O	48
3.7	Conclusões	53
4	Mecanismo de adsorção de cianocomplexos de cobre em carvão ativado	56
4.1	Introdução	56
4.2	Materiais e Métodos	58
4.2.1	Carvões ativados	59
4.2.2	Propriedades físico-químicas dos carvões ativados	59
4.2.3	Determinação dos grupos funcionais ácido-base e ponto de carga zero (PZC)	59
4.2.4	Preparo das soluções de cianocomplexos de cobre	60
4.2.5	Adsorção dos cianocomplexos de cobre no carvão ativado	61
4.2.6	Adsorção dos cianocomplexos em resina de troca iônica	61
4.2.7	Identificação dos cianocomplexos através da espectroscopia Raman	62
4.2.8	Diagrama de estabilidade termodinâmica de espécies para o sistema Cu-CN-H ₂ O	62
4.3	Resultados e discussão	63
4.3.1	Propriedades físico-químicas do carvão ativado	63
4.3.3	Carga superficial e grupos funcionais do carvão ativado	65
4.3.3	Estabilidade termodinâmica dos cianocomplexos de cobre no sistema Cu-CN-H ₂ O	66
4.3.4	Adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado	70
4.3.5	Identificação das espécies adsorvidas em pH 5 e 10	72
4.4	Efeito da força iônica e da natureza do cátion no carregamento dos cianocomplexos de cobre	77
4.5	Proposta de mecanismo para a adsorção dos cianocomplexos de cobre	83
4.6	Conclusões	87
5	Efeito das propriedades de superfície do carvão ativado na seletividade de adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre	88
5.1	Introdução	88
5.2	Background	89

5.3	Materiais e Métodos	92	
5.3.1	Carvões ativados	93	
5.3.2	Determinação da área superficial e teor de cinza do carvão ativado	93	
5.3.3	Determinação dos grupos funcionais ácido-base e ponto de carga zero (PZC)	93	
5.3.4	Preparo da solução de cianocomplexos de ouro e de cobre	94	
5.3.5	Adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre em carvão ativado	95	
5.3.6	Identificação dos cianocomplexos através da espectroscopia Raman	95	
5.4	Resultados e discussão	95	
5.4.1	Área superficial e teor de cinza dos carvões ativados	95	
5.4.2	Grupos superficiais e ponto de carga zero dos carvões ativados	96	
5.4.3	Efeito dos diferentes tipos de carvão ativado na adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre	97	
5.4.4	Efeito do excesso de cianeto livre na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado	97	
5.4.5	Efeito da presença de cálcio na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado	101	
5.4.6	Efeito da areação na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado	102	
5.4.7	Especiação dos cianocomplexos de cobre e ouro em soluções aquosas através da espectroscopia Raman	102	
5.5	Discussão de resultados	106	
5.5.1	Efeito dos diferentes tipos de carvão ativado na adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre	106	
5.5.2	Efeito do excesso de cianeto livre na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado	108	
5.5.3	Efeito da presença de cálcio na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado	109	
5.5.4	Efeito da areação na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado	112	
5.6	Conclusões	113	
6	Considerações Finais	114	
7	Sugestões para trabalhos futuros	116	
8	Referências Bibliográficas	117	
Apêndice	A	Análise da superfície do carvão ativado Picagold G210 carregada com $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	131
Apêndice	B	Aplicação de cálculos DFT e do princípio da equalização da eletronegatividade no estudo da Adsorção de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ em carvão ativado	137
Apêndice	C	Dados Experimentais	145
Apêndice	D	Publicações relacionadas à tese	154

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1	Resultados experimentais de XPS de ouro adsorvido em amostras de HOPG (Sibrell e Miller, 1992)	18
Tabela III.1	Frequências de vibração no espectro Raman atribuídas a diferentes espécies contendo cianeto	32
Tabela III.2	Eletronegatividade das espécies cianetadas do sistema Cu-CN-H ₂ O	43
Tabela III.3	Valores das cargas parciais dos átomos constituintes das espécies cianetadas do sistema Cu-CN-H ₂ O	43
Tabela III.4	Energia livre padrão de formação para as espécies de cobre e cianeto (kJ mol ⁻¹) (Bard et al., 1985; Wagman et al., 1982; Izatt et al., 1962,1967)	46
Tabela IV.1	Energia livre de formação padrão das espécies (kJ.mol ⁻¹) utilizadas nos cálculos termodinâmicos do sistema Cu-CN-H ₂ O (Bard et al., 1985; Wagman et al., 1982; Izatt et al., 1962,1967)	63
Tabela IV.2	Propriedades físico-químicas dos carvões ativados	64
Tabela IV.3	Carregamento de cobre em pH 5 e 10,5 na resina Amberlite IRA 458Cl para solução de 7,4mmol.L ⁻¹ Cu(470mg.L ⁻¹) e razão molar CN/Cu de 3.	73
Tabela V.1	Origens e características dos carvões ativados utilizado no presente trabalho	96
Tabela V.2	Valores da densidade de grupos funcionais superficiais dos carvões ativado obtidos pela titulação de Boehm	96
Tabela A.1	Picos Raman assinalados para diferentes componentes de ouro e cianeto	135
Tabela C.1	Efeito do pH na distribuição dos cianocomplexos de cobre, na solubilidade do cianeto de cobre, na eletronegatividade e no potencial químico total do sistema Cu-CN-H ₂ O. Para seguintes condições: [Cu]=0,1mol.L ⁻¹ , razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C	145
Tabela C.2	Efeito da razão molar CN/Cu na distribuição dos cianocomplexos de cobre, na eletronegatividade e no potencial químico total do sistema Cu-CN-H ₂ O. Para seguintes condições: [Cu]=0,1mol.L ⁻¹ , pH 10,5 e temperatura de 25°C	145
Tabela C.3	Efeito da concentração de cobre na distribuição dos cianocomplexos de cobre, na eletronegatividade e no potencial químico total do sistema Cu-CN-H ₂ O. Para seguintes condições: pH 10,4, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C	146
Tabela C.4	Efeito do pH na adsorção dos cianocomplexos de cobre para os diferentes amostras de carvão ativado. Para as seguintes condições: relação CN/Cu 4, relação sólido/líquido 100, 25°C	147
Tabela C.5	Concentração de cobre no efluente de saída da coluna contendo o leito de da resina Amberlite IRA 458Cl. Solução carregamento: 7,9mmol.L ⁻¹ Cu (500mg.L ⁻¹) e razão molar CN/Cu =3.	148
Tabela C.6	Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L ⁻¹ (7,9mmol.L ⁻¹ Cu) e	148

razão molar CN/Cu 3 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.

Tabela C.7	Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L^{-1} ($7,9\text{mmol.L}^{-1}$ Cu) e razão molar CN/Cu 4 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	149
Tabela C.8	Efeito do carvão ativado na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de 250mgAu.L^{-1} ($1,26\text{mmol.L}^{-1}$ Au) e 250mgCu.L^{-1} ($3,93\text{mmol/L}$ Cu), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	149
Tabela C.9	Efeito do excesso de cianeto na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de 250mgAu.L^{-1} ($1,26\text{mmol.L}^{-1}$) e 250mgCu.L^{-1} ($3,93\text{mmol/L}$ Cu), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	150
Tabela C.10	Efeito do excesso de cianeto representado pela razão molar CN/Cu sobre o equilíbrio de adsorção ouro/cobre no carvão ativado Picagold G210 a 25°C. Para uma solução cianetada de 250mg.L^{-1} Au ($1,3\text{mmol.L}^{-1}$ Au) e 250mgCu.L^{-1} ($3,9\text{mmol.L}^{-1}$ Cu), pH 10,5 e razão Líquido/Sólido de 100	150
Tabela C.11	Efeito de $0,25\text{mol.L}^{-1}$ CaCl_2 na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de 250mg.L^{-1} Au ($1,3\text{mmol.L}^{-1}$ Au) e 250mgCu.L^{-1} ($3,9\text{mmol.L}^{-1}$ Cu), pH 10,5 e razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	151
Tabela C.12	Efeito da aeração (567L.min^{-1} Ar) na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de 250mg.L^{-1} Au ($1,3\text{mmol.L}^{-1}$ Au) e 250mgCu.L^{-1} ($3,9\text{mmol.L}^{-1}$ Cu), pH 10,5 e razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Efeito da estrutura porosa do carvão ativado na adsorção de moléculas (Alpha Carbo, 2012)	3
Figura 1.2	Diagrama das principais mudanças na estrutura do carvão ativado durante a faixa de aquecimento entre 1100-3300K (Marsh, 1991)	6
Figura 1.3	Efeito do teor de aromaticidade do adsorvente na adsorção do $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (Ibrado e Fuerstanau, 1992)	13
Figura 1.4	Efeito da presença de grupos fenólicos e carboxílicos do adsorvente na adsorção do $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (Ibrado e Fuerstanau, 1992)	13
Figura 1.5	Modelo de adsorção do diciano aurato (I) nos planos gráfiticos do carvão ativado, como $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em valores de pH básico e como $\text{Au}_4(\text{CN})_5^-$ em valor pH ácido (Jones et al., 1989).	15
Figura 1.6	Efeito da concentração de cobre e da razão molar CN/Cu no equilíbrio de carregamento de cianocomplexos de cobre em carvões ativados (Dai et al, 2010)	21
Figura 3.1	Diferentes estruturas estudadas para os complexos de cianeto de cobre (I) com número de coordenação 6, 5 e 4.	29
Figura 3.2	Estruturas otimizadas das espécies (a) $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, (b) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, (c) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ e (d) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ com seus respectivos comprimentos de ligação.	31
Figura 3.3	Efeito do pH na especiação dos cianocomplexos de cobre para as seguintes condições: $[\text{Cu}]=0,1\text{mol/L}$, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C	33
Figura 3.4	Efeito da razão molar CN/Cu na especiação dos cianocomplexos de cobre nas seguintes condições: $[\text{Cu}]=0,1\text{mol.L}^{-1}$, pH 10,5 e temperatura de 25°C .	36
Figura 3.5	Efeito da concentração de cobre na especiação de seus cianocomplexos nas seguintes condições: razão molar CN/Cu=4,0, pH=10,5 e temperatura de 25°C .	37
Figura 3.6	Diagrama de solubilidade (a) e distribuição de espécies (b) para o sistema Cu-CN- H_2O . Para seguintes condições: $[\text{Cu}]=0,1\text{mol.L}^{-1}$, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C	38
Figura 3.7	Diagrama de distribuição de espécies de acordo com razão molar CN/Cu para o sistema Cu-CN- H_2O . Para seguintes condições: $[\text{Cu}]=0,1\text{mol.L}^{-1}$, pH 10,5 e temperatura de 25°C .	40
Figura 3.8	Diagrama de distribuição de espécies de acordo com concentração total de cobre em solução para o sistema Cu-CN- H_2O . Para seguintes condições: razão molar CN/Cu=4, pH 10,5 e temperatura de 25°C .	41
Figura 3.9	Modificação de eletronegatividade e cargas parciais com a saída de molécula de água da estrutura dos cianocomplexos	44
Figura 3.10	Efeito da eletronegatividade (a) e do valor absoluto das cargas parciais dos átomos de carbono e nitrogênio na frequência do	47

modo simétrico de vibração ativa no espalhamento Raman

Figura 3.11	Efeito do pH na eletronegatividade e no potencial químico dos cianocomplexos de cobre para o sistema Cu-CN-H ₂ O. Nas condições: [Cu]=0,1mol/L, razão molar CN/Cu de 3,5 e temperatura de 25°C.	49
Figura 3.12	Efeito do pH na eletronegatividade e no potencial químico dos cianocomplexos de cobre para o sistema Cu-CN-H ₂ O. Nas condições: [Cu]=0,1mol/L, razão molar CN/Cu de 3,5 e temperatura de 25°C.	50
Figura 3.13	Efeito da concentração de cobre na eletronegatividade e no potencial químico dos cianocomplexos de cobre para o sistema Cu-CN-H ₂ O. Nas condições: razão molar CN/Cu=4, pH 10,5 e temperatura de 25°C.	52
Figura 4.1	Mudança de cargas superficiais do carvão ativado com aumento do pH	67
Figura 4.2	Diagrama Eh-pH para sistema Cu-CN-H ₂ O para a razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C. A atividade de todas as espécies solúveis de cobre é igual a 7,9mmol.L ⁻¹ .	68
Figura 4.3	Efeito do pH (a) para solução de razão molar CN/Cu=4 e da razão molar CN/Cu (b) para uma solução de pH 10,5 na distribuição dos cianocomplexos de cobre para sistema Cu-CN-H ₂ O na temperatura de 25°C. A concentração de cobre total em solução é igual a 7,9mmol.L ⁻¹ .	68
Figura 4.4	Efeito do pH na adsorção dos cianocomplexos de cobre para os diferentes amostras de carvão ativado. Concentrações iniciais de cobre:1,6, a 15,8mmol.L ⁻¹ , relação CN/Cu 4, relação sólido/líquido 100, 25°C.	71
Figura 4.5	Carregamento da Resina IRA 458Cl com solução de 7,9mmol.L ⁻¹ Cu (500mg.L ⁻¹) e razão molar CN/Cu =3 para o pH de solução 5 e 10,5.	74
Figura 4.6	Espectro Raman da solução de 7,9mol.L ⁻¹ Cu (500mg.L ⁻¹) e razão molar CN/Cu =3 para o pH de solução 5 e 10,5.	75
Figura 4.7	Espectro Raman da resina Amberlite IRA 458Cl carregada por uma solução de 7,9mol.L ⁻¹ Cu (500mg.L ⁻¹) e razão molar CN/Cu =3 para o pH de solução 5 (a) e 10,5 (b).	76
Figura 4.8	Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L ⁻¹ (7,9mmol.L ⁻¹ Cu) e razão molar CN/Cu 3 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	79
Figura 4.9	Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L ⁻¹ (7,9mmol.L ⁻¹ Cu) e razão molar CN/Cu 4 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	80
Figura 4.10	Efeito da pré-adsorção de cátions na superfície do carvão ativado Picagold G210 na adsorção dos cianocomplexos de cobre. Para uma solução cianetada 500mgCu.L ⁻¹ (7,87mmol L ⁻¹ Cu) e razão molar CN/Cu 4 a 25°C. Razão Líquido/Sólido de 100	81
Figura 4.11	Adsorção dos íons cálcio sobre os grupos carboxílicos de uma superfície do carvão ativado de baixa densidade de grupos funcionais	84
Figura 4.12	Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção dos cianocomplexos de cobre (a) pH da solução abaixo do PZC do carvão; (b) pH da solução igual PZC; (c) pH da solução acima do	86

	PZC do carvão e (d) adsorção de cobre acima do PZC do carvão com a superfície modificada pela adsorção de cálcio	
Figura 5.1	Efeito do carvão ativado na adsorção de (a) ouro e (b) de cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30. Para uma solução cianetada de 250mgAu.L ⁻¹ (1,26mmolAu.L ⁻¹) e 250mgCu.L ⁻¹ (3,93mmol/L Cu), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	98
Figura 5.2	Efeito da adição de 200mg.L ⁻¹ de cianeto livre na adsorção de ouro e de cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30, em comparação a adsorção destes metais sem a presença de cianeto livre. Para uma solução cianetada de 250mg.L ⁻¹ Au(1,26mmol.L ⁻¹) e 250mg.L ⁻¹ Cu (3,93mmol.L ⁻¹), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	99
Figura 5.3	Efeito do excesso de cianeto representado pela razão molar CN/Cu sobre o equilíbrio de adsorção ouro/cobre no carvão ativado Picagold G210 a 25°C. Para uma solução cianetada de 250mg.L ⁻¹ Au (1,3mmol.L ⁻¹ Au) e 250mg.L ⁻¹ Cu (3,9mmol.L ⁻¹ Cu), pH 10,5 e razão Líquido/Sólido de 100.	100
Figura 5.4	Efeito da adição de 0,25mol.L ⁻¹ CaCl ₂ na adsorção de ouro e de cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30. Para uma solução cianetada de 250mg.L ⁻¹ Au (1,26mmol.L ⁻¹) e 250mg.L ⁻¹ Cu (3,93mmol.L ⁻¹), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	103
Figura 5.5	Efeito da aeração da solução (567L.min ⁻¹) na adsorção de ouro e de cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30. Para uma solução cianetada de 250mg.L ⁻¹ Au (1,26mmol.L ⁻¹) e 250mg.L ⁻¹ Cu (3,93mmol.L ⁻¹), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	104
Figura 5.6	Espectro Raman da solução de KAu(CN) ₂ (250mg.L ⁻¹ Au) para o pH 10,5 e temperatura de 25°C.	105
Figura 5.7	Efeito da razão molar CN/Cu, 0,25mol.L ⁻¹ CaCl ₂ e da aeração (567L.h ⁻¹ de ar durante 24h) na especiação dos cianocomplexos de cobre (250mg.L ⁻¹ Cu) na condição de pH 10,5 e temperatura de 25°C.	
Figura 5.8	Efeito da densidade total de grupos funcionais do carvão ativado na razão Au/Cu após 24h de contato com uma solução cianetada de 250mg.L ⁻¹ Au (1,26mmol.L ⁻¹) e 250mg.L ⁻¹ Cu (3,93mmol.L ⁻¹), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.	107
Figura 5.9	Estrutura geométrica dos cianocomplexos ouro e de cobre.	108
Figura 5.10	Modificação das propriedades de adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre pelo carvão ativado proporcionada pela adsorção íons cálcio na superfície.	111

ABSTRACT

The trend in the increase of mining complexes, low-grade ores has led to the exploitation of gold ores with a high Cu/Au ratio. The presence of soluble copper in CIP(carbon-in-pulp)/CIL(carbon-in-leach) circuits results in the competition of its complexes by adsorption sites on activated carbon. The study of copper adsorption on activated carbon can contribute to minimize the detrimental effects of copper on gold cyanidation. Initially, the speciation of the Cu-CN-H₂O system was investigated by means of thermodynamic stability diagrams, Raman spectroscopy calculations DFT (density functional theory) calculation. The DFT calculations demonstrated that the linear (Cu(CN)₂⁻), trigonal plane (Cu (CN)₃²⁻) and tetrahedral (Cu(CN)₄³⁻) complexes are the most stable ones amongst the cyanide/hydrated species and thus, these are the expected predominant geometries in cyanide solutions. Raman spectroscopy indicated that the Cu(CN)₃²⁻ is the dominant species in a wide range of pH (5-10.5), copper concentration (0.02 to 0.2mol.L⁻¹) and CN/Cu molar ratio (<7). The predominance of Cu (CN)₄³⁻ is observed only in high pH values (>10.5) and high CN/Cu ratio (≥7). The Cu(CN)₂⁻ species was not detected. Partial charge values, calculated by the principle of electronegativity equalization, have shown that the strength of the bond C≡N decreases with the increase of the number of cyanide groups in the complex, which implies in the decrease of the respective Raman vibration frequencies and the complex's stability. In a second approach, the mechanism of copper cyanide complexes adsorption on different samples of activated carbon was investigated. The electrostatic interaction model proposed here considers the effects of the physical chemistry features of the samples, such as the point of zero charge (PZC) and the functional group density, and was consistent with the experimental results. The adsorption of copper was favored in pH <PZC by the attraction between the positively charged surface of the activated carbon and the negatively charged, copper cyanide complexes. The adsorption of the species Cu(CN)₃²⁻ (CN/Cu=3) was favored by the increase in the ionic strength. The presence of calcium ions (Ca²⁺) promoted additional copper adsorption by the establishment of a local excess of positive charges that are balanced by adsorption of the copper(I) cyanide complexes. Finally, the effects of CIP process parameters (i.e. type of coal, excess of cyanide, presence of Ca²⁺ and aeration) in the selective adsorption of gold were studied. The activated carbons with lower functional group density (≤1.2μeq.m⁻²) were more selective to gold adsorption. The excess of cyanide (CN/Cu> 4) favored selectivity, however, high concentrations of cyanide decreased gold adsorption. The presence of Ca²⁺ increased gold adsorption in 22%, which canceled the positive effect of calcium on the copper adsorption, as observed in single metal solutions. The aeration of the solution increased the adsorption of copper by 4 times and decreased adsorption of gold. This result was related to the greater stability of the Cu (CN)₃²⁻, as indicated by Raman spectroscopy.

RESUMO

A tendência no aumento da lavra de minérios complexos e de mais baixos teores tem levado à exploração de minérios de ouro com elevada relação Cu/Au. A presença de cobre solúvel em circuitos CIP(carbono in pulp)/CIL(carbono in leach) resulta na competição de seus complexos por sítios de adsorção no carvão ativado. O estudo da adsorção de cobre em carvão ativado visa contribuir para minimizar os efeitos do cobre na cianetação de ouro. Inicialmente, investigou-se a especiação do sistema Cu-CN-H₂O, através de diagramas de estabilidade termodinâmica, espectroscopia Raman e cálculos de estruturas via DFT (*density functional theory*). Os cálculos DFT demonstraram que os complexos linear (Cu(CN)₂⁻), trigonal plano (Cu(CN)₃²⁻) e tetraédrico (Cu(CN)₄³⁻) são os mais estáveis dentre as espécies cianetadas/hidratadas e assim, estas são as geometrias preponderantes em soluções cianetadas. Os espectros Raman indicaram que o Cu(CN)₃²⁻ é a espécie dominante em amplas faixas de pH (5-10,5), concentração de cobre (0,02 a 0,2mol.L⁻¹) e razão molar CN/Cu (<7). A predominância do Cu(CN)₄³⁻ é observada apenas em valores elevados de pH (>10,5) e razão CN/Cu (≥7). A espécie Cu(CN)₂⁻ não foi detectada. Os valores das cargas parciais dos átomos nos complexos mostraram, segundo o princípio de equalização da eletronegatividade, que o aumento de coordenação desfavorece a força de ligação C≡N, refletindo na queda da frequência de vibração Raman e na estabilidade. Em uma segunda etapa, investigou-se a adsorção dos cianocomplexos de cobre em diferentes amostras de carvão ativado. O modelo de interação eletrostática, aqui proposto considerou os efeitos das características físico-químicas do carvão ativado, como ponto de carga zero (PZC) e densidade grupos funcionais, e mostrou-se coerente com os resultados experimentais. Valores de pH<PZC favorecem a adsorção do cobre, pela atração entre a superfície positiva do carvão e os cianocomplexos de cobre negativos. A adsorção da espécie Cu(CN)₃²⁻ (CN/Cu= 3) é favorecida pela elevação da força iônica. A presença de íons cálcio (Ca²⁺) favorece ainda mais a adsorção, por estabelecer localmente um excesso de cargas positivas que é compensado pela interação eletrostática com os cianocomplexos de cobre. Por fim, foram estudados os efeitos de parâmetros do processo CIP (*i.e.*, tipo de carvão, excesso de cianeto, presença de íons Ca²⁺ e aeração) na seletividade de adsorção de ouro na presença de cobre. Os carvões de menor densidade de grupos funcionais (≤1,2μeq.m⁻²) mostraram-se mais seletivos ao ouro. O excesso de cianeto (CN/Cu>4) favorece seletividade do carvão pelo ouro, contudo, elevadas concentrações de cianeto diminuem a adsorção deste metal. A presença de Ca²⁺ elevou a adsorção de ouro em 22%, o que anulou o efeito positivo do cálcio na redução na adsorção de cobre observada em soluções monocomponente. A aeração da solução aumentou a adsorção de cobre em 4 vezes e diminuiu a adsorção de ouro. Este resultado foi relacionado à maior estabilidade do Cu(CN)₃²⁻, indicada pela espectroscopia Raman.

1. Introdução

A lixiviação direta de minérios de ouro por cianeto resulta, em geral, em soluções diluídas contendo o metal. A adsorção em carvão ativado é a principal forma de se concentrar o licor antes da etapa de recuperação do metal. A seletividade do carvão ativado para a adsorção do diciano aurato (I) em relação aos outros cianocomplexos, tais como: cobre, ferro, níquel, zinco cobalto e antimônio (Bansal e Goyal, 2005), é um dos principais fatores de sucesso da aplicação do processo CIP (*carbon in pulp*) na extração do ouro (Ibrado e Fuerstanau, 1989). Entretanto, essa seletividade é comprometida pelo aumento da concentração dos outros metais. Em soluções contendo concentrações mais elevadas de cobre, por exemplo, ocorre a competição entre cianocomplexos áureo e cuprosos por sítios reativos do carvão ativado (Coderre e Dixon, 1999; Tran *et al.*, 1997; Deschenes e Prudhomme, 1997; Nguyen *et al.*, 1997; Sceresini e Richardson, 1991; Sceresini e Staunton, 1991; Muir *et al.*, 1989). O aumento da quantidade de cobre adsorvida no carvão ativado exige o aumento do inventário de carvão no circuito CIP e, na etapa seguinte, o licor eluído do carvão, contaminado com cobre, gera a redução de eficiência de corrente na eletrorrecuperação.

Apesar das dificuldades técnicas impostas pela presença dos cianocomplexos de cobre nos circuitos CIP, poucos trabalhos na literatura discutem a adsorção de cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado, abordando-a apenas em modelos teóricos e observações práticas voltadas à recuperação de ouro (Breuer *et al.*, 2005; Fleming e Nicol, 1984; Liebenberg e van Deventer, 1998; Sceresini e Staunton, 1991). Algumas intervenções no processo, como o aumento do pH da solução e da concentração de cianeto livre (Dekock e Vandeventer, 1995; Liebenberg e Van Deventer, 1997; Liebenberg e Van Deventer, 1998), visam diminuir a adsorção dos cianocomplexos cuprosos pelo carvão ativado, evitando assim a competição destes cianocomplexos por sítios ativos do carvão. No entanto, elevadas concentrações de cianeto livre podem desfavorecer a adsorção de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ pelo carvão ativado, pois neste caso, haverá a competição entre os íons CN^- e o diciano aurato (I) (Fleming e Nicol, 1984). Com isto, não é bem estabelecido como ocorre a adsorção de cobre em carvão ativado.

1.1 – O carvão ativado

Carvão ativado é o termo genérico para uma família de materiais de carbono altamente porosos, que de forma geral não podem ser caracterizados por uma fórmula

estrutural ou análise química (Hassler, 1974). O volume dos poros do carvão ativado é da ordem de $0,2\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ e a área interna é superior a $400\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, medida através da adsorção do nitrogênio pelo método BET (Bansal e Goyal, 2005).

A estrutura do carvão ativado, de forma geral, possui a característica de ser polidispersa em relação aos seus poros. A classificação de poros sugerida por Dubinin (1960) e adotada pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) toma como base o diâmetro de poros cilíndricos, que podem ser classificados em: (i) microporos (poros com diâmetro $<2\text{nm}$), (ii) mesoporos (poros com diâmetro variando entre 2 e 50nm) e (iii) macroporos (poros com diâmetros $>50\text{nm}$). Os microporos representam uma grande parcela da área superficial do carvão ativado (em torno de 95%) e do microvolume, portanto, são responsáveis pela elevada capacidade de adsorção do carvão ativado. Os mesoporos contribuem com cerca de 5% da área interna. Já os macroporos colaboram de forma pouca significativa para a área superficial interna total do carvão, sendo sua principal função servir como passagem de moléculas de adsorbato em direção aos micro e mesoporos (Bansal e Goyal, 2005).

O tamanho dos poros desenvolvidos durante o processo de ativação é determinante no comportamento de adsorção no carvão. Os poros atuam como uma espécie de peneira, a qual impede a passagem de moléculas maiores do que o seu diâmetro, selecionando as moléculas a serem adsorvidas. Na Figura 1.1 é ilustrado o caso no qual duas moléculas de adsorbato competem por superfícies adsorventes ou sítios.

A adsorção de moléculas no carvão ativado ocorre como resultado do desbalanceamento de forças intermoleculares sobre os átomos de carbono constituintes da superfície das paredes dos poros. Este é um fenômeno inerente a todas as superfícies. A fim de compensar este desbalanceamento, as moléculas são adsorvidas de fases gasosas ou aquosas, sendo atraídas para a superfície. A adsorção diz respeito à energia de interação entre adsorvente e adsorbato e, para que ocorra, é necessário que haja uma variação negativa de energia livre ($\Delta G < 0$). Durante a adsorção ocorre, em geral, uma variação entrópica negativa, fazendo com que o resultado da Equação (1.1) seja uma variação entálpica negativa, tornando a adsorção um processo exotérmico:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

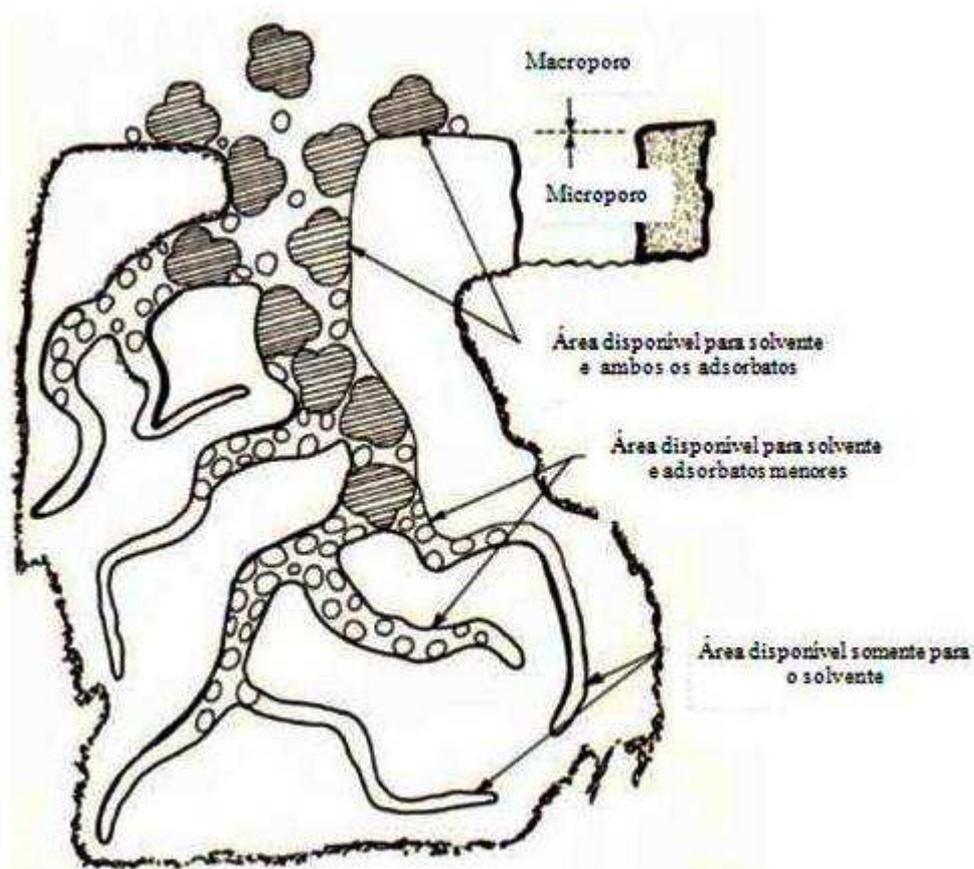


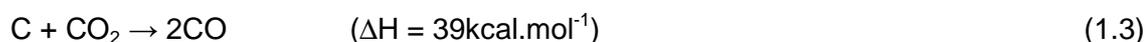
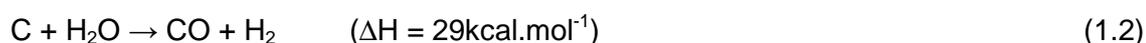
Figura 1.1 – Efeito da estrutura porosa do carvão ativado na adsorção de moléculas.
(Alpha carbo, 2012).

onde ΔH é a variação da entalpia do sistema, ΔG é a variação da energia livre, ΔS é a variação da entropia e T a temperatura absoluta.

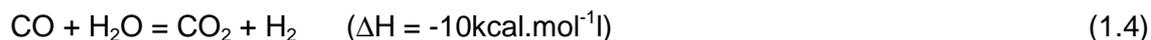
Em geral, os parâmetros que influenciam o comportamento da adsorção de diferentes adsorbatos no carvão ativado são: (i) a temperatura (normalmente o aumento da temperatura tem um efeito negativo sobre a adsorção), (ii) o pH da solução (carvões geralmente têm baixa afinidade por íons, especialmente com elevada razão carga/superfície, contudo o pH tem um efeito ionizador sobre as superfícies de alguns carvões ativados e podem modificar esta afinidade), (iii) a natureza química das espécies presentes, juntamente com as concentrações relativas das mesmas e (iv) a distribuição granulométrica das partículas de carvão ativado. Além destes, fatores como a difusão das moléculas nos macroporos influenciam diretamente no tempo de reação.

Os materiais normalmente utilizados na fabricação de carvão ativado são a madeira, a turfa, a casca de coco, o betume, o antracito, o coque de petróleo e sementes de frutas. A matéria-prima empregada influencia na aplicação final do carvão. Os carvões originados a partir de madeira são aplicados em tratamentos de efluentes gerados em descolorações de tecidos e no tratamento de água, enquanto aqueles produzidos a partir de casca de coco são mais usados para adsorção de gases ou na metalurgia do ouro (Marsden e House, 2006).

A carbonização de materiais carbonosos é a principal forma de ativação ou modificação de superfície do carvão. O processo de carbonização do carvão é conduzido na presença de um agente oxidante adequado como H_2O , ar, dióxido de carbono ou uma mistura destas fases sob temperaturas que variam de 800 a 1000°C. Durante a carbonização, o carvão desenvolve uma área superficial extensa e uma estrutura porosa de dimensões moleculares. O oxigênio é introduzido na superfície do carvão durante a queima das suas porções mais reativas. Acredita-se que esta oxidação ocorra em diferentes taxas e em partes distintas das superfícies, que se adéquam, criando novos poros. A oxidação do material carbonoso pela H_2O ou por dióxido de carbono ocorre de acordo com as seguintes reações endotérmicas:



A reação da H_2O com o carbono (Equação (1.2)) é acompanhada por uma segunda, sendo esta catalisada pela superfície do carvão.



O tratamento térmico, descrito acima, causa modificações na estrutura do carvão. Com o aumento da temperatura de carbonização, ocorre a polimerização de cadeias alifáticas ou aromáticas da matéria prima, resultado em um sistema de anéis benzenos planares condensados. Com isto, a formação do carvão ativado, o qual é possível em determinadas faixas de temperaturas, ocorre como resultado de uma formação de ligações C-C entre planos vizinhos. Na faixa de temperatura de 400 a 700°C, os anéis condensados crescem gradativamente, mas os átomos de carbono periféricos são ligados quimicamente com átomos de hidrogênio aos grupos de hidrocarbonetos. Portanto estas substâncias são condensadas em sólidos moleculares, que possuem elevada resistividade elétrica, típica dos carvões ativados. Entre 700-800°C, muitos átomos de hidrogênio ou grupos de hidrocarbonetos são expelidos do material, levando à formação de pequenos cristais com uma estrutura similar ao grafite. Na Figura 1.2 é mostrado um diagrama que tenta resumir os principais estágios envolvidos na formação do carvão grafitizado (Marsh, 1991). Conforme ilustrado, com o aumento do aquecimento, a planaridade aumenta e a ocorrência de defeito tende a diminuir.

As alterações na superfície do carvão são também realizadas através da introdução ou exclusão de heteroátomos, diferentes do oxigênio. Estas modificações superficiais mudam o comportamento do carvão em relação à adsorção de certos componentes e podem ser realizadas pela formação de diferentes grupos funcionais: (i) carbono-hidrogênio formados durante o tratamento térmico do carvão com o gás hidrogênio em elevadas temperaturas, (ii) carbono-nitrogênio formadas na superfície pelo tratamento do carvão com amônia ou ácido nítrico, (iii) carbono-enxofre formados pelo tratamento do carvão com enxofre (elementar, disulfeto de carbono, H₂S ou SO₂) e (iv) carbono-halogênio no tratamento da superfície de carbono com o halogênio na fase gasosa ou em uma fase aquosa (ex: Cl_{2(g)} ou HCl). Como estes grupos superficiais são ligados ou retidos nas bordas das folhas aromáticas, esta região deverá ser o local preferencial da superfície do carvão para a adsorção de componentes polares.

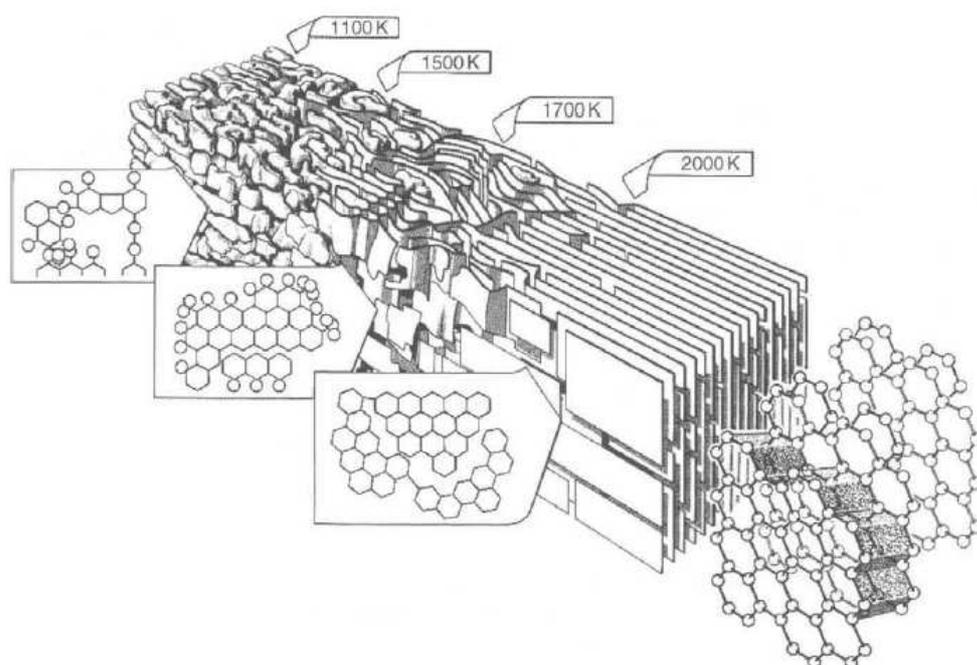


Figura 1.2 – Diagrama das principais mudanças na estrutura do carvão ativado durante a faixa de aquecimento entre 1100-3300K (Marsh, 1991)

1.2 - Mecanismos de adsorção diciano aurato (I) em carvão ativado

A adsorção do cobre em carvão ativado é investigada no contexto da cianetação de minérios de ouro. Os mecanismos de adsorção do ouro serão discutidos em detalhes, tendo em vista este contexto e como balizador dos estudos com o cobre.

As propostas de mecanismos de adsorção do cianocomplexo de ouro de soluções alcalinas pelo carvão ativado serão agrupadas em quatro categorias: (i) adsorção do ouro como $[M^{n+}][Au(CN)_2^-]_n$ (onde $M^{n+} = Ca^{2+}, H^+, Na^+, K^+$), (ii) adsorção da espécie $Au(CN)_2^-$ seguida pela degradação parcial do complexo a $Au(CN)$, (iii) adsorção da espécie $[M^{n+}][Au(CN)_2^-]_n$ com sua posterior redução parcial e (iv) adsorção da espécie do diciano aurato (I) na estrutura gráfica do carvão ativado.

1.2.1 – Mecanismo de adsorção da espécie $[M^{n+}][Au(CN)_2^-]_n$

Davidson (1974) propôs um mecanismo no qual o diciano aurato (I) é adsorvido como a espécie neutra $[M^{n+}][Au(CN)_2^-]_n$ e a extensão da adsorção desta espécie depende da concentração e da característica do cátion “espectador” (M^{n+}) presente na solução. A ordem de afinidade dos íons alcalinos que aumentam a adsorção do complexo áureo é: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+$. Esta determinação é considerada a maior contribuição do trabalho deste pesquisador.

De acordo com a ordem apresentada, o par iônico $[Ca^{2+}][Au(CN)_2^-]_2$ tem uma maior afinidade pelo carvão ativado do que o par iônico $[Na^+][Au(CN)_2^-]$, o que está de acordo com a prática industrial, já que uma solução de NaOH/NaCN é utilizada na eluição do diciano aurato (I). Adams *et al.* (1987(a), (b) e (c)) demonstraram que este efeito está relacionado ao tamanho dos cátions que formam o par iônico $M^{n+}[Au(CN)_2^-]_n$, uma vez que, os íons ou as moléculas de raios iônicos maiores apresentam-se fracamente hidratados, aumentando assim a hidrofobicidade do par iônico, e tornando-o mais compatível com a fase orgânica, ou seja, favorecendo a adsorção. Consequentemente, os cátions com menores raios iônicos têm um efeito negativo sobre o coeficiente de distribuição do ouro (fase orgânica/fase aquosa). Este efeito é atribuído à forte eletrofilicidade destes íons e dos grupos cianetos eletrodoadores do ânion diciano aurato (I), que polarizam as moléculas de água ao seu redor (equação (1.5)). Esta característica torna desfavorável a adsorção de pares iônicos como $[Li^+][Au(CN)_2^-]$, pelo carvão ativado.



Adams e Fleming (1989) demonstraram que o coeficiente de distribuição de ouro (equação 1.6) diminui com o aumento do pH e que o carregamento de potássio (K) e cálcio (Ca) são bastante próximos ao da estequiometria dos pares iônicos $[K^+][Au(CN)_2^-]$ e $[Ca^{2+}][Au(CN)_2^-]_2$, respectivamente (equação 1.7). De acordo com os autores, para valores de pH menores que 7, o ouro foi possivelmente carregado como diciano aurato (I) ácido ($HAu(CN)_2$) (equação 1.8). Os autores sugeriram que em valores de pH ácidos, o ouro é inicialmente carregado como par iônico ($[K^+][Au(CN)_2^-]$ ou $[Ca^{2+}][Au(CN)_2^-]_2$, com a substituição posterior dos cátions K^+ e Ca^{2+} pelo H^+ (Equação 1.9).

$$D = [Au]_{\text{carvão}}/[Au]_{\text{fase aquosa}} \quad (1.6)$$



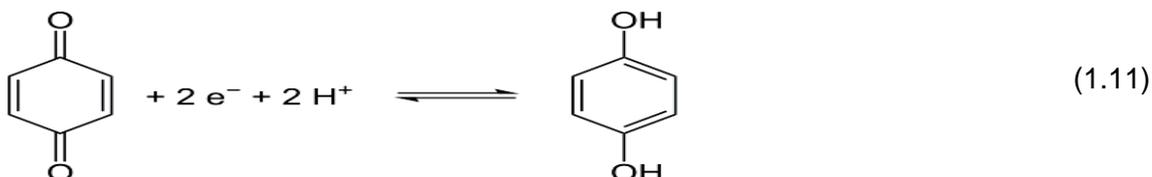
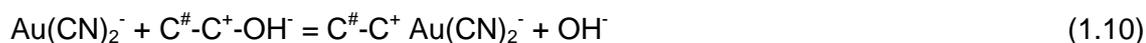
onde a $C^{\#}$ indica a fase carvão.

O mecanismo de adsorção do $Au(CN)_2^-$ não pode ser inteiramente comprovado pela formação do par iônico, uma vez que é esperado que contra-íons (cátions) sejam sempre co-adsorvidos juntamente com diciano aurato (I) ($Au(CN)_2^-$) pelo carvão de forma a obedecer ao princípio da eletroneutralidade. Entretanto, o fato da adsorção de cianocomplexos de maior carga iônica (e.g. $Cu(CN)_3^{2-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$,) pelo carvão ativado ser desfavorecida, contraria o mecanismo de adsorção do par iônico neutro (Ibrado e Fuerstanau, 1989). Do ponto de vista eletrostático, esperar-se-ia que um cátion de carga elevada elevasse a adsorção de cianocomplexos de maior carga em detrimento de complexos de menor carga ou neutro (e.g. $Au(CN)_2^-$ e $Hg(CN)_2$), o que contradiz os resultados experimentais.

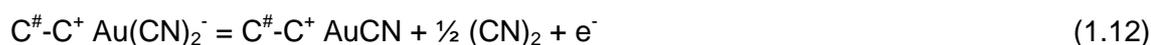
1.2.2 – Adsorção do $Au(CN)_2^-$ seguida pela degradação do complexo a AuCN

Durante processo de recuperação de ouro de soluções cianetadas estão presentes íons hidroxila (OH^-) que podem realizar trocas aniônicas com cianocomplexos como $Au(CN)_2^-$ e $Ag(CN)_2^-$ (Equação 1.10) (Adams *et al.*, 1987(a), (b) e (c)). De acordo com as observações de Tushida e Muir (1986 (a),(b)), durante a troca iônica entre os íons hidroxila e diciano aurato (I) ocorre uma redução de potencial redox da solução, o que deveria conferir à adsorção do ouro pelo carvão ativado um caráter oxidativo. A reação catódica do carvão juntamente com a diminuição no

potencial foi consistente com a redução do oxigênio adsorvido na superfície ou de grupos funcionais como a quinona (Equação 1.11).



A reação oxidativa proposta por Feldtman (1914) (equação 1.12) sugere que é possível à oxidação de um dos íons cianeto presente no complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, decompondo o complexo de ouro a AuCN (Tushida *et al.*, 1984, 1986(a),(b)). Entretanto, a oxidação do cianeto não foi observada nos estudos de voltametria, uma vez que não houve nenhuma evidência da formação de cianogênio (CNO^-) (Equação 1.13), embora, existam razões para que a proposição da degradação do cianeto seja considerada verdadeira. Dentre elas, é conhecido que os cianocomplexos podem ser decompostos por luz UV (Bernadin, 1970), formando o radical livre CN^0 , que é um dos intermediários na reação de oxidação do CN^- a $(\text{CN})_2$ em eletrodos de platina. Além disso, a constatação do cianogênio não é trivial, pois esta espécie é rapidamente hidrolisada e decomposta em condições ambientes a NH_3 e CO_3^{2-} (equações 1.13 e 1.14) (Tshuida, 1985).



A adsorção de espécies neutras como $[\text{K}^+][\text{Au}(\text{CN})_2^-]$, $[\text{K}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sugere que a hipótese da extração da espécie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ por troca iônica simples não é inteiramente satisfeita. Para uma baixa concentração da espécie $\text{KAu}(\text{CN})_2$, foi observado que o carvão adsorveu todo o ouro presente em solução, contudo, nem todos os íons potássio, equivalentes ao par iônico $[\text{K}^+][\text{Au}(\text{CN})_2^-]$, foram adsorvidos (Cook *et al.*, 1989). Isto indica que tanto a adsorção de espécies neutras ($\text{HAu}(\text{CN})_2$ ou AuCN) como de cianocomplexos carregados pode ocorrer. A confirmação da existência das espécies AuCN e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ no carvão foi obtida através de medidas de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) (Cook, 1989). A formação do AuCN seria decorrente da

decomposição do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (equação 1.15). O cianeto formado seria oxidado a CNO^- com sua posterior decomposição a NH_3 e CO_3^{2-} (Equação 1.14).



Entretanto, a análise das espécies de nitrogênio adsorvidas mostrou que o cianeto presente no carvão não conferia com a quantidade estequiométrica referente às espécies AuCN e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e, conseqüentemente, com a quantidade de NH_3 observada. No trabalho de Adams e Fleming (1989), as análises de infravermelho (FTIR) demonstraram que a formação da espécie de AuCN é somente observada após ensaios de eluição a quente com soluções de hidróxido de sódio e cianeto livre. A espécie AuCN é praticamente insolúvel na ausência de cianeto (Adams e Fleming, 1989). Outros trabalhos confirmaram que espécies como AuCN ou Au não são adsorvidas pelo carvão ativado (Cashion *et al.*, 1988; Adams e Fleming, 1989). Estes resultados indicam que a hipótese do mecanismo em que o AuCN é pouco fundamentada.

1.2.3 - Adsorção da espécie $\text{M}^{n+}(\text{Au}(\text{CN})_2^-)_n$ com sua posterior redução parcial

McDougall *et al.* (1980) propuseram o mecanismo em que o cianocomplexo de ouro é inicialmente adsorvido como o par iônico $\text{M}^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$, sofrendo, em seguida, uma redução, onde parte do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ é convertido de forma irreversível na espécie $\text{Au}(\text{CN})_x$, que seria um intermediário entre AuCN e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Através de medidas XPS, os autores concluem que o estado de oxidação do ouro é 0,3.

Em elevados carregamentos de ouro em carvão ativado, se o ouro fosse adsorvido como o par iônico $[\text{K}^+][\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ resultaria em uma razão molar Au/K igual a 1. Entretanto, de acordo com as medidas por XPS do carvão ativado carregado, mostrou-se que o ouro total deve estar distribuído entre as espécies $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e AuCN , sendo que a última se mostrou predominante (McDougall *et al.*, 1980). Em outros trabalhos, resultados de eluição de ouro do carvão ativado, indicaram que uma mistura de cianeto e hidróxido foi mais efetiva neste processo do que uma solução de hidróxido de sódio apenas. Este fato sugere que a formação da espécie AuCN pode ser significativa quando o carregamento de ouro é elevado (Adams e Fleming, 1989).

A elevada estabilidade da espécie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ dificultaria a degradação do cianocomplexo a espécies deficientes de cianeto como AuCN ou $\text{Au}(\text{CN})_x$. Com isto, dever-se-ia esperar que a adsorção de ouro sob as condições de temperatura ambiente ocorresse sem mudanças de especiação.

1.2.4 – Efeito do oxigênio na adsorção do cianocomplexo de ouro

O efeito do oxigênio na adsorção/dessorção dos cianetos metálicos em carvão ativado foi tratado em alguns trabalhos (Dixon *et al.*, 1978; McDougall *et al.*, 1980; Hughes *et al.*, 1984; Tsuchida *et al.*, 1984; Tsuchida *et al.*, 1986 (a),(b)). Dixon *et al.* (1978) observaram que o carregamento de ouro diminuiu quando este foi conduzido em atmosfera inerte. Hughes *et al.* (1984) propuseram o mecanismo de oxi-redução para o carregamento de vários ânions em carvão ativado, baseando-se nas mudanças de potencial redox do adsorvente em diferentes soluções. Segundo esta preposição, a adsorção da espécie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ poderia ser controlada pelas condições redox de componentes como o oxigênio e os grupos quinona (Equação 1.11). Entretanto, quando o carvão desoxigenado foi submetido a experimentos de adsorção dos cianocomplexos com a passagem de oxigênio, o carregamento de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ aumentou aos níveis daqueles típicos do processo CIP. Com isto, tanto o oxigênio presente na estrutura do carvão ativado como o oxigênio presente na solução contribuíram para o mecanismo de adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Os estudos realizados por Cook *et al.* (1989) enfatizam o efeito do oxigênio de grupos funcionais da superfície do carvão ativado no carregamento de ouro em relação ao efeito da concentração de oxigênio em solução. Os autores utilizaram amostras de carvão ativado desoxigenado (aquecidas a 950°C sobre vácuo) em experimento de adsorção dos cianocomplexos de ouro, o que causou a redução de 50% do carregamento total de ouro. Entretanto, quando o carregamento foi realizado com carvões oxigenados sob atmosfera de nitrogênio, o equilíbrio não apresentou mudanças significativas, em relação àqueles realizados na presença de elevados níveis de oxigênio em solução.

O efeito do oxigênio dissolvido em solução aquosas na adsorção de cianocomplexos de ouro, prata e mercúrio foi demonstrado por van der Merwe e van der Deventer (1988) em experimentos em vasos fechados com monitoramento da concentração de oxigênio. De acordo com os resultados, em uma solução isenta de cianocomplexos, contendo apenas água com oxigênio dissolvido e carvão ativado, foi observado uma pequena queda na concentração de oxigênio para um período de duas semanas. Contudo, o consumo de oxigênio se torna nove vezes maior durante o processo de adsorção dos complexos de ouro e prata para um período de 60h. O efeito da presença de oxigênio dissolvido se tornou mais evidente, pelo favorecimento da adsorção de ouro em comparação a experimentos realizados sob atmosfera inerte.

Os experimentos de adsorção de van der Merwe e van der Deventer (1988) também demonstraram que, sob uma condição alcalina e vazão constante de oxigênio de $9\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, não foi observada a existência das espécies AuCN ou $\text{Au}(\text{CN})_x$ na superfície do carvão ativado através do espectro FTIR. Este fato indica que o oxigênio não participa na decomposição da espécie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ conforme sugerido por Tsuchida *et al.* (1984). Estes resultados contrariam os mecanismos para adsorção do diciano aurato (I) que propõem a adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ seguida pela degradação parcial do complexo a AuCN ou a adsorção da espécie $\text{M}^{n+}(\text{Au}(\text{CN})_2^-)_n$ com sua posterior redução parcial $\text{Au}(\text{CN})_x$.

1.2.5 - Adsorção do diciano aurato (I) na estrutura gráfica do carvão ativado

Alguns trabalhos sugerem que a estrutura semelhante ao grafite do carvão ativado é o fator mais importante no processo de adsorção do diciano aurato (I) (Jones *et al.*, 1989). Um importante resultado experimental obtido por Miller e Sibrell (1991) mostrou que todas as amostras com estrutura gráfica, desconsiderando a porosidade, adsorvem o diciano aurato (I) na mesma extensão. Para confirmar que a estrutura gráfica é o fator preponderante na adsorção do cianocomplexo áureo, os autores demonstraram que o complexo não adsorve na estrutura do diamante, o que indica que, sem a disponibilidade de elétrons da estrutura gráfica, a adsorção não irá ocorrer. Outro resultado importante obtido por Ibrado e Fuerstanau (1992) corroboram que a adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ não ocorre por uma interação química direta entre o complexo áureo e os grupos funcionais que contem oxigênio, como os ácidos fenólicos e carboxílicos, já que ambos prejudicam o carregamento de ouro. Além disso, os autores demonstraram que a adsorção do cianocomplexo áureo por materiais de carbono aumenta gradativamente com a aromaticidade. Os resultados confirmaram que em adsorventes em que a fração de aromaticidade se aproxima da unidade (e.g. grafite), a quantidade de ouro adsorvida aumenta abruptamente. Esta observação sugere que a adsorção deverá ser mais efetiva em substrato com elevado teor gráfico. Nas Figuras 1.3 e 1.4 é evidenciado que a adsorção do diciano aurato (I) aumenta com a elevação do teor de aromaticidade e a mesma diminui com aumento da presença dos ácidos fenólicos e carboxílicos no adsorvente.

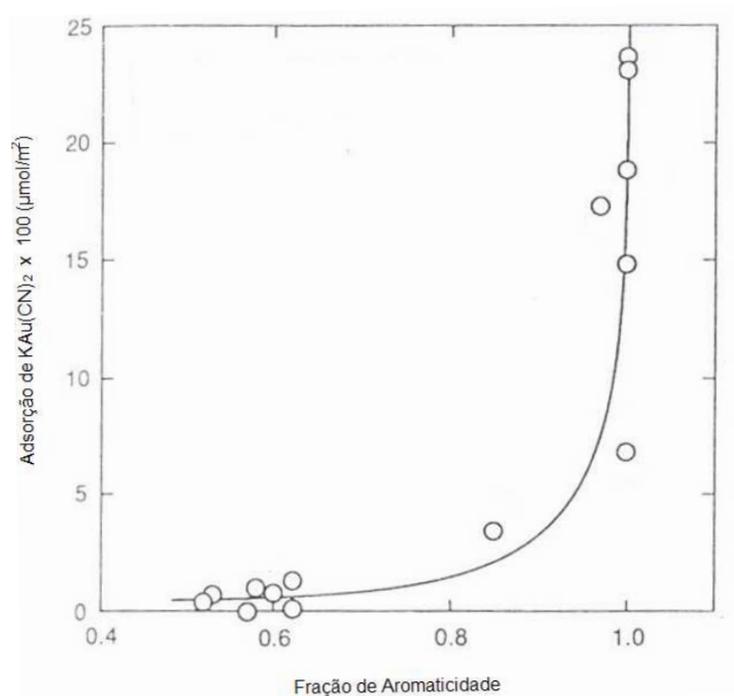


Figura 1.3– Efeito do teor de aromaticidade do adsorvente na adsorção do $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (Ibrado e Fuerstanau, 1992)

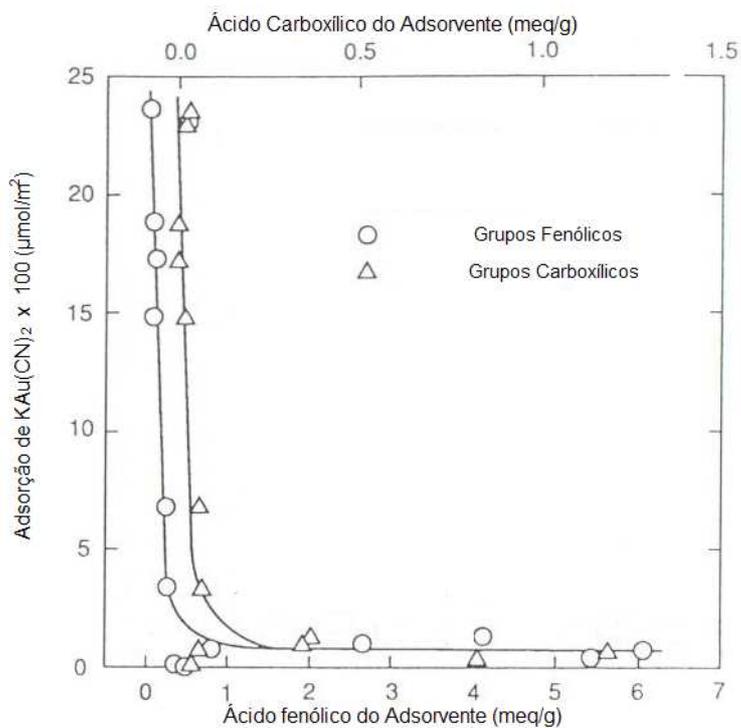


Figura 1.4– Efeito da presença de grupos fenólicos e carboxílicos do adsorvente na adsorção do $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (Ibrado e Fuerstanau, 1992)

A forte correlação entre as propriedades estruturais, como área superficial, a extensão da cristalinidade e os defeitos presentes nas bordas do plano basal e a adsorção de ouro indica que estas propriedades influenciam a capacidade de adsorção. Estas características estruturais podem ser pré-requisitos para que ocorra o contato da solução com a estrutura grafítica, onde alguns tipos de ligações químicas não específicas podem ser formados. A energia de ligação da adsorção do cianocomplexo pode ser aumentada nos defeitos da estrutura cristalina, ou seja, em sítios específicos de adsorção. Sob estes aspectos, duas linhas de pesquisa propõem que uma estrutura semelhante ao grafite no carvão ativado é o fator mais importante no processo de adsorção do diciano áureo (I). Entretanto, estas duas linhas divergem sobre o local da adsorção do diciano aurato (I). Uma linha propõe que o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ adsorve nos planos basais dos cristais grafíticos do carvão ativado (Jones *et al.*, 1989; Ibrado e Fuerstanau, 1992; Ibrado e Fuerstanau, 1995), enquanto a outra sugere que o cianocomplexo áureo adsorve nas bordas da estrutura grafítica (Miller e Sibrell, 1991; Sibrell e Miller, 1992).

Adsorção do diciano aurato (I) no plano basal do carvão ativado

Jones *et al.* (1989) propuseram que a adsorção do diciano aurato (I) ocorre de forma geométrica conforme apresentado na Figura (1.5). O espectro de raios-X obtido por Klauber (1988) mostrou um ambiente idêntico para os dois átomos de nitrogênio do diciano aurato (I) e uma espécie de ouro com par eletrônico desemparelhado. Em valores de pH básicos, o cianocomplexo áureo deverá ser adsorvido como um complexo linear sem haver mudanças geométricas depois da adsorção. Entretanto, em valores de pH ácidos, o complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sofre uma oligomerização formando a espécie $\text{Au}_4(\text{CN})_5^-$ sobre os planos grafíticos do carvão.

Aparentemente, em condições ácidas alguns íons de CN^- são liberados do cianocomplexo áureo proporcionado a oligomerização. O diciano aurato (I) possui a geometria linear no qual o ouro é o átomo central ligado a dois cianetos. Durante a adsorção pelo carvão ativado, uma terceira ligação química é formada. Esta ligação envolve um elétron do carvão ativado, que agora é dividido com o átomo de ouro.

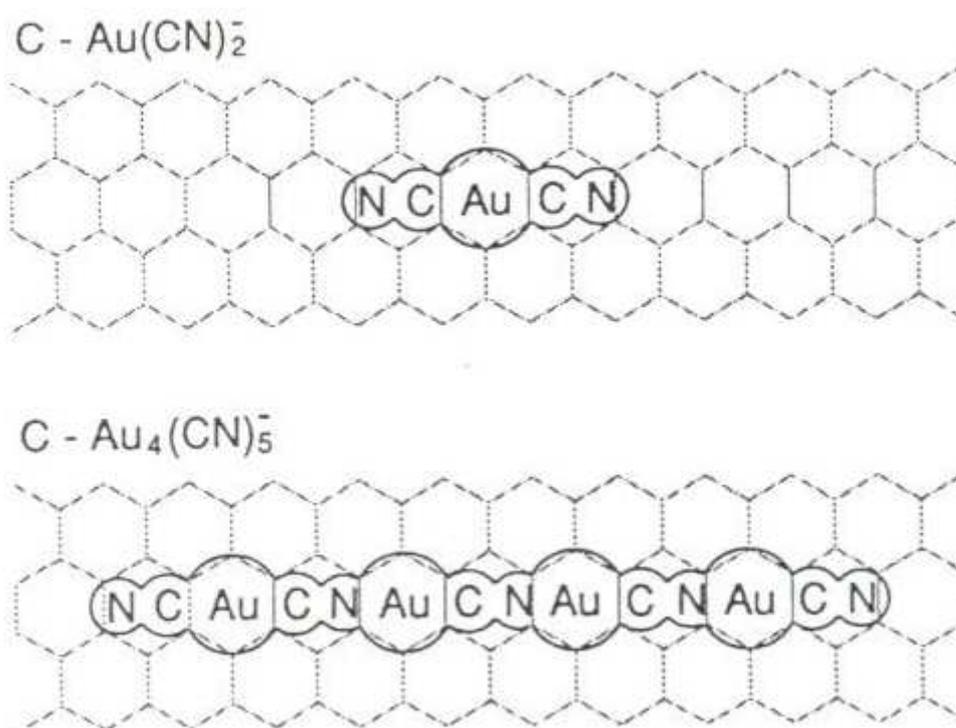


Figura 1.5 – Modelo de adsorção do diciano aurato (I) nos planos gráfiticos do carvão ativado, como Au(CN)₂⁻ em valores de pH básico e como Au₄(CN)₅⁻ em valor pH ácido (Jones *et al.*, 1989).

O elétron é acomodado em nível de energia vazio, chamado orbital molecular não ocupado de baixa energia, ou LUMO. A ligação entre o diciano aurato (I) e o carvão é energeticamente favorável, pois o elétron é compartilhado entre o plano grafítico e o átomo de ouro. Este compartilhamento de elétrons requer que o carvão ativado tenha disponibilidade eletrônica em nível de energia relativamente elevado (Ibrado e Fuerstanau, 1995).

A mais elevada energia disponível está no orbital molecular ocupado de alta energia, ou HOMO. Este nível de energia depende da estrutura do carvão ativado. No carvão ativado, quase todos os átomos de carbono são localizados em uma pequena estrutura semelhante às estruturas do grafite. Em um plano basal, cada átomo contribui com um elétron para um sistema comum de π -elétrons. O resultado é um grande número de elétrons espalhado sobre o plano basal, tendo energias próximas adjacentes (Mash e Rodrigues-Reinoso, 2006).

Com isto, é recomendado que no processo CIP sejam utilizados carvões ativados com número elevado de planos basais longos. O tamanho destes planos depende de uma série de fatores, dentre eles a matéria prima, as quais são determinantes no processo de produção do carvão ativado (Seção 1.1.3). Isto pode explicar o motivo pelo qual uma série de tipos de carvão ativado não adsorve bem o cianocomplexo de ouro, apesar de possuir uma elevada área superficial e porosidade (Ibrado e Fuerstanau, 1992).

Adsorção do diciano aurato (I) nas bordas da estrutura grafítica do carvão ativado

Segundo Adams e Fleming (1989), a adsorção do diciano aurato (I), em condições de baixa força iônica, acontece devido à troca iônica entre o complexo áureo carregado negativamente e os grupos hidroxilas presentes na superfície do carvão. Considerando o mecanismo de troca iônica verdadeiro, a troca só poderá ocorrer nas bordas dos planos grafíticos. Entretanto, alguns trabalhos na literatura (Miller e Sibrell, 1991; Ibrado e Fuerstanau, 1992) têm demonstrado que os grupos funcionais contendo oxigênio presentes no carvão ativado não possuem relação direta com a adsorção do diciano aurato (I).

Em condições de elevada força iônica, se a adsorção do par iônico ocorre, as forças de van der Waals deverão estar envolvidas, e a distribuição de cargas

assimétricas nos defeitos da estrutura gráfitica poderia bem demonstrar o padrão no processo de adsorção. Outra possibilidade de adsorção do cianocomplexo áureo é através da estabilização pela intercalação de um ou mais planos do carvão, ou seja, sendo somente possível ocorrer nas bordas dos planos gráfiticos (Sibrell e Miller, 1992). A adsorção dos cianocomplexos pode ser mais facilmente arranjada em uma estrutura tridimensional contendo defeitos, onde as bordas dos planos gráfiticos poderiam acomodar o par iônico solvatado (equação 1.6).

Segundo Miller e Sibrell (1991), a capacidade da monocamada para o par iônico $[K^+][Au(CN)_2^-]$, é estimada em torno de $4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, assumindo que a posição do par iônico na superfície ocupe uma área de 40 \AA^2 . Os valores base utilizados para área da cobertura da monocamada na superfície de carbono são para uma monocamada adsorvida no plano basal. Entretanto, o valor da área da monocamada da borda se mostrou oito vezes maior do que o valor apresentado pela monocamada do plano basal. Com isto, a adsorção em multicamadas só poderia ocorrer nas bordas de HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*). Então, é possível que o par iônico que contém o cianocomplexo de ouro não adsorva na superfície plana de carbono, já que a adsorção, em si, deveria substancialmente aumentar a capacidade da monocamada.

Sibrell e Miller (1992) através da análise radioquímica demonstraram que a densidade da adsorção do diciano aurato (I) é bem maior nas bordas do que no plano basal do grafite. Além disso, os resultados confirmam que os sítios de adsorção específica são prevaletentes em carvões gráfiticos (grafite, carvão comum, carvão ativado), e que o local preferencial de adsorção do cianocomplexo está nos defeitos de bordas da estrutura gráfitica.

Segundo o modelo apresentado por Jones *et al.* (1989), em que o cianocomplexo áureo é adsorvido nos planos gráfiticos do carvão ativado, deveria ser esperado que o plano basal apresentasse uma área bastante maior para adsorção em relação às bordas do adsorvato. Contudo, conforme demonstrado pelas micrografias eletrônicas apresentadas por Sibrell e Miller (1992) para as amostra de HOPG, a densidade de adsorção do cianocomplexo de ouro se mostrou maior nas bordas do que nos planos basais, confirmadas pelos resultados de autorradiografia. A adsorção do diciano aurato (I) ocorreu preferencialmente nas bordas do HOPG.

Os resultados experimentais da análise XPS para adsorção do diciano aurato (I) para o HOPG são apresentados por Sibrell e Miller (1992). A energia de ligação dos elétrons Au $4f^{7/2}$ concorda com os trabalhos anteriores que indicam que o estado de oxidação do ouro é +1. O principal foco do trabalho de Sibrell e Miller foi a

determinação do local preferencial da adsorção do diciano aurato (I). Esta preferência pela borda é confirmada pelos resultados de espectroscopia de raios-X apresentados na Tabela I.1. Conforme pode ser demonstrado, a adsorção de ouro é somente detectada no plano basal quando o HOPG foi contatado com a solução de 1000mg/L, enquanto o sinal de XPS para a adsorção de ouro é percebido na borda do HOPG quando adsorção de ouro foi realizada por uma solução de 100mg/L.

Comparando os modelos de adsorção apresentados por Jones *et al.* (1989) com o modelo apresentado Sibrell e Miller (1992) é possível observar que a estrutura gráfica presente no carvão ativado se torna um fator preponderante na adsorção do cianocomplexos áureo.

Tabela I.1 – Resultados experimentais de XPS de ouro adsorvido em amostras de HOPG (Sibrell e Miller, 1992)

Material	Solução (mg/L)	Energia de ligação (ev)
Au Metal	–	83,3
Au(CN) ₂ ⁻ adsorvido na borda do HOPG	1000	85,4
	100	85,4
	10	ND
Au(CN) ₂ ⁻ adsorvido no plano do HOPG	1000	85,6
	100	ND
	10	ND

ND – Não Detectado

A equação (1.17) ilustra a possível reação de adsorção ocorrida na borda. Nesta reação, o excesso de elétrons presentes nas bordas é utilizado em um compartilhamento direta com ouro.



Os experimentos de Sibrell e Miller (1992) demonstraram que adsorção de diciano aurato (I) ocorre nas bordas do HOPG. Nos carvões ativados, as bordas do carvão ativado possivelmente estão ocupadas por heteroátomos (*e.g.* oxigênio, nitrogênio) (Seção 1.3). De forma contrária, alguns trabalhos na literatura demonstraram que o Au(CN)₂⁻ não interage com os grupos funcionais superficiais (*i.e.* carboxílicos, fenólicos, lactonas) (Klauber, 1988; Ibrado e Fuerstanau, 1992; Ibrado e Fuerstanau, 1995). De acordo com esses autores, o diciano aurato (I) adsorve

preferencialmente no plano basal em detrimento das bordas da estrutura gráfica do carvão. A adsorção de ouro é favorecida em carvão de baixa densidade de grupos funcionais (Ibrado e Fuerstanau, 1992).

1.3 – Mecanismos de adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado

A adsorção do cobre em carvão ativado é fortemente influenciada pelo pH e pela concentração de CN^- livre, em função da afinidade dos diferentes cianocomplexos de cobre:



A sequência foi determinada através de ensaios de adsorção de uma solução contendo cobre e ouro (Fleming e Nicol, 1984).

A espécie de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ compete com diciano aurato (I) pelos sítios de carvão ativado. Na prática, procura-se trabalhar em condições que desfavoreçam a formação do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, de modo com que haja a formação dos cianocomplexos de cobre tri- e tetracoordenados ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ou $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) que competem menos com o cianocomplexo de ouro pelos sítios ativos do carvão ativado. A estabilidade destes complexos é favorecida em concentrações de cianeto e pH elevados (Lu *et al.*, 2002). Contudo, estas condições desfavorecem a adsorção de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ pelo carvão ativado, já que os íons CN^- deverão competir por sítios de adsorção no carvão ativado.

Para licores altamente concentrados em cobre, a utilização de altas concentrações de cianeto livre e condições bastante alcalinas podem tornar o processamento oneroso (Fleming e Nicol, 1984). A mina de Igarapé Bahia no estado do Pará, com uma produção de ouro prevista em torno de 10,5t/ano, teve suas atividades encerradas devido ao teor de cobre contido no minério. Os licores contendo concentração de cobre acima de 600mg.L^{-1} resultavam em um consumo elevado de cianeto, a ponto de ser considerado como inviável o processamento via processo CIP (Sampaio *et al.*, 2002).

Apesar das condições de processo que interferem na adsorção dos cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado serem conhecidas, poucos trabalhos investigaram o mecanismo de adsorção destes cianocomplexos. Liebenberg e Van Deventer (1998) desenvolveram equações de pseudo-equilíbrio para ajustar a adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado. As isotermas não fornecem

informações sobre o mecanismo de adsorção, considerando fatores como as constantes de estabilidade, as geometrias e as cargas dos diferentes complexos de cobre.

Dai *et al.* (2010) propõem um modelo para o mecanismo de adsorção no qual não há mudanças na proporção dos cianocomplexos devido à adsorção de cobre no carvão ativado. A adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado segue a isoterma de Freundlich para baixos valores de relações molares CN/Cu de 2 a 3. Em relações molares elevadas, este modelo apresenta desvios significativos. O efeito do aumento da razão CN/Cu na redução da adsorção de cobre é evidenciado pelos resultados mostrados na Figura 1.9. Os autores não consideraram o efeito das características químicas e físicas do carvão ativado sobre a adsorção dos cianocomplexos de cobre.

Concluindo, a adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado é descrita por equações empíricas, que permitem quantificar a adsorção, mas não avançam no entendimento do mecanismo. Alguns trabalhos mostram o efeito do pH e da razão molar CN/Cu na adsorção de cobre e relacionam este com a predominância dos diferentes cianocomplexos de cobre (Fleming e Nicol, 1984; Liebenberg e Van Deventer, 1997; Dai *et al.*, 2010). A maior adsorção é sempre relacionada à predominância da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.

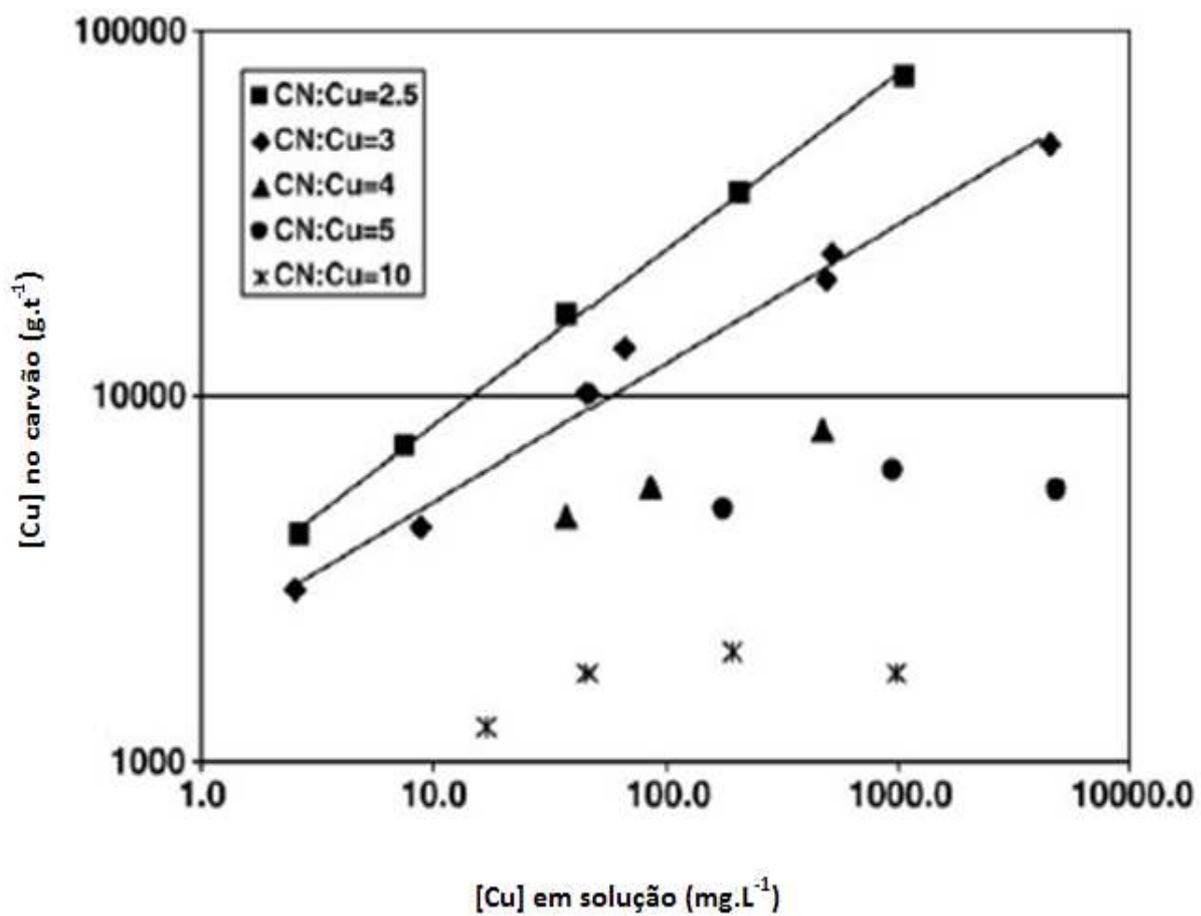


Figura 1.9 – Efeito da concentração de cobre e da razão molar CN/Cu no equilíbrio de carregamento de cianocomplexos de cobre em carvões ativados (Dai *et al*, 2010)

2 – Objetivos e organização geral da tese

O cobre é um dos metais que mais influencia negativamente a adsorção de ouro pelo carvão ativado no processo de extração do metal nobre. A presença do cobre causa a diminuição do ciclo carregamento/eluição do ouro, além do aumento do consumo de cianeto na etapa de lixiviação e da quantidade de efluentes enviada para a estação de tratamento. Até o presente, a adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado é discutida através do ajuste de equações empíricas e de observações da prática dos processos industriais (Breuer *et al.*, 2005, Fleming e Nicol, 1984; van Deventer *et al.*, 1998; Sceresini e Staunton, 1991). Poucos trabalhos na literatura tratam de um modelo exclusivo de adsorção de cianocomplexos de cobre (Breuer *et al.*, 2005, Fleming e Nicol, 1984; Liebenberg e Van Deventer, 1997; Liebenberg e Van Deventer, 1998; Sceresini e Staunton, 1991; Dai *et al.*, 2010). Nos trabalhos referentes a este assunto, nenhum considera a natureza da interação adsorvente-adsorvato. Com estas informações, poder-se-ia sugerir modificações superficiais que aumentariam a seletividade de adsorção do ouro pelo carvão ativado em soluções cianetadas contendo elevadas concentrações de cobre. Baseando-se na necessidade de se desenvolver adsorventes/condições de processo mais seletivos para a adsorção de ouro em soluções contendo elevadas concentrações de cobre este trabalho pretende:

- (i) Estudar os efeitos do pH, da razão molar CN/Cu e concentração de cobre na distribuição dos cianocomplexos de cobre em solução, a fim de identificar as espécies de cobre envolvidas na adsorção do metal em carvão ativado. Mais especificamente, aplicar o modelo de equalização do eletronegatividade (Sanderson, 1954) para o entendimento em nível molecular da estabilidade dos cianocomplexo de cobre.
- (ii) Propor um modelo de adsorção dos cianocomplexos de cobre no carvão ativado que considere o efeito de diversas variáveis, como: a especiação dos cianocomplexos, a força iônica da solução e as propriedades físico-químicas do adsorvente, tais como carga superficial.
- (iii) Investigar o efeito de parâmetros de processo como o tipo de carvão ativado, a presença íons cálcio (decorrente a adição de cal para o ajuste do pH do meio), a aeração da solução e o excesso de cianeto livre na adsorção de cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado. E desta forma, elucidar as condições que favoreçam a seletividade da adsorção de ouro em soluções contendo cobre.

A estrutura desta tese segue uma divisão por capítulos, de 1 ao 8 e apêndices A ao C. . Os resultados do estudo que visa compreender a adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado e suas implicações na seletividade de adsorção de ouro em uma solução cianetada contendo elevadas concentrações de cobre são apresentados nos capítulos 3 ao 5.

O capítulo 3 apresenta a aplicação do princípio da equalização da eletronegatividade no estudo da especiação de cianocomplexos de cobre no sistema Cu-CN-H₂O. É dada ênfase às modificações em níveis moleculares deste cianocomplexos (carga parciais dos átomos e eletronegatividade) com parâmetros de processo como pH, razão molar CN/Cu e concentração de cobre em solução. Os cálculos DFT (*density functional theory*) referentes à estabilidade do cianocomplexos de cobre foram realizados pelo Professor Heitor A. Abreu do Grupo de Química Teórica do Departamento de Química da UFMG. O capítulo 4 discute a adsorção de cobre no carvão ativado. Relacionam-se as propriedades de adsorção com a especiação dos cianocomplexos de cobre, estudada por espectroscopia Raman, as características físico-químicas do adsorvente (i.e: densidade de grupos funcionais, PZC), a força iônica e os cátions presentes na solução (i.e: Na⁺, K⁺, Ca²⁺). No capítulo 5 são apresentados os efeitos de parâmetros de processo (i.e: tipo de carvão ativado, cianeto livre, presença de íons cálcio e aeração) na seletividade de adsorção de ouro. Algumas amostras de carvão ativado, comerciais e sintetizadas, foram cedidas pelo Professor Rochel Montero Lago do Grupo de Química Inorgânica da UFMG. As considerações finais destes capítulos são apresentadas no Capítulo 6.

O Apêndice A apresenta medidas da área superficial (Espectros Raman, MEV e EDS) do carvão ativado Picagold G210, antes e após ensaios de adsorção de ouro. O Apêndice B são mostrados resultados preliminares da modelagem DFT e aplicação do princípio da equalização da eletronegatividade para a adsorção de ouro e de cobre em superfícies similares ao carvão ativado. No Apêndice C são apresentadas as tabelas referentes os resultados experimentais do capítulo 3 ao 5.

CAPÍTULO 3

Princípio da equalização da eletronegatividade: Estabilidade dos cianocomplexos de cobre

3.1 - Introdução

O íon cobre, em meio aquoso, pode apresentar os estados estáveis de oxidação: +1, e +2. A espécie Cu(II) é relativamente mais estável em comparação a Cu(I). O íon cuproso, na ausência de um agente complexante como o cianeto, tende a se desproporcionar em cobre metálico e Cu(II) (Kurnia *et al.*, 1996).



Nos cianocomplexos de cobre: CuCN, Cu(CN)₂⁻, Cu(CN)₃²⁻ e Cu(CN)₄³⁻, a ligação cobre-cianeto, metal-ligante, interfere diretamente no estado de oxidação do metal e na geometria de seus cianocomplexos. De acordo com a teoria de orbitais moleculares, um ligante classificado como de campo forte como o CN⁻ tende a estabilizar o metal em seus estados oxidação mais baixos, no caso do cobre, Cu(I). Esta observação também pode ser racionalizada em termos da teoria de ácido e base “duros” e “moles” de Lewis, onde é dito que um ácido “mole” (cátion) tende a interagir preferencialmente com uma base “mole” (ligante). No caso, a espécie Cu(I) é considerada um ácido mais “mole” em relação ao Cu(II), já que a força de atração dos elétrons pelo núcleo do íon Cu(I) é menor quando comparada àquela exercida pelo núcleo do íon Cu(II), ou seja, o íon cuproso mostrou-se mais polarizável. Portanto, a ligação Cu(I)-CN⁻ é favorecida em relação a Cu(II)-CN⁻, já que o CN⁻ é considerado uma base “mole”.

A análise termodinâmica de soluções aquosas contendo cianocomplexos cuprosos é fundamental para a compreensão da solubilidade deste metal em meio cianeto (Lu *et al.*, 2002). A presença destes cianocomplexos influencia diretamente as etapas hidrometalúrgicas de recuperação do ouro. Dentre estas, pode se destacar a elevação do consumo de cianeto pela complexação do cobre, além da adsorção de seus cianocomplexos em carvão ativado, até o momento é pouco investigada (Breuer *et al.*, 2005; Fleming e Nicol, 1984; van Daventer *et al.*, 1998; Sceresini e Staunton, 1991). A mudança na especiação dos cianocomplexos de cobre também tem sido apontada como o principal fator a inviabilizar a aplicação da resina de troca iônica em operações de recuperação de cianeto. A etapa ácida da recuperação de cianeto,

provoca a precipitação do CuCN na resina, impedindo seu reciclo para o processo de recuperação do cianeto (Ciminelli, 2002).

O sistema Cu-CN-H₂O tem sido estudado através de diagramas de estabilidade termodinâmica (Osseo-Asare *et al.*, 1984; Lu *et al.*, 2002), especiação via espectroscopia Raman (Lukey *et al.*, 1999; Leão *et al.*, 2001) e modelos utilizando a dinâmica molecular (X. Yin *et al.*, 2011; Frolov, 2008; Negishi, 2000). Os resultados obtidos em tais estudos confirmam que a distribuição dos cianocomplexos de cobre é função da razão molar CN/Cu, do pH e da concentração do cobre.

As mudanças no equilíbrio entre os cianocomplexos de cobre também podem ser discutidas pela variação do potencial químico de cada espécie. O potencial químico μ macroscópico é a quantificação das alterações da energia livre de uma espécie com a variação das quantidades nas fases do sistema. Uma substância pura com um alto potencial químico terá uma tendência espontânea para mover para um estado de potencial químico menor. No nível molecular ou atômico, o potencial químico eletrônico está relacionado com eletronegatividade. Esta propriedade é definida como o negativo do potencial químico da nuvem eletrônica (Parr e Pearson, 1982).

$$\chi = -\mu_e = \frac{1}{2}(I+A) \quad (3.2)$$

onde I é o potencial de ionização e A é o potencial de afinidade eletrônica de cada espécie. Portanto, assume-se que a eletronegatividade χ e o potencial químico macroscópico μ de uma espécie i são proporcionais e de sentidos opostos.

$$\chi = -k\mu \quad (3.3)$$

A eletronegatividade tem a mesma propriedade de equalização do potencial químico macroscópico. Se o fluxo livre é permitido, os elétrons migram da região de alto potencial químico para região de baixo potencial, até ambas as regiões apresentarem o mesmo valor de potencial. Conseqüentemente, este fluxo eletrônico será observado durante as modificações na especiação do cobre com as variações da razão molar CN/Cu, pH e concentração de cobre. A proposta deste estudo é aplicar o princípio da equalização da eletronegatividade de Sanderson (1954) para o entendimento da distribuição de espécies do sistema Cu-CN-H₂O. Tal informação será útil na compreensão e no controle da especiação dos cianocomplexos de cobre em fase aquosa e, nível molecular, além de pode auxiliar na interpretação das propriedades de adsorção de seus cianocomplexos em adsorventes, como o carvão ativado.

3.2- Background

As ligações químicas heteronucleares são formadas por átomos com orbitais em diferentes níveis de energias. Quando este fato ocorre, os elétrons constituintes da ligação apresentam uma maior estabilidade na presença de átomos de núcleos atômicos de maior atração (maior eletronegatividade), que é um átomo de menores níveis de energia (Huheey *et al.*, 1997). A tendência de um átomo atrair mais os elétrons em relação a outro é uma propriedade intrínseca de cada espécie e é quantificada através da eletronegatividade (χ).

De acordo com o princípio da equalização da eletronegatividade, durante a formação de uma molécula, haverá um fluxo de densidade eletrônica dos átomos de menor eletronegatividade para os de maior eletronegatividade até os valores se igualem. Este fluxo de densidade eletrônica provoca o aparecimento de cargas parciais atômicas (Sanderson, 1954), definidas a partir da eletronegatividade (χ) de uma molécula estável, como:

$$\chi = \chi_i = \chi_i^0 + 1,36\delta_i(\chi_i^0)^{1/2} \quad (3.4)$$

$$\text{ou } \delta_i = (\chi - \chi_i^0) / 1,36(\chi_i^0)^{1/2} \quad (3.5)$$

onde χ_i é a eletronegatividade do átomo i na molécula, χ_i^0 é a eletronegatividade do átomo neutro e δ_i é a carga parcial do átomo i na molécula.

A carga total (Z) da molécula é definida como o somatório da distribuição das cargas parciais na molécula:

$$Z = \sum_i p_i \delta_i \quad (3.6)$$

onde p_i é o número de átomos i presentes na molécula. Com isto, a eletronegatividade χ da molécula ou complexo pode ser definida como:

$$\chi = [\sum_i p_i (\chi_i^0)^{1/2} + 1,36Z] / \sum_i [p_i / (\chi_i^0)^{1/2}] \quad (3.7)$$

Em um sistema aberto, onde é permitido o fluxo de matéria entre o sistema e a vizinhança, a variação da energia de Gibbs molar do sistema é (Lewis e Randall, 1961):

$$dG = VdP + SdT + \sum_i \mu d\alpha_i \quad (3.8)$$

onde G, V e S são respectivamente a energia de Gibbs, volume parcial e a entropia molar do sistema; α_i representa a fração molar da espécie i; P e T a pressão e a temperatura aplicados no sistema.

Para uma solução ideal (coeficiente de atividade $\gamma=1$), os balanços de massa das espécies de cobre e cianeto são descritos pela equação (3.9).

$$\alpha_i = [\text{Cu}(\text{CN})_i^{(i-1)}]/C \quad \text{ou} \quad \alpha_i = \beta_i [\text{CN}]^i \alpha_0 \quad (3.9)$$

onde C é a concentração total de Cu(I) no sistema (i.e, $[\text{Cu}^+] + [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + [\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$); $i = 2, 3$ ou 4 ; $\alpha_0 = 1/(1+\sum\beta_i[\text{CN}]^i)$ e β_2, β_3 e β_4 são respectivamente 24, 29,3 e 30,8, calculados a partir dos valores de energia livre de formação de cada espécie (Izatt *et al.*, 1962,1967; DUBY, 1977).

Sob condições de temperatura e pressão constantes, ou seja, dP e $dT=0$. A equação (3.8) também pode ser escrita como:

$$dG = \sum_i \mu_i d([\text{Cu}(\text{CN})_i^{(i-1)}]/C) \quad (3.10)$$

Como o potencial químico macroscópico de uma espécie i é dado como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (3.11)$$

onde μ_i^0 representa o potencial químico padrão da espécie i, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e C a concentração da espécie i.

Com isto, de acordo com a equação (3.2) a eletronegatividade χ pode ser expressa como:

$$\chi_i = \chi_i^0 - kRT \ln C_i \quad (3.12)$$

Aplicando a relação entre o potencial químico e a eletronegatividade (equação (3.4) ou (3.7)) na equação (3.10):

$$dG = - \sum_i k \chi_i d([\text{Cu}(\text{CN})_i^{(i-1)}]/C) \quad (3.13)$$

$$\text{ou } dG = - \sum_i k \left[\sum_i p_i (\chi_i^0)^{1/2} + 1,36 Z_i \right] / \sum_i [p_i / (\chi_i^0)^{1/2}] d([\text{Cu}(\text{CN})_i^{(i-1)}]/C) \quad (3.14)$$

3.3 - Experimental

3.3.1 – Cálculos computacionais

Os cálculos das estruturas e propriedades eletrônicas dos complexos de cianeto de cobre (I) foram realizados no programa DeMon (Density of Montréal), utilizando DFT (*density functional theory*) com os funcionais PBE e BP86 e um conjunto de funções de base *double-zeta* (dzvp). Na Figura 3.1 são apresentados modelo octaédrico para a coordenação do átomo de cobre pelos ligantes cianeto e água seguindo a fórmula química $[\text{Cu}(\text{CN})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{1-x}$ (x é o número de CN presentes no complexo). Analisou-se também um modelo com coordenação bipiramidal ao átomo de cobre segundo a fórmula $[\text{Cu}(\text{CN})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{1-x}$ e um terceiro modelo com coordenação quadrático plano para o complexo com a fórmula $[\text{Cu}(\text{CN})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{1-x}$.

3.3.2 – Soluções dos cianocomplexos de cobre

As soluções contendo os cianocomplexos de cobre foram preparadas a partir da dissolução de CuCN (Aldrich, 99%) e NaCN (Aldrich, 95%) em água deionizada, com uma condutividade de $18,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ obtida através da purificação do sistema Milli-Q (Millipore). A massa de NaCN foi adicionada de modo de acordo com a razão molar CN/Cu desejada (razão CN/Cu 3-10). Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de NaOH (Synth, 99%) 1% (p/v) ou HCl (Synth, 99%) 2% (p/v). Os valores de pH das soluções foram determinados utilizando-se o pHmetro Digimed (modelo DM-22), após calibração do eletrodo em três soluções tampões (pH 4,0, 7,0 e 10,0).

3.3.3 – Espectroscopia Raman

A identificação dos cianocomplexos em fase aquosa foi realizada por espectroscopia Raman. Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento LABRAN HR800 JOBIN-HORIBA, que possui uma resolução experimental de 2cm^{-1} , lente macro de 40mm, laser He-Ne, com comprimento de onda 632,8nm (potência 60mW) e um detector CCD (“charge couple device”) resfriado a nitrogênio líquido. Em cada espectro foram realizadas 10 varreduras de 30 segundos. Os espectros das soluções foram obtidos colocando-se a amostra em uma cubeta distante 4cm da fonte do laser. A potência do laser incidente foi mantida constante em 10mW.

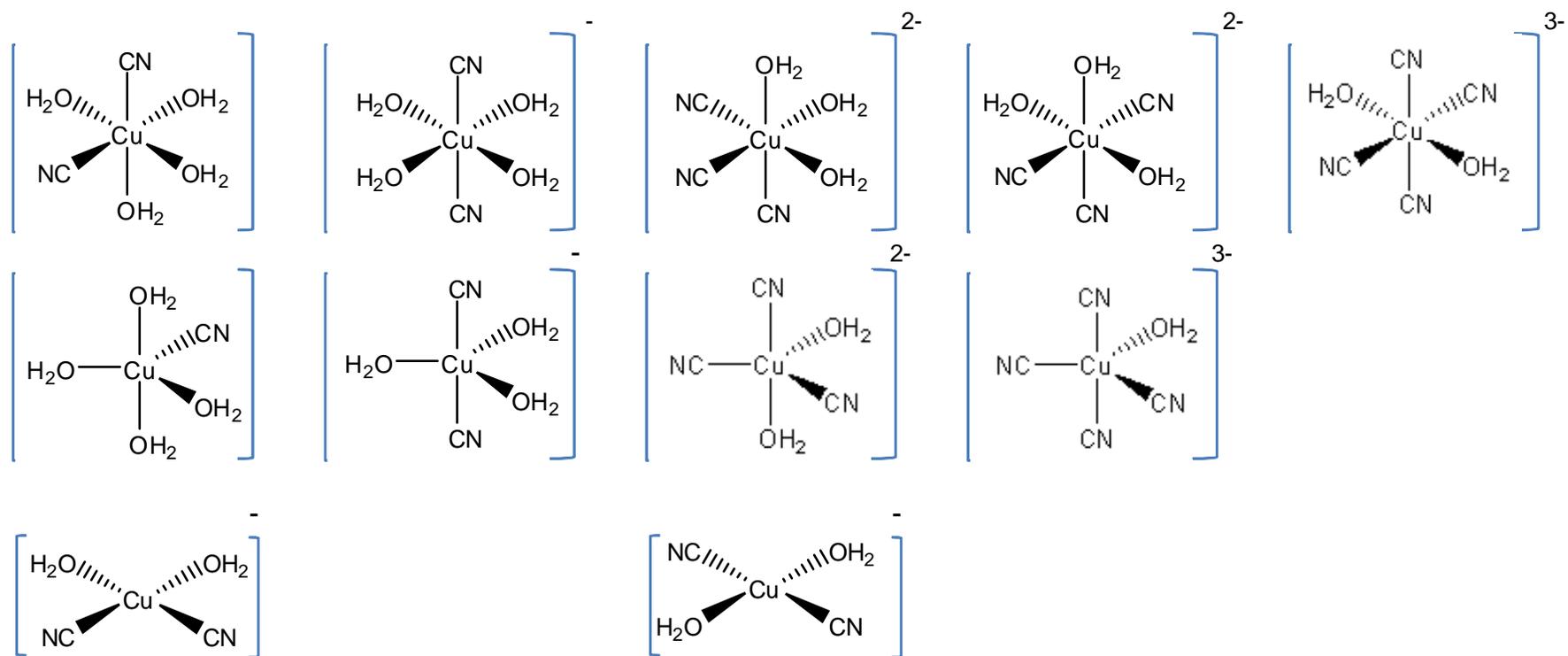


Figura 3.1 - Diferentes estruturas estudadas para os complexos de cianeto de cobre (I) com número de coordenação 6, 5 e 4.

3.4- Resultados

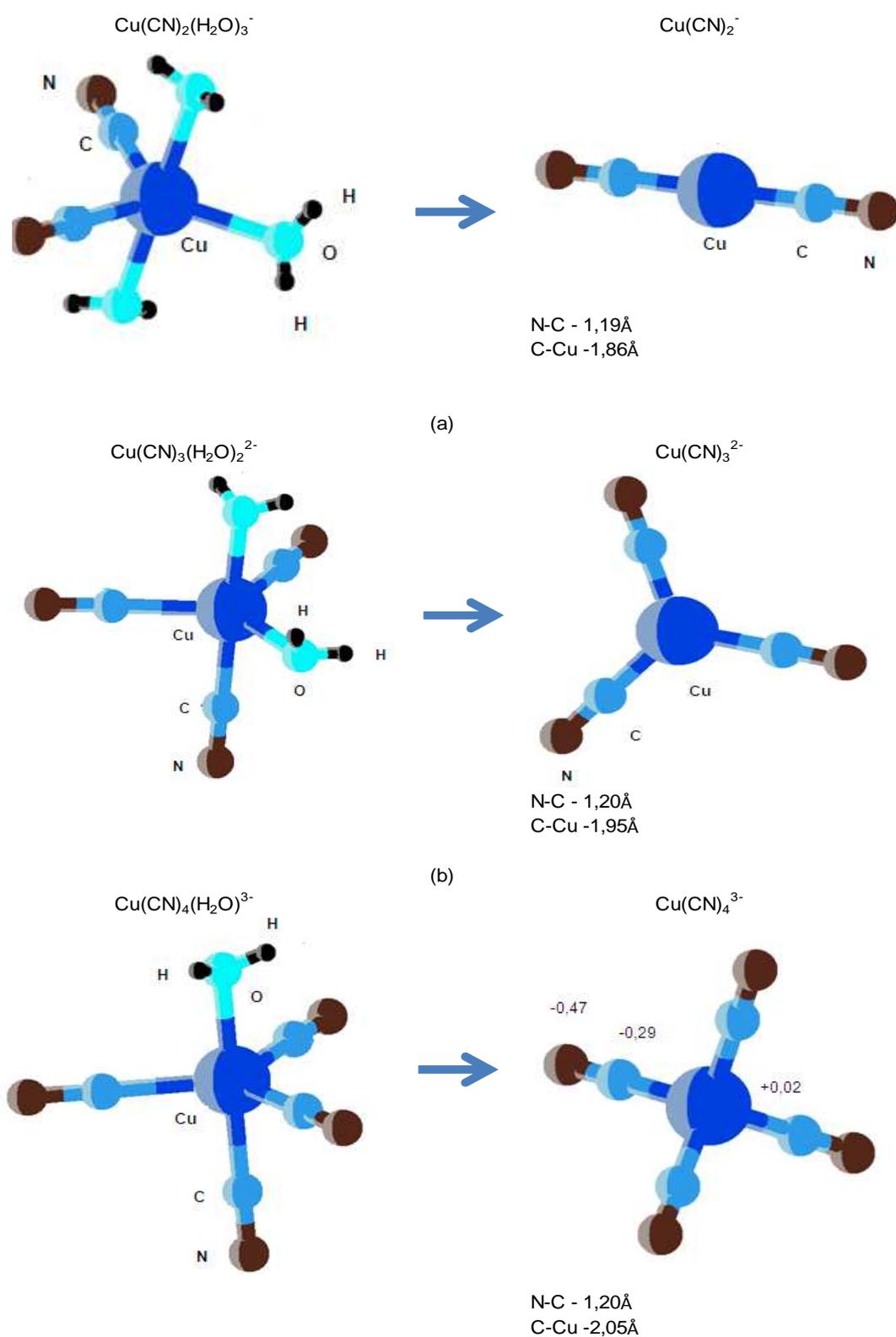
3.4.1 – Dinâmica molécula dos cianocomplexos de cobre

Os aspectos estereoquímicos decorrentes das estruturas das espécies de cobre em cianeto foram analisados através das possíveis configurações e multiplicidades de spin. A estrutura dos complexos foi totalmente otimizada e as frequências harmônicas obtidas nos valores mínimos de energia na superfície da energia potencial.

Na Figura 3.2 estão representadas as estruturas de menor energia dos cianocomplexos de cobre hidratados. Os complexos de estrutura bipiramidal se apresentaram mais estáveis em relação os complexos octaédricos e quadráticos planos. Entretanto, mesmo na geometria bipiramidal, a mais estável possível para os cianocomplexos de cobre hidratados, há um rearranjo molecular dos complexos liberando as moléculas de água. Este fato pode ser atribuído pela elevada diferença energética entre o do cianeto, um ligante dito de campo forte e a água, ligante de campo fraco¹.

As estruturas mais estáveis encontradas foram as de geometria linear (Figura 3.2(a)), trigonal plana (Figura 3.2(b)) e tetraédrica (Figura 3.2(c)). Do ponto de vista eletrostático e estereoquímico, a estrutura linear é que apresenta a maior estabilidade, já que apresenta um ângulo de ligação de 180°. A estrutura trigonal plana do triciano cuprato (I) confere a este complexo um ângulo de separação de 120° entre os cianetos. Já na estrutura tetraédrica do tetraciano cuprato (I), o ângulo de separação entre os cianetos do complexo é 109°. O menor ângulo de separação da estrutura tetraédrica frente à trigonal plana e linear faz com que os íons cianetos experimentem uma maior repulsão eletrostática. Isto indica uma desestabilização dos complexos de maior coordenação ($\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) em detrimento aos de menor coordenação ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$). Este efeito estereoquímico também pode ser bem visualizado pela distância de ligação Cu-CN. Conforme demonstrado esta distância tende a aumentar com a diminuição do ângulo de ligação.

¹A natureza do ligante é uma das responsáveis pela magnitude do desdobramento energético do átomo metálico (10dq). Os ligantes que forçam o emparelhamento ou, em outras palavras, causam um grande desdobramento, são chamados de ligantes de campo forte. Já os ligantes que irão formar um complexo de spin alto são chamados de ligantes de campo fraco. (Huheey et al., 1997).



(c)
 Figura 3.2 - Estruturas otimizadas das espécies (a) $[\text{Cu(CN)}_2]^-$, (b) $[\text{Cu(CN)}_3]^{2-}$, (c) $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ e (d) $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ com seus respectivos comprimentos de ligação.

3.4.2 – Especificação dos cianocomplexos de cobre via espectroscopia Raman

Na Tabela III.1 estão apresentados os picos Raman observados nos espectros das soluções contendo os cianocomplexos de cobre. A espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ exibe os picos 2094 e 2108cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais assimétricos fracos e simétricos forte respectivamente. O pico 2094cm^{-1} também corresponde ao modo vibracional simétrico forte do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ e o estiramento vibracional do HCN. O modo assimétrico do tetraciano cuprato (I) é assinalado juntamente com estiramento vibracional do cianeto livre (CN^-) em 2078cm^{-1} . O pico Raman característico do estiramento vibracional do diciano cuprato (I) localiza-se em 2137cm^{-1} . Finalmente, o cianeto de cobre sólido (CuCN) apresenta o estiramento vibracional Raman localizado em 2174cm^{-1} .

Tabela III.1 - Frequências de vibração no espectro Raman atribuídas a diferentes espécies contendo cianeto

Espécie	v polarizada (cm^{-1})	v polarizada (cm^{-1})	Referência
$\text{Cu}(\text{CN})$	2174	-	Lukey <i>et.al</i> , 1999
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	2137	-	Lukey <i>et.al</i> , 1999
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	2108	2094	Lukey <i>et.al</i> , 1999
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	2094	2078	Lukey <i>et.al</i> , 1999
CN^-	2077	-	Lukey <i>et.al</i> , 1999
HCN	2094		Kappenstein <i>et.al</i> , 1978

Na Figura 3.3 são apresentados os espectros Raman de uma solução aquosa de cianocomplexos de cobre, de acordo com o pH do meio, para a concentração de cobre de $0,1\text{mol.L}^{-1}$, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C . A razão CN/Cu =4 foi escolhida, a fim de possibilitar a especificação do cobre a todos os complexos: $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. No pH=5, são observados os picos 2094 e 2108cm^{-1} , que indicam a presença das espécies $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e HCN. A espécie $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ não foi observada mesmo neste pH relativamente baixo, cuja formação é prevista pela termodinâmica (Figura 3.6). As espécies CN^- e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ não foram encontradas em quantidades significativas, uma vez que não foi observado nenhum pico Raman em 2077cm^{-1} (Tabela III.1).

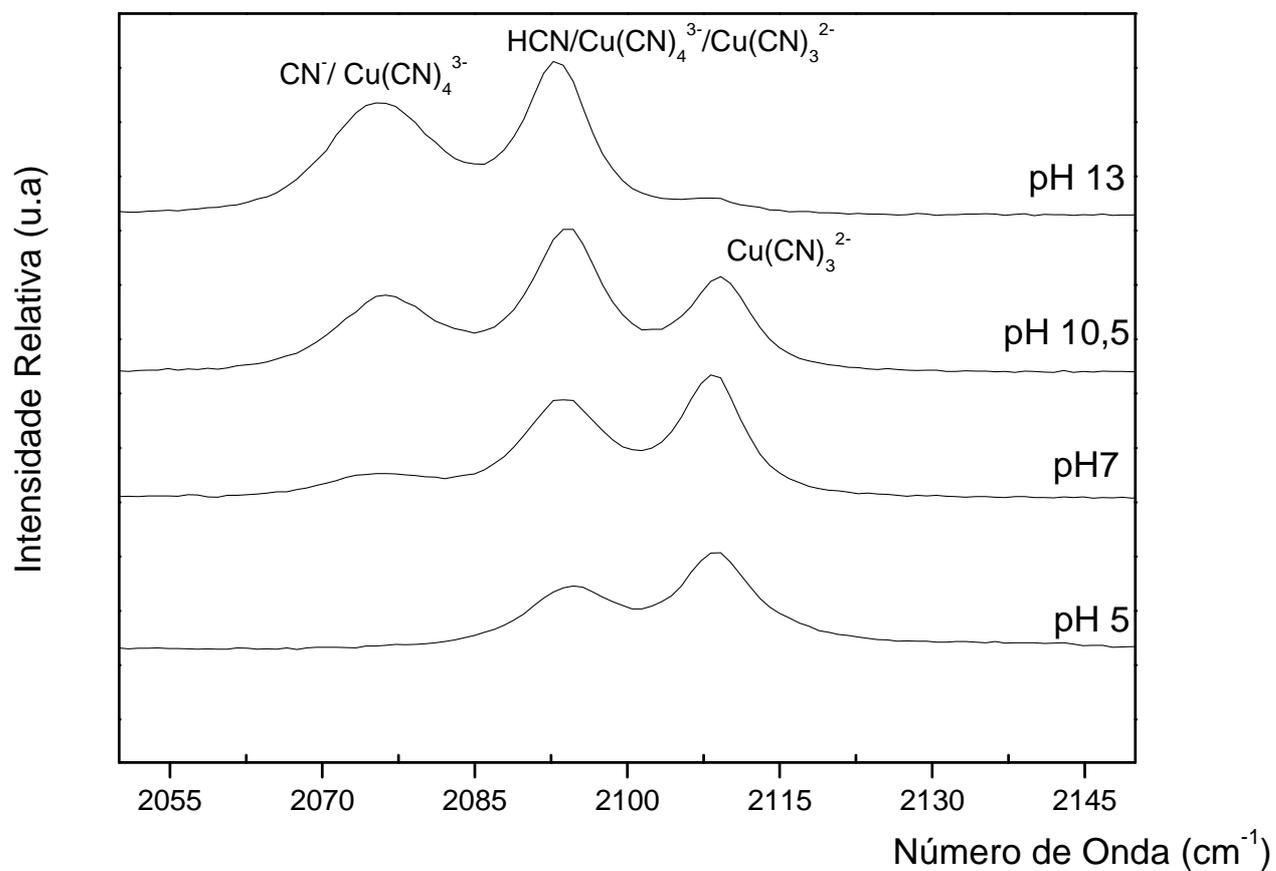


Figura 3.3 – Efeito do pH na especiação dos cianocomplexos de cobre para as seguintes condições: $[\text{Cu}] = 0,1 \text{ mol/L}$, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C

Com a elevação do pH da solução para 7, é observada uma banda em 2074cm^{-1} . O aumento da intensidade do pico 2108cm^{-1} indica a maior estabilidade do triciano cuprato (I). Para as soluções de pH 10,5 e 13 são observadas as linhas 2078, 2094 e 2108cm^{-1} , o que indica que as espécies de cobre estão sob as formas de triciano cuprato (I) e tetraciano cuprato (I). O espectro da solução no pH 10,5 mostra através da proporção entre as intensidades relativas dos picos $2078/2108\text{cm}^{-1}$ que o complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ é a espécie dominante. O espectro Raman para solução de pH=13 demonstra que a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ apresentou uma predominância sobre o complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, uma vez que se observou uma diminuição drástica na intensidade do pico em 2108cm^{-1} (modo vibracional simétrico do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$) e aumento da intensidade do pico Raman em 2078cm^{-1} (modo vibracional assimétrico do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$). A presença de HCN neste pH não é esperada.

O efeito da razão molar CN/Cu na especiação dos cianocomplexos de cobre é apresentado pelos espectros Raman apresentados na Figura 3.4. Na razão molar CN/Cu=3, são observados os picos 2094 e 2108cm^{-1} , o que indica que somente a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ está presente em solução (Tabela III.1). Os espectros indicaram que o aumento da razão CN/Cu faz com que o pico Raman em 2077cm^{-1} tenha a sua intensidade aumentada, enquanto o pico 2108cm^{-1} é diminuído. Já o pico assinalado em 2094cm^{-1} , aparentemente apresenta a mesma intensidade. Tais observações indicam que o aumento da razão molar favorece a estabilidade do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ frente ao $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Já que o aumento na intensidade do pico 2078cm^{-1} (relativo ao modo vibracional assimétrico do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ e modo vibracional do cianeto livre) em detrimento à intensidade do pico 2108cm^{-1} (modo vibracional simétrico do $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$) é decorrente a queda na concentração do triciano cuprato (I). Para razão molar CN/Cu \geq 7, o tetraciano cuprato (I) é praticamente a única espécie em solução.

Nos espectros Raman da Figura 3.5 é apresentado o efeito da concentração de cobre na estabilidade dos cianocomplexos cobre, para a razão molar CN/Cu=4, pH 10,5 e temperatura de 25°C . Nos espectros das soluções são observadas variações significativas nas intensidades relativas das linhas 2076 e 2108cm^{-1} com a elevação da concentração de cobre. Esta elevação proporciona a diminuição da intensidade da linha 2108cm^{-1} (modo vibracional simétrico da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$) em detrimento ao aumento do pico 2076cm^{-1} (modo vibracional assimétrico da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$), demonstrando que em soluções mais concentradas em cianeto e cobre, o complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ se apresenta mais estável em relação ao outro cianocomplexo.

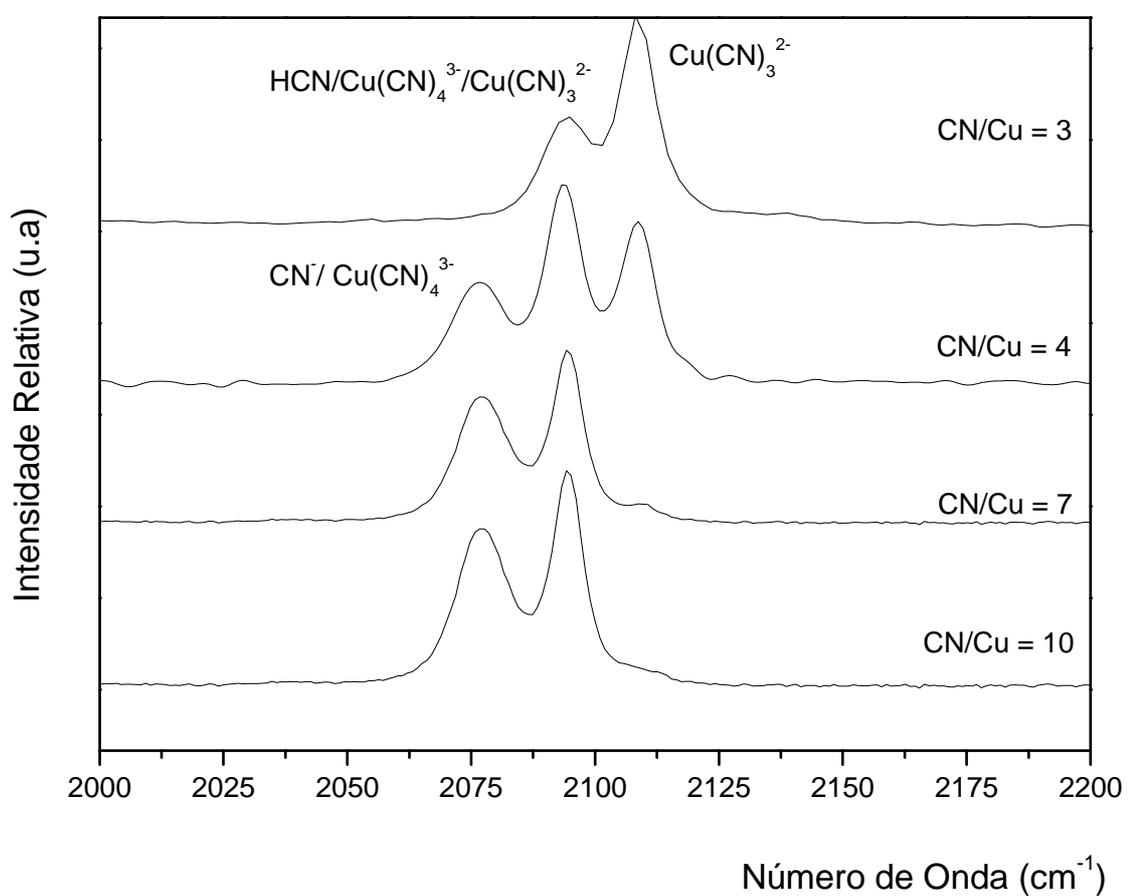


Figura 3.4 – Efeito da razão molar CN/Cu na especiação dos cianocomplexos de cobre nas seguintes condições: $[\text{Cu}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 10,5 e temperatura de 25°C.

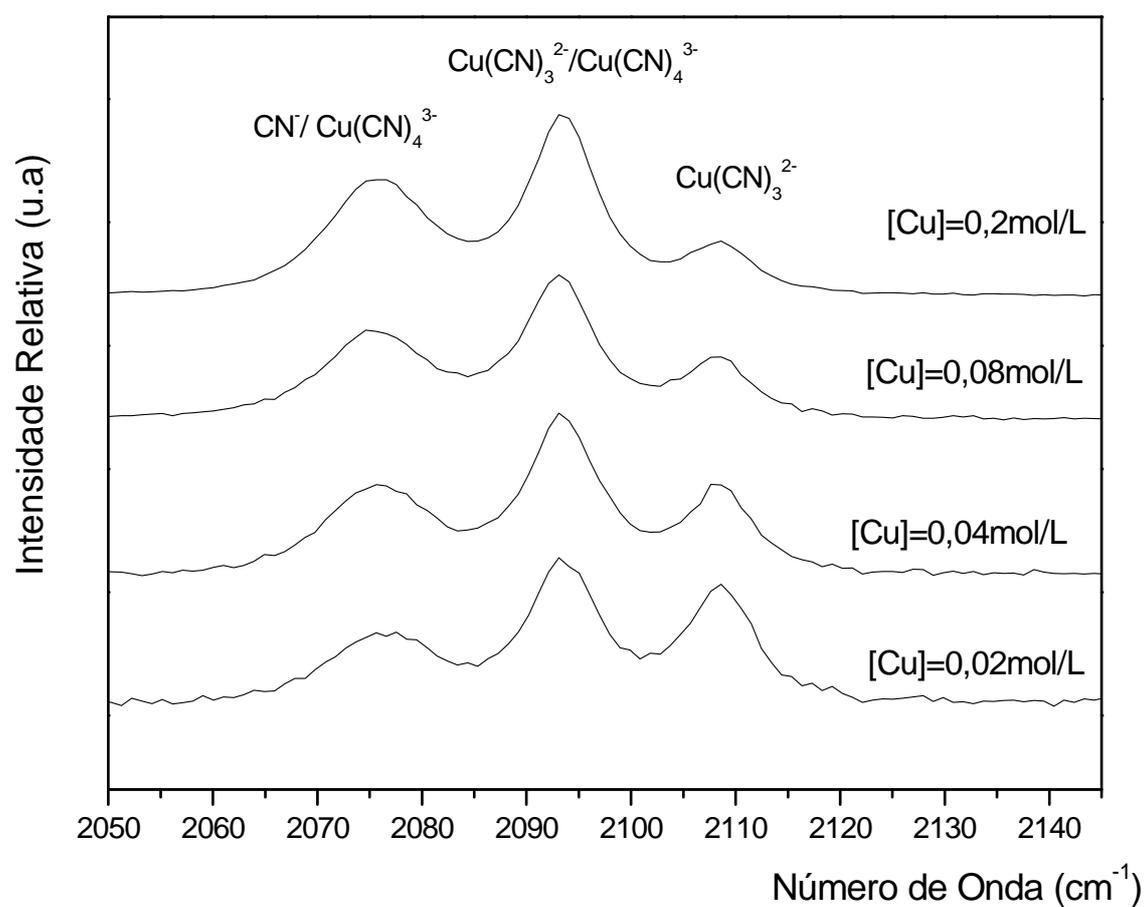


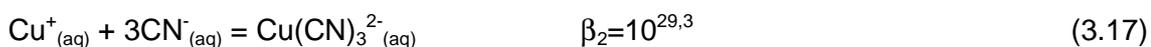
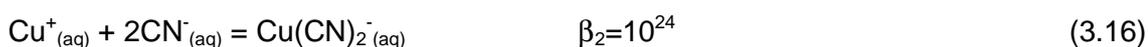
Figura 3.5 – Efeito da concentração de cobre na especiação de seus cianocomplexos nas seguintes condições: razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=4,0$, $\text{pH}=10,5$ e temperatura de 25°C .

Os espectros Raman apresentados neste trabalho demonstraram que a estabilidade do tetraciano cuprato (I) é favorecida com aumento da razão molar CN/Cu, da concentração de cobre e do pH da solução. Os resultados da razão CN/Cu concordam com aqueles obtidos em trabalhos anteriores (Lukey *et al.* 1999; Leão *et al.*, 2001). Conforme demonstrado pelos espectros Raman da solução de cianocomplexos de cobre, a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ é praticamente a única identificada na razão molar CN/Cu de 3. Os dados demonstraram ainda que o complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ apresenta uma estabilidade considerável para uma faixa bem extensa de concentração de cobre (0,02 a $0,2\text{mol.L}^{-1}$) e de pH (5-10,5) da solução, mesmo quando a razão molar CN/Cu=4.

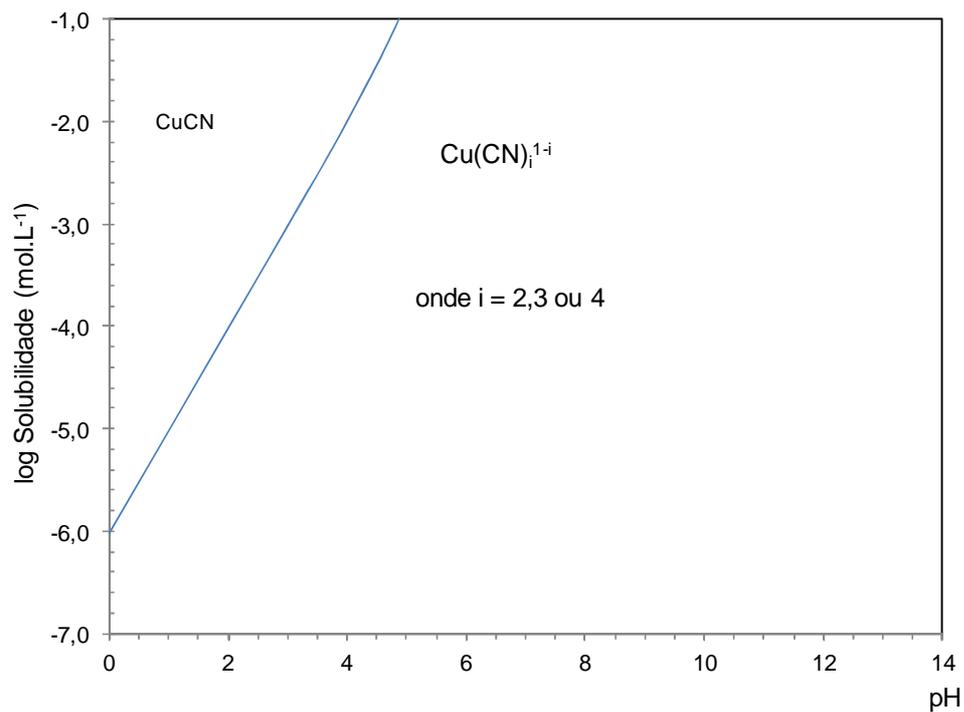
3.5 – Discussão de resultados

3.5.1 – Diagramas termodinâmicos o sistema Cu-CN-H₂O

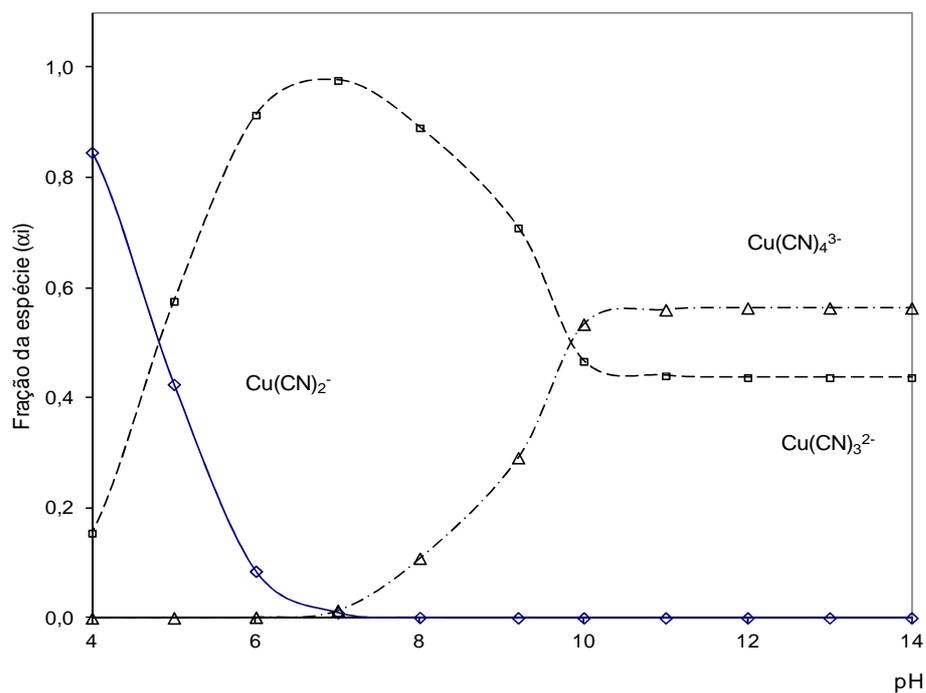
De acordo com os espectros Raman apresentados na Figura 3.3 a 3.5, observaram-se que a estabilidade dos cianocomplexos de cobre é dependente do pH da solução, da razão molar CN/Cu e da concentração de cobre. A variação do pH interfere diretamente na disponibilidade do íon CN^- nas reações de complexação do cobre (equação 3.15 a 3.18), e na estabilidade do ácido cianídrico (HCN) (equação 3.19). Em maiores concentrações de cobre e cianeto (maior razão CN/Cu) as reações de complexação são favorecidas.



Na Figura 3.6 são apresentados os diagramas de solubilidade e de distribuição de espécies de acordo com o pH, para uma solução contendo a concentração de cobre total de $0,1\text{mol.L}^{-1}$, razão molar CN/Cu=4 e temperatura de 25°C. De acordo com os dados de solubilidade, a partir do pH 4, a solubilidade do CuCN atinge valores apreciáveis. Conforme pode ser observado pela equação (3.19), o aumento do pH favorece a desprotonação do HCN. Consequentemente, a disponibilização do íon CN^- favorece a complexação do cátion Cu^+ e a solubilização do CuCN.



(a)



(b)

Figura 3.6— Diagrama de solubilidade (a) e distribuição de espécies (b) para o sistema Cu-CN-H₂O. Para seguintes condições: $[\text{Cu}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C.

A distribuição das espécies de cobre mostra que a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ é predominante para valores de $\text{pH} < 5$. A predominância da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ocorre para valores de pH maiores do que 5. Em valores de pH acima do pK_a do HCN ($\text{pK}_a=9,2$), é observada a distribuição das espécies de cobre em torno dos complexos $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. A partir do pH 10, a tetraciano cuprato (I) apresenta uma leve predominância sobre o triciano cuprato (I) ($\alpha_{\text{Cu}(\text{CN})_4} = 0,56$ e $\alpha_{\text{Cu}(\text{CN})_3} = 0,44$).

Além do efeito do pH , investigou-se também a influencia da razão molar CN/Cu na distribuição dos cianocomplexos de cobre para concentração total de cobre $0,1\text{mol.L}^{-1}$, pH 10,5 e temperatura de 25°C . De acordo com os espectros Raman, apresentados na Figura 3.4, a maior razão molar favorece a estabilidade dos complexos mais coordenados.

O diagrama de distribuição dos cianocomplexos de cobre de acordo com razão molar CN/Cu (Figura 3.7). Conforme pode ser observado, em relações molares $\text{CN}/\text{Cu} \leq 2$, o cianocomplexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ é praticamente a única espécie solúvel presente. Na prática, esse complexo foi identificado apenas em soluções muito diluídas em cobre ($<0,02\text{mol.L}^{-1}$) (resultado não apresentados). A partir da razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=2,5$, o complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ se torna a espécie dominante. Já na razão molar de $\text{CN}/\text{Cu}=3$, esta espécie é efetivamente o único cianocomplexo de cobre formado. Em razões molares CN/Cu acima de três, a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ é formada e passa a ser a espécie dominante para razões molares acima de quatro.

Com o aumento da razão CN/Cu , a distribuição em favor do tetraciano cuprato (I) frente ao triciano cuprato (I) é favorecida. Entretanto, mesmo em elevadas concentração de cianeto ($\text{CN}/\text{Cu}=10$), o triciano cuprato (I) ainda se apresenta em quantidade considerável ($\alpha_{\text{Cu}(\text{CN})_3} = 0,093$).

O efeito da concentração de cobre na especiação dos cianocomplexos é investigado para razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=4$, pH 10,5 e temperatura de 25°C na Figura 3.8. Esta relação molar foi escolhida de modo a propiciar cianeto suficiente à complexação total do cobre a todos os seus cianocomplexos ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$). De acordo com os espectros Raman apresentados na Figura 3.4, o cobre está complexado sob as formas de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$; o diciano cuprato (I) se encontra em quantidades muito pequenas. As curvas de fração molar indicam que o tetraciano cuprato (I) torna-se a espécie dominante, em concentrações acima de $0,1\text{mol.L}^{-1}$, e que mesmo em concentrações de cobre elevadas ($0,2\text{mol.L}^{-1}$ ou 13g.L^{-1}), a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ apresenta frações molares consideráveis ($\alpha=0,41$).

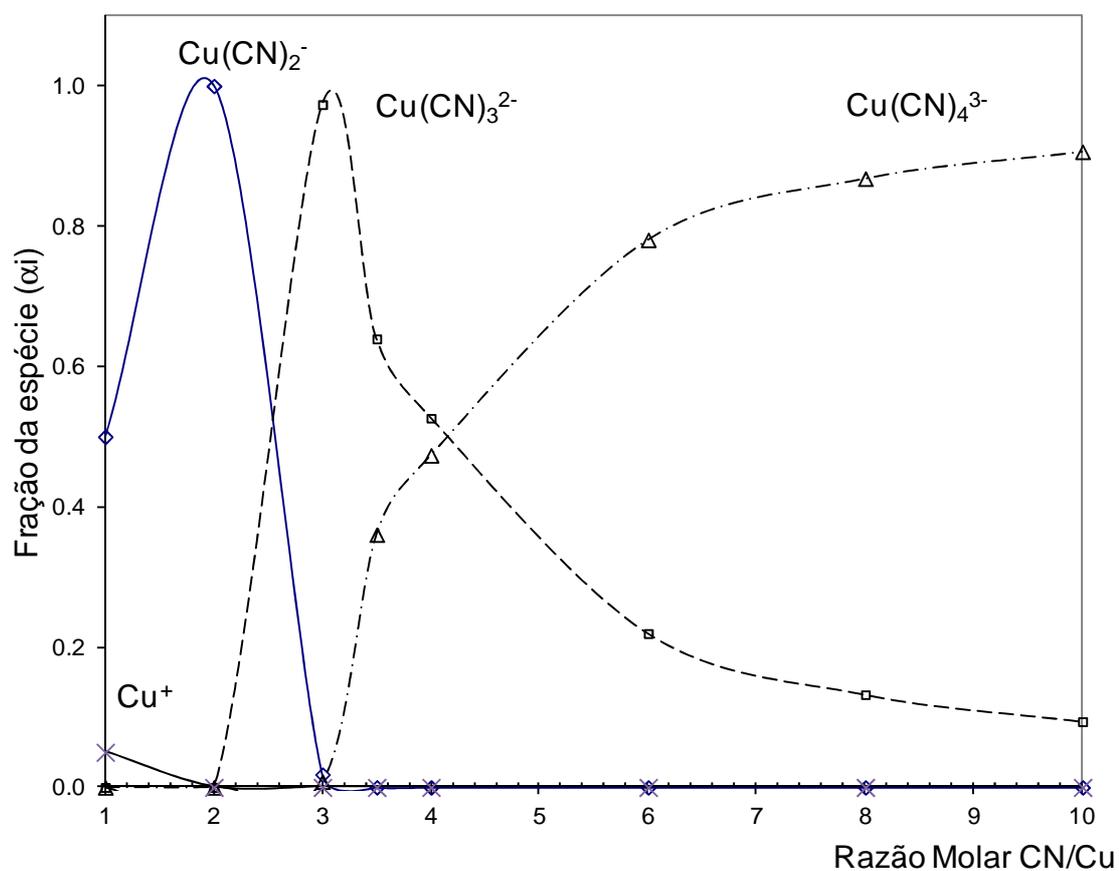


Figura 3.7 – Diagrama de distribuição de espécies de acordo com razão molar CN/Cu para o sistema Cu-CN-H₂O. Para seguintes condições: [Cu]=0,1mol/L, pH 10,5 e temperatura de 25°C.

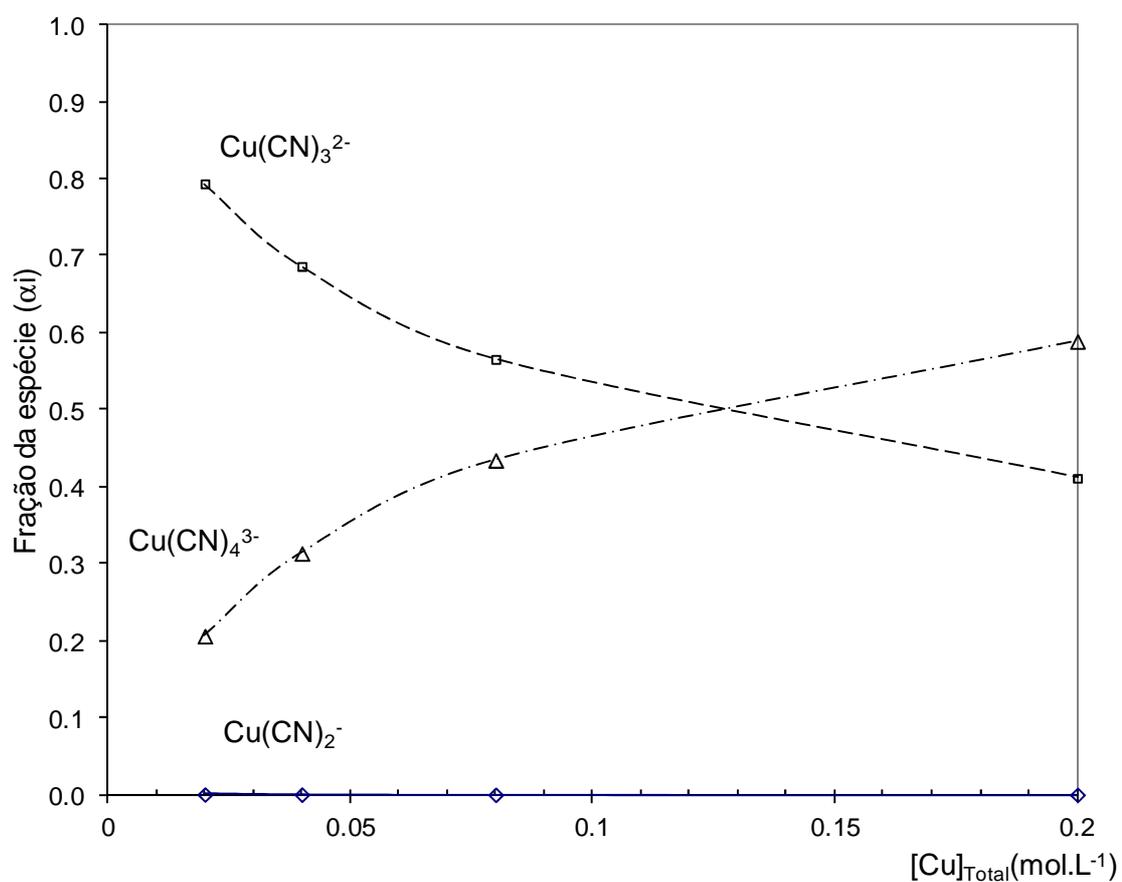


Figura 3.8 – Diagrama de distribuição de espécies de acordo com concentração total de cobre em solução para o sistema Cu-CN-H₂O. Para seguintes condições: razão molar CN/Cu=4, pH 10,5 e temperatura de 25°C.

3.6 – Aplicação do princípio da equalização da eletronegatividade na discussão de resultados

3.6.1 – Estruturas físico-químicas dos cianocomplexos de cobre

Na Tabela III.2 são apresentados os valores da eletronegatividade de Pauling dos átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio e cobre. A partir destes valores, os valores das eletronegatividades e cargas parciais dos átomos nas espécies contendo cianeto foram calculados utilizando as equações (3.5) e (3.7). Segundo os dados apresentados, a eletronegatividade dos cianocomplexos de cobre diminui com o aumento da coordenação e com a carga total do mesmo ($\chi_{\text{CuCN}}=2,45$, $\chi_{\text{Cu(CN)}_2}=2,14$, $\chi_{\text{Cu(CN)}_3}=2,01$ e $\chi_{\text{Cu(CN)}_4}=1,93$). Também é mostrado que o íon CN^- é menos eletronegativo ($\chi_{\text{CN}}=1,6$) do que todas as espécies cianetadas.

Na Tabela III.3 são apresentados as cargas parciais das espécies cianetadas do sistema $\text{Cu-CN-H}_2\text{O}$, calculadas a partir da equação (3.2) Considerando a ligação do cianeto ($\text{C}\equiv\text{N}^-$), as cargas parciais dos átomos de carbono e nitrogênio são negativas, com isto, é esperado que houvesse uma repulsão mútua entre estas cargas.

As cargas parciais dos átomos de carbono e nitrogênio apresentam a maior magnitude no cianeto livre (-0,41 e -0,59, respectivamente). Estas cargas têm seus valores diminuídos em módulo quando o cianeto está coordenado nos cianocomplexos cuprosos ou ligado ao átomo de hidrogênio no ácido cianídrico. Consequentemente, haverá a estabilização da ligação $\text{C}\equiv\text{N}^-$ nas moléculas ou complexos em que este estiver coordenado. Este fato mostra-se coerente com os valores elevados das constantes globais de formação dos cianocomplexos e pK_a do HCN (9,2).

A Figura 3.9 mostra que a presença de moléculas de água no complexo aumenta positivamente a carga parcial do cobre, ou seja, aumenta o caráter iônico da ligação. A inserção de um átomo bastante eletronegativo como o oxigênio na estrutura dos cianocomplexos provoca o deslocamento de parte da densidade eletrônica doada pelo cobre ao cianeto para o oxigênio, diminuindo assim a força da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Este fato resulta nas mudanças dos valores de eletronegatividade e das cargas parciais dos átomos presentes nos possíveis cianocomplexos cuprosos hidratados em relação os cianocomplexos anídricos. À medida que as moléculas de água são substituídas pelo CN^- nos complexos mistos, a eletronegatividade do complexo diminui, tornando a espécie menos reativa, ou seja, mais estável.

Tabela III.2 – Eletronegatividade das espécies cianetadas do sistema Cu-CN-H₂O

Espécie	Eletronegatividade χ
Cu ⁺ (*)	1,90
C(*)	2,55
N(*)	3,04
H(*)	2,20
CuCN(**)	2,45
Cu(CN) ₂ ⁻ (**)	2,14
Cu(CN) ₃ ²⁻ (**)	2,08
Cu(CN) ₄ ³⁻ (**)	1,93
CN ⁻ (**)	1,65
HCN(**)	2,45

* Alfred (1960)

** Valores calculados

Tabela III.3 – Valores das cargas parciais dos átomos constituintes das espécies cianetadas do sistema Cu-CN-H₂O

Espécie	Cargas parciais dos átomos nas espécies cianetas					
	CuCN	Cu(CN) ₂ ⁻	Cu(CN) ₃ ²⁻	Cu(CN) ₄ ³⁻	CN ⁻	HCN
Cu	0,29	0,13	0,06	0,02	-	-
C	-0,05	-0,19	-0,25	-0,29	-0,41	0,01
N	-0,25	-0,38	-0,44	-0,47	-0,59	-0,20
H	-	-	-	-	-	0,18

*-átomo não pertencente à molécula

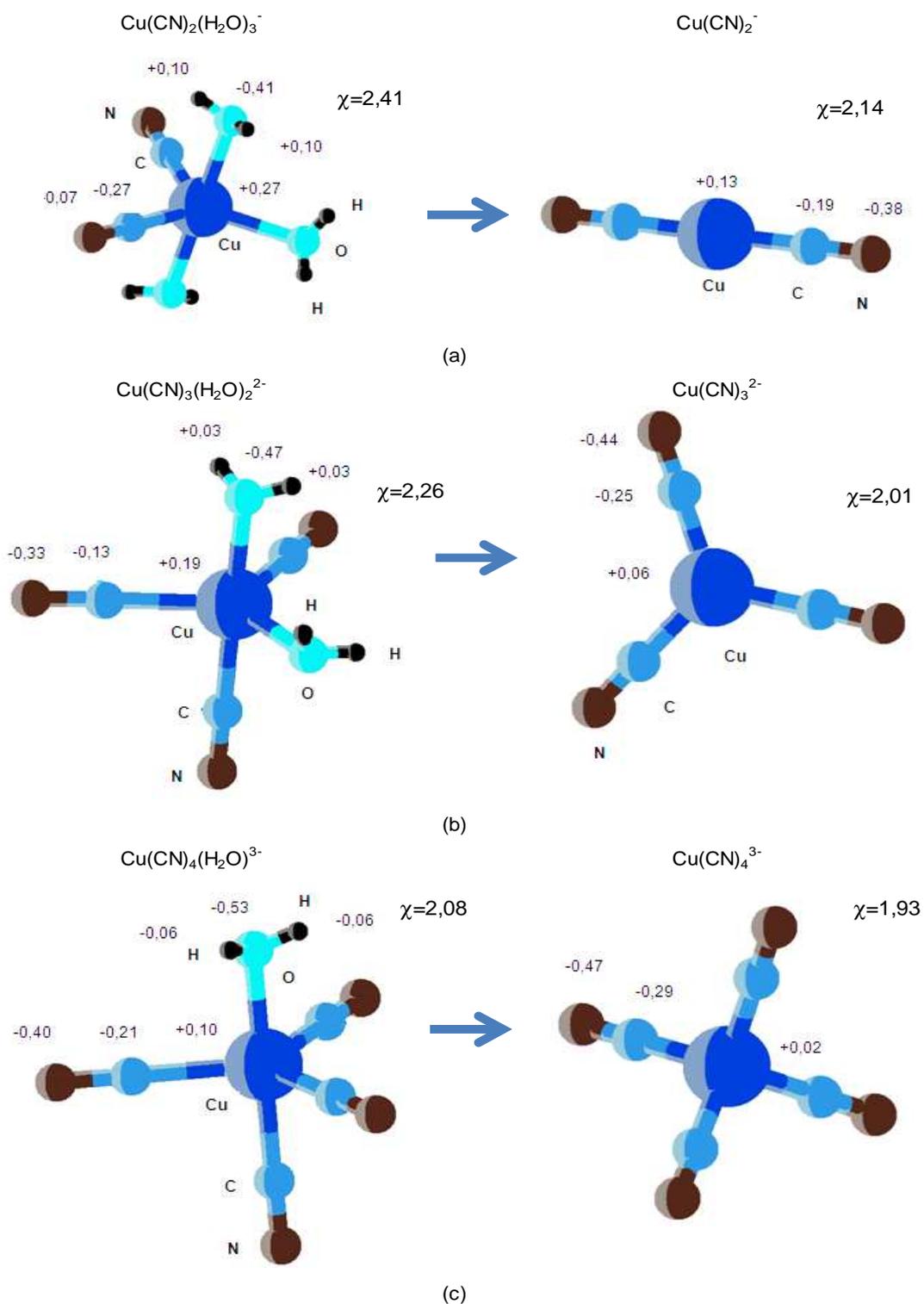


Figura 3.9 – Modificação de eletronegatividade e cargas parciais com a saída de molécula de água da estrutura dos cianocomplexos

Em complexos de maior coordenação (i.e.: $\text{Cu}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})^{3-}$), é possível observar o crescimento negativo da carga parcial do oxigênio. Diante destas condições, o oxigênio atrai ainda mais a densidade eletrônica do cobre, fazendo com que o efeito sinérgico⁽²⁾ da retrodoação presente na ligação Cu-CN não seja tão efetivo. Conseqüentemente, a liberação das moléculas de água dos complexos cianetados aumenta a densidade eletrônica sobre íons cianeto, o que torna a ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ mais estável.

(2) *A retrodoação se dá na direção inversa daquela que ocorre na formação da ligação σ , neste caso o CN é receptor de densidade eletrônica, enquanto o átomo de cobre (Cu) é um doador. Tal efeito é possível devido à simetria entre os orbitais d^{10} do Cu(I) e π^* (antiligantes) vazios do CN. Tal simetria faz com estes sejam aptos a receber o excesso de densidade eletrônica imposta sob o cátion metálico de cobre (Cu^+) devido à formação da ligação metal-ligante (Huheey et al., 1997).*

3.6.2 – Posições relativas dos picos Raman dos cianocomplexos

Os cálculos DFT demonstraram que os cianocomplexos linear, trigonal plano e tetraédrico apresentaram o menor valor de energia de potencial (Figura 3.2). Também indicaram que os complexos mais coordenados possuem uma maior energia potencial em relação aos complexos menos coordenados. Esta tendência é coerente com os valores de energia livre padrão de formação de cada espécie (Tabela III.4). A energia potencial ou de formação de cada espécie pode ser atribuída à estabilidade das ligações Cu-C ou $\text{C}\equiv\text{N}$ de cada cianocomplexos. A variação da estabilidade da ligação tripla $\text{C}\equiv\text{N}$ com o aumento da coordenação dos cianocomplexos de cobre pode ser observada através dos espectros Raman das soluções (Figura 3.2 a 3.4). Os modos de vibração ativos no espalhamento Raman dos cianocomplexos de cobre possuem frequência entre 2077 a 2174 cm^{-1} (Tabela III.1).

A diminuição na frequência de vibração dos cianocomplexos metálicos é atribuída à diminuição do efeito de retrodoação de densidade eletrônica entre o cátion Cu e o ligante CN com aumento da coordenação dos complexos, conforme já mencionado anteriormente (Kappenstein et al. 1978). A maior coordenação do complexo cuproso favorece o caráter σ da ligação frente ao caráter π em complexos mais coordenados. Conseqüentemente, o cátion metálico doa uma menor densidade eletrônica aos íons CN. Esta diminuição da doação de densidade eletrônica implica no

abaixamento das frequências de vibração da ligação C≡N dos cianocomplexos observadas no espectro Raman.

Tabela III.4 – Tabela V.1 – Energia livre padrão de formação para as espécies de cobre e cianeto (kJ mol^{-1}) (Bard *et al.*, 1985; Wagman *et al.*, 1982; Izatt *et al.*, 1962,1967)

H^+	CN^-	HCN	Cu^+
0	172,3	119,7	50,3
CuCN	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$
108,5	258,0	400,0	564,0

A frequência de vibração dos cianocomplexos metálicos é dependente da eletronegatividade, do estado de oxidação e do número de coordenação do metal (El-Sayed e Sheline, 1958). Os efeitos da variação do produto das cargas parciais dos átomos de carbono e nitrogênio na frequência do modo simétrico de vibração ativos no espalhamento Raman dos cianocomplexos de cobre são apresentados na Figura 3.10. Observa-se que o aumento da eletronegatividade da espécie resulta no aumento na frequência da ligação C≡N. A elevação da eletronegatividade dos complexos diminui o potencial químico da espécie (equação (3.6)), ou seja, o cianocomplexo se torna mais estável. Consequentemente, se observa o aumento da frequência vibracional da ligação C≡N (Figura 3.10(a)). De acordo com os dados apresentados na Figura 3.10(a), a frequência de vibração dos cianocomplexos de cobre apresentou uma relação linear com eletronegatividade padrão de cada espécie dada por:

$$\tilde{\nu} = -152,9 \cdot \chi^\circ + 1802,3 \quad R^2 = 0,982 \quad (3.20)$$

O aumento na coordenação dos cianocomplexos de cobre faz com que o valor absoluto do produto das cargas parciais ($|\delta_C \cdot \delta_N|$) se torne mais elevado (Tabela III.3) Com isto, a força de repulsão eletrostática se intensifica, aumentando a energia da ligação tripla C≡N. Este aumento de energia é traduzido pela diminuição da frequência vibracional ou da constante de força do cianeto (CN^-) (Figura 3.10(b)). Conforme demonstrado, a frequência de vibração mostrou-se ser linearmente dependente com a eletronegatividade (equação (3.20)) e com o produto das cargas parciais dos átomos de carbono e nitrogênio (equação (3.21)).

$$\tilde{\nu} = -664,1 \cdot |\delta_C \cdot \delta_N| + 2182,1 \quad R^2 = 0,992 \quad (3.21)$$

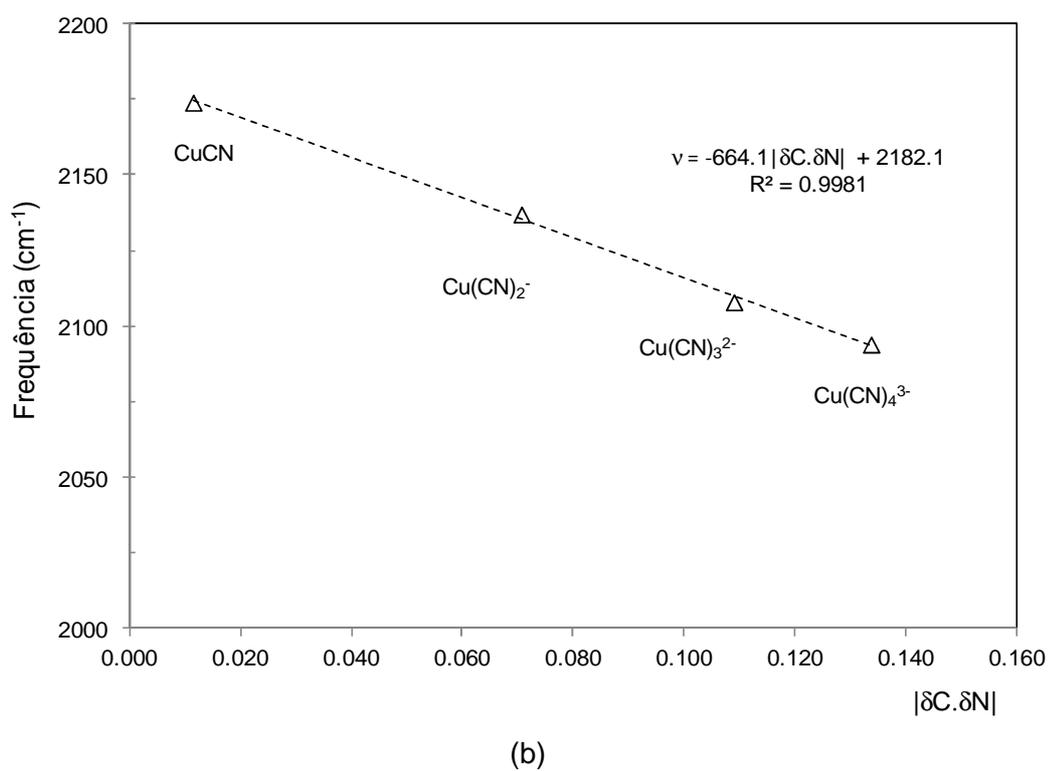
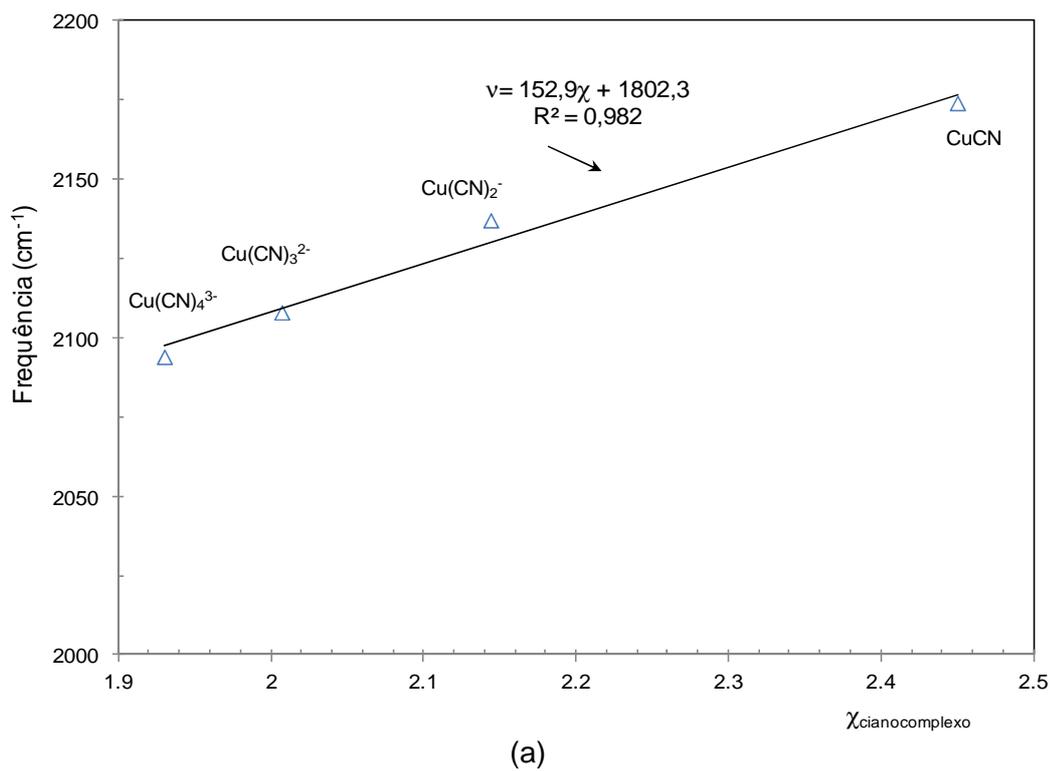


Figura 3.10 – Efeito da eletronegatividade (a) e do valor absoluto das cargas parciais dos átomos de carbono e nitrogênio na frequência do modo simétrico de vibração ativa no espalhamento Raman

3.6.3 – Aplicação do princípio da equalização da eletronegatividade na previsão de distribuição de espécies no sistema Cu-CN-H₂O

As variações na energia livre proporcionadas por mudanças na especiação dos cianocomplexos de cobre em função do pH, razão molar CN/Cu e concentração de cobre, podem ser relacionadas com a equalização da eletronegatividade das espécies (equação (3.13)).

Na Figura 3.11 são apresentados os comportamentos do potencial químico μ e da eletronegatividade χ para espécies solúveis de cobre no sistema Cu-CN-H₂O, de acordo com o pH. Estas propriedades tiveram os seus valores determinados através das equações (3.22) e (3.23).

$$\mu_{\text{CuT}} = \sum(\alpha_i \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i[\text{CuT}]) \quad (3.22)$$

$$\chi_{\text{CuT}} = \sum(\alpha_i \chi_i^0) \quad (3.23)$$

Conforme esperado, a eletronegatividade e o potencial químico respondem de maneiras opostas a variações de pH. É possível observar pela Figura (3.11) que a eletronegatividade do sistema decresce com o aumento do pH, enquanto o potencial químico aumenta. Para baixos valores de pH, a eletronegatividade do sistema se aproxima do valor de 2,14 do diciano cuprato (I). Com a elevação do pH, os valores de eletronegatividade e de potencial químico se aproximam de 1,96 e 485,0kJ.mol⁻¹, indicando que as espécies Cu(CN)₃²⁻ ($\chi=2,01$ e $\mu= 400,0\text{kJ.mol}^{-1}$) e Cu(CN)₄³⁻ ($\chi=1,93$ e $\mu= 564,0\text{kJ.mol}^{-1}$) se encontram praticamente com a mesma fração molar no sistema. A eletronegatividade e o potencial químico do sistema possuem valores próximos da média aritmética dos valores de eletronegatividade obtidos para os complexos Cu(CN)₃²⁻ e Cu(CN)₄³⁻ ($\bar{\chi} = 1,97$ e $\bar{\mu} = 482,0\text{kJ.mol}^{-1}$).

Na Figura 3.12 são apresentados os efeitos da razão molar CN/Cu na eletronegatividade total dos cianocomplexos de cobre. Conforme pode ser observado, para a relação molar CN/Cu =1, a eletronegatividade apresenta um valor máximo ($\chi=2,45$). Consequentemente, o potencial químico das espécies atinge o valor mínimo entre os cianocomplexo de cobre ($\mu= 108,5\text{kJ.mol}^{-1}$) (Equação (3.6)). Para essa relação molar CN, praticamente todo o cobre está sob a forma de CuCN ($K_{\text{ps}}=10^{-20}$).

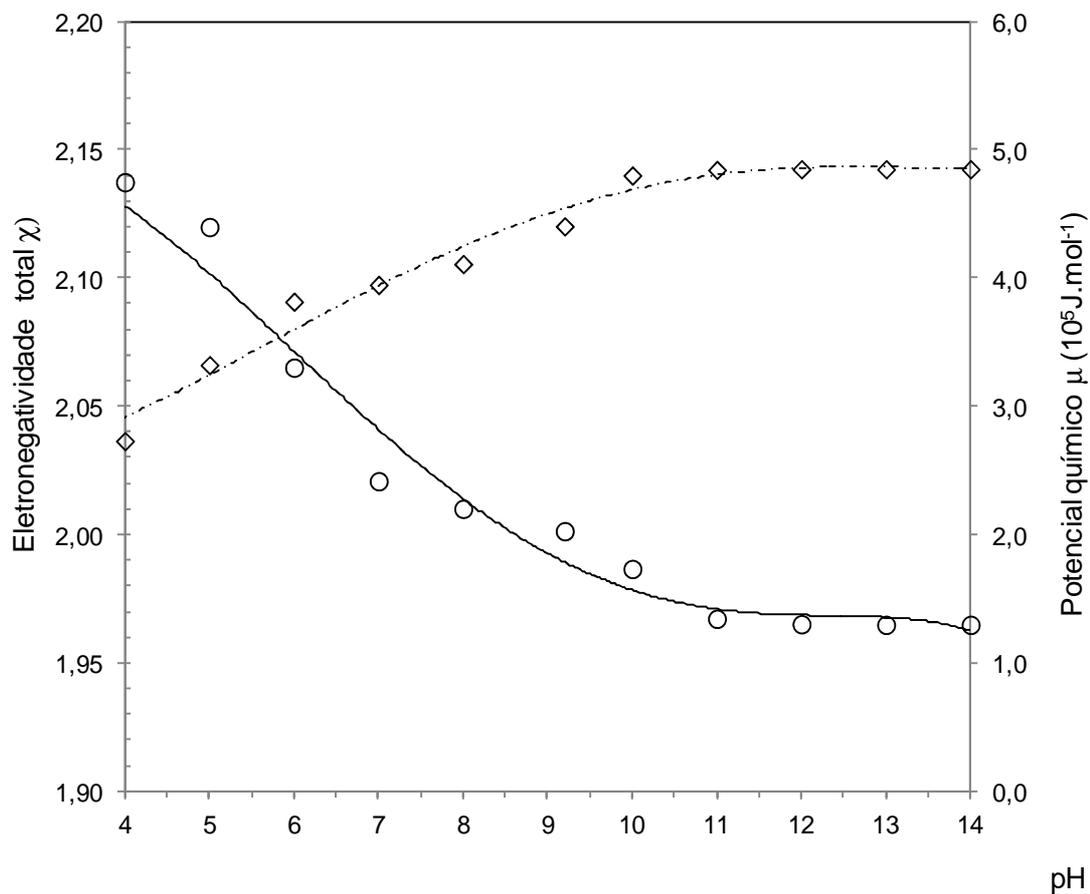


Figura 3.11 – Efeito do pH na eletronegatividade e no potencial químico dos cianocomplexos de cobre para o sistema Cu-CN-H₂O. Nas condições: [Cu]=0,1mol/L, razão molar CN/Cu de 3,5 e temperatura de 25°C.

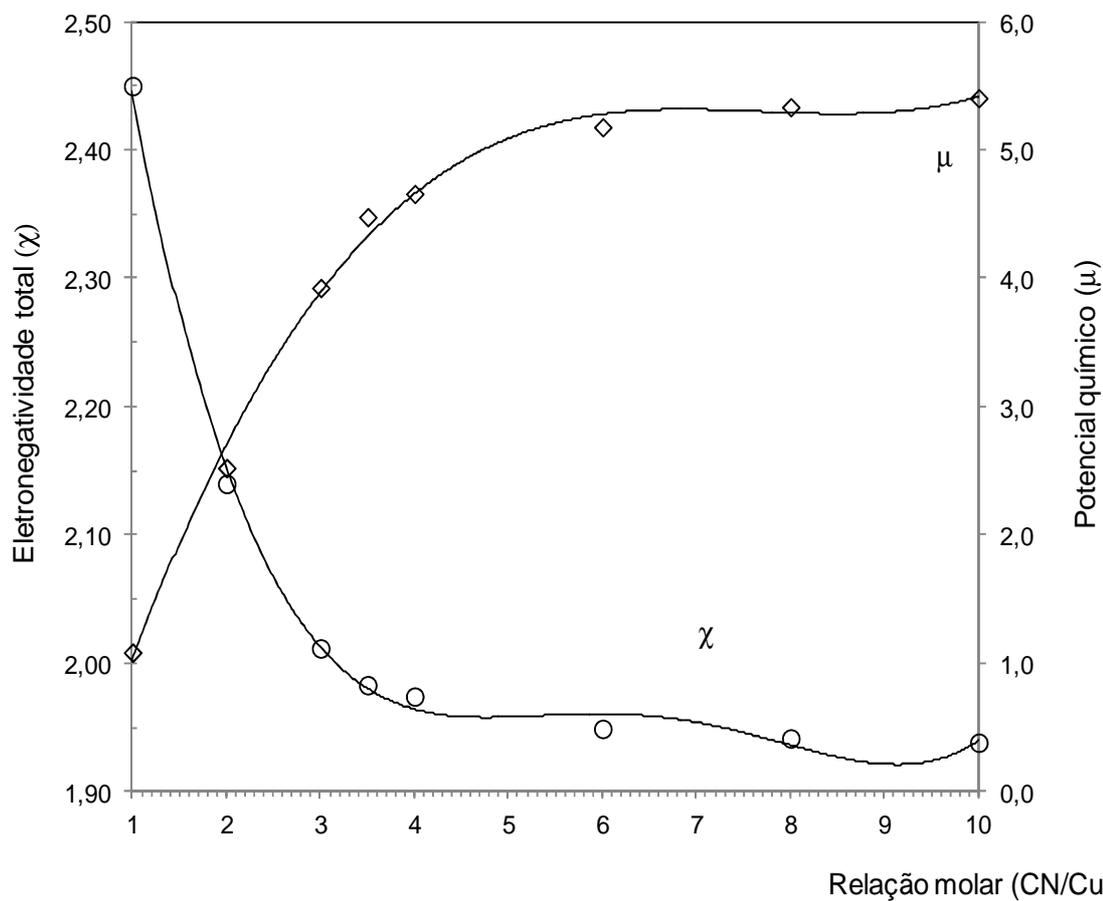


Figura 3.12 – Efeito da razão molar CN/Cu na eletronegatividade e no potencial químico dos cianocomplexos de cobre para o sistema Cu-CN-H₂O. Nas condições: [Cu]=0,1mol/L, pH 10,5 e temperatura de 25°C.

O cianeto de cobre possui a maior eletronegatividade (e o menor μ) dentre as outras espécies de cobre e cianeto, que indica que o CuCN apresenta a maior afinidade por elétrons. Entretanto, para razões molares CN/Cu baixas (CN/Cu<2), não há disposição de íons cianeto livres para solubilizar o cianeto de cobre. Com o aumento da razão molar CN/Cu, o CuCN recebe elétrons de íon cianeto, que possui uma baixa eletronegatividade ($\chi=1,6$), conseqüentemente ocorre a sua solubilização.

Para razões molares CN/Cu variando de 1 a 2, observa-se uma queda no valor da eletronegatividade do sistema de 2,45 para 2,14 e o crescimento do potencial químico de 108,5 para 258,0kJ.mol⁻¹, indicando a formação do Cu(CN)₂⁻. A complexação do cobre a Cu(CN)₂⁻, confere a este complexo a carga total negativa de -1, conseqüentemente, diminuindo a eletronegatividade (equação (3.3)) ou aumentando o potencial químico da espécie, isto é, tornado-a menos reativa em relação ao cianeto de cobre (CuCN).

Em razões molares CN/Cu de 2 a 3, são observadas mudanças menos pronunciadas nos valores de χ e μ . Tais modificações se devem ao aumento de coordenação do cianocomplexo de 2 para 3 (Cu(CN)₂⁻ e Cu(CN)₃²⁻). Na razão molar de 3, eletronegatividade e o potencial químico são respectivamente 2,01 e 394,3kJ.mol⁻¹, indicando que o cobre está praticamente complexado sob a forma Cu(CN)₃²⁻ ($\chi^{\circ}=2,01$ e $\mu^{\circ}=400,0\text{kJ.mol}^{-1}$). A estabilidade do Cu(CN)₃²⁻ aumenta a carga total do complexo para -2, o que diminui sua eletronegatividade, tornando a espécie ainda menos reativa à complexação. Com isto, a formação do Cu(CN)₄³⁻ é menos favorecida, em relação aos outros cianocomplexos. É possível perceber que para a razão molar CN/Cu=4, os complexos Cu(CN)₃²⁻ e Cu(CN)₄³⁻ são igualmente estáveis, já que a eletronegatividade χ é 1,97, indicando que o cobre se distribui igualmente nas espécies Cu(CN)₃²⁻ e Cu(CN)₄³⁻. A menor eletronegatividade do triciano cuprato (I) ($\chi^{\circ}=2,01$), em relação ao CuCN_(s) e ao diciano cuprato (I), faz com que a conversão total do Cu(CN)₃²⁻ para o complexo tetracoordenado ocorra em somente em relações molares CN/Cu elevadas (>10).

A variação da eletronegatividade com a concentração de cobre para razão molar CN/Cu=4 é apresentada na Figura 3.13. Conforme demonstrado, em baixos valores de concentração de cobre, a eletronegatividade do sistema se aproxima do valor de 2,01, indicando que a estabilidade do Cu(CN)₃²⁻ é favorecida. Já para a concentração de cobre 0,2mol.L⁻¹ (13g.L⁻¹), a eletronegatividade do sistema ($\chi=1,96$), indica que a uma distribuição em torno das espécies Cu(CN)₃²⁻ e Cu(CN)₄³⁻.

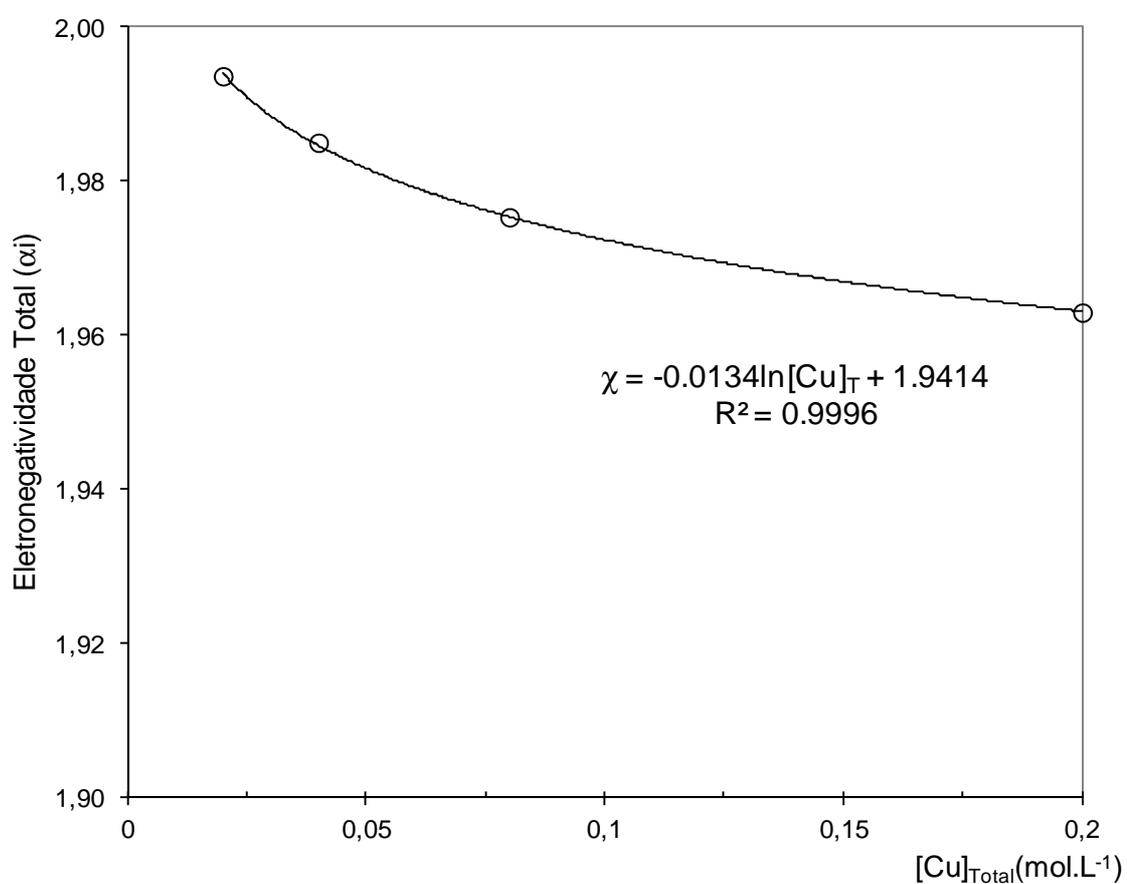


Figura 3.13 – Efeito da concentração de cobre na eletronegatividade e no potencial químico dos cianocomplexos de cobre para o sistema Cu-CN-H₂O. Nas condições: razão molar CN/Cu=4, pH 10,5 e temperatura de 25°C.

A equação (3.28) foi obtida pela regressão dos dados de eletronegatividade do sistema em função da concentração de cobre. Segundo os dados da Tabela III.2, o cobre será totalmente complexado a $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ quando o valor da eletronegatividade do sistema se igualar com a 1,93 ($\chi_{\text{Cu}(\text{CN})_4}$). Entretanto, de acordo com a equação (3.28), para razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=4$, o valor de χ de 1,93, é atingido apenas para a concentração de cobre total $2,4\text{mol.L}^{-1}$ ($152,4\text{g.L}^{-1}$), o que se mostra coerente com a tendência observada na Figura 3.5. Os resultados indicam que haverá predominância do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ apenas em valores elevados de pH e razão molar CN/Cu .

$$\chi = -0,0134 \cdot \ln[\text{Cu}]_T + 1,9414 \quad (3.28)$$

A aplicação do princípio da equalização da eletronegatividade na análise das propriedades de adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado é apresentada no Apêndice B.

3.7 – Conclusões

No presente trabalho investigou-se a estabilidade dos cianocomplexos de cobre no sistema $\text{Cu-CN-H}_2\text{O}$, através da dinâmica molecular e espectroscopia Raman. O princípio de equalização da eletronegatividade das espécies mostrou-se coerente com os resultados experimentais obtidos. A comparação das cargas parciais das estruturas dos cianocomplexos e dos possíveis cianocomplexos hidratados mostrou maior estabilidade do que os complexos não hidratados. A carga parcial negativa elevada do oxigênio indica que o elevado fluxo de elétrons em sua direção resulta na retirada de densidade eletrônica sobre o cianeto, implicando no aumento da energia das ligações Cu-C e $\text{C}\equiv\text{N}$ presentes nos complexos.

O cálculo das cargas parciais indicou que os valores das cargas parciais dos átomos de carbono e nitrogênio nos complexos aumentam negativamente com a coordenação, ou seja, aumenta-se a repulsão entre os átomos de carbono e nitrogênio presentes no íon CN . Com isto, há uma diminuição na estabilidade da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, implicando na diminuição da frequência vibracional da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ observada no espectro Raman.

Os dados mostraram ainda que a eletronegatividade do sistema diminui com o aumento do pH, da razão molar CN/Cu e da concentração de cobre. Conforme foi demonstrando, com a elevação destes parâmetros, a estabilidade dos cianocomplexos

de cobre mais coordenados é favorecida. Os valores da eletronegatividade dos cianocomplexos de cobre indicam que a reatividade dos complexos diminui com o aumento da coordenação. O cianeto de cobre (CuCN) possui a maior eletronegatividade (e o menor μ) dentre os cianocomplexos, indicando que o CuCN apresenta uma elevada afinidade por elétrons. Apesar da menor reatividade do Cu(CN)_2^- , em comparação ao CuCN, a formação do Cu(CN)_3^{2-} é bastante favorecida, já que a diferença entre a eletronegatividade do diciano cuprato (I) e o cianeto livre faz com que a estabilidade do triciano cuprato (I) seja favorecida. A eletronegatividade do tetraciano cuprato (I) ($\chi=1,93$) é bastante próxima do cátion Cu^+ ($\chi=1,90$), o que torna a formação desta espécie favorecida apenas em concentrações elevadas de cobre e de cianeto.

CAPÍTULO 4

Mecanismo de adsorção de cianocomplexos de cobre em carvão ativado

4.1 - Introdução

O ouro e a prata são encontrados, em geral, associados a outros metais, como zinco, ferro, cobalto, níquel e cobre. Durante o processo de lixiviação com cianeto, esses metais associados formam seus respectivos cianocomplexos solúveis, o que resulta no aumento de consumo do lixiviante e dos custos de tratamento do efluente, para adequá-lo aos parâmetros estabelecidos pela legislação. O código internacional de gerenciamento de cianeto estabelece um limite máximo de 50mg/L de cianeto dissociável em meio fracamente ácido (WAD) em áreas abertas, como barragens (Cyanide Code, 2012). Com exceção da calcopirita (CuFeS_2), crisocola (CuSiO_3) e tetraedrita ($4\text{CuS}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$), todos os demais minerais de cobre geralmente presentes nos minérios de ouro são altamente solúveis (>60%) na solução utilizada na etapa de lixiviação (e.g. 0,1% NaCN, 298,15K). A mina de Igarapé Bahia no estado do Pará produzia 10,5t/ano de ouro. Os altos teores de cobre no minério tornaram o consumo de cianeto tão elevado - o teor máximo de cobre solúvel admitido pelo processo era de 600mg/L - a ponto do empreendimento tornar-se inviável (Sampaio *et al.*, 2002). O depósito subjacente, o corpo Alemão, é tratado como uma mina de cobre. O consumo de cianeto devido à presença de cobre no minério é estimado em torno de 4kg de cianeto por kg de cobre solúvel presente no licor (Maxwell *et al.*, 1997; Leão *et al.*, 1998). Este elevado consumo associado à frequente e crescente presença de cobre em minérios de ouro, tem motivado estudos visando à recuperação do cianeto, de modo que o mesmo possa ser reutilizado no processo de lixiviação (Ciminelli, 2002). Portanto, a necessidade de lavar minérios cada vez mais complexos e de mais baixo teor, aliado ao crescimento sem precedentes do preço do ouro (US\$ 1.626,00, onça troy; London Bullion Market, junho de 2012) fortalece o interesse na extração de ouro a partir de depósitos contendo altos teores de cobre.

Alguns procedimentos vêm sendo adotados no sentido de adaptar o processo de cianetação ao processamento de minérios contendo elevados teores de cobre. Estes incluem desde o ajuste das condições da cianetação (e.g. aumento da concentração de cianeto e elevação do pH) até a busca de reagentes alternativos, como o tiosulfato amoniacal, a tiouréia, a cianetação amoniacal (Araki *et al.*, 2004; Abbruzzese *et al.*, 1995; Aylmore e Muir, 2001; Berezowsky e Sefton, 1979; Costello *et al.*, 1992; Ficeriova

et al., 2002, 2004; Fleming *et al.*, 2003; Grosse *et al.*, 2003; Jeffrey *et al.*, 2002; Kononova *et al.*, 2001; Molleman e Dreisinger, 2002; Muir e Aylmore, 2004, 2005; Navarro *et al.*, 2002; Ritchie *et al.*, 2001; Schmitz *et al.*, 2001; Wan e LeVier, 2003; West-sells e Hackl, 2005; Zipperian *et al.*, 1988). A competição entre os cianocomplexos áureo e cuprosos por sítios reativos do carvão ativado tem sido alvo de diversos trabalhos (Sceresinie e Richardson, 1991; Sceresini e Staunton, 1991; Muir *et al.*, 1989). Contudo, poucos se aprofundam na discussão dos mecanismos de adsorção de cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado. Além de dificultar a adsorção de ouro, soluções concentradas em cobre no circuito CIP (*Carbon in pulp*), aumentam o inventário de carvão e diminuem o ciclo operacional carregamento-eluição, acarretando a elevação do consumo de cianeto na etapa de eluição, além de afetar a quantidade e a qualidade dos efluentes enviados para estação de tratamento (Coelho, 2010).

A adsorção dos cianocomplexos de ouro em carvão ativado foi objeto de diversas investigações, especialmente nas décadas de 80 e 90, que visavam o entendimento e a melhoria da eficiência do processo de recuperação de ouro. Dentre as propostas de mecanismos, destacam-se (i) a formação do par iônico $[M^{n+}(Au(CN)_2^-)]$, onde $M^{n+} = Ca^{2+}, H^+, Na^+, K^+$ (Davidson, 1974; Adams *et al.*, 1987(a), (b), (c); Adams e Fleming, 1989) e (ii) a adsorção da espécie diciano aurato (I) na estrutura gráfica (planos e bordas) do carvão ativado (Jones *et al.*, 1989; Miller e Sibrell, 1991; Ibrado e Fuerstanau, 1992; Sibrell e Miller, 1992; Ibrado e Fuerstanau, 1995).

A adsorção de cianocomplexos de cobre em carvão ativado, menos investigada relativamente à adsorção do ouro, é discutida a partir de modelos teóricos ou de observações práticas dos processos industriais de recuperação de ouro (Breuer *et al.*, 2005, Fleming e Nicol, 1984; van Daventer *et al.*, 1998; Sceresini e Staunton, 1991). Algumas intervenções no processo tais como, o aumento do pH da solução e da concentração de cianeto livre (Dekock e Vandeventer, 1995; Liebenberg e Van Deventer, 1998; Liebenberg e Van Deventer, 1997), visam, através do controle da especiação, diminuir a afinidade dos cianocomplexos cuprosos pelo carvão ativado, minimizando assim a adsorção. Contudo, elevadas concentrações de cianeto livre também desfavorecem a adsorção de $Au(CN)_2^-$ pelo carvão ativado já que, nesta condição, os íons CN^- também competem por sítios ativos do carvão (Fleming e Nicol, 1984).

De forma geral, prevalece o entendimento inicial (Fleming e Nicol, 1984; Ibrado e Fuerstanau, 1989) de que a maior adsorção dos cianocomplexos cuprosos ocorre em

condições (e.g. menor concentração de cianeto livre e pH) em que a estabilidade do $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ é favorecida em relação às espécies $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Em um trabalho mais recente, Liebenberg e Van Deventer (2005) também atribuem a maior adsorção de cobre na condição de pH 8,5 à oxidação do CN^- e à degradação do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ a $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, após um período de três semanas. Dai *et al.* (2010) concluíram que não ocorrem mudanças de especiação durante a adsorção dos cianocomplexos de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) no carvão ativado. Os resultados indicaram que a adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado é descrita pela isoterma de Freundlich para baixa razão molar CN/Cu (2-3). Para razões molares CN/Cu mais elevadas, o ajuste à isoterma apresentou desvios significativos. Todos os modelos citados acima apresentam limitações, uma vez que não avaliam a natureza das interações dos sítios ativos do carvão com os diferentes cianocomplexos de cobre, nem a influência de variáveis como pH e força iônica no equilíbrio de adsorção.

O objetivo do presente trabalho é propor um modelo de adsorção dos cianocomplexos de cobre no carvão ativado que considere o efeito de diversas variáveis, como: a especiação dos cianocomplexos, a força iônica da solução e propriedades físico-químicas do adsorvente, tais como carga superficial. A adsorção dos cianocomplexos de cobre em resina de troca aniônica de base forte é utilizada de forma a auxiliar na identificação da espécie adsorvida no carvão ativado. O melhor entendimento das interações dos cianocomplexos de cobre com a superfície do carvão ativado visa contribuir para eventuais ajustes das condições de processo ou para modificações superficiais do adsorvente, de modo a melhorar o desempenho dos processos CIP em condições de elevadas concentração de cobre.

4.2 – Materiais e Métodos

Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram grau P.A e não sofreram sem nenhuma purificação posterior. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada com uma condutividade de $18,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ obtida através da purificação do sistema Milli-Q (Millipore). Todos os recipientes e instrumentos foram contatados com uma solução de $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 (Synth, 65%) por 24h, com o objetivo de se remover possíveis contaminantes que poderiam estar adsorvidos nas paredes de vidro ou plástico. Subsequentemente, todos os instrumentos foram lavados com água deionizada. Todas as partes dos equipamentos de espectroscopia foram limpas com

acetona. Os eletrodos de pH (Digimed DM-22) foram calibrados todos os dias com três soluções tampões (pH 4,0, 7,0 e 10,0).

4.2.1 – Carvões ativados

No presente trabalho foram utilizados carvões ativados comerciais de diferentes materiais e origens: carvões granulares de casca de coco (Picagold G210 e Calgon GR-22) e betuminoso (Alphacarbo); em pó de eucalipto (W610 e W810) e de resíduos de madeira (XH-28). Cada tipo de carvão tem uma aplicação comercial específica. Os carvões Picagold G210 e Calgon GR-22 são utilizados comercialmente na extração de ouro. Os carvões W610 e W810 são normalmente aplicados no tratamento de efluentes industriais. O carvão Alphacarbo é utilizado na remoção de orgânicos em sistemas de tratamento de águas e efluentes. O carvão XH-28 é utilizado para remoção de odores.

As amostras de carvão foram lavadas com uma solução aquosa de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ NaOH com o objetivo de retirar resíduos de 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°C , por 24h.

4.2.2 - Propriedades físico-químicas dos carvões ativados

A área superficial específica das amostras de carvão ativado foi determinada utilizando o analisador de adsorção de gás nitrogênio NovaWin2 (Quantachrome) pela aplicação do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Previamente às determinações, as amostras foram submetidas à desgaseificação em células de vidro, sob vácuo a 180°C , pelo período de 24h.

O método de determinação do teor de cinza dos carvões seguiu a norma JIS (1992). O teor de cinza é calculado a partir do cálculo da perda de massa do material, colocado em cadinho de porcelana em forno tipo mufla (Jung, modelo LF0614,) em temperatura de 900°C , durante o período de 1h.

4.2.3 - Determinação dos grupos funcionais ácido-base e ponto de carga zero (PZC)

A densidade de grupos funcionais superficiais, bem como a identificação dos grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões tais como: grupos carboxílicos,

fenóis, lactonas, quinonas e pironas foram determinados pela titulação de Boehm (1994). Por este método, os grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos são neutralizados com NaHCO_3 ; a seguir ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com Na_2CO_3 e, por fim, todos os ácidos carboxílicos, lactonas e grupos fenóis são neutralizados por NaOH . O número de sítios com caráter básico (pironas, quinonas e aminas) foi avaliado através de titulação com solução de HCl .

O processo utilizado para a determinação dos grupos funcionais consistiu em pesar 0,50g de amostras de carvão ativado, que foram colocadas em contato com 50mL das soluções de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH (99%, Synth) ou HCl (36%, Synth) de concentração de 0,05mol/L, sob uma atmosfera de N_2 (99,99%), sob agitação constante de 200rpm durante um período de 24h, e temperatura controlada de 25°C. Após esse período, uma alíquota foi retirada de cada frasco e realizadas titulações de retorno com soluções padronizadas de HCl ou NaOH .

O ponto de carga zero (PZC) corresponde à condição de pH em que a superfície do carvão apresenta carga líquida neutra, ou seja, o número de cargas positivas iguale-se ao número de cargas negativas. O pH-PZC foi determinado via procedimento empregado por Strelko e Malik (2002). Inicialmente, 100mg de carvão foram misturados em 20mL de solução 0,1N de NaCl . A solução de NaCl foi preparada a partir da dissolução do NaCl (99%, Synth) em água deionizada, em condição de pH inicial variando de 2 a 11, com intervalo de uma unidade. Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH na concentração de 0,1N. A mistura carvão/solução foi colocada em agitador tipo Shaker (New Brunswick Scientific) sob agitação de 200rpm, em temperatura controlada de 25°C, durante 24h. Os valores de pH das soluções antes e após o período de agitação foram determinados. O PZC corresponde ao pH para o qual não se observa variação dos valores final e inicial medidos. Nesta condição, a superfície comporta-se como um tampão.

4.2.4 – Preparo das soluções de cianocomplexos de cobre

As soluções contendo os cianocomplexos de cobre foram preparadas a partir da dissolução de CuCN (Aldrich, 99%) e KCN (Aldrich, 96%). A massa de KCN foi adicionada de modo a se obter a razão molar CN/Cu desejada. Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de KOH (Synth, 99%) a 1% (p/v) ou HCl (Synth, 99%) a 2% (p/v). As soluções salinas utilizadas em cada experimento para controle da

força iônica foram preparadas a partir da adição de NaCl (Synth, 99%), KCl (Synth, 99%) ou CaCl₂.2H₂O (Synth, 99%). A força iônica do meio foi ajustada no intervalo de 0 a 1,5.

4.2.5 Adsorção dos cianocomplexos de cobre no carvão ativado

Os ensaios de adsorção de cobre em carvão ativado utilizaram 100mL de solução em contato com 1g de carvão ativado, sob agitação de 200rpm a 25°C durante 24h. Após os ensaios, a polpa foi filtrada. O cobre em solução foi analisado via ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) PERKIN ELMER modelo Optima 7300 DV, utilizando o parâmetro da linha analítica Cu 324,752 radial.

A densidade de adsorção (em $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) foi calculada através do balanço de massa na fase aquosa:

$$\text{Adsorção Cu} = ([\text{Cu}]_{\text{inicial}} - [\text{Cu}]_{\text{final}}) \cdot V / (M_{\text{Carvão}} \cdot \text{Área BET}) \quad (4.1)$$

onde Adsorção Cu representa a quantidade de metal adsorvida por unidade de área ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$); $[\text{Cu}]_{\text{inicial}}$ é a concentração ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) do metal na solução de alimentação; $[\text{Cu}]_{\text{final}}$ é a concentração final ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) do metal na solução; V o volume (L) de solução; $M_{\text{Carvão}}$ a massa de carvão utilizada (g); e Área BET a área do carvão ativado obtida pelo método BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

4.2.6 – Adsorção dos cianocomplexos em resina de troca iônica

O carregamento da resina de troca iônica com os cianocomplexos de cobre foi realizado em coluna de vidro com diâmetro interno de 35mm e comprimento de 14cm, encamisadas, com circulação de água em temperatura constante, mantida pelo uso de um banho termostático UNITEMP modelo 116 acoplado com controlador de temperatura. Após a adição da resina seca Amberlite IRA 458Cl no interior da coluna, 2L de água destilada foram transferidos através de uma bomba peristáltica (Cole-Parmer System Model N°7553-70), a fim de se obter a expansão do leito e a expulsão de todo o ar contido. A resina Amberlite IRA 458Cl (Dow) possui a matriz polimérica acrílica gel e capacidade de troca iônica de 1,30eq.L⁻¹ (base Cl⁻). A ativação da resina foi realizada pela percolação de 20BV (*bed volume*) da solução 1mol/L de NaCl (99%, Synth). A solução de carregamento contendo 7,9mmol.L⁻¹ Cu, razão molar CN/Cu 3 e pH 5 ou 10,5, foi percolada através do leito de resina em temperatura constante de

25°C. A razão molar CN/Cu foi mantida constante em 3, a fim de favorecer a estabilidade dos cianocomplexos de cobre de menor coordenação ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$), conforme será discutido posteriormente. A determinação do ponto de saturação da resina foi obtida através do monitoramento das concentrações de cobre no efluente de saída da coluna, ou seja, quando não se observava variação entre as concentrações de entrada e saída na coluna.

4.2.7 – Identificação dos cianocomplexos através da espectroscopia Raman

A identificação dos cianocomplexos nas fases aquosa e resina através da espectroscopia Raman utilizou o equipamento LABRAN HR800 JOBIN-HORIBA que possui uma resolução experimental de 2cm^{-1} , lente macro de 40mm e laser He-Ne, com comprimento de onda 632,8nm (potência 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. Os espectros das soluções foram obtidos colocando-se a amostra em uma cubeta que distante a 4cm da fonte do laser. Os espectros das resinas foram obtidos colocando-se a resina em uma lâmina e incidindo a objetiva microscópica de 50X diretamente na amostra. A potência do laser incidente foi de 10mW, previamente determinado como valor que previne a degradação da amostra submetida ao laser. Os picos do espectro foram ajustados através da distribuição de Lorentz-Gauss utilizando o software *Peakfit, versão 4 Windows*.

4.2.8 - Diagrama de estabilidade termodinâmica de espécies para o sistema Cu-CN-H₂O

Para a construção do diagrama Eh-pH e do diagrama de distribuição de espécies do sistema Cu-CN-H₂O foram utilizados os valores de energia livre padrão de formação apresentados na Tabela IV.1. Estes dados foram compilados no trabalho de Lu *et al* (2002).

Para a construção do diagrama Eh-pH foi utilizado o software HSC *Chemistry 6 for Windows* (versão 6.12). O diagrama de distribuição de espécies levou em consideração as espécies solúveis de cobre ($[\text{Cu}]_{\text{Total}} = [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + [\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$) e de cianeto ($[\text{CN}]_{\text{Total}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + 2[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + 3[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] + 4[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$), juntamente com os valores das constantes termodinâmicas pertinentes.

Tabela IV.1 – Energia livre de formação padrão das espécies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) utilizadas nos cálculos termodinâmicos do sistema Cu-CN-H₂O (Bard *et al.*, 1985; Wagman *et al.*, 1982; Izatt *et al.*, 1962,1967)

Espécie	$\Delta G^{\circ}\text{formação}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Espécie	$\Delta G^{\circ}\text{formação}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
H ⁺ _(aq)	0	Cu ⁺ _(aq)	50,3
H ₂	0	Cu ²⁺ _(aq)	65,7
O ₂	0	Cu ₂ O	-148,1
H ₂ O	237,2	CuO	-134,0
OH ⁻	157,8	Cu(OH) ₂	-359,5
CN ⁻	172,3	HCuO ₂ ⁻	258,9
HCN	119,7	CuO ₂ ²⁻	183,9
CNO ⁻	-98,7	CuCN	108,5
HCNO	-12,1	Cu(CN) ₂ ⁻	258,0
(CN) ₂	296,3	Cu(CN) ₃ ²⁻	400,0
Cu	0	Cu(CN) ₄ ³⁻	564,0

A fração α de um cianocomplexo de cobre i é definida como:

$$\alpha_i = [\text{Cu}(\text{CN})_i^{(i-1)-}]/C \quad (4.3)$$

$$\text{ou } \alpha_i = \beta_i[\text{CN}^-]^i \alpha_0 \quad (4.4)$$

onde C é a concentração total de Cu(I) no sistema, $i = 2, 3$ ou 4 ; $\alpha_0 = 1/(1+\sum\beta_i[\text{CN}^-]^i)$ e β_i é a constante de equilíbrio calculada a partir da energia livre padrão de formação de cada espécie utilizando a equação (4.5).

$$\log \beta = -\Delta G^{\circ}_{\text{reação}}/2.303RT \quad (4.5)$$

4.3 - Resultados e discussão

4.3.1 – Propriedades físico-químicas do carvão ativado

Os valores da área superficial BET dos carvões ativados, dos teores de cinza, das densidades de grupos funcionais e do PZC de cada amostra são apresentados na Tabela IV.2. Os dados demonstram que os carvões Picagold G210 e Calgon GR-22, utilizados em operações industriais de recuperação de ouro, apresentam os valores de áreas superficiais mais elevados. Tal propriedade confere ao substrato uma elevada

capacidade de adsorção de soluto por unidade de massa (Basal e Goyal, 2005). O carvão W610 possui área superficial BET abaixo de $600\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, portanto espera-se deste substrato a menor capacidade de adsorção dentre as amostras estudadas (da Silva, 2006). Os dados também mostram que os carvões Picagold G210 e Calgon GR-22 possuem os menores teores de cinza (4%) dentre as amostras estudadas. O baixo percentual de cinza dos carvões de casca de coco é dos fatores que favorecem a adsorção de ouro (Kononova *et al.*, 2009). Os carvões W810, W610, Alphacarbo e XH-28 apresentaram teores de cinza semelhantes, na faixa de 12 a 16%.

Tabela IV.2 – Propriedades físico-químicas dos carvões ativados

Carvão Ativado	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Teor de cinza (%)	Grupos Ácidos - $\mu\text{eq}.\text{m}^{-2}$			Grupos Básicos ($\mu\text{eq}.\text{m}^{-2}$)	Dens.Total de Grupos Funcionais ($\mu\text{eq}.\text{m}^{-2}$)	PZC
			Carboxílicos	Lactonas	Fenóis			
Picagold G210	931	4,0	0,3	0,2	Zero	0,7	1,2	7,1
Calgon	912	4,0	0,4	0,2	0,1	0,8	1,4	7,1
W810	725	16,0	0,6	0,4	0,3	0,8	2,1	7,3
Alphacarbo	849	16,0	0,3	0,5	0,4	2,2	3,3	7,7
W610	553	15,0	0,8	1,0	0,3	3,7	5,8	7,4
XH-28	864	14,0	1,5	0,1	1,7	1,8	5,0	7,7

A densidade dos grupos ácidos e básicos obtidos pela titulação de Boehm revelaram que os carvões de casca de coco Picagold G210 e Calgon GR-22 possuem as menores densidades totais de grupos funcionais: $1,2$ e $1,4\mu\text{eq}.\text{m}^{-2}$, respectivamente. A presença relativamente baixa de heteroátomos implica em uma superfície mais homogênea e hidrofóbica, em que predominam planos basais, o que segundo Ibrado e Fuerstanau (1992) contribui para o bom desempenho deste tipo de carvão na adsorção do diciano aurato em circuitos CIP. Os carvões W810, W610, Alphacarbo e XH-28, os quais possuem uma densidade total de grupos funcionais acima de $2,1\mu\text{eq}.\text{m}^{-2}$, são, portanto mais hidrofílicos que os carvões Picagold G210 e Calgon GR-22. Esta maior densidade de grupos funcionais confere a estes substratos planos basais curtos e um maior número de bordas na superfície, o que se mostra coerente com a utilização destes em tratamento de água. Observa-se ainda que o valor do pH-PZC das amostras de carvão ativado analisadas situa-se na faixa de 7,1 a 7,7.

A área superficial, o teor de cinzas, a densidade e natureza de grupos funcionais, e conseqüentemente o PZC, estão diretamente relacionados com o material de origem e a temperatura utilizada no processo de fabricação do carvão ativado. Os carvões destinados à adsorção de espécies de baixa polaridade, como é o caso dos carvões Picagold G210 e Calgon GR-22 destinados à adsorção de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, são submetidos a elevadas temperaturas de ativação (acima de 1000°C) para eliminação de grupos funcionais superficiais e de cinzas (Bansal e Goyal, 2005). Os carvões Alphacarbo e W610, destinados ao tratamento de água, são submetidos a tratamentos térmicos mais brandos comparados aos carvões de casca de coco, o que confere a estes adsorventes menores áreas superficiais e maiores densidades de grupos funcionais e teores de cinza (em torno de 15%). Os dados da Tabela IV.2 mostram que todos os carvões ativados apresentam uma maior quantidade relativa de grupos funcionais básicos frente aos grupos ácidos, exceto os carvos W810 e XH-28. Tal observação está relacionada à temperatura de decomposição dos grupos funcionais em monóxido e dióxido de carbono, ou seja, da estabilidade térmica dos grupos. Os grupos ácidos oxigenados, tais como grupos carboxílicos, sofrem decomposição em temperaturas variando de 100 a 400°C , já as lactonas são decompostas na faixa de 400 a 600°C . Por outro lado, a evolução de CO e CO_2 associada à decomposição térmica de grupos básicos oxigenados, tais como hidroxilos fenólicos, carbonilos, éteres quinona e pirona ocorrem em temperaturas acima de 600°C (Susuki, 1990; Bourke *et al.*, 2007). A temperatura de decomposição mais baixa dos grupos ácidos é coerente com a sua menor proporção relativa.

Com base nos resultados mostrados na Tabela IV.2, foram selecionadas para o estudo de adsorção três amostras de carvão ativado, com características de baixa, média e elevada densidade de grupos funcionais, respectivamente: carvão de casca de coco Picagold G210, carvão betuminoso Alphacarbo e o carvão de eucalipto W610.

4.3.2. Carga superficial e grupos funcionais do carvão ativado

De acordo com dados apresentados na Tabela IV.2, os carvões ativados apresentam PZC entre o pH 7,1 e 7,7. Em valores de pH abaixo do PZC, as cargas positivas predominam, devido à protonação dos grupos funcionais. Por outro lado, em valores de pH acima do PZC, as cargas superficiais negativas predominam.

Para se aprofundar o entendimento da adsorção dos cianocomplexos de cobre no carvão ativado, é necessário se conhecer os principais grupos funcionais presentes

na superfície do carvão e como estes se comportam com as mudanças do pH da solução. Grupos funcionais do carvão ativado foram identificados pela titulação de Boehm (Tabela IV.2). Em valores de pH ácidos (menor ou igual a 5), os grupos encontram-se protonados, o que confere um caráter positivo à superfície do carvão, portanto aumentando a afinidade eletrostática superfície/cianocomplexos (Figura 4.1). Com o aumento do pH da solução, os grupos ácidos da superfície do carvão podem se ionizar tornando a superfície do carvão carregada negativamente. Inicialmente, os grupos carboxílicos ionizam-se em pH em torno de 5. Já os grupos lactonas hidrolisam-se próximo do pH neutro da solução ($pK_a \approx 7,0$). Em seguida, os grupos fenólicos ionizam-se ($pK_a \approx 10$) e, por fim, as aminas presentes na superfície do carvão desprotonam, perdendo a carga positiva ($pK_a 9-11,0$) (Dean, 1999).

4.3.3 – Estabilidade termodinâmica dos cianocomplexos de cobre no sistema Cu-CN-H₂O

O diagrama Eh-pH (Figura 4.2) mostra que a precipitação do CuCN é favorecida em condições de pH inferiores a pH 4,5. Em condições de pH 4,5-6, observa-se uma região de estabilidade da espécie $Cu(CN)_2^-$ e, a partir do pH 6, a espécie estável é o $Cu(CN)_3^{2-}$. O tetraciano cuprato não se mostra estável, a despeito da relação $CN/Cu = 4$ e concentração de cobre total de $7,9\text{mmol.L}^{-1}$. Baixas concentrações de cobre favorecem a estabilidade do $Cu(CN)_3^{2-}$ em detrimento ao $Cu(CN)_4^{3-}$ (Figuras 3.5 e 3.8).

Na Figura 4.3 são apresentados os efeitos do pH e da razão molar CN/Cu na especiação das espécies solúveis de cobre para uma solução $7,9\text{mmol.L}^{-1}$ Cu, razão molar $CN/Cu=4$ e temperatura de 25°C . Conforme demonstrado na Figura 4.3(a), o diciano cuprato (I) se apresenta como a espécie dominante para valores de pH menores do que 6, a partir deste a espécie predominante passa ser triciano cuprato (I). O tetraciano cuprato (I) começa a ser formado a partir do pH 7, mas em proporção bastante inferior ao triciano cuprato (I). O diagrama mostra que em valores de pH elevados, as espécies cianetadas predominantes são $Cu(CN)_3^{2-}$ e $Cu(CN)_4^{3-}$, com ampla predominância do complexo tricoordenado. Os dados indicam que em sistemas contendo concentrações de cobre de $[Cu] \leq 7,9\text{mmol.L}^{-1}$ (500mg.L^{-1}) e relação $[CN]/[Cu]$ na faixa de 3-4, o triciano cuprato (I) deverá ser a espécie dominante no pH (aprox. 10,5) utilizado na cianetação de minérios de ouro.

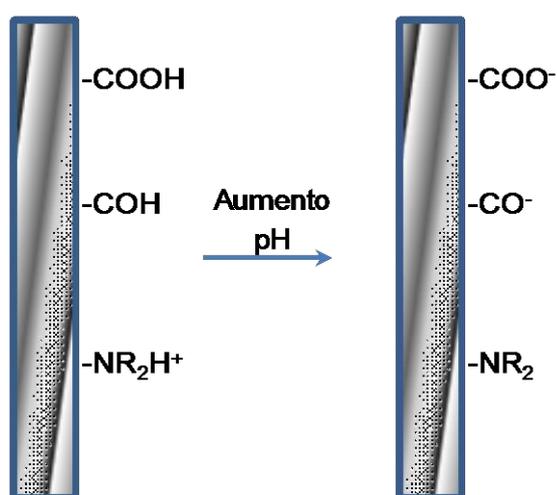
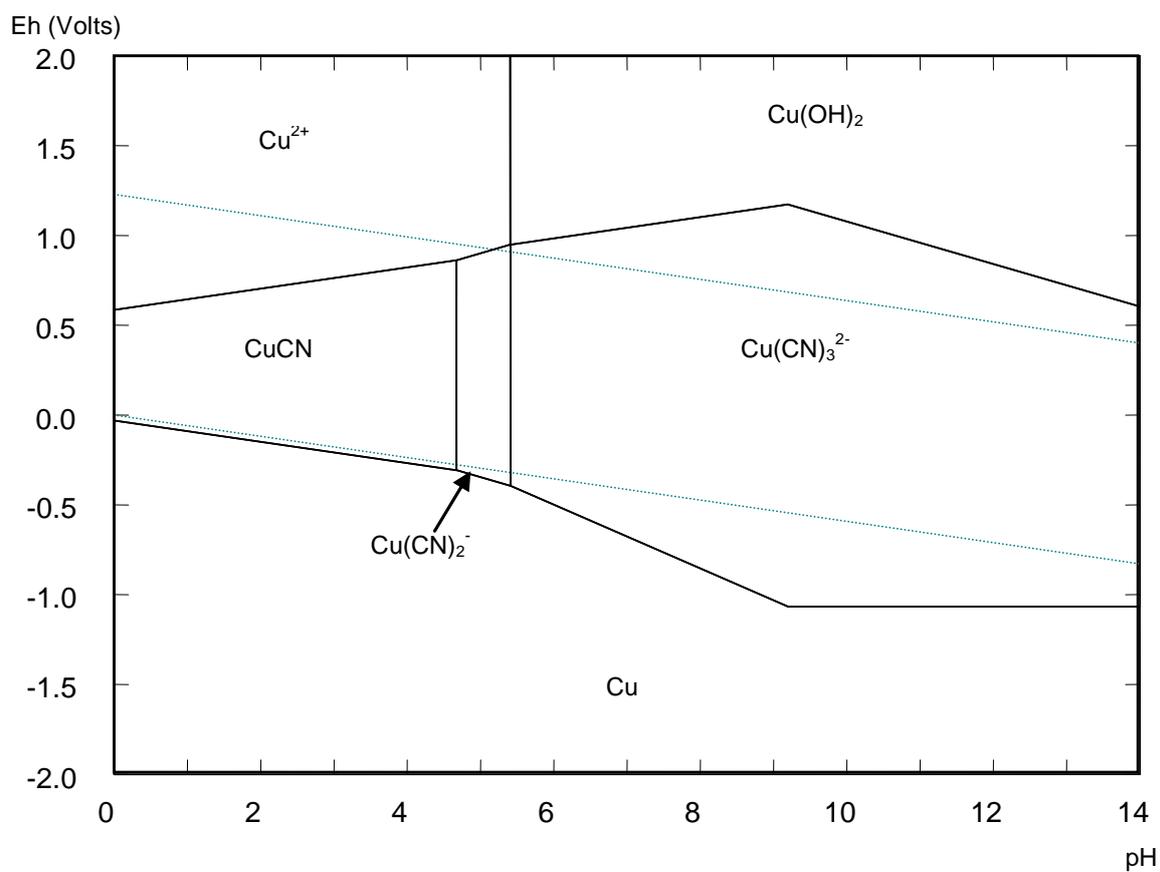
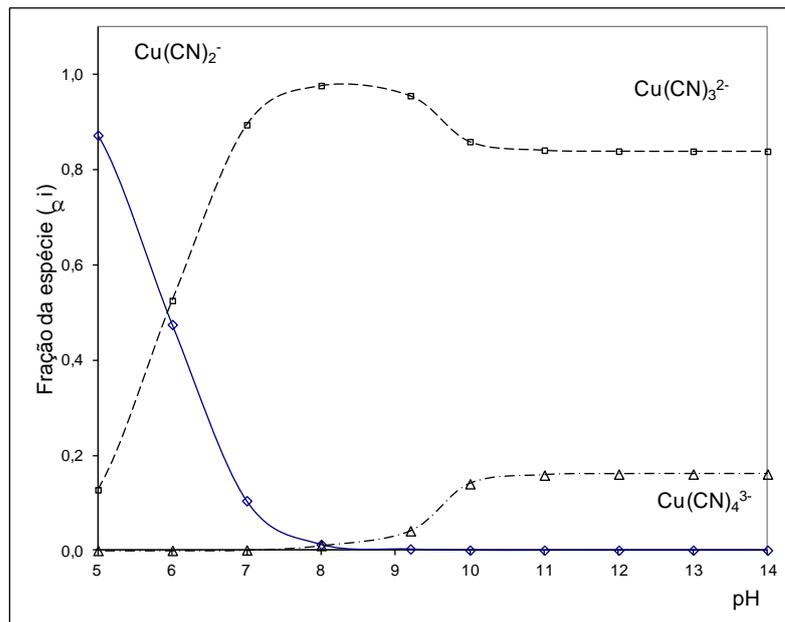


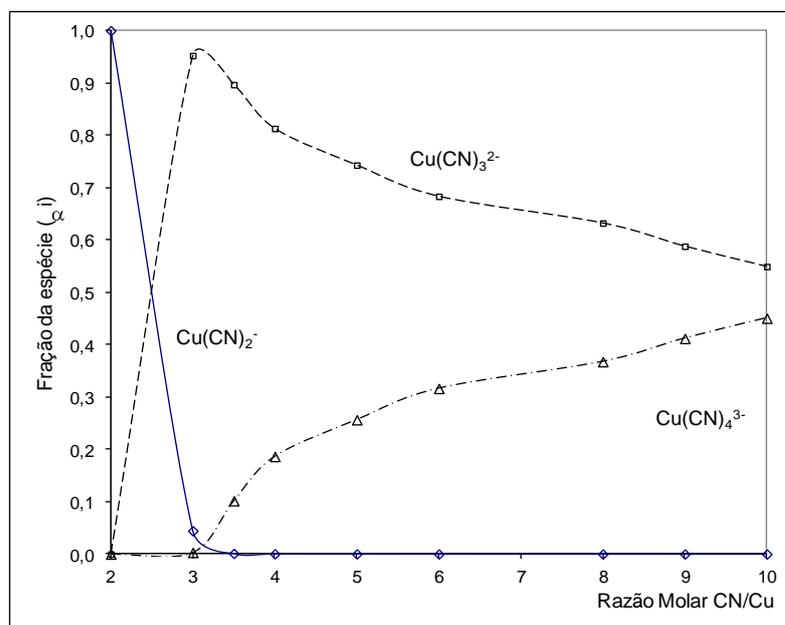
Figura 4.1 – Mudança de cargas superficiais do carvão ativado com aumento do pH



¹ Figura 4.2- Diagrama Eh-pH para sistema Cu-CN-H₂O para a razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C. A atividade de todas as espécies solúveis de cobre é igual a 7,9mol.L⁻¹.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Efeito do pH (a) para solução de razão molar CN/Cu=4 e da razão molar CN/Cu (b) para uma solução de pH 10,5 na distribuição dos cianocomplexos de cobre para sistema Cu-CN-H₂O na temperatura de 25°C. A concentração de cobre total em solução é igual a 7,9mmol.L⁻¹.

Conforme pode ser observado, em relações molares $\text{CN}/\text{Cu} \leq 2,5$, o cianocomplexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ é a espécie estável. Para relação molar CN/Cu de 2 a 3, o cobre estará distribuído entre o diciano cuprato (I) e o triciano cuprato (I). A partir da razão $\text{CN}/\text{Cu}=2,5$, o complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ torna-se a espécie dominante. Os resultados ainda indicam que apesar do favorecimento da estabilidade do tetraciano cuprato (I) com o aumento da razão CN/Cu , o triciano cuprato (I) ainda é a espécie dominante, mesmo em elevadas concentração de cianeto (razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=10$). Esses resultados estão coerentes com aqueles mostrados nas Figura 3.4 e 3.8, sendo que a predominância do $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ é a mais favorecida ainda pela menor concentração de cobre.

4.3.4. Adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado

As isotermas de adsorção dos cianocomplexos de cobre nos carvões ativados Picagold G210, W610 e Alphacarbo em função do pH estão apresentadas na Figura 4.4. De acordo com os dados, é possível observar que a adsorção destas espécies é favorecida pela diminuição do pH de 10,5 para 5. Em pH 5, a adsorção de cobre aumenta significativamente com o aumento da concentração de cobre em solução. Em pH 10,5, observa-se que a adsorção máxima mantém-se praticamente constante em um patamar de em torno de 0,2 a 0,3 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

O pH da solução, além de influenciar a especiação dos cianocomplexos de cobre (Figuras 4.2 e 4.3), também interfere na carga superficial do carvão ativado, como discutido acima. Em valores de pH abaixo do PZC ($\text{pH} \approx 7,5$), as cargas positivas predominam na superfície do carvão, devido à protonação dos grupos funcionais (Figura 4.1). Por outro lado, em valores de pH acima do PZC, as cargas superficiais negativas predominam. Analisando os resultados sob a ótica de interação eletrostática, conclui-se que a atração entre as cargas negativas dos cianocomplexos de cobre e a superfície do carvão ativado, carregada positivamente, favorece a adsorção na condição de pH 5. Já no pH 10,5, ou seja, acima do valor do PZC, a adsorção de cobre é desfavorecida, uma vez que haverá uma repulsão eletrostática complexo/superfície.

Resultados semelhantes aos mostrados na Figura 4.4 observados por outros autores têm sido explicados com base na especiação dos cianocomplexos em solução (Fleming e Nicol, 1984; Ibrado e Fuerstanau, 1989; Dai *et al.*, 2010). O favorecimento da adsorção de cobre com a queda do pH ou em baixas concentrações de cianeto livre tem sido relacionado à formação do complexo de menor coordenação, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, considerado como a espécie de maior afinidade pelo carvão, pela sua similaridade com o cianocomplexo de Au(I).

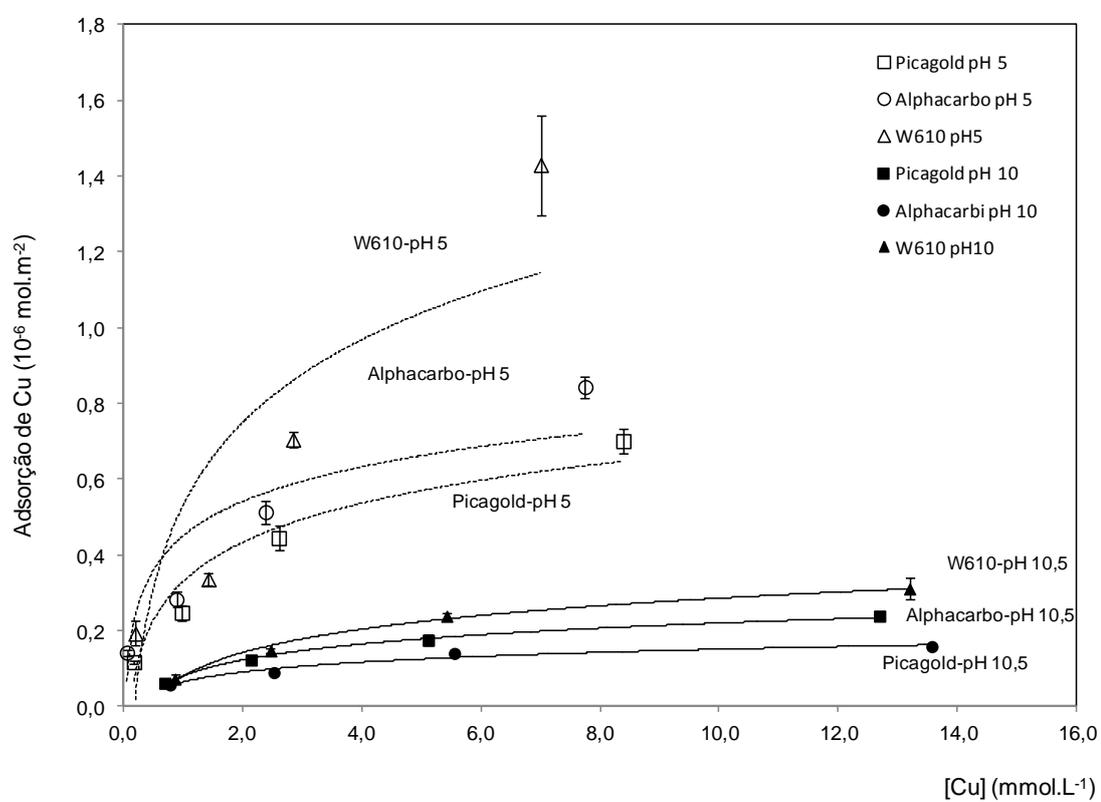


Figura 4.4 - Efeito do pH na adsorção dos cianocomplexos de cobre para os diferentes amostras de carvão ativado. Concentrações iniciais de cobre: 1,6, a 15,8 mmol.L^{-1} , relação CN/Cu 4, relação sólido/líquido 100, 25°C.

De acordo com a análise termodinâmica deste e de outros trabalhos (Osseo-Asare *et al.*, 1984; Lu *et al.*, 2002; Lukey *et al.*, 1999; Leão e Ciminelli, 2001), a estabilidade do complexo é limitada a uma faixa estreita de pH e de razão molar CN/Cu. Em trabalhos anteriores, os autores (Fleming e Nicol, 1984; Ibrado e Fuerstanau, 1989; Liebenberg e Van Deventer 1997; Dai *et al.*, 2010) não consideraram o efeito da carga superficial do carvão ativado. A maior adsorção dos cianocomplexos cuprosos em pH 5 está coerente com a predominância da carga superficial positiva. Ainda, de acordo com os dados apresentados na Tabela IV.2, o carvão W610 possui a maior quantidade de grupos básicos em relação aos outros carvões. Portanto, na condição de pH 5, haverá um maior número de sítios carregados positivamente, o que explica a sua maior adsorção dos cianocomplexos, segundo o modelo de atração eletrostática aqui proposto.

A elevação do pH da solução (em sistemas contendo razão molares CN/Cu 4) e da razão CN/Cu favorece a estabilidade de cianocomplexos cuprosos mais coordenados: $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (Figura 4.3). A predominância de espécies de maior carga negativa em uma condição em que o carvão apresenta carga superficial também negativa (pH 10,5), mostra-se coerente com a menor adsorção de cobre. Portanto, além dos efeitos estereoquímicos associados à geometria tetraédrica, a maior repulsão eletrostática também justifica a menor adsorção do tetraciano cuprato (I).

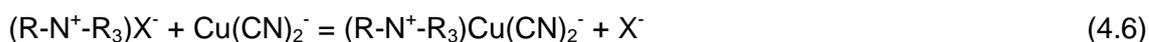
As práticas industriais de uso de condições de pH e de razão CN/Cu elevadas para reduzir a adsorção dos cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado estão de acordo com a repulsão eletrostática causada pelo aumento da carga negativa de ambos nestas condições.

4.3.4 – Identificação das espécies adsorvidas em pH 5 e 10

Em sistemas de baixa força iônica e de baixa acidez apenas os grupos funcionais básicos do carvão ativado estão carregados positivamente na faixa de pH de 5 a 10. Portanto estes grupos deverão se apresentar como sítios de adsorção no carvão ativado para os cianocomplexos de cobre. Para identificar as espécies carregadas nestes sítios, considerando que a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ deve predominar, do ponto de vista termodinâmico, em pH 5, foram realizados carregamentos dos cianocomplexos de cobre na resina de troca aniônica Amberlite IRA 458Cl. Esta resina

possui como grupos funcionais as amins quaternárias, que mantém a carga positiva independentemente do pH.

Os carregamentos são apresentados na Tabela IV.3 e na Figura 4.5. De acordo com os dados apresentados na Tabela IV.3, observa-se que as quantidades de cobre adsorvidas são similares. As reações de adsorção apresentadas nas Equações (4.6 e 4.7) mostram que as espécies $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ necessitam, respectivamente, de 1 e 2 sítios de adsorção.



onde R é um radical orgânico e X^- e contra-ânion.

Tabela IV.3 – Carregamento de cobre em pH 5 e 10,5 na resina Amberlite IRA 458Cl para solução de $7,4\text{mmol.L}^{-1}$ Cu(470mg.L^{-1}) e razão molar CN/Cu de 3.

BV de carregamento	pH da solução	$[\text{Cu}]_{\text{resina}}$ ($\text{mg.g}^{-1}_{\text{resina}}$)
130	5,0	78 ± 4
136	10,5	74 ± 5

BV - *bed volume* (volume de leito)

O carregamento da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ foi descartado, já que nas condições utilizadas (baixas concentrações de cobre, baixa força iônica, relação molar CN/Cu=3 e pH 5 e 10), a estabilidade do tetraciano cuprato (I) é desfavorecida (Figuras 4.2 e 4.3). Sendo assim, se a espécie adsorvida for o diciano cuprato (I) ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$), o carregamento de cobre esperado seria o dobro do valor obtido para o triciano cuprato (I) ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$), já que este último necessita de dois sítios ativos da resina para a adsorção. Com base nessas conclusões e no fato de que os carregamentos de cobre na resina no pH 5 e no pH 10,5 serem similares sugere-se que a única espécie carregada na resina é triciano cuprato (I).

A fim de se confirmar a adsorção da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ na resina foram obtidos os espectros Raman das soluções de carregamento e das resinas carregadas com cobre em meio cianeto em pH 5 e 10,5. De acordo com os espectros apresentados na Figura 4.6 e 4.7, é possível observar a existência dos picos em torno de 2094 e 2108cm^{-1} em ambas as condições de pH.

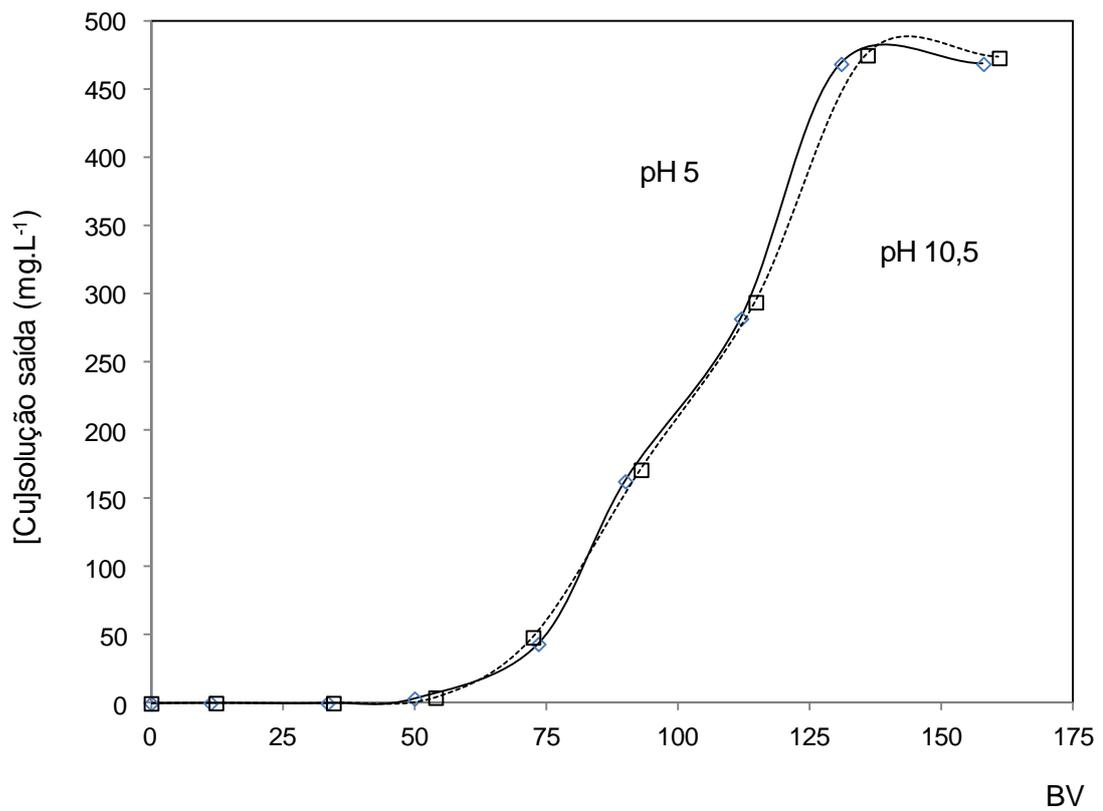


Figura 4.5 – Carregamento da Resina IRA 458Cl com solução de 7,9mmol.L⁻¹ Cu (500mg.L⁻¹) e razão molar CN/Cu =3 para o pH de solução 5 e 10,5.

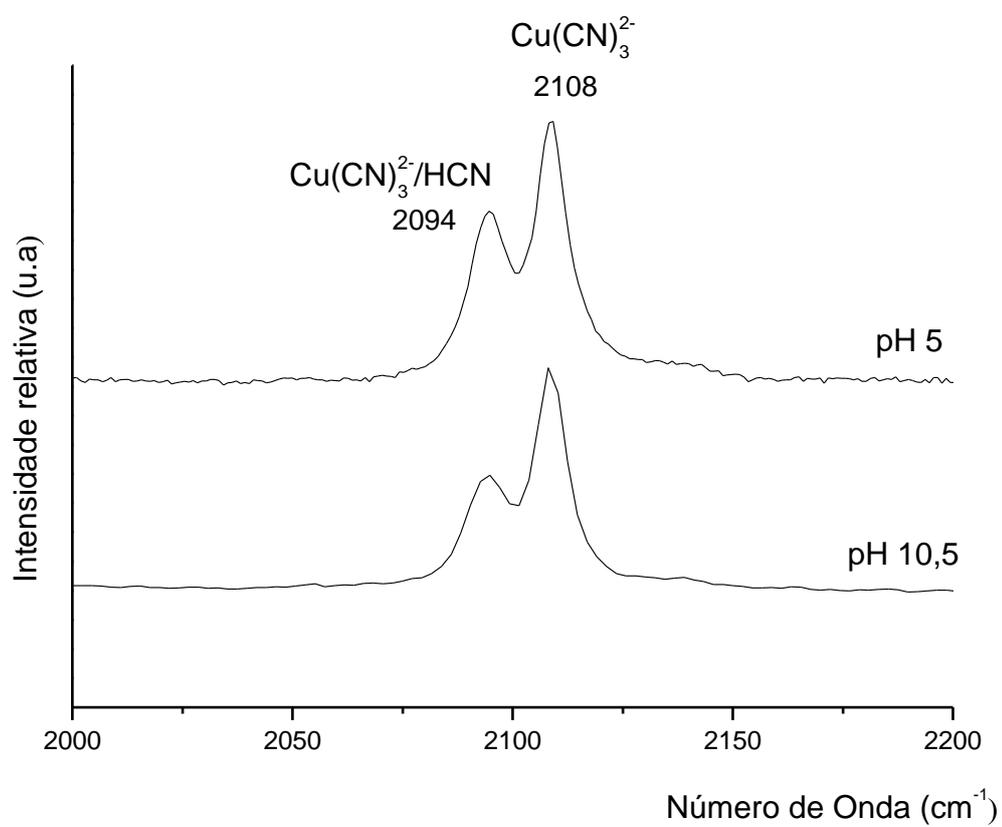


Figura 4.6 - Espectro Raman da solução de $7,9 \text{ mol.L}^{-1}$ Cu (500 mg.L^{-1}) e razão molar CN/Cu = 3 para o pH de solução 5 e 10,5.

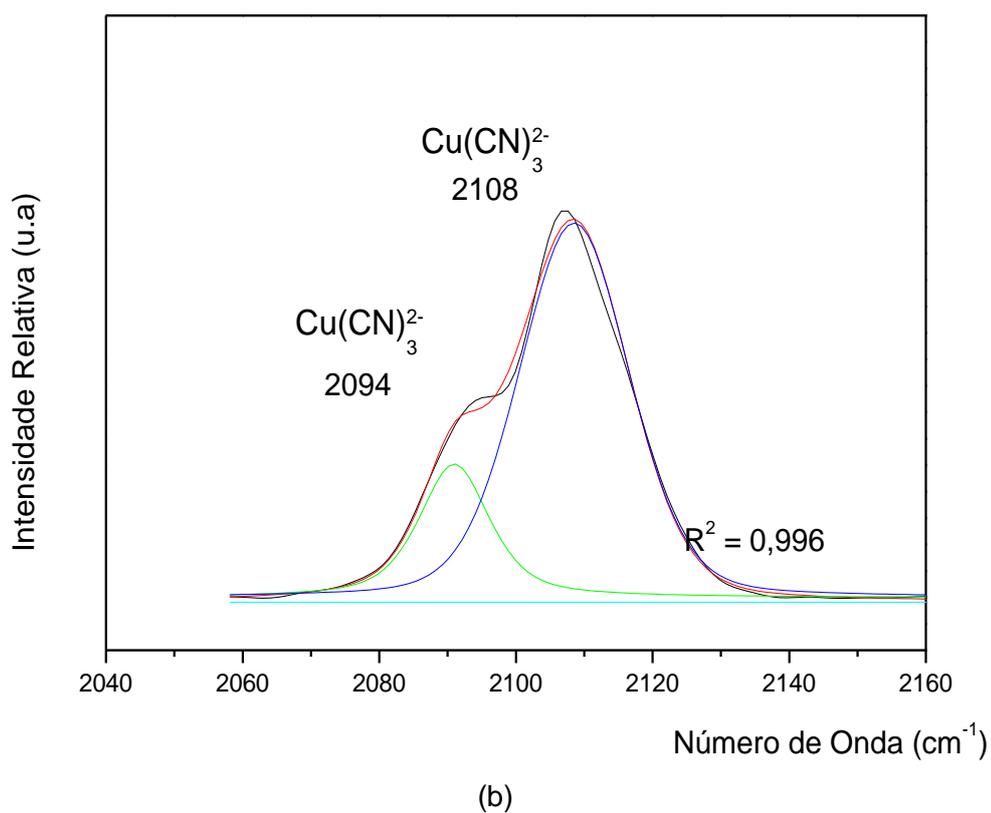
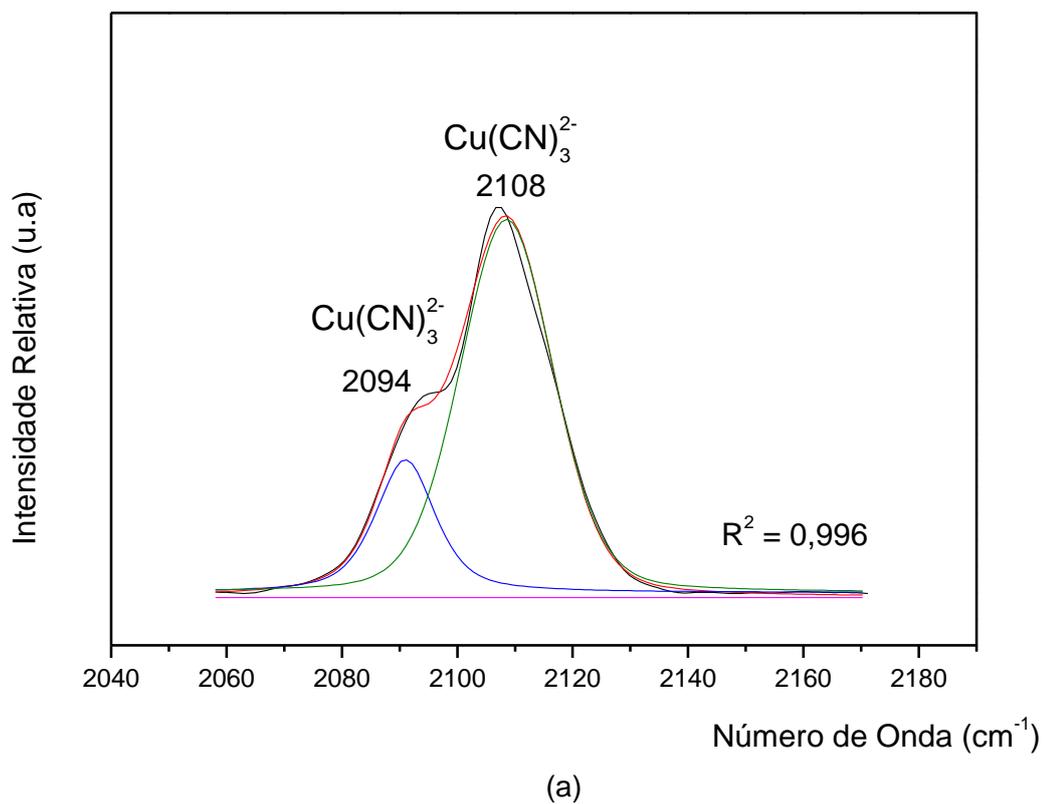
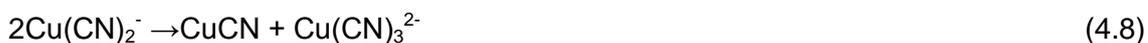


Figura 4.7 – Espectro Raman da resina Amberlite IRA 458CI carregada por uma solução de $7,9\text{mol.L}^{-1}$ Cu (500mg.L^{-1}) e razão molar CN/Cu =3 para o pH de solução 5 (a) e 10,5 (b).

Os espectros Raman apresentados estão de acordo com aqueles apresentados por Lukey *et al.* (1999) e Leão e Ciminelli (2001) para razão molar de CN/Cu=3, pH 10-10,5 - isto é, são observado somente os picos 2094 e 2108cm⁻¹ que indicam respectivamente, o modo assimétrico e simétrico de vibração da espécie Cu(CN)₃²⁻. Os picos 2077 e 2137cm⁻¹ referentes aos modos de vibração das espécies CN/Cu(CN)₄³⁻ e Cu(CN)₂⁻ não foram observados. Portanto, a espécie Cu(CN)₃²⁻ é a única identificada em solução e na resina carregada. Conforme dito anteriormente, o carregamento de cobre na resina é aqui adotado como um modelo representativo do carregamento esperado do metal em carvão ativado, em soluções com baixa força iônica. Nesta condição, apenas os sítios básicos possuem cargas superficiais positivas capazes de atrair eletrostaticamente os cianocomplexos de cobre, uma vez que os grupos ácidos (carboxílicos, lactonas ou fenóis) ou se encontram neutralizados ou carregados negativamente.

Segundo os resultados apresentados nas Figuras 4.5 a 4.7, apenas a espécie Cu(CN)₃²⁻ tem adsorção perceptível pela espectroscopia Raman. Os resultados apresentados indicam uma presença e participação pouco significativa da espécie Cu(CN)₂⁻. Breuer *et al.* (2005) atribui a baixa estabilidade do diciano cuprato à reação de desproporcionamento a CuCN e Cu(CN)₃²⁻ :



4.4 – Efeito da força iônica e da natureza do cátion no carregamento dos cianocomplexos de cobre

Davidson (1974) propôs um mecanismo no qual o diciano aurato (I) é adsorvido como a espécie neutra [Mⁿ⁺][Au(CN)₂]_n, sendo que a extensão da adsorção desta espécie depende da concentração e da característica do cátion “espectador” (Mⁿ⁺) presente na solução.

O efeito da força iônica e do cátion “espectador” (Na⁺, K⁺ e Ca²⁺) sobre a adsorção dos cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado Picagold G210 no pH 10,5 para as razões molares CN/Cu 3 e 4 são apresentados respectivamente nas Figuras 4.8 e 4.9. Conforme pode ser observado, o aumento da força iônica provocado pela adição de cloretos de sódio, potássio e cálcio favorece a adsorção do cobre pelo carvão ativado para razão molar CN/Cu igual a 3 (Figura 4.8). A adsorção de cobre aumenta com a elevação da força iônica até valores iguais a 1mol.kg⁻¹, permanecendo

praticamente constante a partir desse valor. Quando o sal adicionado é o CaCl_2 , a adsorção de cobre é relativamente maior e cresce com o aumento da força iônica. De acordo com os espectros Raman apresentados por Lukey *et al.* (1999) e Leão e Ciminelli (2001), a modificação da força iônica de 0 para aproximadamente 4mol.kg^{-1} (adição de 4mol.L^{-1} de NaCl) não altera a especiação do cobre em solução, sendo o $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ a única espécie esperada para uma razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=3$ e pH 10,5.

Fleming e Nicol (1984) propõem que a adsorção de cobre é desfavorecida nas condições de estabilidade da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Sabe-se que o aumento da força iônica favorece a estabilidade do tetraciano cuprato (I) ($\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) para uma relação molar CN/Cu igual a 4 (Lukey *et al.* 1999; Leão *et al.*, 2001). A Figura 4.9 indica que a adição dos cloretos de sódio e potássio desfavorece a adsorção de cobre, que permanece constante a partir da força iônica $0,5\text{mol.kg}^{-1}$.

O aumento da força iônica pela adição de cloreto de potássio e de sódio, com o conseqüente favorecimento da estabilidade do tetracianocuprato(I) justifica a redução da adsorção observada na Figura 4.9 para uma relação $\text{CN}/\text{Cu} = 4$. Nesta condição, a adsorção dos cianocomplexos de cobre não é afetada pelo aumento da força iônica através da adição de CaCl_2 . Conclui-se a partir dos resultados mostrados nas Figuras 4.8 e 4.9 que a presença de íons Ca^{2+} em solução produz um efeito diferenciado sobre a adsorção de cobre em comparação aos cátions “expectadores” Na^+ e K^+ .

A fim de se investigar o efeito dos cátions Na^+ , K^+ e Ca^{2+} na adsorção dos cianocomplexos de cobre no carvão ativado, foram realizados ensaios de adsorção com o adsorvente (Carvão Picagold G210) previamente contatado por 24h com uma solução de 1mol.L^{-1} de cloreto de sódio, potássio ou cálcio em pH 10,5. Em seguida, os carvões foram lavados com água deionizada, em pH ajustado para 10 com o hidróxido corresponde à solução de cloreto (NaOH , KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Posteriormente, foram realizados ensaios de adsorção com uma solução contendo $7,9\text{mmol.L}^{-1}$, razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=4$ ou 3 e pH 10,5. A Figura 4.10 apresenta a adsorção de cobre em função dos cátions adsorvidos na superfície: Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

A adsorção prévia dos cátions favoreceu a adsorção dos cianocomplexos de cobre (com a predominância da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ esperada nas condições experimentais) pelo carvão ativado, sendo esta mais favorecida na presença de íons cálcio. Um comportamento semelhante é observado na adsorção de ouro pelo carvão ativado (Davidson, 1974; Abotsi e Osseo-Asare 1986; Adams *et al.*, 1987(a),(b) e (c); Adams e Fleming, 1989).

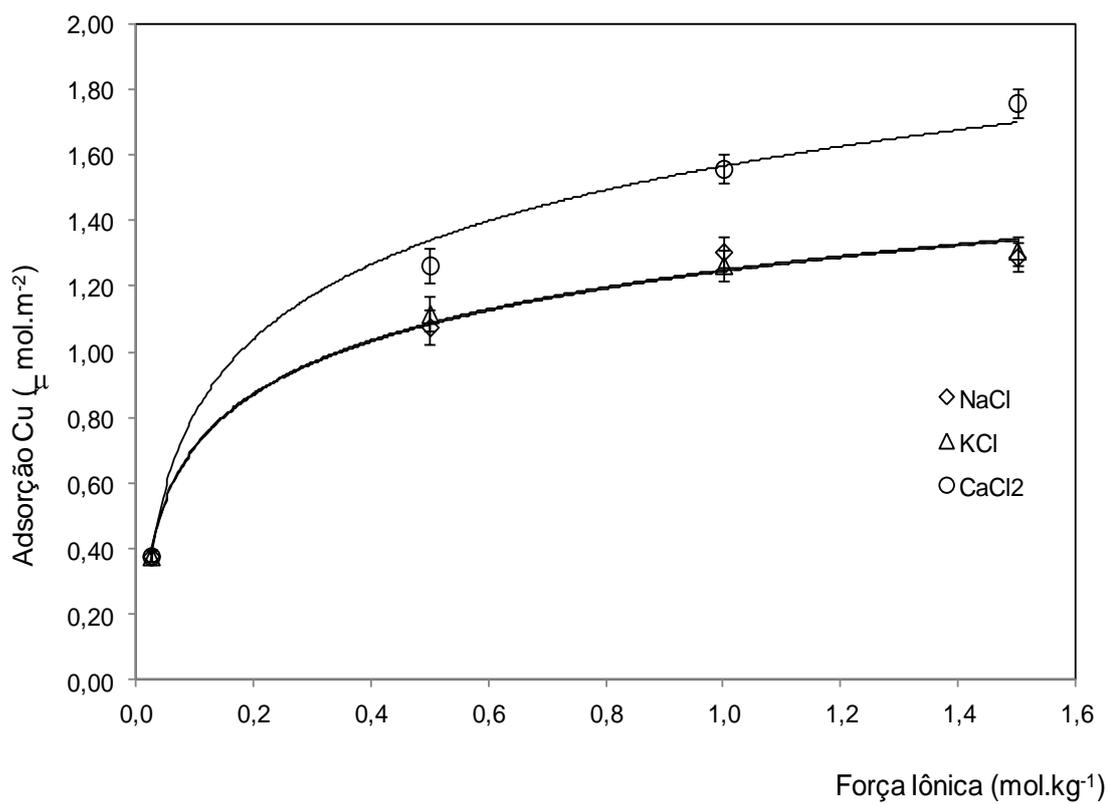


Figura 4.8 – Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L^{-1} ($7,9\text{mmol L}^{-1}$ Cu) e razão molar CN/Cu 3 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

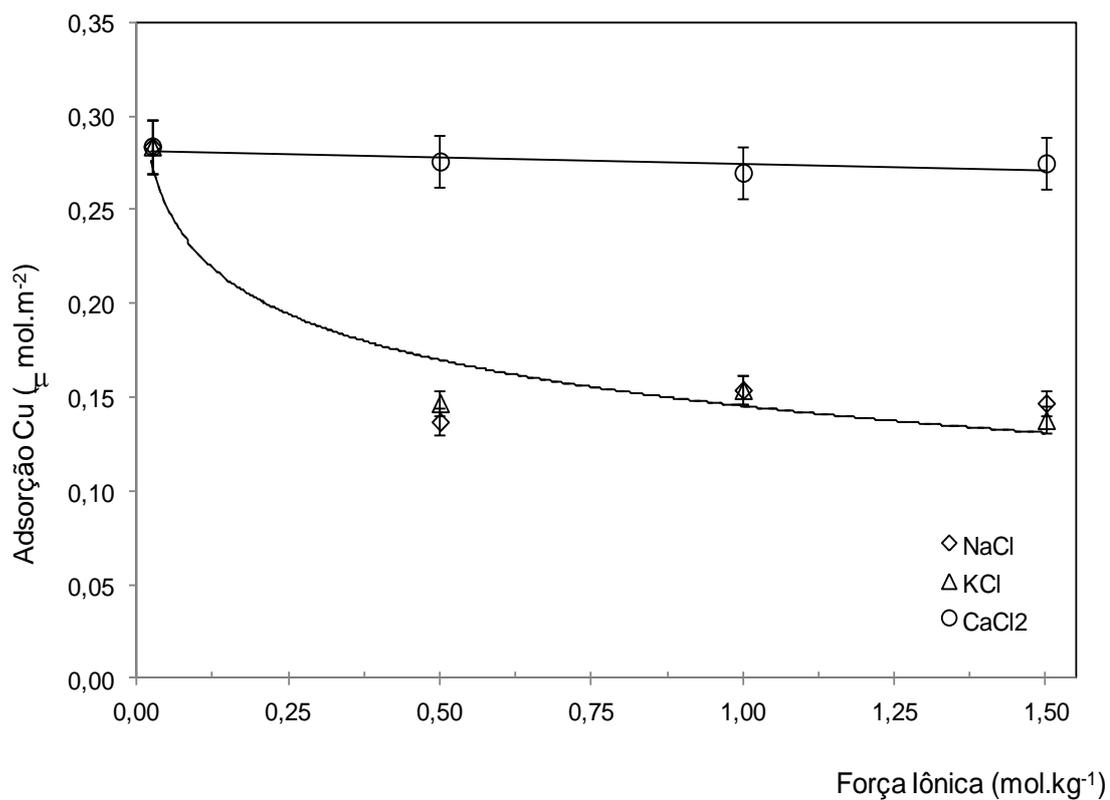


Figura 4.9– Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L^{-1} ($7,9\text{mmol L}^{-1}$ Cu) e razão molar CN/Cu 4 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

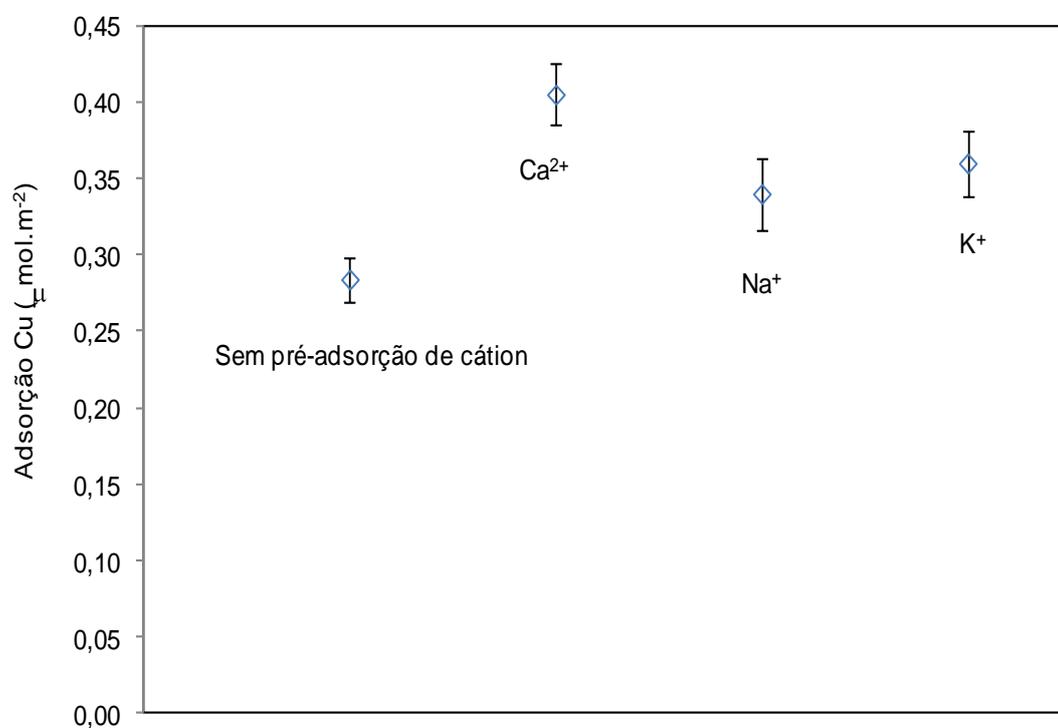
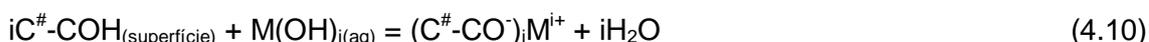
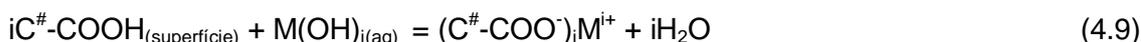


Figura 4.10 - Efeito da pré-adsorção de cátions na superfície do carvão ativado Picagold G210 na adsorção dos cianocomplexos de cobre. Para uma solução cianetada 500mgCu.L^{-1} ($7,87\text{mmol L}^{-1}$ Cu) e razão molar CN/Cu 4 a 25°C . Razão Líquido/Sólido de 100 .

Os dados obtidos sugerem que a adsorção dos cátions monovalentes (i.e: Na⁺, K⁺) pela superfície carvão ativado carregada negativamente (pH>PZC) seja predominantemente de natureza eletrostática. Conforme discutido anteriormente, na condição de pH 10,5, os grupos funcionais ácidos (i.e: ácidos carboxílicos e fenóis) encontram-se carregados negativamente. A desprotonação destes grupos devido à adição de uma base alcalina, NaOH, KOH é contrabalanceada pela interação de um contracátion (equação (4.9) e equação (4.10)).



onde C[#] representa a superfície do carvão ativado e i a carga do cátion M.

A atração eletrostática pode levar à adsorção de cargas positivas até a neutralização da carga σ_0 . De acordo com as equações (4.9) e (4.10), a adsorção de cátions monovalente (i.e: Na⁺ e K⁺) pode anular de forma estequiométrica o excesso de cargas negativas promovido pela desprotonação dos grupos funcionais ácidos. A energia livre envolvida no processo é expressa pela equação:

$$\Delta G_{\text{ele}} = zF \Psi_x \quad (4.11)$$

onde G_{ele} é o termo do ganho de energia ou gasto no transporte de um adsorbato iônico do seio da solução para um sítio ou próximo da superfície carregada e Ψ_x é o potencial.

O aumento da força iônica do meio implica na diminuição da espessura da atmosfera iônica, favorecendo a aproximação dos cianocomplexos de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ou $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) dos grupos superficiais ${}_i(C^{\#}\text{-COO}^{-})M^{i+}$ ou ${}_i(C^{\#}\text{-CO}^{-})M^{i+}$ e, conseqüentemente, o processo de adsorção. Comparando a estrutura e a carga dos cianocomplexos de cobre predominantes ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ou $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$), é possível observar que o triciano cuprato (I) necessita de dois sítios positivos relativamente próximos para a adsorção.

Em contrapartida, o tetraciano cuprato (I) necessita de três sítios. Além do ponto de vista eletrostático, que envolve a neutralização de três cargas, deve-se também considerar impedimentos estéricos decorrentes da forma geométrica do

complexos tetracoordenado e da distribuição dos sítios positivos no carvão, que desfavorecem ainda mais a adsorção desse complexo.

Diferentemente da interação dos cátions monovalentes, como sódio e potássio, com os grupos carboxílicos ou fenólicos do carvão ativado, os íons Ca^{2+} tem sua carga contrabalanceada por dois grupos carregados negativamente. Segundo os dados da Tabela IV.1, o carvão Picagold G210 possui uma baixa densidade de grupos carboxílicos ($0,3\mu\text{eq.m}^{-2}$). Este baixo valor de densidade indica grupos carboxílicos relativamente afastados uns dos outros, de modo a dificultar a formação do grupo $(\text{C}^{\#}\text{-COO}^-)_2\text{Ca}^{2+}_{(\text{superfície})}$ (Figura 4.11). Propõe-se que a interação do Ca^{2+} com grupos isolados carboxílicos ou fenólicos gere um excesso de cargas positivas localmente na superfície do carvão ativado. Este excesso é contrabalanceado pela aproximação de cargas negativas dos cianocomplexos de cobre. Dessa forma, a adsorção do cálcio favorece a adsorção do cobre pelo carvão ativado (Figuras 4.8 e 4.10). Quando a espécie predominante é o tetraciano cuprato(I), este efeito positivo do íon cálcio contrabalança os efeitos negativos decorrentes de impedimento estérico e da carga mais negativa dessa espécie (Figura 4.9).

Um modelo semelhante foi proposto para adsorção de As (V) (HAsO_4^{2-}) em biomassa pré-tratada com uma solução contendo Fe(III) (Silva *et al.*, 2009). Através de espectros Mössbauer, XANES (*X-ray absorption near-edge structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), os autores propuseram um modelo de adsorção no qual o Fe^{3+} é adsorvido pela biomassa, ligando-se aos grupos carboxílicos. A carga positiva imposta pela adsorção do Fe^{3+} permite a adsorção do complexo negativo (HAsO_4^{2-}).

4.5 – Proposta de mecanismo para a adsorção dos cianocomplexos de cobre

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que:

- (i) O aumento do pH, acima do PZC do carvão, exerce um efeito negativo sobre a adsorção dos cianocomplexos de cobre.
- (ii) Para um mesmo valor de força iônica, a adsorção do cobre é favorecida na presença de cátions duplamente carregados (i.e Ca^{2+}) em detrimento dos cátions monovalentes (i.e.: Na^+ e K^+).

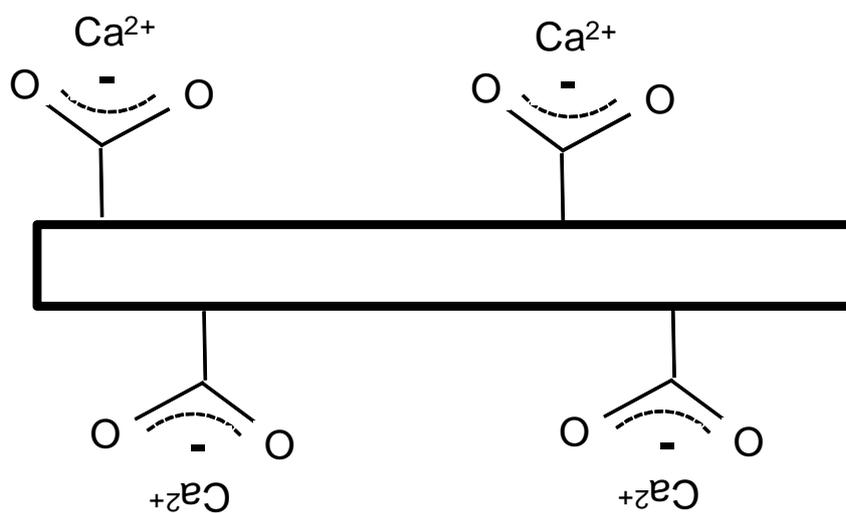


Figura 4.11 – Adsorção dos íons cálcio sobre os grupos carboxílicos de uma superfície do carvão ativado de baixa densidade de grupos funcionais

- (iii) Condições que resultam na formação de espécies mais negativamente carregadas, como o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, desfavorecem a adsorção do cobre, diante da maior repulsão eletrostática ($\text{pH} > \text{PZC}$) e do impedimento estérico.
- (iv) Em condições de baixo pH e baixa força iônica não foi observada a formação do $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, seja pelo carregamento da resina de troca iônica de base forte ou através da espectroscopia Raman. Estes resultados corroboram a hipótese de que a maior afinidade do carvão pelo cobre, naquelas condições, não é decorrente da estabilidade do complexo menos coordenado e, sim, das características superficiais do carvão ativado.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que a interação eletrostática entre a superfície do carvão ativado e os cianocomplexos de cobre é, possivelmente, o fator preponderante para explicar a adsorção do metal. Com o aumento da força iônica do meio, diminui-se a espessura da camada dupla elétrica, favorecendo a interação do carvão com os cianocomplexos cuprosos (Figura 4.12).

Os resultados deste trabalho ainda mostram que a presença de íons cálcio (Ca^{2+}) favorece ainda mais a adsorção, por estabelecer um excesso de cargas positivas localmente, que é compensado pela interação eletrostática com os cianocomplexos dupla e triplamente carregados (i.e.: $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$). O mecanismo proposto propõe, ainda, que a maior afinidade dos cianocomplexos de cobre em condições ácidas e de baixa força iônica se deve predominantemente à carga superficial positiva do carvão e não à formação da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Práticas industriais geralmente utilizadas para adsorver seletivamente o ouro em soluções contendo cobre em carvão ativado - como o aumento do pH e da força iônica proporcionado pela adição de CaO e da concentração de cianeto livre podem não ser totalmente eficazes. A especiação de cobre não é o único fator que interfere na adsorção do metal. O aumento da concentração de íons Ca^{2+} pode favorecer a adsorção de cobre pelo carvão ativado, sobretudo, em carvões contendo uma elevada presença de grupos funcionais ácidos e em condições em que predominem o complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

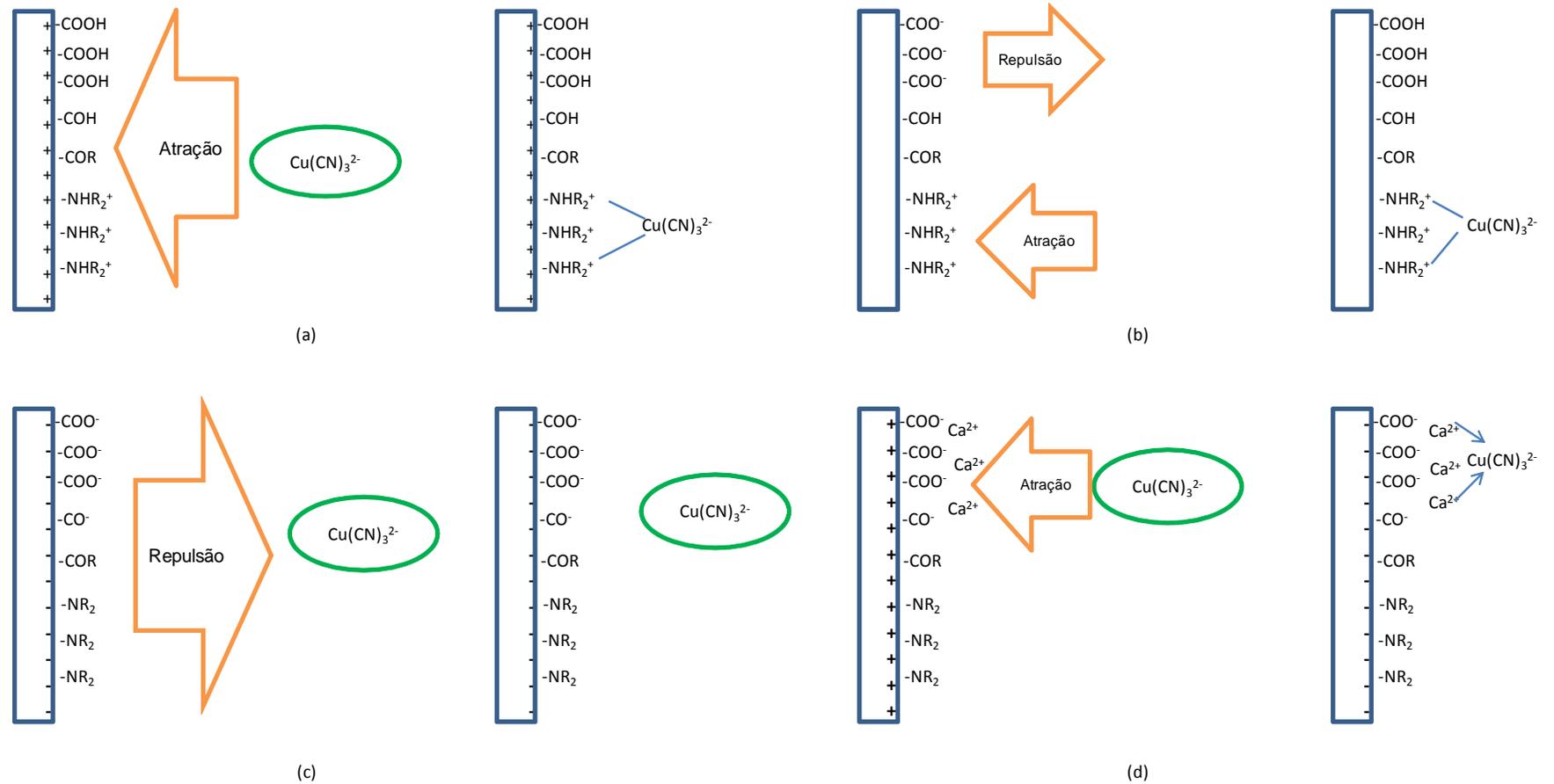


Figura 4.12 – Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção dos cianocomplexos de cobre (a) pH da solução abaixo do PZC do carvão; (b) pH da solução igual PZC; (c) pH da solução acima do PZC do carvão e (d) adsorção de cobre acima do PZC do carvão com a superfície modificada pela adsorção de cálcio

4.6 - Conclusões

Neste trabalho investigou-se a adsorção dos cianocomplexos de cobre em carvão ativado, considerando os efeitos do pH, da especiação dos cianocomplexos, da força iônica e das características superficiais no carvão ativado. A adsorção dos cianocomplexos de cobre mostrou-se dependente da carga superficial do carvão, sugerindo que as interações eletrostáticas carvão/cianocomplexos são um fator determinante na afinidade dos cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado. A presença de grupos funcionais básicos como quinonas, pironas e aminas apresentam-se como sítios de adsorção para os cianocomplexos de cobre.

O modelo eletrostático para o equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos de cobre pelo carvão mostrou-se coerente com as observações experimentais: (i) a maior adsorção do cobre em $\text{pH} < \text{PZC}$; (ii) o aumento do carregamento de cobre com o aumento da força iônica em condições de predominância do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$; (iii) a menor adsorção do tetraciano cuprato (I) em relação ao triciano cuprato (I) (iv) a maior adsorção do cobre na presença do íon cálcio relativamente aos cátions monovalentes, como Na^+ e K^+ .

CAPÍTULO 5

Efeito das propriedades de superfície do carvão ativado na seletividade de adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre.

5.1 – Introdução

O processo de recuperação de ouro por lixiviação com cianeto tem sido utilizado com sucesso em operações industriais desde o século XIX. O esgotamento dos minérios de melhor qualidade combinado à substancial elevação dos preços do metal tem levado à exploração de minérios mais complexos, como aqueles contendo altos teores de cobre. A presença de cobre no minério pode acarretar uma série de dificuldades, dentre as quais se destaca o elevado consumo de cianeto durante o processo (Marsden e House, 2006; Leão *et al.*, 1998), o que pode inviabilizar o empreendimento.

Modificações do processo convencional de cianetação e o uso de reagentes alternativos ao cianeto foram amplamente investigados na tentativa de recuperação de ouro de depósitos contendo elevados teores (>0,5% Cu) de cobre solúvel na cianetação. Esses trabalhos visavam melhorar a seletividade de lixiviação ouro/cobre e a substituição do cianeto (Berezowsky e Sefton, 1979; Muir *et al.*, 1991; Costello *et al.*, 1992; Caldeira e Ciminelli, 1993; Araki *et al.*, 2004; Navarro *et al.*, 2002; Breuer *et al.*, 2005; Muir e Aylmore, 2005). Entretanto, nenhuma das opções apresentadas mostrou-se competitiva, seja por problemas de degradação do reagente investigado, o que exigiu maiores concentrações nos reatores de lixiviação, levando a maiores consumos e, eventualmente, dificuldades no tratamento do efluente gerado; seja por dificuldades nas etapas seguintes de recuperação do metal.

O cobre não afeta apenas o consumo de cianeto na etapa de lixiviação do ouro, devido à rápida formação dos cianocomplexos, mas também é um dos metais que compete com o ouro na adsorção em carvão ativado (Fleming e Nicol, 1984; Marsden e House, 2006). A adsorção do cobre em carvão ativado é fortemente influenciada pelo pH e pela concentração de cianeto livre.

A adsorção de ouro pelo carvão ativado foi extensivamente estudada (Jones *et al.*, 1989; Miller e Sibrell, 1991; Ibrado e Fuerstanau, 1992; Sibrell e Miller, 1992; Ibrado e Fuerstanau, 1995; Davidson, 1974; Abotsi e Osseo-Asare 1986; Adams *et al.*, 1987(a),(b) e (c); Adams e Fleming 1989). Apesar de algumas divergências, no que diz respeito ao mecanismo de adsorção de ouro, ficou demonstrado que o diciano

aurato (I) apresenta uma maior afinidade por carvões mais hidrofóbicos (Klauber, 1988; Jones *et al.*, 1989; Miller e Sibrell, 1991; Ibrado e Fuerstanau, 1992; Sibrell e Miller, 1992; Ibrado e Fuerstanau, 1995), na presença de íons cálcio (Davidson, 1974; Abotsi e, Osseo-Asare 1986; Adams *et al.*, 1987(a),(b) e (c); Adams e Fleming 1989) e na presença de oxigênio no sistema (van der Merwe e van der Deventer, 1988).

No capítulo 4 foi demonstrado que os cianocomplexos de cobre são preferencialmente adsorvidos por carvões ativados que contêm uma maior densidade de sítios positivos como grupos funcionais básicos (i.e.: quinonas, pironas e amins). Também foi observado que a presença de íons cálcio (Ca^{2+}) favorece ainda mais a adsorção, sugere-se que este favorecimento esteja associado a um excesso de cargas positivas, que é compensado pela interação eletrostática com os cianocomplexos de cobre. Entretanto, não foi ainda plenamente elucidado como as variáveis de processo como: o tipo de carvão ativado, a presença de íons cálcio (decorrente a adição de cal para o ajuste do pH do meio), a aeração da solução e o excesso de cianeto livre influenciam na seletividade de adsorção de ouro e cobre em meio cianeto. O presente trabalho propõe investigar o efeito destes parâmetros de processo na seletividade de adsorção de ouro em carvão ativado de uma solução cianetada concentrada em cobre, com o objetivo de identificar condições que favoreçam a seletividade na adsorção de ouro.

5.2 – Fundamentações teóricas

Uma breve revisão da literatura sobre o uso de reagentes alternativos ao cianeto e processos de adsorção de ouro e cobre em adsorventes orgânicos (i.e: resinas poliméricas de troca iônica e carvões ativados) é apresentada a seguir.

O tiosulfato é um dos reagentes apontados como dos mais promissores na substituição ao cianeto (West-Sells e Hackl, 2005; Muir e Aylmore, 2004, 2005; Araki *et al.*, 2004; Fleming *et al.*, 2003; Grosse *et al.*, 2003; Wan e Le Vier, 2003; Jeffrey *et al.*, 2002; Ficeriova *et al.*, 2002, 2004; Molleman e Dreisinger, 2002; Navarro *et al.*, 2002; Aylmore e Muir, 2001; Kononova *et al.*, 2001; Ritchie *et al.*, 2001; Schmitz *et al.*, 2001; Abbruzzese *et al.*, 1995; Zipperian *et al.*, 1988; Berezowsky e Seton, 1979). Entretanto, a oxidação do tiosulfato pelo oxigênio a politionatos causa um elevado consumo do reagente e dificuldades na recuperação do metal (Li *et al.*, 2012).

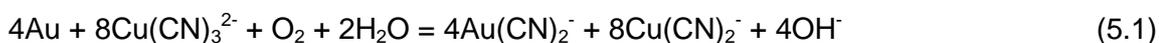
A tiouréia também foi estudada, sendo este um reagente de menor toxicidade relativa e que propicia taxas rápidas de lixiviação de ouro (Caldeira e Ciminelli, 1993; Li e Miller, 2007; Çelik, 2004; Kholmogorov *et al.*, 2002; Li e Miller, 2002a; Li e Miller,

2002b; Wei *et al.*, 1999). Entretanto, a tiouréia degrada-se rapidamente formando enxofre elementar, o que implica em elevado consumo. Os produtos de sua decomposição podem ainda passivar a superfície do ouro, tornando a dissolução mais lenta. Além disso, a seletividade na lixiviação ouro/cobre não se mostrou atrativa (Kai *et al.*, 1997) com o uso desse reagente.

O tiocianato é outro reagente alternativo ao cianeto (Li *et al.*, 2012). Apesar de sua elevada estabilidade, o tiocianato apresenta taxas lentas de lixiviação de ouro, além de dificuldades de adsorção do complexo formado em carvão ativado (Barbosa-Filho e Monhemius, 1994a; Barbosa-Filho e Monhemius, 1994b; Barbosa-Filho e Monhemius, 1994c; Broadhurst e Du Preez, 1993).

Castelo *et al.* (1992), Muir e La Brooy (1993) e Muir *et al.* (1989) estudaram o efeito da adição de amônia na cianetação. A redução do consumo de cianeto proporcionada pela mistura cianeto/amônia foi atribuída à formação de espécies de cobre deficientes em cianeto e de alguns complexos amoniacais de Cu(II). Entretanto, algumas desvantagens da utilização da amônia em circuitos de lixiviação de ouro, como altos custos associados a este reagente, baixa estabilidade dos complexos formados, além de outros associados a impactos ambientais, dificultaram a aplicação industrial da mistura amônia-cianeto (Breuer *et al.*, 2005). Os ganhos de seletividade na lixiviação ouro/cobre também não se mostraram satisfatórios (Araki *et al.*, 2004).

Outra abordagem investigada para minimizar o efeito de elevados teores de cobre em minérios de ouro consiste na lixiviação com uma solução de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ deficiente em cianeto livre (Nugent, 1991; Parsons *et al.*, 1993; Sceresini e Staunton, 1991). De acordo com esta proposta, a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ reage com ouro metálico na presença de oxigênio dissolvido para formar $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$:



Apesar das taxas de dissolução do ouro serem mais lentas em tais condições, o consumo de cianeto é reduzido. Na etapa seguinte à lixiviação, a solução resultante é contratada com carvão ativado, onde o ouro e o cobre são adsorvidos. Segundo Breuer *et al.* (2005), o cobre pode ser eluído seletivamente do carvão por uma solução de NaCN em temperatura ambiente, possibilitando o reciclo da solução de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ para o circuito de lixiviação. Posteriormente, o ouro é recuperado por eluição através de uma solução de 0,1-0,2% de NaCN/1% de NaOH a 120°C (Freitas e Costa, 2002). Entretanto, o $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ formado durante a lixiviação de ouro pode sofrer desproporcionamento rápido (equação (5.2)), levando à formação de uma camada

passivadora de CuCN na superfície do minério, tornando incompleta a lixiviação do ouro pelo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ (Breuer *et al.*, 2005).



A influência do cobre na adsorção de ouro pelo carvão ativado tem sido abordada na literatura. De acordo com Fleming e Nicol (1984), a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ compete fortemente com o complexo diciano aurato (I) 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 elevada relação CN/Cu em solução. Segundo Fleming e Nicol (1984), 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 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ($\log \beta = 30,8$) (Izatt *et al.*, 1962,1967; Doby, 1977) 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 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, conseqüentemente, reduzindo custos operacionais dos circuitos CIP/CIL de extração de minérios de ouro.

Alternativas para a substituição do carvão ativado por adsorventes mais seletivos ao ouro foram desenvolvidas ao longo dos últimos 30 anos (Ciminelli, 2002). Dentre elas, se destaca a recuperação do ouro através do uso de resinas poliméricas de troca iônica. Algumas operações industriais como no Uzbequistão, em Golden Jubilee (África do Sul) e Penjon (Malásia) utilizaram o adsorvente polimérico. Em Golden Jubilee, a operação de recuperação de ouro foi convertida a partir do CIL (*carbon in leaching*) ao processo RIP (*resin in pulp*), a fim de ultrapassar as dificuldades no tratamento de um minério fortemente contaminado com matéria orgânica e soluções muito viscosas, devido à presença de argilominerais (Ciminelli, 2002).

Aparentemente, as resinas de troca iônica oferecem vantagens sobre o carvão ativado, dentre as quais podem ser citadas, taxas e capacidade de carregamentos potencialmente superiores e a falta de necessidade de ativação térmica. Resinas também são menos afetadas pela presença de matéria ou reagentes orgânicos, além de não adsorver cálcio, magnésio ou sílica em extensões significativas (Fleming, 1998;

Fleming 1998(b)). Também é possível alterar as propriedades de seletividade de adsorção através da introdução de grupos funcionais com a reatividade específica pelo diciano aurato (I) (Jay, 2001). Outra importante vantagem da resina de troca iônica frente ao carvão ativado está no fato de que a eluição do ouro adsorvido pode ser realizada em condição de temperatura ambiente. Entretanto, os baixos valores de granulometria, de resistência à abrasão e de densidade específica das resinas de troca iônica resultam em custos associados a perdas da resina e dificuldades de separação resina/polpa. Estes fatores têm dificultado a sua utilização mais ampla nas operações industriais de recuperação de ouro (Ciminelli, 2002).

Diante deste cenário, o carvão ativado permanece como o principal adsorvente utilizado na adsorção de ouro em circuitos industriais. E, portanto, a investigação de parâmetros de processo que influenciam na seletividade de adsorção de ouro em soluções cianetadas contendo cobre pode resultar no aumento da seletividade de adsorção de ouro em detrimento ao cobre. Além disso, tal investigação pode contribuir na diminuição dos efeitos relacionados com a contaminação de cobre no licor eluído do carvão, dentre os quais se destacam a perda de eficiência de corrente na eletrorrecuperação de ouro, o aumento do inventário de carvão, e a diminuição do ciclo carregamento/eluição, o que acarreta no aumento do consumo de cianeto na etapa de eluição e do volume de efluentes enviados para a estação de tratamento.

5.3 – Materiais e Métodos

Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram pró-análise e não sofreram nenhuma purificação posterior. As soluções foram preparadas com água deionizada com uma condutividade de $18,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ obtida através da purificação do sistema Milli-Q (Millipore). Todos os recipientes e instrumentos foram contactados com uma solução de $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 (Synth, 65%) por 24h com o objetivo de se remover possíveis contaminantes que poderiam estar adsorvidos nas paredes de vidro ou plástico de cada objeto. Subsequentemente, os instrumentos foram lavados com água deionizada. Todas as partes dos equipamentos de espectroscopia foram limpas com acetona. O pH foi medido com o instrumento pHmetro Digimed (modelo DM-22), previamente calibrado com soluções tampão (pH 7 e 10).

5.3.1 – Carvões ativados

O capítulo anterior mostra uma investigação mais ampla da adsorção de cobre utilizando diversas amostras de carvão ativado. Para o estudo de seletividade foram selecionados carvões de diferentes origens: carvão de casca de coco (Picagold G210), carvão betuminoso (Alphacarbo), carvão de eucalipto (W610), e madeira (850/30). Os carvões Picagold G210, Alphacarbo e W610 são produzidos comercialmente através do processo de ativação térmica do substrato. O carvão 850/30 foi produzido através de ativação química pelo Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG (Lago, 2011). Todas as amostras foram lavadas com uma solução aquosa de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (99%, Synth) com o objetivo de retirar resíduos de ácido húmico. A razão sólido/líquido utilizada neste procedimento foi 1g de carvão/100mL de solução, a ação de lavagem foi repetida por 5vezes. Em seguida, as amostras foram lavadas exaustivamente com água deionizada e secas posteriormente em estufa à 60°C por 24h.

5.3.2 – Determinação da área superficial e teor de cinza do carvão ativado

A área superficial específica foi determinada utilizando o analisador de adsorção de gás nitrogênio NovaWin2 (Quantachrome) pela aplicação da equação de Brunauer, Emmette Teller (BET). Previamente à medida da área superficial, as amostras foram submetidas à degaseificação em células de vidro, sob vácuo a 180°C pelo período de 24h.

O método de determinação do teor de cinza dos carvões seguiu a norma JIS (1992). O teor de cinza é calculado a partir da determinação da perda de massa do material, colocado em cadinho de porcelana em forno tipo mufla (Jung, modelo LF0614,) em temperatura de 900°C , durante um período de 1h.

5.3.3 – Determinação dos grupos funcionais ácido-base e ponto de carga zero (PZC)

A identificação dos grupos funcionais do carvão ativado foi realizada pelo método de Boehm (Boehm 1994). A concentração dos grupos carboxílicos é estimada pela neutralização com NaHCO_3 ; já a concentração de lactonas é obtida pela diferença entre a titulação de Na_2HCO_3 e Na_2CO_3 e, por fim, os grupos fenóis pela diferença entre a neutralização por NaOH, e as titulações com Na_2HCO_3 e Na_2CO_3 . O número de sítios

com caráter básico (*i.e.* pironas, quinonas e aminas) foi determinado pela titulação com HCl. O método consiste em contatar 0,50g de carvão ativado com 50mL das soluções de NaHCO₃ (Synth, 99%), Na₂CO₃ (Synth, 99%), NaOH (Synth, 99%) ou HCl (Synth, 36%) na concentração de 0,05 mol.L⁻¹, à temperatura de 25°C em atmosfera de N₂ (99,99%). O sistema é agitado a 200 rpm em agitador tipo Shaker durante o período de 4h. Após o contato e a separação sólido-líquido, as soluções básicas são tituladas com uma solução de HCl e a solução de HCl é titulada pela solução padronizada de NaOH 0,1N.

O ponto de carga zero (PZC) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra, ou seja, o número de cargas positivas se iguala com o número de cargas negativas. Através de um gráfico da variação do pH em função do pH inicial, mostra-se que o PZC corresponde à faixa onde o pH_{final} se mantém constante, independentemente do pH_{inicial}. Nesta condição, pode-se dizer que a superfície comporta-se como um tampão (Strelko e Malik, 2002).

Para determinação do PZC, 100mg de carvão foram misturados em 20mL de solução de 0,1N de NaCl. A solução de NaCl foi preparada a partir da dissolução do NaCl (99%, Synth) em água deionizada. O pH_{inicial} da solução de NaCl foi ajustado de 2 a 11, com intervalo de uma unidade (Strelko e Malik, 2002). Para o ajuste de pH são utilizadas soluções de HCl e NaOH na concentração de 0,1N. A mistura carvão/solução foi colocada no agitador Shaker modelo New Brunswick Scientific Edison sob agitação de 200rpm, em 25°C durante 24h. Após o período de agitação, mediu-se o pH final da solução.

5.3.4 – Preparo da solução de cianocomplexos de ouro e de cobre.

A solução de cianocomplexos contendo 250mgAu.L⁻¹ (1,26mmolAu.L⁻¹) e 250mgCu.L⁻¹ (3,93mmolCu.L⁻¹) foi preparada a partir da dissolução de KAu(CN)₂ (98%, Aldrich), CuCN (99% Aldrich) e KCN (96%, Aldrich) em água deionizada. A razão molar CN/Cu foi ajustada para 4. Neste trabalho, o excesso de cianeto é considerado para valores de razão molar CN/Cu acima de 4. O valor do pH das soluções foi ajustado para 10,5 e tamponado utilizando a solução tampão de ácido bórico (ácido bórico/cloreto de potássio/hidróxido de sódio, Synth) conforme sugerido por Papirer *et al.* (1994).

A concentração de cianeto livre ou a razão molar CN/Cu na solução foi ajustada pela adição de KCN. Os íons Ca²⁺ foram adicionados a partir de 0,25mol.L⁻¹ de CaCl₂ (99%, Synth).

5.3.5 - Adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre em carvão ativado

Nestes ensaios, foram avaliados os efeitos da presença de cianeto livre, íons cálcio e aeração do meio na afinidade dos cianocomplexos de cobre e ouro. Para tanto, 1g de amostra de carvão ativado foi contactado com 100mL de solução em erlenmeyers de 250mL, vedados com uma película flexível (Parafilm M Barrier Film). Nos ensaios areados, o ar produzido pela bomba (Filtro Externo Whisper 30) de capacidade de vazão de $567\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, foi introduzido por pedras porosas imersas na solução. Durante os ensaios, foi realizado o monitoramento das concentrações metálicas em fase aquosa. Os metais em solução foram analisados via ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) marca PERKIN ELMER (modelo Opttima 7300 DV). Os parâmetros da análise em ICP-OES utilizados para a análise de cobre e ouro foram respectivamente: linha analítica Cu 324,752 radial e linha analítica Au 242,795 axial.

5.3.6 – Identificação dos cianocomplexos através da espectroscopia Raman

A identificação dos cianocomplexos nas fases aquosa através da espectroscopia Raman utilizou o equipamento LABRAN HR800 JOBIN-HORIBA que possui uma resolução experimental de 2cm^{-1} , lente macro de 40mm e laser He-Ne, com comprimento de onda 632,8nm (potência 60mW). Para cada espectro foram realizadas 20 varreduras de 60 segundos.

5.4 – Resultados

5.4.1 – Características dos carvões ativados

A matéria-prima, forma, valores da área superficial e os teores de cinza das amostras de carvão ativado são apresentados na Tabela V.1. Os dados demonstram que o carvão obtido da queima da casca de coco, Picagold G210, utilizado em operações industriais de recuperação de ouro, apresenta o maior valor de área superficial ($931\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e o menor teor de cinza (4%). A elevada área é um dos fatores principais que confere ao substrato uma maior capacidade de adsorção por unidade de massa. Os baixos teores de cinza do carvão ativado favorecem a adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. As cinzas presentes no carvão ativado podem dificultar a adsorção de componentes de baixa polaridade como o diciano aurato(I) (Kononova *et al.*, 2009). Os carvões W610, Alphacarbo e 850/30 apresentaram níveis semelhantes de teores de cinza, que variaram entre 12 e 16%. As diferenças entre os teores de cinza das amostras

investigadas podem ser atribuídas às matérias-primas de produção de cada carvão e aos respectivos processos de ativação.

Tabela V.1 – Origens e características dos carvões ativados utilizado no presente trabalho

Carvão Ativado	Matéria-Prima	Forma	Área Superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Teor de cinza (%)
Picagold G210	Casca de coco	Granular	931	4
Alphacarbo	Betume	Granular	849	16
W610	Eucalipto	Pó	553	15
850/30	Serragem	Pó	142	12

5.4.2 – Grupos superficiais e ponto de carga zero dos carvões ativados

Os resultados da titulação de Boehm das amostras de carvão ativado são apresentados na Tabela V.2. De acordo com os dados, observa-se que o carvão Picagold G210 possui um baixo valor de densidade total de grupos funcionais: 1,2 μ eq.m⁻². A baixa concentração superficial de heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) nesse material está de acordo com seu bom desempenho na adsorção do diciano aurato (I) em circuitos CIP (Ibrado e Fuerstanau, 1992). É sabido que a baixa densidade de heteroátomos confere ao carvão uma superfície mais homogênea e hidrofóbica, em que predominam planos basais (Bansal e Goyal, 2005). Destaca-se o valor elevado de densidade total de grupos funcionais do carvão 850/30 (40,8 μ eq.m⁻²), associado a planos basais curtos e número de bordas elevado, o que o torna mais reativo a espécies polares (Bansal e Goyal, 2005). A Tabela V.2 mostra ainda que o PZC das amostras de carvão ativado situa-se na faixa de 7,1 a 7,7.

Tabela V.2 - Valores da densidade de grupos funcionais superficiais dos carvões ativado obtidos pela titulação de Boehm

Carvão Ativado	Grupos Ácidos - meq.m ⁻²			Grupos Básicos (meq.g ⁻¹)	Densidade Total de Grupos Funcionais (meq.m ⁻²)	PZC
	Carbox	Lactonas	Fenóis			
Picagold G210	0,3	0,2	0,0	0,7	1,2	7,1
Alphacarbo	0,3	0,5	0,4	2,2	3,3	7,7
W610	0,8	1,0	0,3	3,7	5,8	7,4
850/30	19,2	6,5	0,1	15,0	40,8	7,4

5.4.3 – Efeito dos diferentes tipos de carvão ativado na adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre

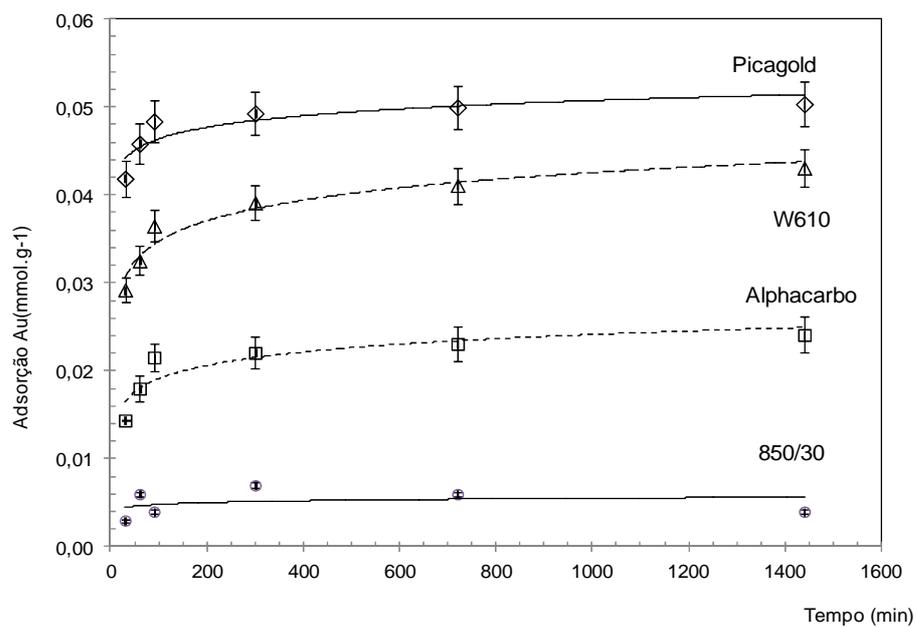
A Figura 5.1 ilustra a adsorção de ouro e cobre em quatro diferentes tipos de carvão ativado: Picagold G210 (casca de coco), Alphacarbo (betuminoso), W610 (eucalipto) e 850/30(madeira). A adsorção de ouro e cobre ocorre de forma rápida, sendo o equilíbrio praticamente atingido em poucos minutos de contato do carvão ativado com a fase aquosa. Os dados também demonstram que o carvão ativado de casca de coco, Picagold G210, adsorve preferencialmente o cianocomplexo de ouro e apresenta uma adsorção pouco significativa de cobre ($<0,01\text{mmol.g}^{-1}$). Os carvões de eucalipto (W610) e betuminoso (Alphacarbo) apresentam uma baixa seletividade de adsorção, sendo que o carvão W610 é levemente seletivo à adsorção de cobre, enquanto o carvão Alphacarbo levemente seletivo à adsorção de ouro. O carvão ativado de madeira (850/30) apresenta elevada densidade de adsorção de cobre em relação ao carvão de casca de coco, que praticamente não adsorveu o cianocomplexo de ouro.

5.4.4 – Efeito do excesso de cianeto livre na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado

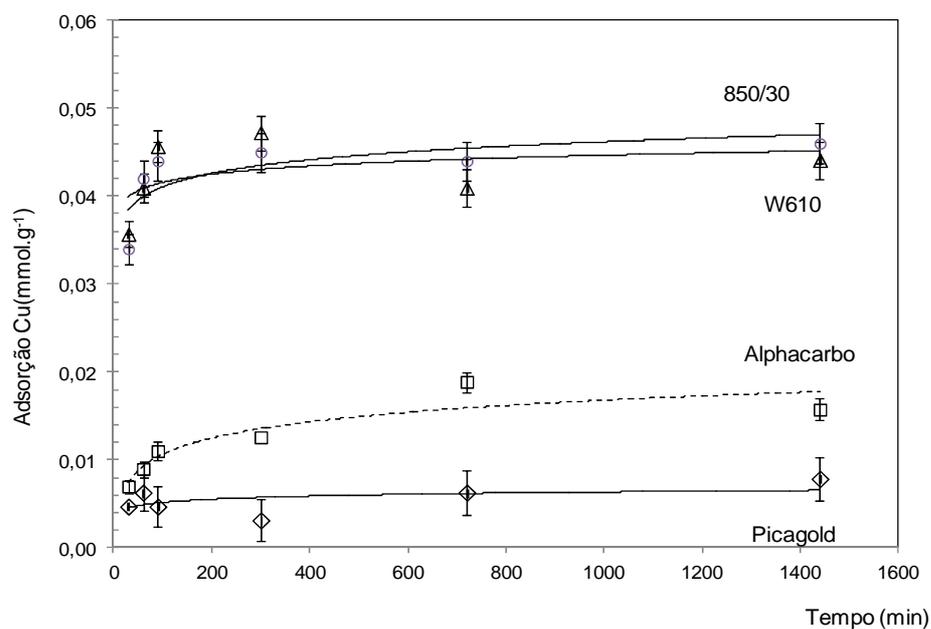
Na Figura 5.2, é apresentada a influência da presença de 200mg.L^{-1} de cianeto livre, além da razão molar $\text{CN/Cu}=4$, na capacidade de adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre. A adição de $200\text{mg.L}^{-1} \text{CN}_{\text{livre}}$ representa a razão molar CN/Cu igual a 6. Nessas condições, espera-se a maior distribuição do cobre entre as espécies $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, com a predominância do triciano cuprato (I) (Figura 4.3).

Os resultados mostram que as quantidades de ouro adsorvidas na presença de cianeto livre são menores em relação à condição sem cianeto livre (Figura 5.2(a) e (b)). No carvão Picagold, é observada uma queda na adsorção de ouro em torno de 9% ou $8,0\text{kg.ton}^{-1}$ de carvão ($0,050$ sem e $0,046\text{mmol.g}^{-1}$ na presença de $200\text{mg.L}^{-1}\text{CN}_{\text{livre}}$ para o carvão Picagold G210). Em contrapartida, a adição de 200mg.L^{-1} de cianeto livre tem um efeito mais pronunciado na adsorção dos cianocomplexos de cobre. Para o carvão 850/30, foi observada a diminuição de $0,050\text{mmol.g}^{-1}$ (Figura 5.2(c)) para $0,035\text{mmol.g}^{-1}$ (Figura 5.2(d)), o que representa uma queda de 15% na adsorção de cobre.

Na Figura 5.3 é apresentada a adsorção de ouro e cobre no carvão de casca de coco (Picagold G210) em função da razão molar CN/Cu . Os dados mostram que a adsorção de ouro aumenta com a razão molar CN/Cu , sendo um máximo atingido para $\text{CN/Cu}=4$.

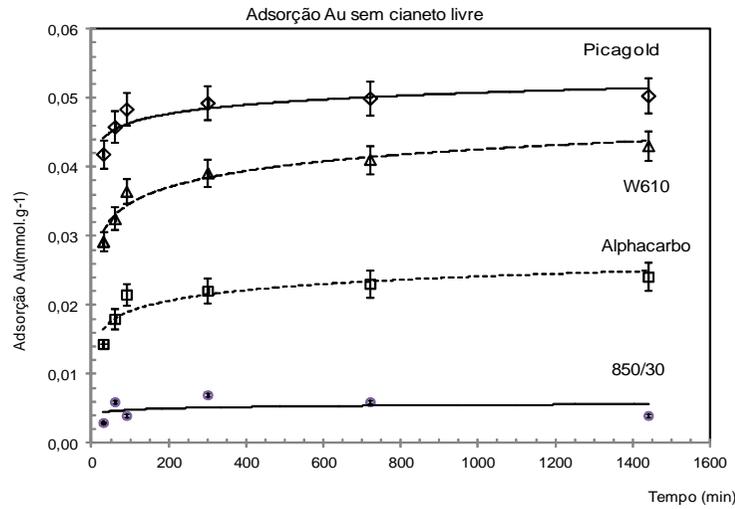


(a)

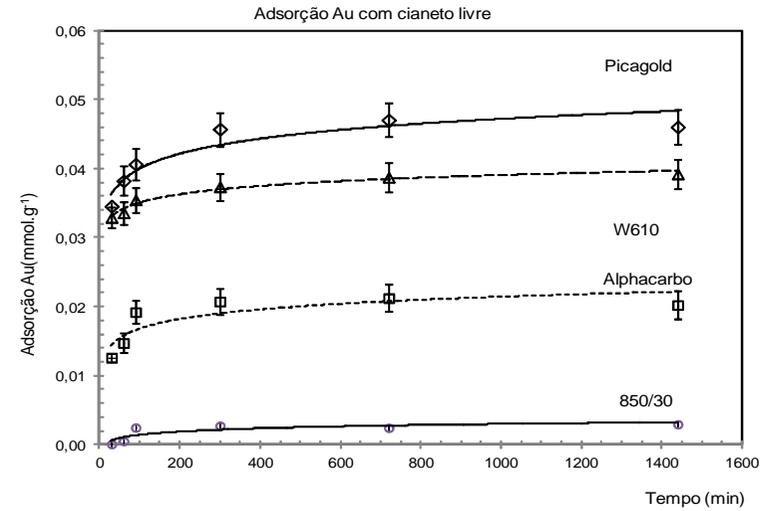


(b)

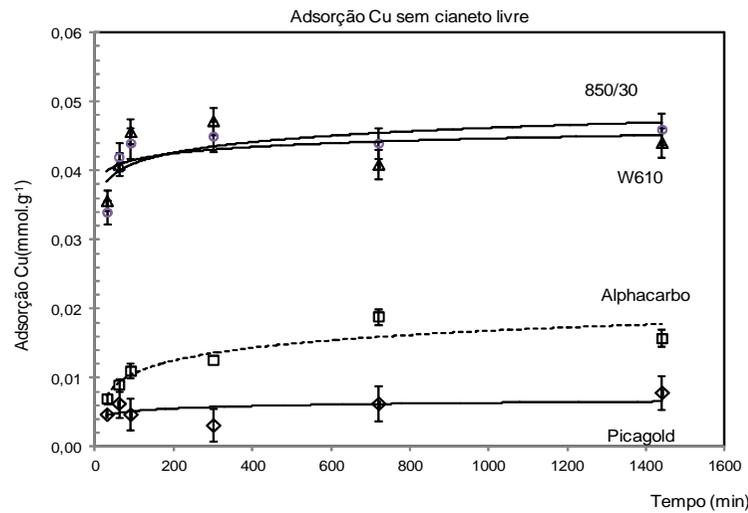
Figura 5.1 – Efeito do carvão ativado na adsorção de (a) ouro e (b) cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30. Para uma solução cianetada de $250\text{mgAu}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,26\text{mmolAu}\cdot\text{L}^{-1}$) e $250\text{mgCu}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,93\text{mmol/L}$ Cu), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.



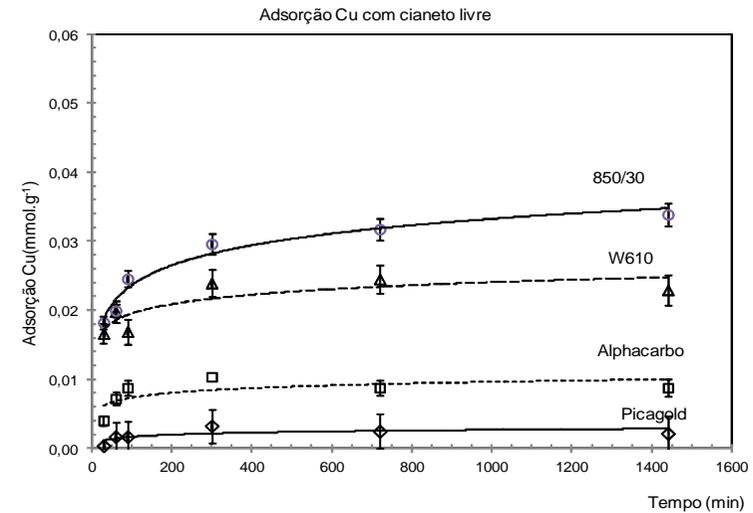
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.2 – Efeito da adição de 200mg.L⁻¹ de cianeto livre na adsorção de ouro e de cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30, em comparação a adsorção destes metais sem a presença de cianeto livre, para uma solução cianetada de 250mg.L⁻¹ Au (1,26mmol.L⁻¹) e 250mg.L⁻¹ Cu (3,93mmol.L⁻¹), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.

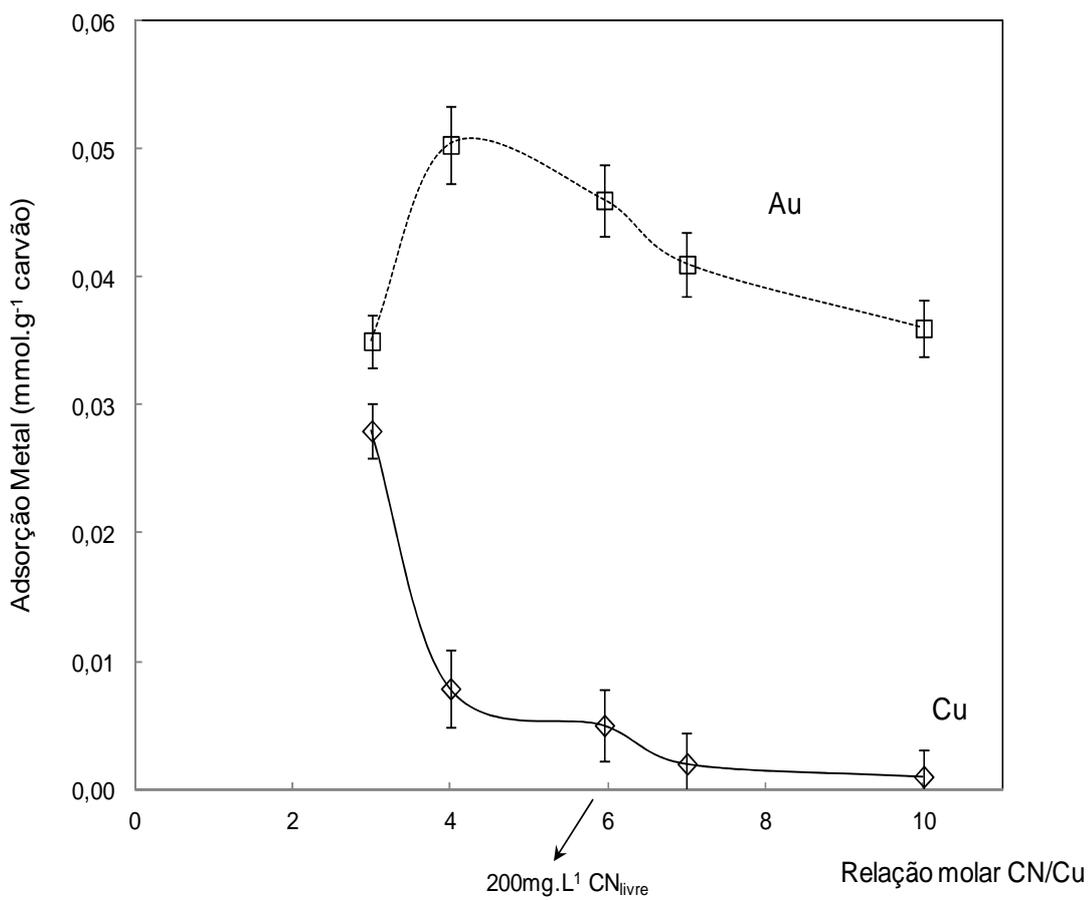


Figura 5.3 - Efeito do excesso de cianeto representado pela razão molar CN/Cu sobre o equilíbrio de adsorção ouro/cobre no carvão ativado Picagold G210 a 25°C. Para uma solução cianetada de 250mg.L⁻¹ Au (1,3mmol.L⁻¹ Au) e 250mg.L⁻¹ Cu (3,9mmol.L⁻¹ Cu), pH 10,5 e razão Líquido/Sólido de 100.

Acima desse valor de razão molar, o aumento da concentração de cianeto resulta na queda da adsorção de ouro. Esta queda pode ser atribuída à competição entre os íons CN^- e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ por sítios do carvão ativado, já que a adsorção dos cianocomplexos de cobre pelo carvão é bastante reduzida em condições de elevada razão CN/Cu. A adsorção do cianocomplexo de cobre diminui com o aumento da razão CN/Cu em toda a faixa estudada. A maior redução, na faixa CN/Cu de 3 para 4, é associada à formação do tetraciano cuprato (I), cuja menor afinidade pelo carvão ativado, em função do impedimento estérico, é bem estabelecida nos capítulos 3 e 4 do presente trabalho. Os dados ainda mostraram que a maior seletividade foi atingida para razão molar CN/Cu=4.

5.4.5 – Efeito da presença de cálcio na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado

A Figura 5.4 mostra o efeito da presença de cálcio na adsorção de ouro e de cobre nas amostras de carvão ativado. Abotsi e Osseo-Asare (1986) estudaram o efeito da presença de cálcio em solução na adsorção de ouro pelo carvão ativado. Os autores obtiveram dados de adsorção variando a concentração de cálcio em solução de 0 a $0,5\text{mol.L}^{-1}$. Os autores mostraram que o aumento da concentração de Ca^{2+} torna a superfície do carvão ativado menos negativa, resultando no favorecimento da adsorção de ouro. Neste trabalho, optou-se por se trabalhar com o valor intermediário de concentração de cálcio em solução ($0,25\text{mol.L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$).

Conforme pode ser observado, a presença de cálcio em solução proporcionada pela adição de $0,25\text{mol.L}^{-1} \text{CaCl}_2$ favoreceu a adsorção de ouro. No caso do carvão de casca de coco Picagold G210, o aumento na adsorção de ouro foi de 11% (Figura 5.4 (b)) para o carvão Picagold G210, em comparação com a solução sem a presença de cálcio (Figura 5.4 (a)), o que representa um acréscimo de $1,1\text{kg Au.ton}^{-1}$ carvão.

Em contraste, a presença de cálcio teve um efeito negativo na adsorção dos cianocomplexos de cobre (Figura 5.4 (d)), em comparação com a solução sem a adição de cálcio (Figura 5.4 (c)). Como por exemplo, a adsorção final de cobre foi 17% menor para o carvão 850/30 para solução contendo Ca^{2+} ($0,040\text{mmol.g}^{-1}$), em comparação com a adsorção final no mesmo carvão para solução sem a presença de cálcio ($0,045\text{mmol.g}^{-1}$). Já para o carvão Picagold G210 a adsorção final de cobre diminui de $0,008$ para $0,003\text{mmol.g}^{-1}$.

5.4.6 – Efeito da aeração na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado

O efeito da aeração ($567\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$) na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre são apresentados na Figura 5.5. A comparação dos resultados apresentados na Figura 5.5 (a) e (c) indica que a aeração desfavoreceu significativamente a adsorção de ouro. No caso do carvão Picagold G210, a adsorção de ouro diminuiu em torno de 33%, ou seja, diminuiu de $0,046$ para $0,034\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, o que representa uma queda de $3,3\text{kg}\cdot\text{ton}^{-1}$ carvão. Por outro lado, a aeração favoreceu significativamente a adsorção de cobre (Figura 5.5 (d)). Como por exemplo, no carvão 850/30 a adsorção de cobre aumentou de $0,043$ para $0,076\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, o que representa um aumento de 65% na quantidade adsorvida do metal, ou incremento de $1,9\text{kg}\cdot\text{ton}^{-1}$ na massa de cobre. Já para o carvão de casca de coco (Picagold G210), a adsorção de cobre aumentou de $0,008$ para $0,032\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, que indica a quantidade de cobre quadruplicou devido à presença da aeração da solução.

5.4.7 - Especificação dos cianocomplexos de cobre e ouro em soluções aquosas através da espectroscopia Raman

Na Figura 5.6 é apresentado o espectro Raman da solução de $1,26\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ($250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Au). De acordo com o espectro, observa-se somente um pico Raman em 2162cm^{-1} , qual corresponde ao modo vibracional do diciano aurato (I) ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$) em fase aquosa (Jia *et al.*, 1998). Na Figura 5.7 são apresentados os espectros Raman da solução aquosa de cianocomplexos de cobre, para a concentração de cobre de $3,93\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu). Nestes espectros são assinalados os picos em 2078 , 2094 e 2108cm^{-1} . Estas linhas indicam a presença do triciano cuprato (I), tetraciano cuprato (I) e do cianeto livre (Lukey *et al.*, 1999; Leão *et al.*, 2000). As linhas 2094 e 2108cm^{-1} indicam, respectivamente, os modos vibracionais simétrico e assimétrico da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. A existência da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ é indicada pela presença das vibrações em 2078 e 2094cm^{-1} , o que indica que somente a espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ está presente em solução. O pico em 2078cm^{-1} também indica a vibração ativa Raman do cianeto livre.

Observa-se ainda que com o aumento da razão molar CN/Cu, a intensidade do pico 2078cm^{-1} é aumentada em detrimento à intensidade do pico 2108cm^{-1} . Este fato indica o favorecimento da formação da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ frente ao $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Mesmo com a razão molar $\text{CN}/\text{Cu} \geq 7$, ainda é possível o observar o triciano cuprato (I) em uma quantidade razoável em solução. Estes resultados demonstram como a distribuição das espécies $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ varia com a razão molar CN/Cu e que a estabilidade do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ é favorecida em excesso de cianeto livre, conforme já demonstrado no capítulo 3 do presente trabalho (Figura 3.4 e 3.7).

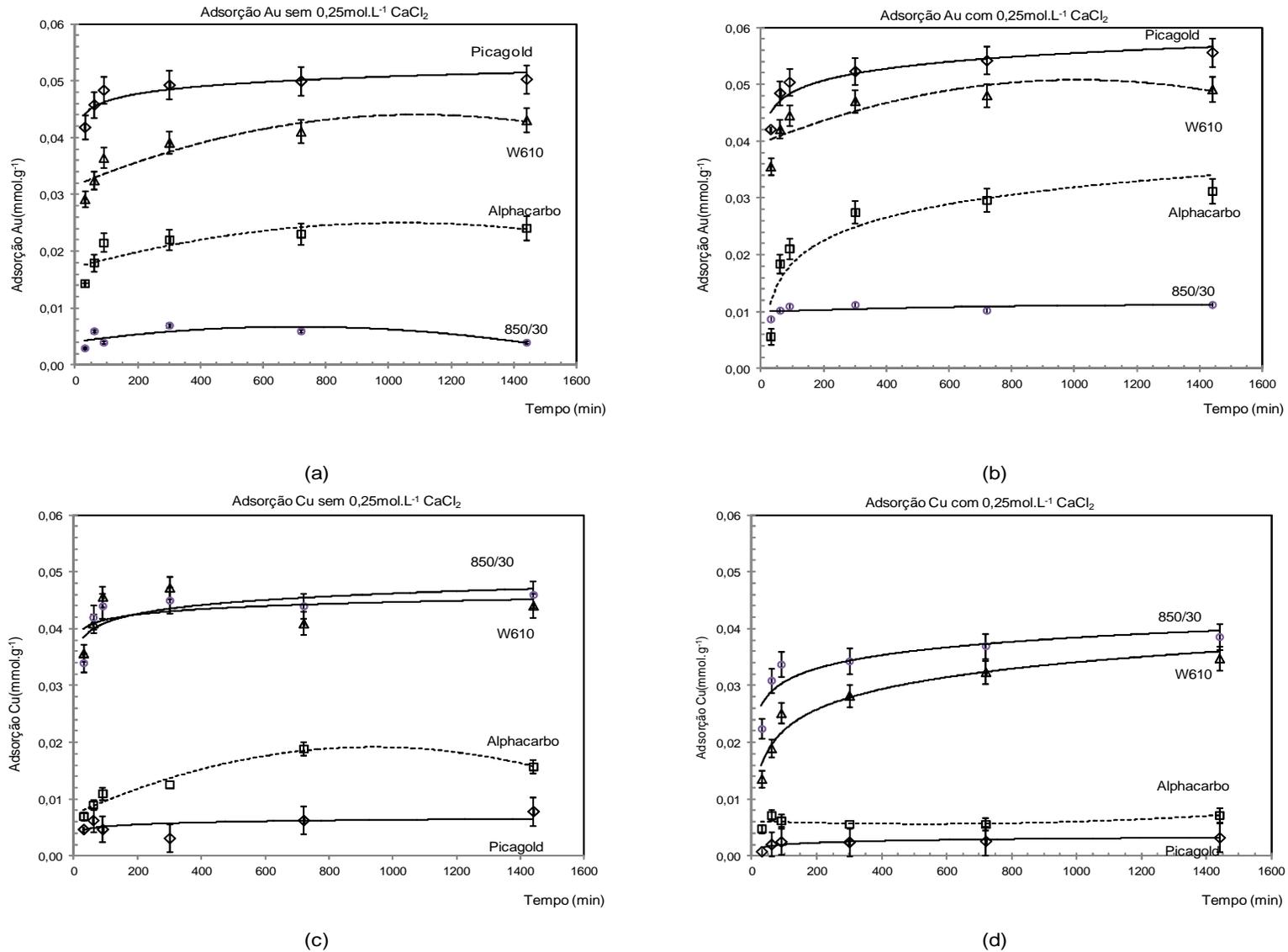


Figura 5.4 – Efeito da adição de 0,25mol.L⁻¹ CaCl₂ na adsorção de ouro e de cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30. Para uma solução cianetada de 250mg.L⁻¹ Au (1,26mmol.L⁻¹) e 250mg.L⁻¹ Cu (3,93mmol.L⁻¹), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C. A razão Líquido/Sólido de 100.

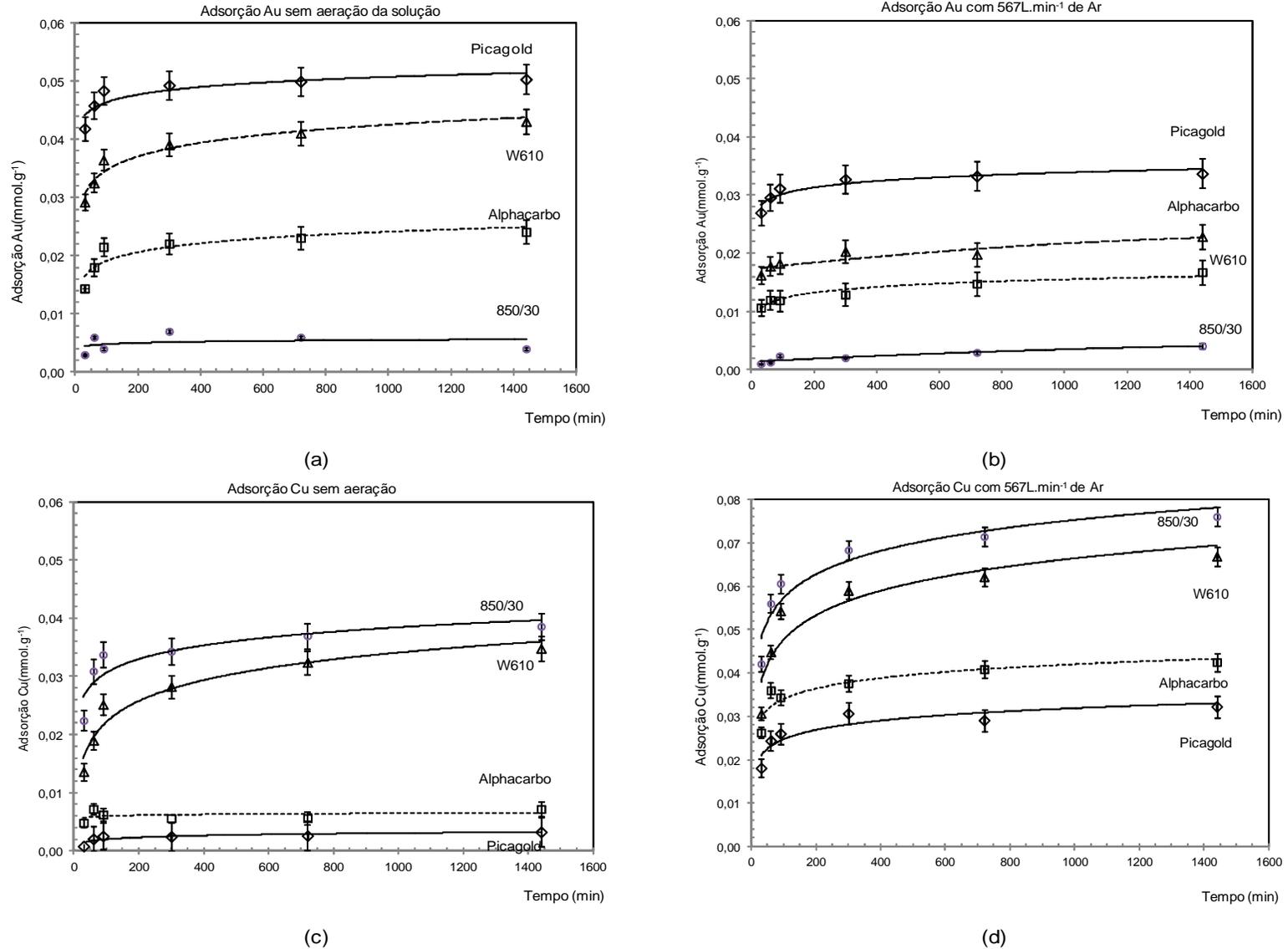


Figura 5.5 – Efeito da aeração da solução ($567\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) na adsorção de ouro e de cobre pelos carvões ativados Picagold G210, Alphacarbo, W610 e 850/30. Para uma solução cianetada de $250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Au ($1,26\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e $250\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu ($3,93\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100..

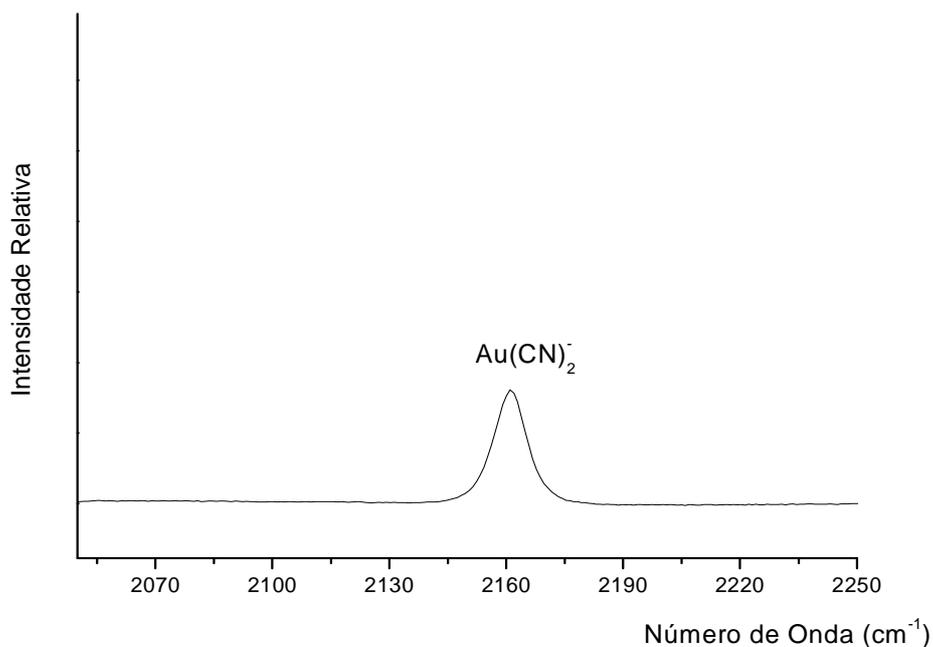


Figura 5.6 – Espectro Raman da solução de KAu(CN)_2 (250mg.L^{-1} Au) para o pH 10,5 e temperatura de 25°C .

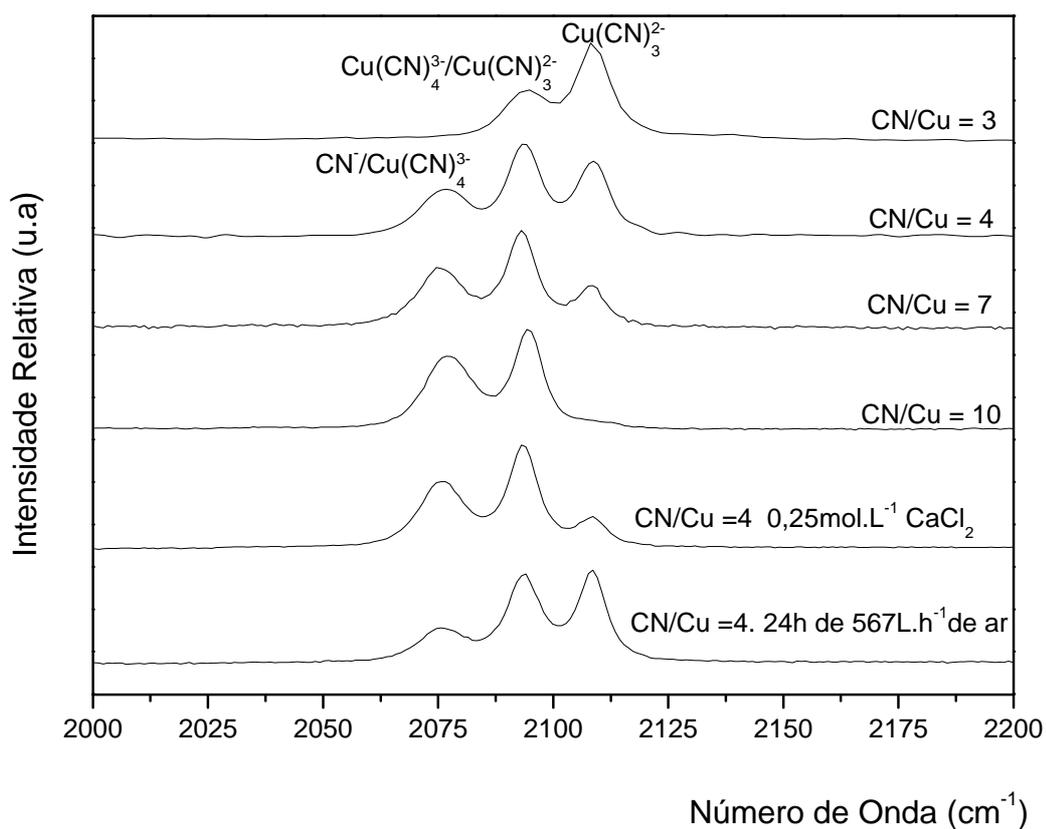


Figura 5.7 – Efeito da razão molar CN/Cu, $0,25\text{mol.L}^{-1}$ CaCl_2 e da aeração (567L.h^{-1} de ar durante 24h) na especiação dos cianocomplexos de cobre (250mg.L^{-1} Cu) na condição de pH 10,5 e temperatura de 25°C .

Também é possível observar que o aumento da força iônica de 0 para 0,6 do meio proporcionada pela adição do $\text{CaCl}_{2(s)}$ favoreceu a estabilidade do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Os espectros Raman também indicam que a aeração da solução, para um sistema com razão molar $\text{CN}/\text{Cu} = 4$, favorece a estabilidade da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, uma vez que houve o aumento da intensidade do pico 2108cm^{-1} .

5.5 – Discussão de resultados

5.5.1- Efeito dos diferentes tipos de carvão ativado na adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre

Os resultados dos ensaios experimentais indicaram que a adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre depende principalmente da especiação dos complexos e da estrutura físico-química do carvão ativado. Comparando os dados de densidade dos grupos funcionais apresentados na Tabela V.2 com os dados de adsorção apresentados na Figura 5.1, é possível observar que a seletividade na adsorção de ouro em relação ao cobre diminui com o aumento da densidade dos grupos funcionais. O carvão de casca de coco Picagold G210 (menor densidade de grupos funcional total observada de $1,2\mu\text{eq.m}^{-2}$) possui uma maior afinidade pelo diciano aurato (I) em detrimento aos cianocomplexos de cobre. O carvão betuminoso Alphacarbo (densidade de grupos funcional total de $3,3\mu\text{eq.m}^{-2}$) apresenta apenas uma leve seletividade à adsorção de ouro. O carvão de eucalipto W610 que apresentou a densidade de grupos funcionais quase 5 vezes maior da apresentada pelo carvão de casca de coco ($5,8\mu\text{eq.m}^{-2}$) mostrou ser levemente seletivo a adsorção de cobre. Em contrapartida, o carvão de maior densidade de grupos funcionais ($40,8\mu\text{mol.m}^{-2}$), apresentou-se claramente seletivo à adsorção de cobre em detrimento da adsorção do diciano aurato (I).

O comportamento da adsorção de ouro em relação à composição química da superfície do carvão ativado está de acordo com os resultados de Ibrado e Fuerstanau (1992). Estes autores demonstraram que o excesso de grupos funcionais oxigenados, tais como os ácidos fenólicos e carboxílicos, diminui a afinidade do diciano aurato (I) pelo carvão ativado. Com isto, é possível atribuir sítios diferentes de adsorção no carvão como a superfície hidrofóbica (camadas de grafeno) para a adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Jones *et al.*, 1989) e a superfície hidrofílica contendo heteroátomos (i.e. oxigênio, nitrogênio) para os cianocomplexos de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ou $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$). Estes dados podem ser confirmados através da Figura 5.8, onde são apresentadas as razões molares Au/Cu de acordo com a densidade total de grupos funcionais de cada amostra carvão ativado investigada neste trabalho.

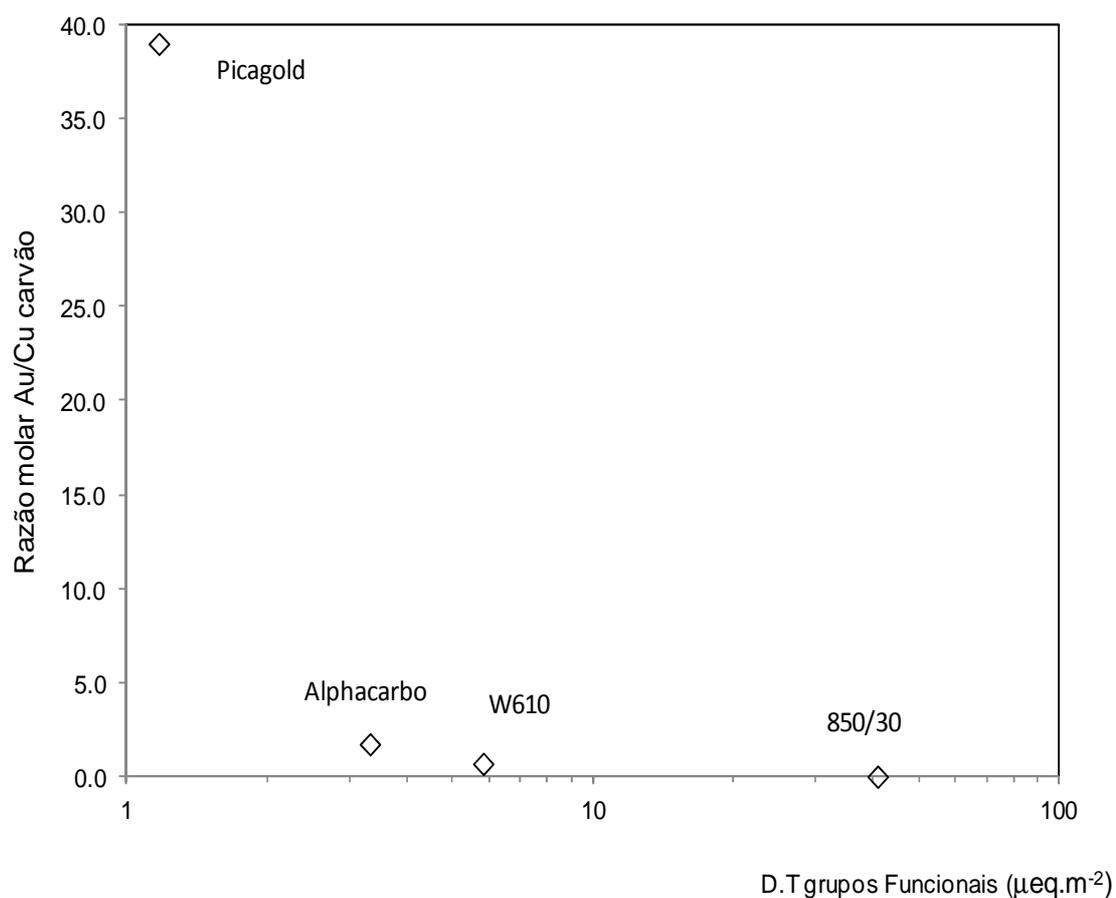


Figura 5.8 – Efeito da densidade total de grupos funcionais do carvão ativado na razão Au/Cu após 24h de contato com uma solução cianetada de 250mg.L^{-1} Au ($1,26\text{mmol.L}^{-1}$) e 250mg.L^{-1} Cu ($3,93\text{mmol.L}^{-1}$), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

Conforme demonstrando pela Figura 5.8, o carvão de menor densidade de grupos funcionais foi mais seletivo para a adsorção de ouro. Já a maior densidade de grupos funcionais proporcionou uma adsorção de cobre. Um dos fatores responsáveis pela afinidade do diciano aurato (I) por superfícies hidrofóbicas e dos cianocomplexos de cobre por superfícies mais hidrofílicas está associada à carga total do cianocomplexo. De acordo como as conclusões do Capítulo 3, as estruturas geométricas dos cianocomplexos e suas respectivas cargas totais estão representadas na Figura 5.9. O aumento da carga com o aumento do número de coordenação favorece a hidratação dos complexos e sua afinidade por superfícies mais hidrofílicas, ou seja, carvões que apresentam uma maior densidade de grupos funcionais. Yin *et al.* (2011) estimaram, através de simulações de dinâmica molecular, os números de hidratação do cianocomplexos áureo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (7,51) e cúpricos $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ (8,94) e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ (13,20). Pode-se estimar que o número de hidratação da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ seja igual ou superior a 13,20, já que carga total do complexo é 3-. Os diferentes números de hidratação dos cianocomplexos podem ser usados para explicar a sequência de afinidade das espécies de ouro e de cobre proposta Marsden e House (2006): $\text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Cu}(\text{CN})_2^- > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, em carvão ativado de baixa densidade de grupos funcionais, como o carvão de casca de coco Picagold G210.

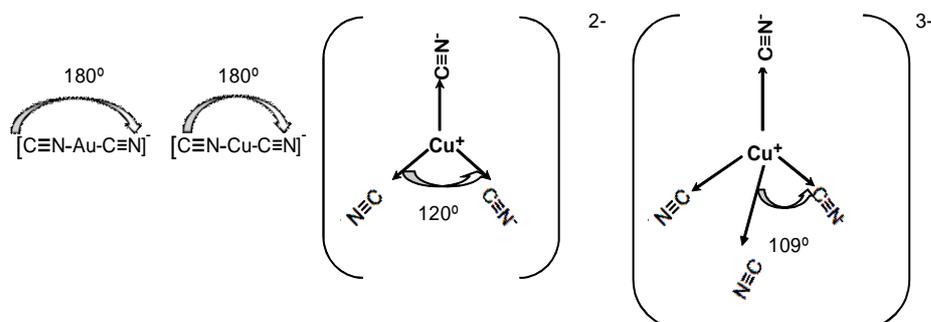


Figura 5.9 – Estrutura geométrica dos cianocomplexos ouro e de cobre.

5.5.2 - Efeito do excesso de cianeto livre na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado

Através dos resultados apresentados na Figura 5.2 e 5.3, é possível observar uma diminuição considerável na adsorção de cobre com aumento da razão molar CN/Cu (Figura 5.3). Um dos fatores que contribui para esse resultado é a maior estabilidade do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, propiciada pelo excesso de cianeto (Figura 5.7). Este fato pode ser

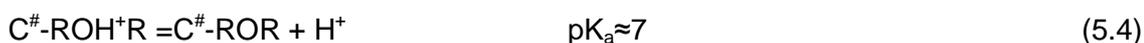
confirmado, uma vez que a maior adsorção de cobre ($0,03\text{mmol.g}^{-1}$) foi observada para razão CN/Cu=3. Este resultado está de acordo com as conclusões apresentados no Capítulo 4, em que é demonstrado que o cobre terá uma maior adsorção quando o cianocomplexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ apresenta a predominância maior sobre o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$. Além da estabilidade dos cianocomplexos de cobre, mudanças nas interações cianocomplexos e superfície devido à especiação do cobre também são fatores que interferem na adsorção deste metal. Estes fatores serão discutidos mais adiante.

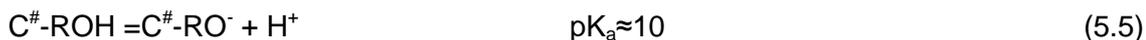
O excesso de cianeto livre também interfere negativamente na adsorção de ouro para razões molares CN/Cu>4. A queda na capacidade de adsorção na presença de cianeto livre pode ser atribuída à competição entre os íons CN^- e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Fleming e Nicol, 1984). Entretanto, este efeito mostrou-se mais brando se comparado ao efeito na adsorção de cobre.

5.5.3 – Efeito da presença de cálcio na seletividade de adsorção dos cianocomplexo de ouro-cobre pelo carvão ativado

Os resultados apresentados na Figura 5.4 demonstram que a adição de íons cálcio à solução, proporcionada pela adição de CaCl_2 , favoreceu a adsorção de ouro, e influenciou negativamente a adsorção de cobre. Os carvões ativados mostraram-se mais seletivos ao ouro na presença de íons cálcio. O efeito do Ca^{2+} na afinidade do carvão ativado pelo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ é bastante conhecido (Davidson, 1974; Adams *et al.*, 1987 e Abotsi e Osseo-Asare, 1986). No capítulo 4 do presente trabalho, foi proposto que a adsorção dos íons Ca^{2+} resulta em um excesso de cargas positivas (Figura 5.10) sobre a superfície do carvão, que é contrabalanceado pela adsorção dos cianocomplexos de cobre, favorecendo a adsorção desse metal. Entretanto, o efeito do íon cálcio sobre a seletividade de adsorção de ouro em soluções cianetadas contendo cobre não é bem estabelecido.

De acordo com os dados apresentados na Tabela V.2, o pH da solução (10,5) encontra-se acima do PZC das amostras de carvão ativado e, com isto, a superfície do substrato apresenta uma carga global negativa. Nesta condição, os grupos funcionais ácidos (i.e.: ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis) estão desprotonados, ou seja, carregados negativamente (Equações (5.3) a (5.5)).





Com a desprotonação dos grupos funcionais ácidos, a superfície torna-se susceptível a adsorver cátion como Ca^{2+} . Os dados obtidos pela titulação de Boehm mostram que o carvão ativado 850/30 apresenta a densidade mais elevada de grupos ácidos ($25,7 \mu eq.m^{-2}$) do que os outros carvões. Com isto, espera-se que o carvão 850/30 adsorva uma maior quantidade de íons Ca^{2+} pelos grupos ácidos do que outros carvões.

Os resultados das Figuras 5.4(a) e 5.4(b) indicam um aumento importante na adsorção de ouro pelo carvão 850/30 ($0,01 mmol.g^{-1}$ na presença de $0,25 mol.L^{-1} CaCl_2$ contra $0,004 mmol.g^{-1}$ na ausência de $CaCl_2$). Apesar da maior adsorção de ouro no carvão 850/30, observa-se ainda, a quantidade de ouro adsorvida é pequena em relação à adsorção de ouro no carvão Picagold ($0,056 mmol.g^{-1}$). Estes dados sugerem que a componente eletrostática da energia de adsorção associada à modificação de superfície pela adsorção de Ca^{2+} não tenha um efeito pronunciado sobre a adsorção de $Au(CN)_2^{-}$. A elevada polarizabilidade do complexo $Au(CN)_2^{-}$, propriedade associada a fatores como tamanho e eletronegatividade de Pauli do cátion Au(I) ($\chi_p = 2,4$ e raio iônico $Au^{+} = 137 pm$), torna este complexo menos susceptível a efeitos eletrostáticos e, portanto, esta espécie interage preferencialmente com carvões ativados com o carácter grafítico mais acentuado (como o carvão de casca de coco Picagold G210) através de força de van der Waals.

De acordo com os resultados da Figura 5.4, é possível observar que as maiores adsorções de cobre foram apresentadas pelos carvões onde adsorção de ouro foi menor, como por exemplo, no carvão 850/30 (adsorção de cobre de $0,039 mmol.g^{-1}$ e adsorção de ouro de $0,01 mmol.L^{-1}$). No trabalho de Abotsi e Osseo-Asare (1986) foi demonstrado que a adsorção do diciano aurato (I) aumenta negativamente a carga superficial do carvão ativado em solução contendo $Ca(NO_3)_2$. O excesso local de carga positiva imposto pela adsorção dos íons cálcio pode ser neutralizado pela adsorção tanto dos cianocomplexos de ouro como dos cianocomplexos de cobre (Figuras 3.8 e 3.9). Nesse caso, a redução na adsorção do cobre pode ter sido causada pela ocupação dos sítios pelo cianocomplexos de ouro. Além disso, a elevação da carga negativa do carvão pela adsorção de ouro poderia ainda contribuir para diminuir a adsorção de cobre.

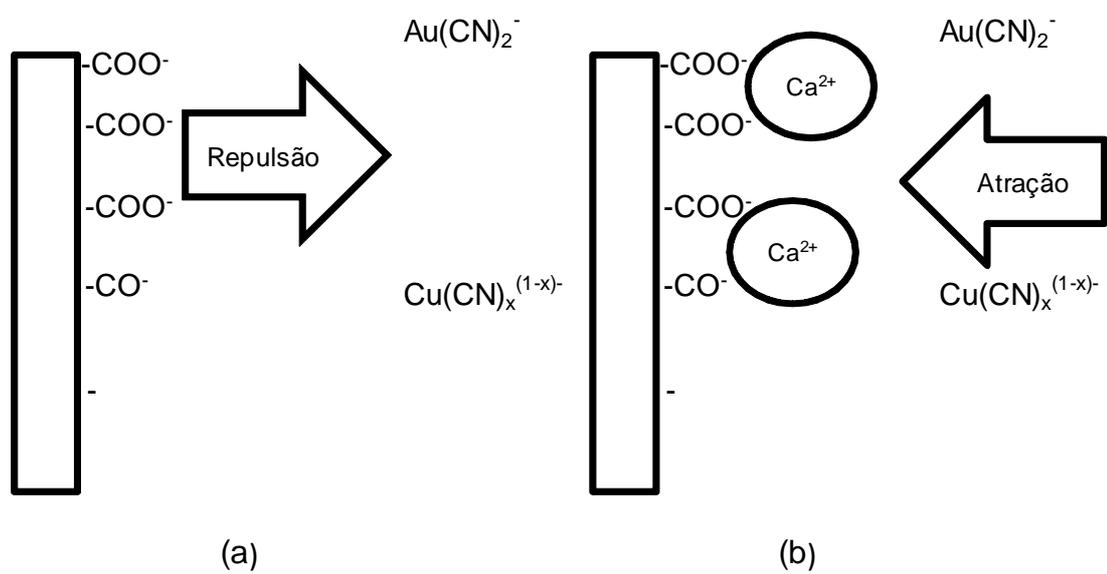


Figura 5.10 – Modificação das propriedades de adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre pelo carvão ativado proporcionada pela adsorção íons cálcio na superfície.

Além dos fatores discutidos no parágrafo anterior, o aumento da força iônica devido à adição do CaCl_2 favorece a estabilidade do tetraciano cuprato (I) (Figura 5.7) em detrimento do $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Esta espécie possui uma maior carga negativa total (-3), o que aumenta a repulsão eletrostática entre o complexo e superfície carregada negativamente, além dos impedimentos estéricos decorrentes da geometria (Figura 5.9) já discutidos. Estes efeitos estereoquímicos não são esperados para o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e, portanto, constituem um dos fatores que favorecem a seletividade do carvão ativado pelo cianocomplexo de ouro em relação ao cobre, na presença de cálcio.

5.5.4 - Efeito da aeração na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre em carvão ativado

Os resultados apresentados na Figura 5.5(d) demonstram que a aeração da solução favorece significativamente a adsorção de cobre e desfavorece a adsorção de ouro (b). O efeito do oxigênio na adsorção/dessorção dos cianetos metálicos em carvão ativado foi tratado em alguns trabalhos (Dixon *et al.*, 1978; McDougall *et al.*, 1980; Hughes *et al.*, 1984; Tsuchida *et al.*, 1984; Tsuchida *et al.*, 1986a,b; Van der Merwe e Van der Deventer, 1988). Dixon *et al.* (1978) e Van der Merwe e Van der Deventer, (1988) observaram que o carregamento de ouro diminui quando este é conduzido em atmosfera de nitrogênio. Através de espectros FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*), van der Merwe e van der Deventer, (1988) demonstraram que, sob condições alcalinas e saturação da solução com oxigênio, não foi observada a formação das espécies AuCN ou $\text{Au}(\text{CN})_x$ na superfície do carvão ativado conforme sugerido por Tsuchida *et al.* (1984), indicando que o oxigênio não é capaz de oxidar o cianeto ligado ao cianocomplexo auroso, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (van der Merwe e van der Deventer, 1988).

De acordo com os resultados do presente trabalho, a aeração interfere na especiação dos cianocomplexos de cobre (Figura 5.7), diferentemente da especiação do cianocomplexo de ouro ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$). O espectro Raman da solução com razão molar $\text{CN}/\text{Cu} = 4$ e pH 10,5, aerada por 24h (vazão de ar de $567\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$), indica o aumento relativo da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ em relação às espécies $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ e CN^- . Sugere-se que isto se deva à oxidação do cianeto livre ligado ao $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ pelo oxigênio do ar, segundo as equações (5.7) e (5.10). As etapas subsequentes de perda e oxidação do cianeto coordenado ao cobre até a formação do sólido CuCN , são previstas pela termodinâmica, porém, não foram observadas nas análises por espectroscopia Raman.



Carvões ativados podem agir tanto como adsorvente para o cianeto livre como agente catalítico em sua oxidação (Bernardin, 1973; Adams, 1990; 1992; 1993). A oxidação do cianeto (equação (5.5) a (5.8)) causa uma diminuição da relação CN/Cu, o que aumenta a estabilidade dos complexos de menor coordenação, como o $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Esta hipótese é corroborada pelos resultados apresentados na Figura 5.3 (razão molar CN/Cu=3). A predominância do triciano complexo favorece a competição do cobre pelos sítios reativos do carvão ativado, com a conseqüente redução da adsorção do ouro, mostrada na Figura 5.5. Portanto, na presença de elevadas concentrações de cobre, a aeração é um fator a reduzir ainda mais a adsorção do ouro.

5.6 – Conclusões

No presente trabalho investigou-se o efeito de parâmetros do processo CIP (*i.e.* tipo de carvão ativado, excesso de cianeto, presença de íons cálcio e aeração) na adsorção dos cianocomplexos de ouro e cobre. Observou-se que todas as variáveis estudadas influenciam a seletividade de adsorção de ouro e de cobre pelo carvão ativado. De acordo com os dados obtidos, para uma solução de 250mgAu.L^{-1} ($1,26\text{mmolAu.L}^{-1}$) e 250mgCu.L^{-1} ($3,93\text{mmolCu.L}^{-1}$), temperatura de 25°C , pH 10,5 e razão líquido/sólido de 100mL/g , a maior seletividade para a adsorção de ouro em detrimento ao cobre será obtida quando:

- (i) o carvão ativado possuir um caráter hidrofóbico mais acentuado (superfície contendo baixa densidade de grupos funcionais) como o carvão de casca de coco Picagold G210. A adsorção de cobre é mais efetiva em carvões de superfícies mais hidrofílicas (superfície contendo alta densidade de grupos funcionais), como o carvão de madeira (850/30);
- (ii) para a razão molar CN/Cu variando de 4 a 5. O excesso de cianeto reduz consideravelmente a adsorção de cobre em todas as amostras de carvão, devido a maior estabilidade da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, confirmada pelos espectros Raman;

- (iii) na presença de cálcio, em carvões ativados com baixa densidade de grupos funcionais (*i.e.* carvão de casca de coco), a adição de CaCl_2 ao sistema favoreceu a adsorção de ouro e reduziu a adsorção de cobre. Para carvões de alta densidade de grupos funcionais ácidos (*i.e.* carvão de madeira, 850/30), a presença de íons cálcio afeta de forma mais significativa a adsorção de ouro e de cobre.
- (iv) na ausência ou sob baixa condição de aeração da solução. A aeração da solução favoreceu a estabilidade dos complexos de cobre de menor coordenação, possivelmente devido à oxidação do cianeto livre e associado aos complexos de cobre, diminuindo assim a seletividade da adsorção.

Na extração industrial de ouro, é notória a diminuição do teor deste metal encontrado no minério. Com isto, a lixiviação do cianeto, que é a principal forma de recuperação de ouro de minérios de baixo teor tem gerado soluções bastante diluídas em ouro. A elevada seletividade do carvão ativado na adsorção de ouro e prata em relação aos outros cianocomplexos, tais como: cobre, ferro, níquel, zinco cobalto e antimônio (Basal e Goyal, 2005) é o principal fator do sucesso da aplicação do processo de carvão em polpa (CIP) na recuperação de ouro e prata de soluções cianetadas diluída.

CAPÍTULO 6

Considerações finais

A distribuição dos cianocomplexos de cobre nos sistemas Cu-CN-H₂O estudados mostrou-se função da razão molar CN/Cu, da concentração total do cianeto de cobre, do pH. A aplicação do conceito de equalização da eletronegatividade indica que a carga parcial dos átomos constituintes das espécies cianetadas é um dos fatores que interferem no equilíbrio da distribuição das espécies do sistema Cu-CN-H₂O. Os valores da eletronegatividade dos cianocomplexos de cobre indicam que a reatividade dos complexos diminui com o aumento da coordenação. O cianeto de cobre possui a maior eletronegatividade dentre as outras espécies de cobre e cianeto, que indica que o CuCN apresenta a maior afinidade por elétrons. Apesar da diminuição da eletronegatividade formação do $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, a conversão deste complexo a $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ é o observada para ampla faixa de pH, concentração de cobre e razão molar CN/Cu. A predominância do $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ocorre apenas em valores elevados de pH e razão molar CN/Cu.

Os estudos de adsorção de cobre no carvão ativado demonstraram que a adsorção mais efetiva dos cianocomplexos de cobre é observada quando a estabilidade do triciano cuprato (I) é favorecida. Os resultados indicaram que não há a participação da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ na adsorção de cobre, mesmo em condições de baixo pH e razão molar CN/Cu, que a princípio favorece sua a estabilidade. Os resultados também mostraram que os cátions adsorvidos na superfície como sódio, potássio ou cálcio aumentam a afinidade dos cianocomplexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ pelo carvão. Para a razão molar CN/Cu de 4, o aumento da força iônica proporcionada pela adição de NaCl ou KCl, do meio desfavoreceu a adsorção de cobre. Entretanto, não foi observado nenhum efeito aparente sobre a adsorção do metal na presença de CaCl₂ para a razão molar CN/Cu=4. Os resultados também mostraram que a presença de cátions de maior valência como Ca²⁺ favorece a adsorção de cobre em detrimento a cátions monovalentes como Na⁺ e K⁺. Já que, possivelmente, a adsorção dos íons Ca²⁺ nos grupos carboxílicos ou fenólicos pode gera um excesso de cargas positivas sobre a superfície do carvão ativado, favorecendo assim a adsorção dos cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado.

O modelo eletrostático para o equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos de cobre pelo carvão demonstrou ser adequado às observações experimentais como: uma maior afinidade dos cianocomplexos de cobre pelo carvão ativado com a

diminuição do pH da solução, aumento do carregamento de cobre em solução de elevadas força iônica e favorecimento da adsorção de cobre em soluções que contendo elevadas concentrações de cálcio.

A maior seletividade para a adsorção de ouro em detrimento ao cobre é obtida quando o carvão ativado possui um caráter hidrofóbico mais acentuado (superfície contendo baixa densidade de grupos funcionais) como o carvão de casca de coco Picagold G210. Apesar do excesso de cianeto favorecer a seletividade de adsorção de ouro em relação ao cobre, devido a maior estabilidade da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, confirmada pelos espectros Raman. Contudo, a partir da razão molar $\text{CN}/\text{Cu}=4$, a elevação de cianeto livre desfavorece a adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. na presença de cálcio, principalmente em carvões ativados de baixa densidade de grupos funcionais (i.e: carvão de casca de coco). A adição de CaCl_2 ao sistema favoreceu levemente a adsorção de ouro e tem pouco efeito significativo sobre a adsorção de cobre. A queda na capacidade de adsorção desse metal dos carvões foi mais acentuada na presença de cianeto livre em relação à presença de CaCl_2 . Os resultados também mostraram que a aeração da solução favoreceu a estabilidade dos complexos de cobre de menor coordenação devido à oxidação do cianeto livre e associado aos complexos de cobre, diminuindo a seletividade do carvão ativado para a adsorção de ouro em detrimento ao cobre.

CAPÍTULO 7

Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Estudo dos efeitos da modificação de superfície do carvão ativado por funcionalizado utilizando o HNO_3 concentrado na seletividade de adsorção ouro/cobre.
- ✓ Estudar a adsorção das estruturas otimizadas de cianeto de cobre (I) através de cálculos DFT em uma superfície de grafeno e grafeno modificado por grupos funcionais oxigenados (i.e: carboxílicos, fenólicos, lactonas, quinonas). A fim de aproximá-la de carvão ativado.
- ✓ Investigação da adsorção de ouro e cobre em na estrutura do carvão ativado através de medidas de XAFS (*X-ray Absorption Fine-Structure*), afim de se comprovar os modelo proposto através de cálculos DFT.

CAPÍTULO 8

Referências Bibliográficas

Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Veglio, F., Ubaldini, S. (1995). Thiosulfate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* (39), p. 265 – 276.

Abotsi, G.M.K.; Osseo-Asare, K. (1986). Surface Chemistry of Carbonaceous Gold Ores I. Characterization of the Carbonaceous Matter and Adsorption Behavior in Aurocyanide Solution. *International Journal of Mineral Processing*, (18) p. 217-236.

Adams, M.D.; McDougall, G.J.; Hancock, R.D. (1987a). Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part I. Solvent extraction of aurocyanide ion pairs by 1-pentanol, *Hydrometallurgy*, 18, p.125.

Adams, M.D.; McDougall, G.J.; Hancock, R.D. (1987b). Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part II: Extraction of aurocyanide ion pairs by polymeric adsorbents, *Hydrometallurgy*, 18, p.139.

Adams, M.D.; McDougall, G.J.; Hancock, R.D. (1987c). Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part III. Comparison between the extraction of aurocyanide by activated carbon, polymeric adsorbents and 1-pentanol, *Hydrometallurgy*, 19, p.95.

Adams, M.D. and Fleming, C.A. (1989). The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon. *Metall. Trans. B*, 20B: 315-325.

Adams, M.D. (1990). The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon, 1. Relation between the effects of oxygen and ionic strength. *Hydrometallurgy*, 25 p. 171- 184.

Alfred, A.L. (1961). Electronegativity values from thermochemical data. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. Vol. 17, Issues 3–4, p. 215–221.

Alpha carbo, Indústria Ltda. - <http://www.alphacarbo.com.br/origens.php> (acesso 12/02/2012).

Araki, C. D. (2004). Lixiviação de minério oxidado de ouro-cobre com tiosulfato de amônio. Universidade Federal de Minas Gerais. p.1-4. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

Araki, C D ; Ciminelli, V S T ; Freitas, L R. (2004). Lixiviação de Minério Oxidado de Ouro-Cobre com Tiosulfato de Amônio. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2004, Florianópolis. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Florianópolis : Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. v. 1. p. 343-350.

Aylmore, M.G.; Muir, D.M. (2001). Thiosulfate leaching of gold— a review. *Mineral Engineering*. (14), p. 135–174. (apud Senanayake, 2012).

Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J., (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solution*, IUPAC, Marcel Dekker, New York (apud Lu et al.,2002).

Bansal, C. R.; Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press. New York. p. 1-18.

Bernadin, F. E. (1970). Proc. 4th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf., Neward, DE, p.39-49.

Berezowsky, R.M.G.S.; Sefton, V.B. (1979). Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulphate leaching. Proc. 108th AIME Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, p. 1 –17. (apud Senanayake, 2012).

Biscoe, J. and Warren, G.E. (1942). *J. Appl. Phys.*, 13, 364 (apud Bansal e Goyal, 2005).

Boehm, H. P. (1994). *Carbon*. Vol 32 p.759.

Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., Dai, X. (2005). Leaching and recovery of copper during the cyanidation of copper-containing gold ores. In: Deschenes, G., Hodouin, D., Lorenzen, L. (Eds.), *Treatment of Gold Ores*. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Quebec, Canada, p. 279–293.

Bourke, J.; Manley-Harris, M.; Fushimi, C.; Dowaki, K.; Nunoura, T.; Antal Jr., M.J. (2007). Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal, *Ind. Eng. Chem. Res.* (46), p. 5954-5967.

Caldeira, C. L.; Ciminelli, V. S. T. . Thiourea Leaching of Refractory Gold Ore. In: XVIII International Mineral Processing Congress, 1993, Melbourne. *Proceedings of XVIII International Mineral Processing Congress, 1993*. v. 5. p. 1123-1128.

Cashion, J.D. (1988). Direct analysis of gold species on activated carbon by Mossbauer spectroscopy." *Inst. Min. Metall, Section C*, Vol. 97, p.129,133.

Ciminelli, V.S. T. (2002). Ion Exchange Resins in the Gold Industry. *JOM*.

Cook, R., Crathorne; E.A., Monhemius, A.J; Perry, D.L. (1989). An XPS study of the adsorption of gold (I) cyanide by carbons. *Hydrometallurgy*, 22. p. 171-182.

Coderre, F., Dixon, D.G.(1999). Modeling the cyanide heap leaching of cupriferous gold ores part 1: introduction and interpretation of laboratory column leaching data. *Hydrometallurgy* vol. 52 (2), p.151–175.

Coelho, T. (2009). *Comunicação Pessoal*.

Costello, M. C. ; Ritchie, I, C. ; Lunt , D . J. (1992). Use of ammonia-cyanide leach system with reference to the re-treatment of the Torco tailing, *Mineral Engineering*, vol. 5(10-12), p. 1421-1429.

Dai, X.; Jeffrey, M.I.; Breuer, P.L. (2010). A mechanistic model of the equilibrium adsorption of copper cyanide species onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, vol. 101, (3–4), p. 99–107.

Davidson, R.J. (1974). The mechanism of gold adsorption on activated charcoal. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, November, p. 67– 79.

Dean, J. A. (1999). *Hanbook of Chemistry*. MacGraw Hill, p. 8.26- 8.57.

Deschenes, G., Prud'homme, P.J.H., (1997). Cyanidation of acopper–gold ore. *Int. J. Miner. Process.* 50, p.127–141.

De Kock, F.P.; Van Deventer, J.S.J. (1995). The modelling of competitive sorption equilibria using statistical thermodynamics. *Minerals Engineering*, 8(4/5), p.473-493.

Dietz, V.R. and Bitner, J.L. (1973). *Carbon*, 11, p.393 (apud Bansal e Goyal, 2005).

Dixon S.; Cho, E. H.; Pitt, C.H. (1978). The interaction between gold cyanide, silver cyanide, and high surface area charcoal. *A.I.Ch. E. Symposium Series vol 74*, p.173.

Dubinín, M.M., Zh. (1960). *Fiz. Khim.* , 34, p. 959. (apud Bansal e Goyal, 2005).

El-Sayed, M. F.A e Sheline, R.K.(1958). *J Inorg. Nucl. Chem.* Vol 6, p.187 (apud Nakamoto, 1986).

Essington, M. E. (2004) *Soil and water chemistry*, CRC Press: Boca Raton. (apud Pozza *et al.*, 2009).

Feltdman, W. R. (1914). *Trans. Inst. Min. Metall.* Vol 24, p.329-371. (apud Adams e Fleming, 1989).

Ficeriova, J., Balaz, P., Boldizarova, E., Jelen, S. (2002). Thiosulfate leaching of gold from a mechanically activated CuPbZn concentrate. *Hydrometallurgy* (67), p. 37– 43. (apud Senanayake, 2012).

Ficeriova, J., Balaz, P., Villachica, C.L., (2004). Thiosulfate leaching of silver, gold and bis-muth from complex sulfide concentrate s. *Hydrometallurgy* (77), p. 35 –39. (apud Senanayake, 2012).

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 the South African Institute of Mining and Metallurgy* 84 (4), p.85–93.

Fleming, C.A., McMullen, J., Thomas, K.G., Wells, J.A., (2003). Recent advances in the de-velopment of an alternative to the cyanidation process: thiosulfate leaching and resin in pulp. *Miner. Metall. Process.* (20), p. 1– 20. (apud Senanayake, 2012).

Frolov, Y.L.; Vashchenko, A. V; Smirnov, V. I.; Malkina, A. G.; Trofimov, B. A. (2008). Quantum-Chemical Analysis of the Nucleophilic Substitution of the Bromine Atom by the Cyano Group at the sp-Hybridized Carbon Atom in the Methyl Methacrylate Molecule. *Journal of Structural Chemistry.* Vol. 49, Nº. 3, p. 395-398.

Fonseca, E., Santos, D., Aguiar, J., Ferreira, N. (2000), *Geometalurgia: O caso de Igarapé Bahia*, trabalho técnico, CVRD, Carajás. (apud Araki, 2004).

Franklin, R.E. (1951). *Proc. Roy. Soc.*, A209, p.196. (apud Bansal e Goyal, 2005).

Grisdale, R.O., *J. Appl. Phys.* (1953) vol 24, p.1288. (apud Bansal e Goyal, 2005).

Greig, S. J.; Sing, K. S. W. (1967). Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, London.

Grosse, A.C., Dicoski, G.W., Shaw, M.J., Haddad, P.R., 2003. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). *Hydrometallurgy* (69), p.1– 21. (apud Senanayake, 2012.)

Hassler, John W. (1974). Purification with activated carbon; industrial, commercial, environmental. Chemical Publishing Co. New York. p.14-160.

Hedley, N.; Tabachnick, H. (1958). Chemistry of Cyanidation. Mineral Dressing Notes 23, American Cyanamid Company New York. (apud Marsden e House, 2006).

Hughes, H. C.; Muir, D. M.; Tsuchida, N.; Dalton, R. (1984). Oxidation reduction potential of activated carbon during anion loading. Regional Conference on Gold Mining Metallurgy and Geology. Aus. I.M.M, Perth, 151.

Huheey, J. E.; Keiter, E. A., Keiter, R. L. (1997). Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity. 4ed. New York: Harper. p.473.

Ibrado, A.S.; Fuerstenau, D.W. (1989). Adsorption of the cyano complexes of Ag(I), Cu(I), Hg(II), Cd(II) and Zn(II). Part B—Minerals & Metallurgical Processing, AIME Transactions, vol. 286, p. 23–28.

Ibrado, A.S.; Fuerstenau, D.W.(1992). Effect of the structure of carbon adsorbents on the adsorption of gold cyanide, *Hydrometallurgy*, 30, p. 243.

Ibrado, A.S.; Fuerstenau, D.W.(1995). Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy studies on the adsorption of gold cyanide on activated carbon. *Minerals Engineering*, 8(4/5). p. 441-458.

International Cyanide Management Code For The Manufacture, Transport and Use of Cyanide In The Production of Gold -<http://www.cyanidecode.org> (acesso 16/06/2012)

Izatt, R.; Christensen, J.; Pack, R.; Bench, R. (1962). Thermodynamics of metal–cyanide coordination: I. P_k , DH_j , DS_j values as a function of temperature for hydrocyanic acid dissociation in aqueous solutions. *Inorg. Chem.* 1, 828– 831. (apud Lu et al.,2002)

Jeffrey, M.I.; Breuer, P.L.; Choo, W.L.; (2001). A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate, and chloride systems. *Metall. Mater. Trans.* (32B), p. 979 – 986. (apud Senanayake, 2012).

Jia, Y. F; Steele, A, C; Hayward, I, P; Thomas, K, M. (1998) Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons. *Carbon Vol 36, N°.* 9, p. 1299–1308.

Jones, W.D.; Klauber, C.; Linge, H.G. (1989). Fundamental aspects of gold cyanide adsorption on activated carbon," *World Gold '89*, R.B Bhappu and R.J. Harden, eds., SME, Littleton, CO, p. 278,281.

Kappenstein, C.; Hugel, R.; Alix, A. J. P.; Beaudoin, J. L. (1978). Spectres raman, structures et analysis vibrationnelles en coordonnees normales des cyanures complexes de cuivre (I) en solution aqueuse, *Journal de Chimie Physique n. 75 (4).* p. 427–443.

Klauber,C. (1988). Acid induced oligomerization of aurocyanide adsorbed on activated carbon, *Surface Science*, 203, p.118.

Konoshita, K.; Bett, J. A. S. (1973). Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks *Carbon. Vol 11,* p.403-408.

Kononova, O.N.; Kholmogorov, A.G.; Kononov, Y .S .; Pashkov, G.L.; Kachin, S.; Zotova, V. (2001). Sorption recovery of gold from thios ul ph a te s o lut ion s after

leaching of products of chemical preparation of hard concentrates. *Hydrometallurgy*, (59), p. 115 – 123. (apud Senanayake, 2012)

Kononova, M. A.; Vorob'ev-Desyatovskii, N. V.; Ibragimova, R. I.; Kubyshkin, S. A. (2009). Effect of inorganic compounds in the activated carbon phase and in solution on the adsorption of gold(I) cyanide complex. *Russian Journal of Applied Chemistry*, (82) Nº2. p. 173-182.

Leão, V. A.; Ciminelli, V.S. T; Cousta, R. S. (1998). Cyanide recycling using strong-base ion exchange resins. *Journal of Metal*, (50), n.10, p.71-74.

Leão, V. A. Cyanide Recovery using polymeric ion exchange resins (2001). Universidade Federal de Minas Gerais. p.1 (Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

Leão, V. A., Lukey, G. C., van Deventer, J. S. J., Ciminelli, V. S. T. (2001). The dependence of sorbed copper nickel cyanide speciation on ion exchange resin type. *Hydrometallurgy*. Amsterdam, v. 61, n.2, p. 105-119.

Lewis, Gilbert Newton; Randall, Merle: Revised by Pitzer, Kenneth S. & Brewer, Leo (1961). *Thermodynamics*. 2ª Edição. McGraw-Hill Book Co. New York.

Liebenberg, S.P.; van Deventer, J.S.J. (1997). The dynamic simulation of in-pulp sorption processes using the lumping of competitive and fouling phenomena, *Minerals Engineering*, 10(9), p.959-972.

Liebenberg, S.P.; Van Deventer, J.S.J. (1998). The quantification of shifting adsorption equilibria of gold and base metals in cip plants. *Miner. Eng.* 11, p.551–562.

London Bullion Market - <http://ouroedinheiro.com/> (acesso 16/06/2012).

Lu, J.; Dreisinger, S.; Copper, W. C (2002). Thermodynamics of the aqueous copper – cyanide system..Hydrometallurgy (66), p. 23- 36.

Lukey G.C.; Deventer;J. S. J van; Shallcross D. C. (1999). Raman Study on the Speciation of Copper Cyanide Complexes in Highly Saline Solutions. Hydrometallurgy (53), p. 233- 244.

Marden, J; House, I (1992). The Chemistry of Gold Extration. Ellis Horword Limited, p. 279-281.

Marsh ,H. (1991). A tribute to Philip L Walker. Carbon;29(6) p.703-704

Mattson, J. S.; Mark, H. B. (1971). Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution. [M. Dekker](#), New York. p.237.

Marsh H., Rodrigues-Reinoso F. (2006). Activated Carbons. Ed. Elsevier Ltd. chap. 1-2.

Maxwell, G, R; Thorpe, J. A; Schall, K. M; Brunk, K. (1997). “A. ACCS Technology from Lab to feasibility of case study”. Global exploitation of heap leachable gold deposits. Hausen, D. M.; Petruk, W. and Hagni R. D. (eds) SME-AIME, Orlando, F1, USA, p.141. (apud Leão *et al.*, 1998).

McDougall, G.J.; Hancock, R.D.; Nicol, M.J.; Wellington, O.L.; Copperthwaite, R.G. (1980). The mechanism of adsorption of gold on activated carbon. J. S. Afr. Inst. Min. Metall., vol.80. p.344-356.

Meurer, E. J., (2006). Fundamentos de Química do Solo, 3ªed., Evangraf. Porto Alegre. (apud Pozza *et al.*, 2009).

Miller, J.D. ;Sibrell, P.L. (1991). The nature of gold adsorption from cyanide solutions by carbon. D.R. Gaskell (Editor), EPD Congress '91, *Min. Metals and Mater Soc. AIME*, Warrendale, PA (USA), p. 647-663.

Molleman, E., Dreisinger, D. (2002). The treatment of copper–gold ores by ammonium thiosulfate leaching. *Hydrometallurgy*, (66), p.1 –21.

Muir, D.M., LaBrooy, S.R., Cao, C. (1989). Recovery of gold from copper-bearing ores. In: Harden, R.J. (Ed.), *Gold Forum on Technology and Practices – World Gold '89*. S.M.E, Littleton, USA, p. 363 – 374.(apud Breuer *et al.* (2005)).

Muir, D.M.; Aylmore, M.G. (2004). Thiosulfate as an alternative to cyanide for gold processing — issues and impediments. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* (113), p.2-12. (apud Senanayake, 2012).

Muir, D.M.; Aylmore, M.G. (2005). Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. In: Adams, M. (Ed.), *Development in Mineral Processing*, vol. 15. Elsevier, Sydney, pp. 541 – 559. (apud Senanayake, 2012).

Muir, D.M.; La Brooy, S.R.; Fenton, K. (1991). Processing of copper-gold ores with ammoniacyanide solutions, in: *World Gold '91, Proc. Int. A&MM Conference*, Cairns, Australia, pub: AusIMM, Parkville, Victoria, 21-25. (apud Nguyen, *et al.*, 1997).

Nakamoto, K. (1986). *Chemistry - Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, p.272-278.

Navarro, P.; Vargas, C.; Villarroel, A.; Alguacil, F.J. (2002). On the use of ammoniacal/ ammonium thiosulphate for gold extraction from a concentrate. *Hydrometallurgy*, (65), p. 37–42. (apud Senanayake, 2012).

Nguyen, H. H.; Tran, T.; Wong, P.L.M (1997). Copper interaction during the dissolution of gold. (1997). *Mineral Engineering*, Vol. 10, N^o. 5, p. 491-505.

Nugent, A.J.(1991). Using copper cyanide to leach gold. In: Randol Gold Forum Cairns '91. Cairns, Australia, p. 341–342. Journal of Chemical Physics, Vol.113, Nº115, p.1725-1731

Negishi, Y.; Yasuike, T.; Hayakawa, F.; Kizawa, M.; Yabushita, S. Nakajima, A. (2000). Photoelectron spectroscopy of copper cyanide cluster anions: On the possibility of linear and ring structures.

Osseo-Asare, K., Xue, T., Ciminelli, V.S.T., (1984). Kudryk, V Corrigan, D.A., Liang, W.W. Solution Chemistry of Cyanide Leaching Systems in Precious Metals: Mining, Extraction and Processing. TMS-AIME, Warrendale, PA, p. 173 – 197.

Outokumpu HSC Chemistry Thermochemical Database, versão 6.1.2 (2007).
Outokumpu Research Oy, Finland.

Parr, R. G.; Bartolotti, L. J. (1982). On the geometric mean principle for electronegativity equalization. J. Am. Chem. SOC. (104), p. 7512-7516.

Parr, R. G.; Pearson R. G. (1983). Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. J. Am. Chem. SOC. (105), p.3801-3803.

Pozza, Adélia A. A.; Curi, Nilton; Guilherme, Luiz R. G.; Marques, João J. G. S. M.; Costa, Enio T. S.; Zuliani, Daniela Q.; Motta, Paulo E. F.; Martins, Rodrigo S.; Oliveira, Luiz C. A.. (2009). Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. Quím. Nova 32(1), p.99-105.

Puri, B. R. (1970). Chemistry an Physics of Carbon, P.K. Walker, ed., Marcel Dekker, Inc. New York, vol 6, p.191. (apud Adams e Fleming, 1989).

Ritchie, I.M., Nicol, M.J., Staunton, W.P. (2001). Are there realistic alternatives to cyanideas a lixiviant for gold at the present time? In: Young, C. (Ed.), Cyanide: Social and Economic Aspects. TMS, Warrendale, p. 427 –440. (apud Senanayake, 2012)
Sanderson, R. T. (1954). Electronegativity in organic chemistry. III. J. Chem. Educ., (31) p.238.

Sampaio, J. A; Baltar C. A.M.; Ferreira N.S. (2002). Ouro na Mina de Igarapé Bahia – Carajás/CVRD. CETEM, p.1-12.

Schmitz, P.A.; Duyvesteyn, S.; Johnson, W.P.; Enloe, L.; McMullen, J. (2001) Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter. *Hydrometallurgy*, (60), p. 25– 40. (apud Senanayake, 2012)

Senanayake, G. (2012). Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard– soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions. *Hydrometallurgy*, (115-116), p. 1– 20.

Sampaio, J. A; Baltar C. A.M.; Ferreira N.S. (2002). Ouro na Mina de Igarapé Bahia – Carajás/CVRD. CETEM, p.1-12.

Sceresini, B., Richardson, P., (1991). Development and application of a process for the recovery of copper and complexed cyanide from cyanidation slurries. In: *Randol Gold Forum Cairns'91 Proceeding* (apud X. Dai; P.L. Breuer, 2008).

Sceresini, B.; Staunton, W. (1991). Copper/cyanide in the treatment of high copper gold ores, *Proc.5th AusIMM Extractive Metallurgy Conference*, pub: AusIMM, Melbourne, p.123-125.

Sibrell, P.L.; Miller, J.D..(1991). The search for adsorbed gold cyanide on carbon surfaces. *World GoM '91*, Proceedings of the symposium, Cairns, Australia, p. 25-32.

Sibrell, P.L.; Miller, J.D..(1992). Significance of graphitic structural features in gold adsorption by carbon. *Mineral & Metallurgical Processing* p. 189-194..

Silva, G. C.; Vasconcelos, I. A.; Carvalho, R. P; Dantas, M. S. S.; Ciminelli V. S. T. (2009). Molecular modeling of iron and arsenic interactions with carboxy groups in natural biomass. *Environ. Chem.*, (6), p. 350–356.

- Susuki, M. (1990) Adsorption Engineering, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Sparks, D.L. (1995). Environmental soil chemistry, Academic Press. San Diego. (apud Pozza *et al.*, 2009).
- Snoeyink, V.; Jenkins, D. (1980). Water Chemistry. John Wiley & Sons. New York. p 332
- Strelko, V; Malik, D. J. (2002). Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. J. Colloid Interface Sci. Vol 25. p.213.
- Smith, R.N., Swinehard J., and Lessini D. (1959). J. Phys. Chem., 63, p.544. (apud Bansal e Goyal, 2005).
- Tsuchida, N.; Ruane, M. ; Muir, D. M. (1984). Studies on the Mechanism of Gold Adsorption on Carbon. Proc. Int. Conf. Recent Adv. on Mineral Science and Technology, ed. L. F. Haughton, (Johannesburg, MINTEK), p.647-656.
- Tsuchida, N. (1985). Ph Thesis. Murdoch University, Western Australia. (apud Tsuchida e Muir, 1986(a),(b)).
- Tsuchida, N.; Muir, D.M. (1986(a)). Potentiometric studies on the adsorption of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ and $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ onto activated carbon, Metallurgical Transactions B, 17B, p.523.
- Tsuchida, N.; Muir, D.M. (1986(b)). Studies on the role of oxygen in the adsorption of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ and $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ onto activated carbon, Metallurgical Transactions B, 17B, p.529.
- van der Merwe, P.F.; van Deventer, J. S. J. (1988). The influence of oxygen on the adsorption of metal cyanides on activated carbon. Chem. Eng. Comm. Vol 65, p.121-138.

Wan, R.Y., LeVier, K.M., (2003). Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching. *Int. J. Miner. Process.* (72), p.311 – 322. (apud Senanayake, 2012).

Wagman, D.D.; Evans, W.H.; Parker, V.B.; Schumn, R.H.; Halow, I.; Bailey, S.M.; Churney, K.L.; Nuttall, R.L. (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (Suppl. 2), p. 2 –86. (apud Lu, et al., 2002).

West-Sells, P.G.; Hackl, R.P. (2005). A novel thiosulfate leach process for the treatment of carbonaceous gold ores. In: Deschenes, G., Hodouin, D., Lorenzen, L. (Eds.), *Treat-ment of Gold Ores, Proc. 44th Annual Conference of Metallurgists of CIM Calgary, Alberta, Canada*, p. 209– 223. (apud Senanayake, 2012)

Woollacott, L.C; Guzman, G.N (1993). The isotherm shift in carbon-in-pulp adsorption circuits. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, vol. 93, no 8, 1993.p. 185–193.

Yin, X.; Opara, A.; Du, H.; Miller, J. D. (2011). Molecular dynamics simulations of metal–cyanide complexes: Fundamental considerations in gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* (106), p.64 – 70.

Zipperian, D., Raghavan, S., Wilson, J.P. (1988). Gold and silver extraction by ammonia-cal thiosulfate leaching from a rhyolite ore. *Hydrometallurgy* (19), p. 361 – 375. (apud Senanayake, 2012).

APÊNDICE A

Analise da superfície do carvão ativado Picagold G210 carregada com $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

Na Figura A.1 são apresentadas as imagens do carvão ativado Picagold G210 obtidas por MEV antes dos ensaios de adsorção do $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Conforme pode ser observado, as fibras do carvão estão bem alinhadas. A Figura A.2 apresenta a análise da superfície do carvão por EDS. Nota-se que o carvão Picagold possui elevado teor de carbono e baixo teor de potássio (relativo à matéria inorgânica presente na cinza do carvão).

Na Figura A.3 são apresentadas imagens por MEV do carvão para ensaios de adsorção dos cianocomplexos de ouro para os valores de pH 2 e 12. Para adsorção de ouro no carvão ativado, foi utilizada uma solução de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ contendo 250mg.L^{-1} Au. Através da análise das imagens apresentadas na Figura A.3 é possível observar que não ocorreu a precipitação de cianocomplexos sobre a superfície do carvão em nenhuma condição de pH. Também é observado que o carvão cuja adsorção de ouro foi realizada em pH 2 apresentou-se mais claro em comparação ao carvão em os ensaios de adsorção foram realizados em pH 12. Este resultados indicam que para a condição ácida (pH 2), o carvão apresentou uma maior quantidade de ouro adsorvido do que em pH 12. A tonalidade de cinzas é proporcional ao número atômico médio (Z), portanto, é possível a individualização de fases em função da tonalidade de cada uma (Goldstein *et al.*, 1992). A maior adsorção de ouro no valor de pH de 2 em relação ao pH 12 podem ser confirmados pela análise por EDS (*spectroscopy energy dispersive*) da superfície do carvão. Estes resultados estão apresentados na Figura A.4.

Na Figura A5 são apresentados os espectro Raman dos carvões utilizados nos ensaios de adsorção de ouro para (a) pH 2 e (b) pH 12. Foi destacada a região 1800 a 2400cm^{-1} , já que é a faixa correspondente ao cianocomplexos áureos (Tabela A.1). Os espectro apresentado, para carvão contendo ouro adsorvido em pH 2 mostra a banda em torno de 2200cm^{-1} . Já o espectro do carvão do pH 12 não foi observado nenhum pico Raman. Tal fato pode ser justificado pela menor concentração de ouro na superfície do carvão ativado para adsorção em pH 12 (Figura A.3 e A.4).

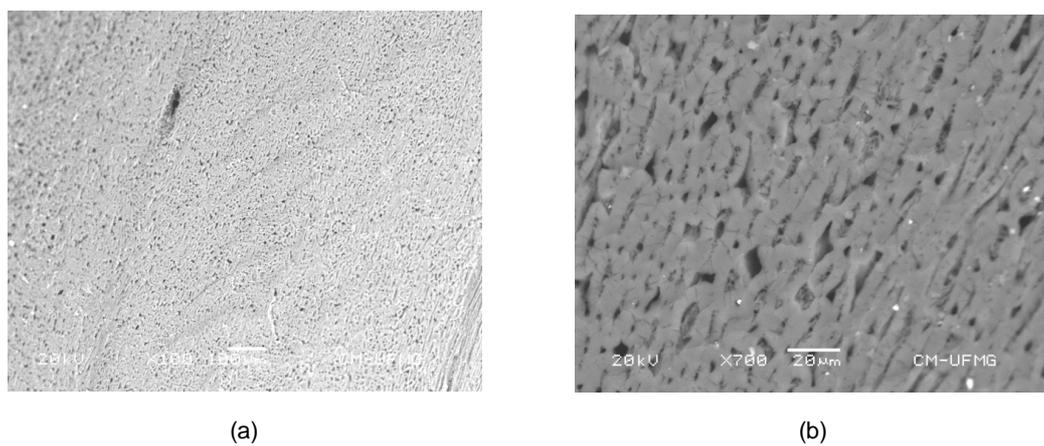


Figura A.1 – Imagens obtidas por MEV do carvão ativado Picagold G210: (a) aumento 100 vezes e (b) aumento de 700 vezes

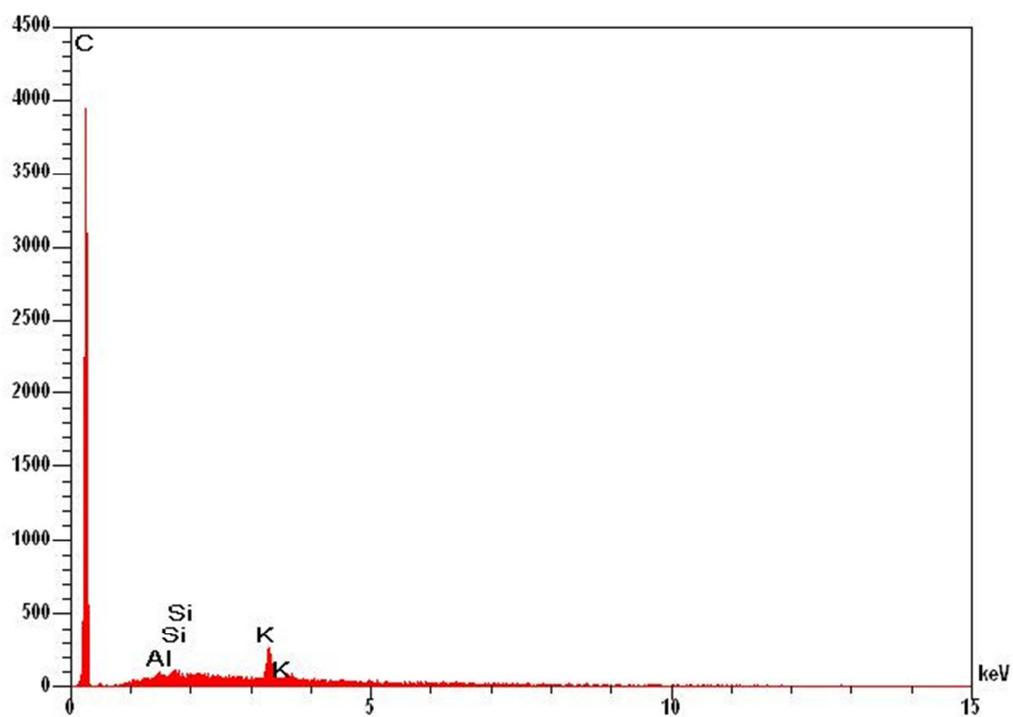


Figura A.2 – Análise EDS da superfície do carvão ativado Picagold G210

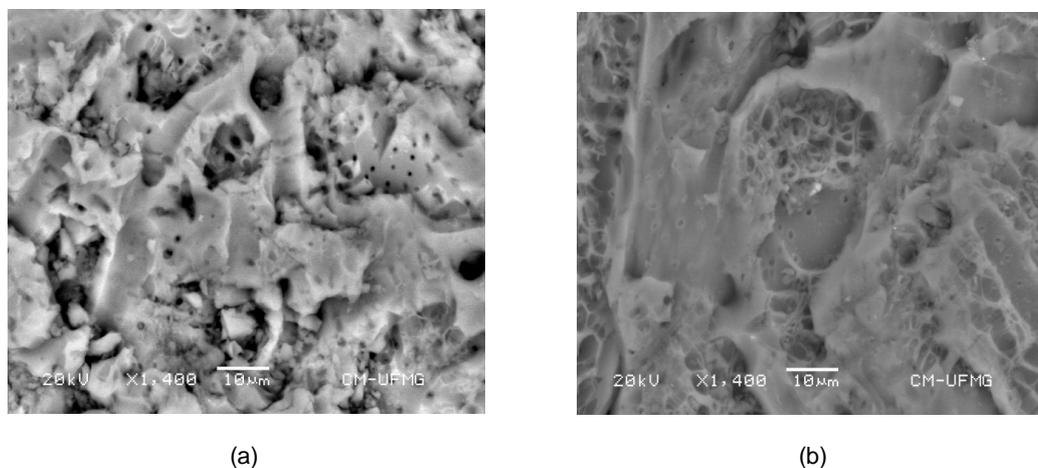


Figura A.3 - Imagens obtidas por MEV do carvão ativado Picagold G210 com ouro adsorvido na condição de: (a) pH 2 e (b) pH 12. O aumento utilizado para ambas as imagens foi 1400 vezes

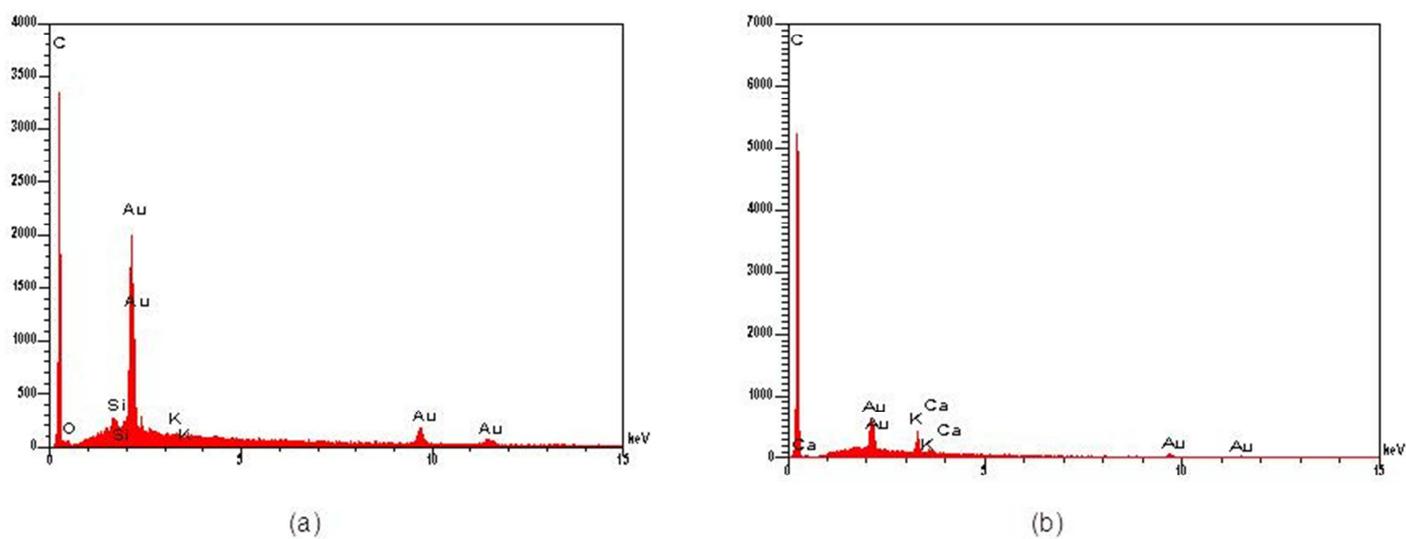
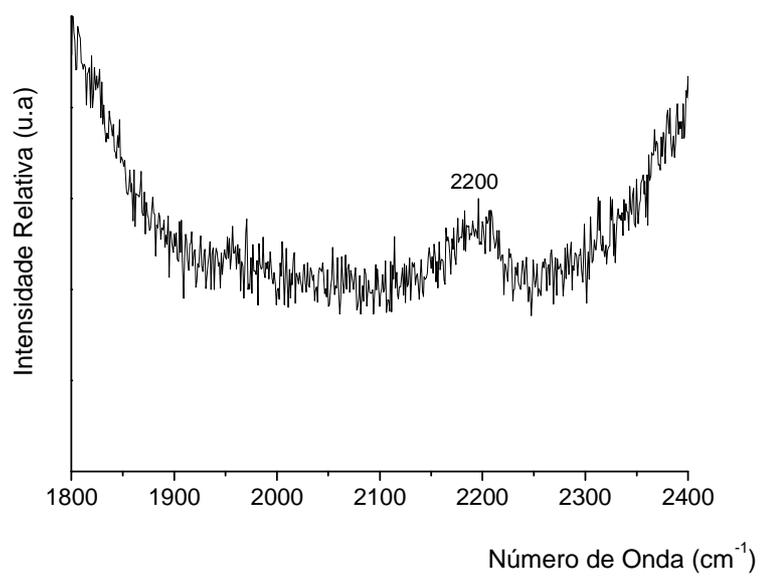
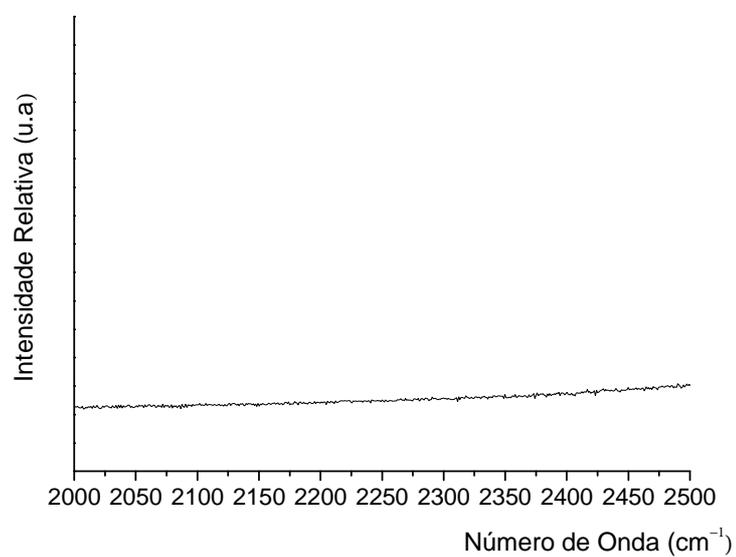


Figura A.4 – Análise EDS da superfície do carvão Picagold G210 com ouro adsorvido na condição de: (a) pH 2 e (b) pH 12.



(a)



(b)

Figura A.5 – Espectro Raman do carvão ativado carregado diciano aurato (I). (a) pH 2; (b) pH12

Tabela A1 – Picos Raman assinalados para diferentes componentes de ouro e cianeto

Espécie	ν Raman (cm^{-1})
$\text{KAu}(\text{CN})_{2(\text{sólido})}$	314; 444,6; 2166 ^[1]
$\text{KAu}(\text{CN})_{2(\text{aq})}$	2165 ^[2]
$\text{AuCN}_{(\text{sólido})}$	222,4; 358; 389; 474; 597; 2238 ^[1]

[1] - Lukey *et al.* (2000)[2] - Jia *et al.* (1998)

De acordo com a Tabela A1, a adsorção dos cianocomplexo de ouro sem haver mudanças na especiação de ouro adsorvido daquele encontrado na fase aquosa deverá apresentar um espectro Raman com um pico característico em torno de 2165cm^{-1} ($\text{KAu}(\text{CN})_{2(\text{aq})}$). Entretanto, o espectro Raman do carvão do pH 2 apresentou o pico Raman em torno de 2200cm^{-1} , este valor se aproxima do pico Raman apresentado pela espécie AuCN (2238cm^{-1}). Como não é observada nenhuma precipitação sobre a superfície do carvão, pode ser possível que nesta condição esteja ocorrendo a formação da espécie $\text{Au}_4(\text{CN})_5^-$. Esta espécie é formada pela oligomerização do diciano aurato (I) no interior do carvão induzida por condições ácidas (Figura A.6). Este resultado pode ser um indicio do plano basal como o local preferencial para adsorção dos cianocomplexos de ouro, uma vez, que a formação desta espécie está incorporada ao modelo proposto por Jones *et al.*(1989).

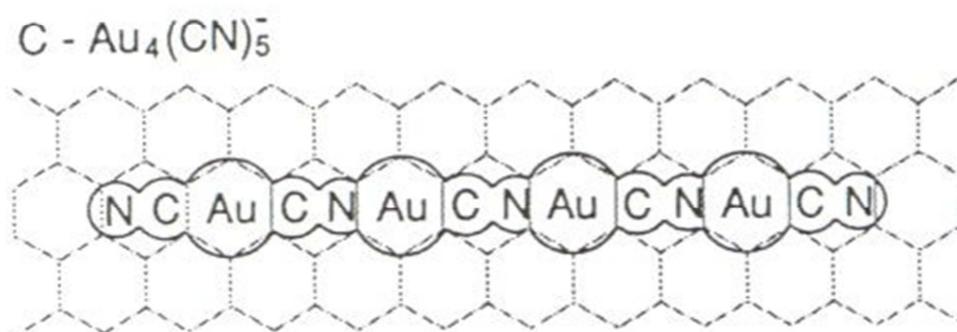


Figura A.6 – Modelo de adsorção do diciano aurato (I) nos planos grafíticos do carvão ativado, como Au₄(CN)₅⁻ em valor pH ácido (Jones *et al.* (1989))

APÊNDICE B

Aplicação de cálculos DFT e do princípio da equalização da eletronegatividade no estudo da Adsorção de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ em carvão ativado

Os cálculos das estruturas e propriedades eletrônicas das estruturas do carvão ativado e dos cianocomplexos de ouro e de cobre foram realizados no programa DeMon (Density of Montréal), utilizando DFT (*density functional theory*) com os funcionais PBE e BP86 e um conjunto de funções de base double-zeta (dzvp). O princípio da equalização da eletronegatividade de Sanderson (1954) utilizado no estudo da estabilidade do sistema Cu-CN-H₂O no capítulo 3 do presente trabalho pode também foi utilizado para a discussão dos resultados apresentados neste apêndice. A eletronegatividade de cada espécie é calculada a partir das equações (3.4) a (3.7).

Inicialmente, os complexos $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ foram aproximados de uma superfície de grafeno contendo átomos de hidrogênio nas bordas, com o objetivo de verificar as interações entre estes cianocomplexos e planos basais do carvão ativado. Os cianocomplexos de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) não foram considerados neste ponto do trabalho. Os resultados apresentados no Capítulo 4 demonstraram que o cobre é efetivamente adsorvidos no carvão ativado pela interação da espécie $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Na Figura B.1 são apresentadas as estruturas do grafeno e dos cianocomplexos de ouro e cobre, juntamente com os valores de eletronegatividade de cada espécies. A estrutura do grafeno consiste de uma folha planar de átomos de carbono em ligação sp^2 densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal. A eletronegatividade da estrutura do grafeno é dada pelo valor desta propriedade do átomo de carbono ($\chi=2,55$). Já que se trata de estrutura homonuclear. O complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ apresenta a estrutura linear e possui a eletronegatividade $\chi=2,28$, enquanto o $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ é trigonal plano e sua eletronegatividade $\chi=2,01$.

Na Figura B.2 é apresentado um modelo para a interação entre o diciano aurato (I) e a superfície de grafeno. Conforme pode ser observado, o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ interagem com o plano formando uma ligação 4,45Å. Também é observado que o cianocomplexo de ouro não interage com a borda do grafeno. O modelo apresentado na Figura B.2 (b) mostra que não ocorre nenhuma interação entre triciano cuprato (I) com a superfície do grafeno.

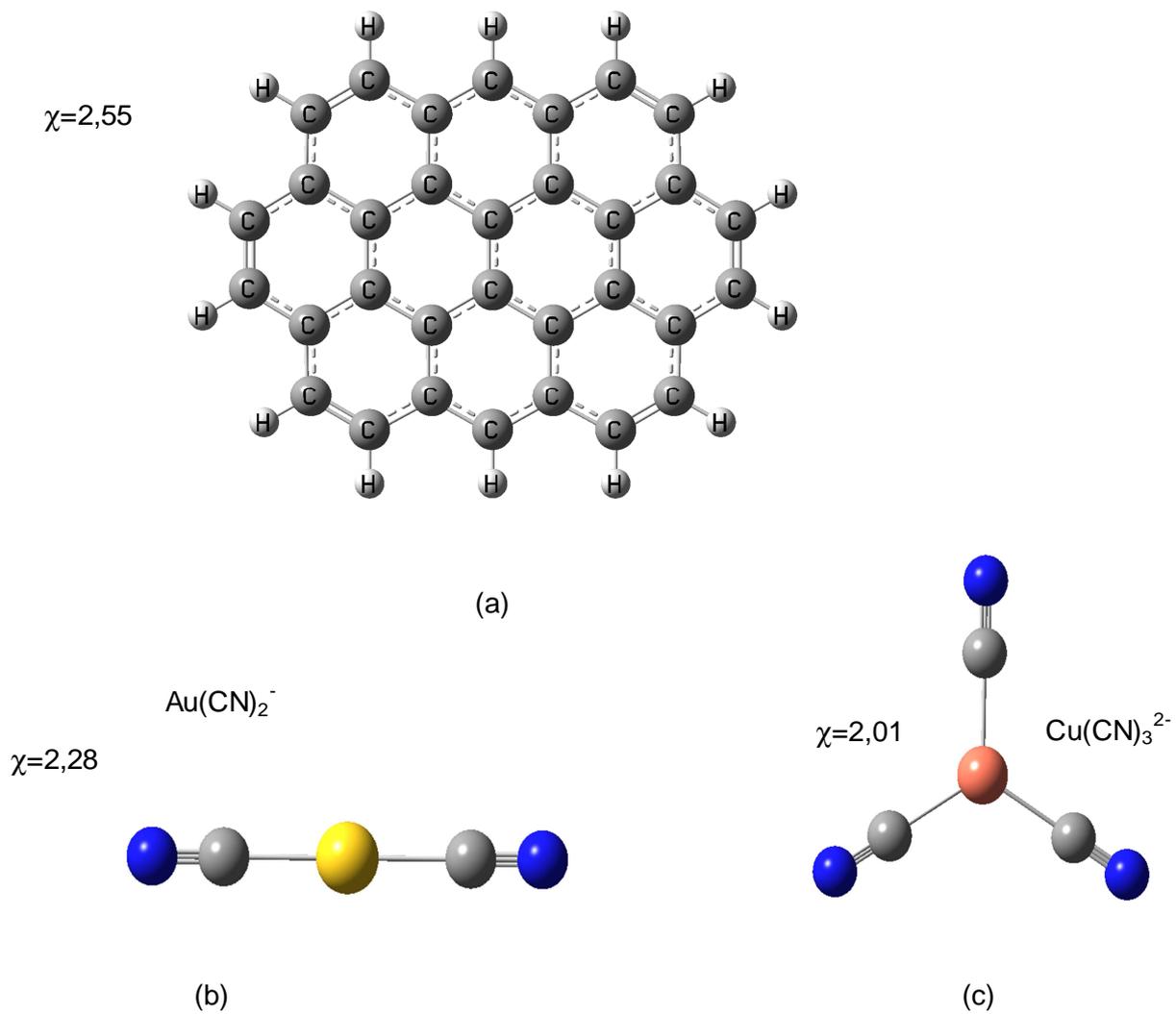
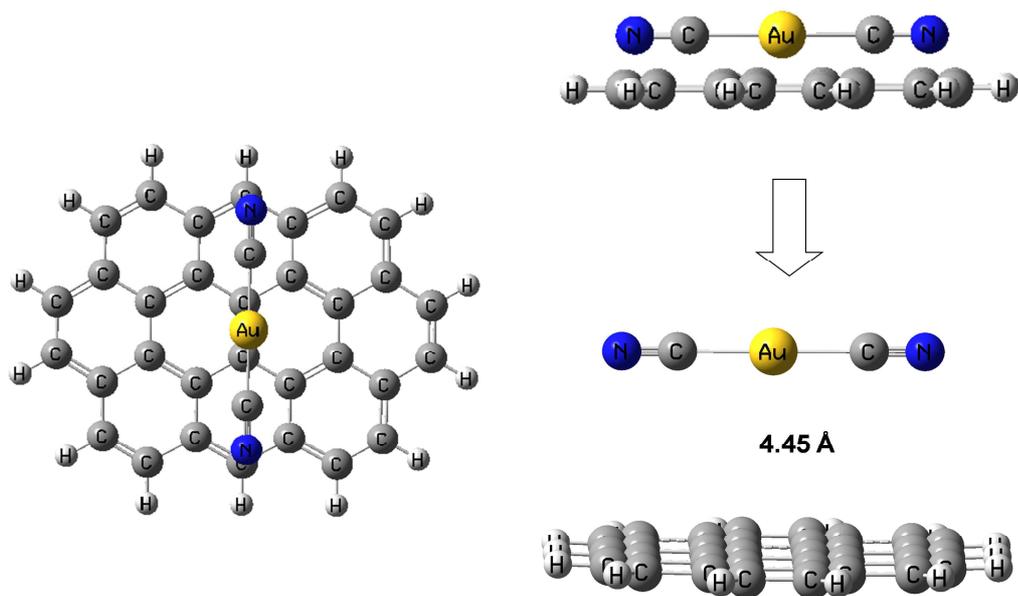


Figura B.1 – Estruturas calculas por DFT do grafeno e dos complexos $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$



(a)

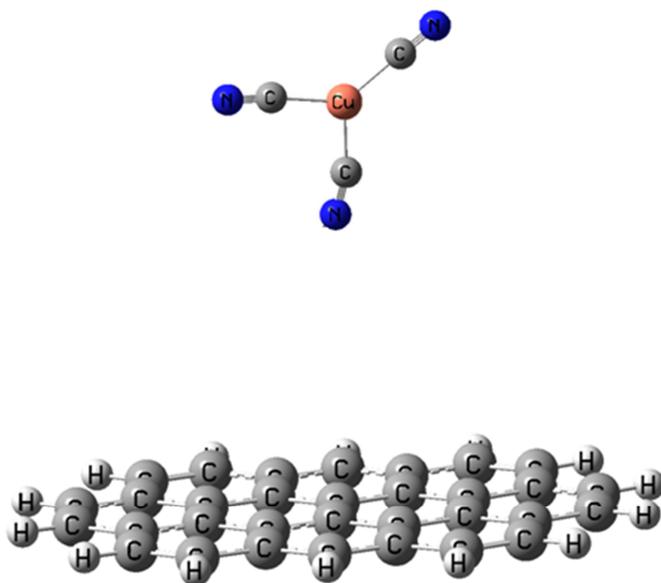


Figura B.2 – Interação da superfície de grafeno substituído com átomos de hidrogênio com cianocomplexos (a) de ouro e (b) de cobre

Conforme pode ser observado, o valor da eletronegatividade do diciano aurato (I) ($\chi=2,28$) é mais próximo da eletronegatividade do grafeno ($\chi=2,55$), em comparação ao triciano cuprato (I) ($\chi=2,01$). Isto implica que a ligação $C^\#-Au(CN)_2^-$ (onde $C^\#$ é fase grafitizada do carvão ativado) possui uma maior polarizabilidade, podendo assim estabelecer a adsorção do $Au(CN)_2^-$ nos planos basais do carvão através de ligações de van der Waals. Em outros trabalhos é proposto que o $Au(CN)_2^-$ forma uma ligação com o plano grafitico através de doação de elétrons π ao átomo central de ouro do complexo áureo (Klauber, 1988; Ibrado *et al.*, 1995). Este fato faz com que ocorra uma redistribuição de cargas para os átomos de nitrogênio terminais (Klauber, 1988; Ibrado *et al.*, 1995). Evidências espectroscópicas são fornecidas indicando que o $Au(CN)_2^-$ forma uma ligação com o plano grafitico através de doação de elétrons π ao átomo central de ouro do complexo áureo. Isso ocorre com uma redistribuição de cargas para os átomos de nitrogênio terminais (Klauber, 1988; Ibrado *et al.*, 1995). A ligação π envolve um elétron do carvão ativado, que agora é dividido com o átomo de ouro. O elétron é acomodado em nível de energia vazio, chamado orbital molecular não-ocupado de baixa energia, ou LUMO. A ligação entre o diciano aurato (I) e o carvão é energeticamente favorável, pois o elétron é compartilhado entre o plano grafitico e o átomo de ouro.

A menor afinidade do carvão ativado pelos cianocomplexos é decorrente as formas geométricas de seus cianocomplexos $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$ e $Cu(CN)_4^{3-}$. Os cálculos DFT apresentados no Capítulo 3 do presente trabalho demonstraram estes complexos de cobre são linear, trigonal plano e tetraédrico, respectivamente. O compartilhamento de elétrons π do carvão ativado requer que o complexo tenha disponibilidade eletrônica em nível de energia relativamente elevado (Ibrado e Fuerstanau, 1995). Klauber (1988) propõe que com o aumento da coordenação do complexo, a tendência dos cianocomplexos de cobre serem adsorvidos via mecanismo de doação π diminui. Por razões estéricas o tetraciano cuprato (I) não forma esta ligação com os planos grafiticos do carvão.

Na Figura B.3 é apresentado um modelo para a interação entre o diciano aurato (I) e a superfície do grafeno contendo um hidrogênio substituído por um grupo carboxílico. Esta substituição distorce o plano basal da parte grafitica do carvão, exibindo uma menor ordem cristalina e, além disto, o espaçamento médio interplanar é significativamente maior (Klauber, 2004). Devido a esta variação geométrica dos planos basais no carvão ativado, os cálculos DFT mostram que o $Au(CN)_2^-$ interage com a área grafitica do carvão de forma não paralela. Os cálculos também revelaram que a distância de ligação entre o complexo áureo e o plano grafitico é encurtado de 4,45 para 4,13Å.

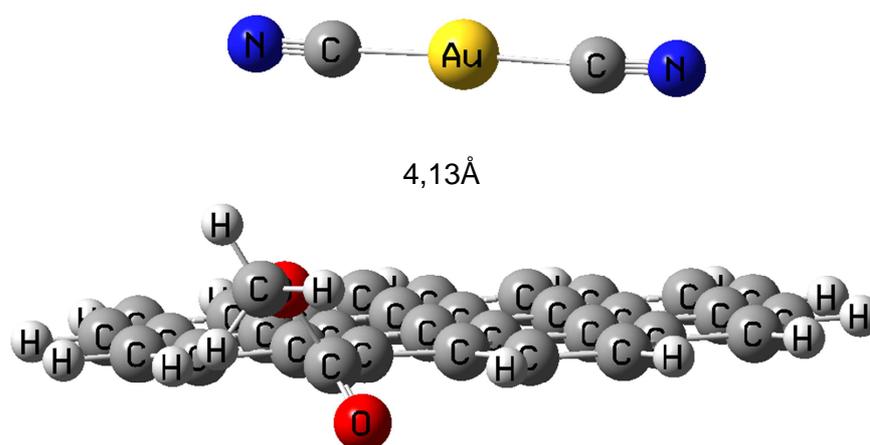


Figura B.3 - Interação da superfície de grafeno substituído com átomos de oxigênio nas bordas do plano basal com o cianocomplexos de ouro

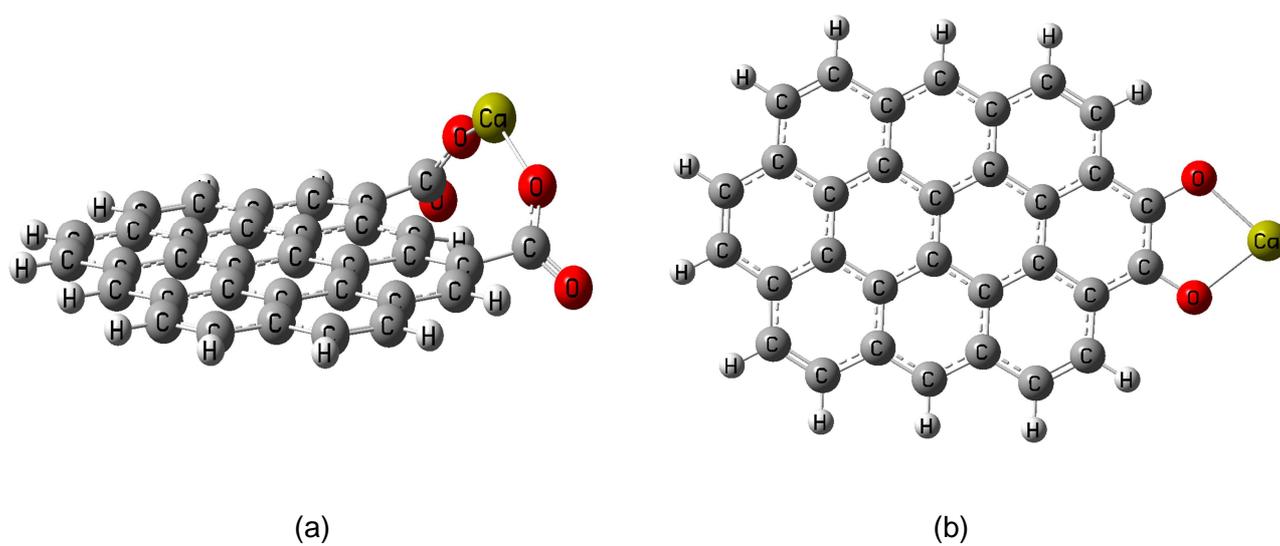
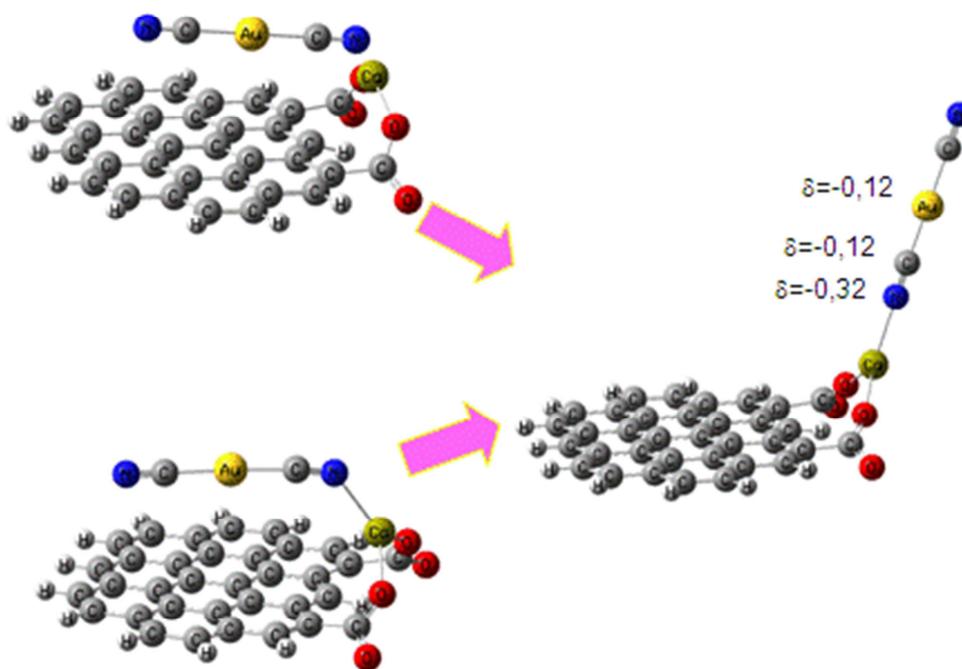


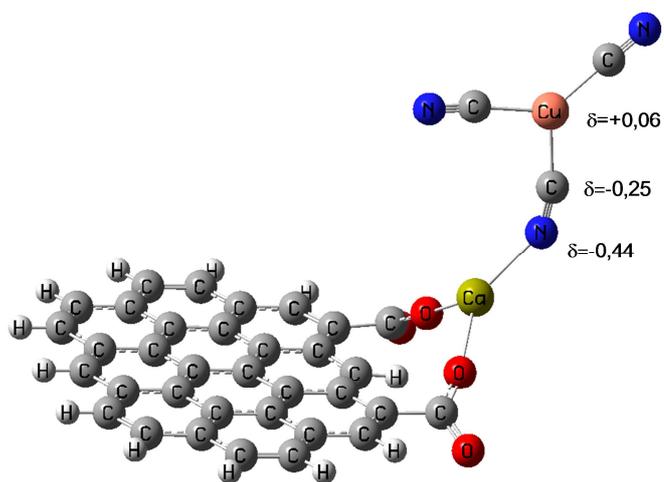
Figura B.4 – Interação do Ca^{2+} com os (a) grupos carboxílicos e (b) grupos fenólicos contidos na borda do plano gráfico

Nos capítulos 4 e 5 do presente trabalho foi estudado o efeito dos íons cálcio na adsorção de ouro e de cobre em carvão ativado. Foi proposto que o Ca^{2+} é adsorvido pelos grupos funcionais ácidos (i.e: carboxílicos e fenólicos) gerando um excesso de carga positiva sobre a superfície do carvão ativado. Esta mudança na carga superficial do carvão favorece a adsorção dos cianocomplexos de ouro e de cobre. Na Figura B.4 são apresentadas a interação do íon cálcio com grupos carboxílicos (B.4(a)) e com grupos fenólicos. Conforme pode ser observado, os cátions cálcio interagem com grupos oxigenados desprotonados. A aproximação do Ca^{2+} é favorecida na condição de pH acima do PZC do carvão, uma que a carga total da superfície é negativa.

A Figura B.5 mostra a interação dos cianocomplexos de ouro e de cobre com os grupos funcionais contendo Ca^{2+} adsorvido. Os cálculos DFT demonstraram que a presença de cálcio na superfície do carvão ativado, faz com que os cianocomplexos se adsorvam preferencialmente na borda dos planos gráfiticos. Conforme pode ser observado, a adsorção do complexo ocorre pela interação de uns dos átomos de nitrogênio do cianeto. A interação do diciano aurato (I) com os grupos ácidos contendo cálcio adsorvido faz com que o carvão ativado aumente sua capacidade de adsorção do complexo, uma vez que, o adsorvente passa a ter sítios de adsorção nos planos e nas bordas. As cargas parciais dos átomos presentes nos cianocomplexos de ouro ($\delta\text{Au}=-0,12$; $\delta\text{C}=-0,12$ e $\delta\text{N}=-0,32$) e de cobre ($\delta\text{Cu}=+0,06$; $\delta\text{C}=-0,25$ e $\delta\text{N}=-0,44$) justificam a interação dos complexos pela interação direta do átomo de nitrogênio com o átomo de cálcio adsorvido pelos grupos funcionais ácidos.



(a)



(b)

Figura B.5 - Interação dos cianocomplexos de ouro (a) e de cobre (b) com superfície do carvão ativado contendo Ca^{2+} adsorvido no em grupos carboxílicos

Apêndice C

Dados experimentais

Tabela C.1 - Efeito do pH na distribuição dos cianocomplexos de cobre, na solubilidade do cianeto de cobre, na eletronegatividade e no potencial químico total do sistema Cu-CN-H₂O. Para seguintes condições: [Cu]=0,1mol.L⁻¹, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C

pH	α_0	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_2}$	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_3}$	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_4}$	logSolubidade	χ_{Cu}	μ_{CuT} (10 ⁵ mol.L ⁻¹)
0	0,000	1,000	0,000	0,000	-6,014	2,14	2,52
1	0,000	1,000	0,000	0,000	-5,014	2,14	2,52
2	0,000	0,998	0,002	0,000	-4,013	2,14	2,53
3	0,000	0,980	0,020	0,000	-3,011	2,14	2,55
4	0,000	0,846	0,154	0,000	-1,990	2,12	2,73
5	0,000	0,424	0,575	0,000	-0,818	2,07	3,32
6	0,000	0,085	0,914	0,001	0,781	2,02	3,82
7	0,000	0,010	0,977	0,014	2,694	2,01	3,95
8	0,000	0,001	0,891	0,108	4,608	2,00	4,11
9,2	0,000	0,000	0,709	0,291	5,764	1,99	4,41
10	0,000	0,000	0,466	0,534	6,835	1,97	4,80
11	0,000	0,000	0,440	0,560	6,953	1,97	4,84
12	0,000	0,000	0,437	0,563	6,967	1,96	4,85
13	0,000	0,000	0,437	0,563	6,967	1,96	4,85
14	0,000	0,000	0,437	0,563	6,967	1,96	4,85

Referente às Figuras 3.6 e 3.11.

Tabela C.2 - Efeito da razão molar CN/Cu na distribuição dos cianocomplexos de cobre, na eletronegatividade e no potencial químico total do sistema Cu-CN-H₂O. Para seguintes condições: [Cu]=0,1mol.L⁻¹, pH 10,5 e temperatura de 25°C

Razão molar CN/Cu	α_0	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_2}$	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_3}$	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_4}$	χ_{Cu}	μ_{CuT} (10 ⁵ mol.L ⁻¹)
2	2,91E-05	1,00E+00	3,83E-05	2,05E-13	2,14	2,52
3	3,91E-18	0,043634	0,953454	0,002912	2,02	3,88
3,5	9,89E-23	1,24E-03	0,90608	0,092682	2,00	4,09
4	1,1E-23	5,61E-04	0,828429	0,17101	2,00	4,21
5	2,97E-24	3,43E-04	0,762635	0,237022	1,99	4,32
6	1,14E-24	2,37E-04	0,705714	0,294049	1,99	4,41
8	5,36E-25	0,000175	0,656435	0,34339	1,98	4,49
9	2,86E-25	0,000136	0,613259	0,386605	1,98	4,56
10	1,67E-25	0,000109	0,575219	0,424672	1,98	4,62

Referente às Figuras 3.7 e 3.12.

Tabela C.3 - Efeito da concentração de cobre na distribuição dos cianocomplexos de cobre, na eletronegatividade e no potencial químico total do sistema Cu-CN-H₂O. Para seguintes condições: pH 10,4, razão molar CN/Cu de 4 e temperatura de 25°C

[Cu](mol.L ⁻¹)	α_0	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_2}$	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_3}$	$\alpha_{\text{Cu(CN)}_4}$	χ_{Cu}	μ_{CuT} (10 ⁵ mol.L ⁻¹)
0,02	7,42E-24	4,85E-04	8,10E-01	1,89E-01	1,99	4,20E+00
0,04	1,19E-24	2,41E-04	7,09E-01	2,91E-01	1,99	4,38E+00
0,08	2,09E-25	1,20E-04	5,91E-01	4,09E-01	1,98	4,59E+00
0,2	2,38E-26	4,74E-05	4,37E-01	5,63E-01	1,96	4,87E+00

Referente às Figuras 3.8 a 3.13

Tabela C.4- Efeito do pH na adsorção dos cianocomplexos de cobre para os diferentes amostras de carvão ativado. Para as seguintes condições: relação CN/Cu 4, relação sólido/líquido 100, 25°C

Picagold G210					
[Cu] (mmol.L ⁻¹)	pH 5		[Cu] (mmol.L ⁻¹)	pH 10	
	Adsorção Cu (μmol.m ⁻²)	Erro		Adsorção Cu (μmol.m ⁻²)	Erro
0	0	0	0	0	0
0,2	0,12	0,00	0,7	0,06	0,01
1,0	0,25	0,02	2,1	0,12	0,00
2,6	0,44	0,03	5,1	0,17	0,01
8,4	0,70	0,03	12,7	0,24	0,01
Alphacarbo					
[Cu] (mmol.L ⁻¹)	pH 5		[Cu] (mmol.L ⁻¹)	pH 10	
	Adsorção Cu (μmol.m ⁻²)	Erro		Adsorção Cu (μmol.m ⁻²)	Erro
0	0	0	0	0	0
0,1	0,14	0,01	0,78	0,06	0,00
0,9	0,28	0,02	2,52	0,09	0,01
2,4	0,51	0,03	5,55	0,14	0,01
7,7	0,84	0,03	13,57	0,16	0,01
W610					
[Cu] (mmol.L ⁻¹)	pH 5		[Cu] (mmol.L ⁻¹)	pH 10	
	Adsorção Cu (μmol.m ⁻²)	Erro		Adsorção Cu (μmol.m ⁻²)	Erro
0	0	0	0	0	0
0,2	0,19	0,03	0,86	0,07	0,01
1,4	0,34	0,02	2,47	0,15	0,01
2,8	0,70	0,02	5,42	0,24	0,01
7,0	1,4	0,1	13,19	0,31	0,03

Referente à Figura 4.4

Tabela C.5 – Concentração de cobre no efluente de saída da coluna contendo o leito de da resina Amberlite IRA 458Cl. Solução carregamento: $7,9\text{mmol.L}^{-1}$ Cu (500mg.L^{-1}) e razão molar CN/Cu =3.

Carregamento pH 5		Carregamento pH 10	
BV	[Cu]saída (mg.L^{-1})	BV	[Cu]saída (mg.L^{-1})
0,0	0,0	0,0	0,0
11,3	0,2	12,3	0,2
33,5	0,2	34,6	0,2
50,0	3,5	54,0	4,2
73,5	43,5	72,5	48,4
90,0	162,8	93,0	171,2
112,0	282,0	114,8	294,0
131,0	468,6	136,0	473,0
158,0	468,6	161,0	473,0
[Cu] _{inicial} = $468,6\text{mg.L}^{-1}$		[Cu] _{inicial} = $473,0\text{mg.L}^{-2}$	

Referente à Figura 4.5

Tabela C.6 - Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L^{-1} ($7,9\text{mmol/L}$ Cu) e razão molar CN/Cu 3 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

Força iônica	NaCl		KCl		CaCl ₂	
	Adsorção ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Erro	Adsorção ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Erro	Adsorção ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Erro
0,025	0,38	0,02	0,38	0,02	0,38	0,04
0,5	1,08	0,05	1,12	0,05	1,26	0,14
1	1,31	0,05	1,27	0,05	1,56	0,12
1,5	1,29	0,04	1,31	0,04	1,76	0,12

Referente à Figura 4.8

Tabela C.7 - Efeito da força iônica sobre equilíbrio de adsorção dos cianocomplexos cuprosos no carvão ativado Picagold G210. Para uma solução cianetada 500mgCu.L^{-1} ($7,9\text{mmol/L Cu}$) e razão molar CN/Cu 4 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

Força iônica	NaCl		KCl		CaCl ₂	
	Adsorção ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Erro	Adsorção ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Erro	Adsorção ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	Erro
0,025	0,28	0,01	0,28	0,01	0,28	0,01
0,5	0,14	0,01	0,15	0,01	0,28	0,01
1	0,15	0,01	0,15	0,01	0,27	0,01
1,5	0,15	0,01	0,14	0,01	0,28	0,01

Referente à Figura 4.9.

Tabela C.8 – Efeito do carvão ativado na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de 250mgAu.L^{-1} ($1,26\text{mmolAu.L}^{-1}$) e 250mgCu.L^{-1} ($3,93\text{mmol/L Cu}$), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Cu] (mg.g^{-1})							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,005	0,000	0,007	0,000	0,036	0,002	0,034	0,002
60	0,006	0,000	0,009	0,000	0,041	0,002	0,042	0,002
90	0,005	0,000	0,011	0,001	0,046	0,002	0,044	0,002
300	0,003	0,000	0,013	0,001	0,047	0,002	0,045	0,002
720	0,006	0,000	0,019	0,001	0,041	0,002	0,044	0,002
1440	0,008	0,000	0,016	0,001	0,044	0,002	0,046	0,002

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Au] (mg.g^{-1})							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,042	0,002	0,014	0,001	0,029	0,001	0,003	0,000
60	0,046	0,002	0,018	0,001	0,033	0,002	0,006	0,000
90	0,048	0,002	0,022	0,001	0,036	0,002	0,004	0,000
300	0,049	0,002	0,022	0,001	0,039	0,002	0,007	0,000
720	0,050	0,002	0,023	0,001	0,041	0,002	0,006	0,000
1440	0,050	0,003	0,024	0,001	0,043	0,002	0,004	0,000

Referente à Figura 5.1

Tabela C.9 – Efeito do excesso de cianeto na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de 250mgAu.L^{-1} ($1,26\text{mmolAu.L}^{-1}$) e 250mgCu.L^{-1} ($3,93\text{mmol/L Cu}$), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Cu] (mg.g^{-1})							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,000	0,000	0,004	0,000	0,017	0,001	0,018	0,001
60	0,002	0,000	0,007	0,000	0,020	0,001	0,020	0,001
90	0,002	0,000	0,009	0,000	0,017	0,001	0,025	0,001
300	0,003	0,000	0,010	0,001	0,024	0,001	0,030	0,001
720	0,002	0,000	0,009	0,000	0,025	0,001	0,032	0,002
1440	0,002	0,000	0,009	0,000	0,023	0,001	0,034	0,002

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Au] (mg.g^{-1})							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,035	0,002	0,013	0,001	0,033	0,002	0,000	0,000
60	0,038	0,002	0,015	0,001	0,034	0,002	0,001	0,000
90	0,041	0,002	0,019	0,001	0,035	0,002	0,002	0,000
300	0,046	0,002	0,021	0,001	0,037	0,002	0,003	0,000
720	0,047	0,002	0,021	0,001	0,039	0,002	0,002	0,000
1440	0,046	0,002	0,020	0,001	0,039	0,002	0,003	0,000

Referente à Figura 5.2

Tabela C.10 – Efeito do excesso de cianeto representado pela razão molar CN/Cu sobre o equilíbrio de adsorção ouro/cobre no carvão ativado Picagold G210 a 25°C . Para uma solução cianetada de 250mgAu.L^{-1} ($1,3\text{mmolAu.L}^{-1}$) e 250mgCu.L^{-1} ($3,9\text{mmol.L}^{-1}\text{Cu}$), pH 10,5 e razão Líquido/Sólido de 100.

Relação Molar CN/Cu	Au (mmol.g^{-1})	Erro Au	Cu (mmol.g^{-1})	Erro Cu
3	0,035	0,002	0,028	0,000
4	0,050	0,003	0,01	0,000
6	0,046	0,003	0,01	0,000
7	0,041	0,002	0,002	0,000
10	0,036	0,002	0,001	0,000

Referente à Figura 5.3

Tabela C.11 – Efeito de $0,25\text{mol.L}^{-1}$ CaCl_2 na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de 250mgAu.L^{-1} ($1,26\text{mmolAu.L}^{-1}$) e 250mgCu.L^{-1} ($3,93\text{mmol/L Cu}$), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Cu] (mg.g^{-1})							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,001	0,000	0,005	0,000	0,014	0,001	0,022	0,001
60	0,002	0,000	0,007	0,000	0,019	0,001	0,031	0,002
90	0,003	0,000	0,006	0,000	0,025	0,001	0,034	0,002
300	0,002	0,000	0,006	0,000	0,028	0,001	0,034	0,002
720	0,003	0,000	0,006	0,000	0,032	0,002	0,037	0,002
1440	0,003	0,000	0,007	0,000	0,035	0,002	0,039	0,002

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Au] (mg.g^{-1})							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,042	0,020	0,006	0,000	0,036	0,002	0,009	0,001
60	0,049	0,024	0,018	0,001	0,042	0,003	0,010	0,001
90	0,050	0,024	0,021	0,001	0,045	0,003	0,011	0,001
300	0,052	0,025	0,028	0,001	0,047	0,003	0,011	0,001
720	0,054	0,026	0,030	0,001	0,048	0,003	0,010	0,001
1440	0,056	0,024	0,031	0,002	0,049	0,003	0,011	0,001

Referente à Figura 5.4

Tabela C.12 – Efeito da aeração ($567\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar) na adsorção de cobre e de ouro de acordo com o carvão ativado, para uma solução cianetada de $250\text{mgAu}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,26\text{mmolAu}\cdot\text{L}^{-1}$) e $250\text{mgCu}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,93\text{mmol/L Cu}$), razão molar CN/Cu = 4 e pH 10,5 a 25°C . A razão Líquido/Sólido de 100.

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Cu] ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,018	0,001	0,026	0,001	0,031	0,002	0,042	0,002
60	0,024	0,001	0,036	0,002	0,045	0,002	0,056	0,003
90	0,026	0,001	0,034	0,002	0,054	0,003	0,061	0,003
300	0,031	0,002	0,038	0,002	0,059	0,003	0,068	0,003
720	0,029	0,001	0,041	0,002	0,062	0,003	0,071	0,004
1440	0,032	0,002	0,042	0,002	0,067	0,003	0,076	0,004

Tempo (min)	Amostra							
	Picagol	Erro	Alpha	Erro	W610	Erro	850/30	Erro
	[Au] ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)							
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,027	0,020	0,011	0,034	0,016	0,026	0,001	0,000
60	0,030	0,024	0,012	0,028	0,018	0,033	0,001	0,000
90	0,031	0,024	0,012	0,038	0,018	0,032	0,002	0,000
300	0,033	0,025	0,013	0,044	0,020	0,033	0,002	0,000
720	0,033	0,026	0,015	0,039	0,020	0,034	0,003	0,000
1440	0,034	0,024	0,017	0,043	0,023	0,034	0,004	0,000

Referente à Figura 5.5

Apêndice D – Publicações relacionadas à tese

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. SOUZA, C.; CIMINELLI V.S.T MAJUSTE, D. Copper cyanocomplexes adsorption on activated carbon from different source materials: Mechanisms and effects on gold adsorption. In: Carbon 2013, 2013, Rio de Janeiro. Carbon, 2013.
2. SOUZA, C.; CIMINELLI V.S.T; MAJUSTE, D. Copper cyanocomplexes adsorption on activated carbon: Mechanism and selectivity during gold cyanidation. In: Hydroprocess, 2013, Santiago. Hydroprocess, 2013.
3. SOUZA C; CIMINELLI, V. S. T. Copper cyanocomplexes adsorption on activated carbon: Selectivity and mechanism during gold cyanidation In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern on Mineral Techonolgy, 2013, Vol II. Pag 341-348. Goiania-Goias–Brazil.

Artigos em revista especializada

1. SOUZA, C.; CIMINELLI V.S.T; MAJUSTE, D. Selective adsorption of gold over copper cyanocomplexes under practical conditions. Hydrometallurgy (Amsterdam), 2014. (Artigo Aceito)
2. SOUZA, C.; CIMINELLI V.S.T; MAJUSTE, D. Effects of surface properties of activated carbon on the adsorption mechanism of copper cyanocomplexes. Hydrometallurgy (Amsterdam), 2014. (Artigo submetido)