



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA  
DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

## METALURGIA EXTRATIVA DO OURO

37

Te

37

Seção Metalurgia Extrativa

Nº 14

Brasília

1986

Autor: Marcus Granato\*

## METALURGIA EXTRATIVA DO OURO

Execução e elaboração do trabalho pelo  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM  
Através do convênio DNPM/CPRM

\*Eng. Metalúrgico do CETEM

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA  
Antonio Aureliano Chaves de Mendonça - Ministro de Estado

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL  
Jose' Belfort dos Santos Bastos - Diretor Geral

DIVISÃO DE FOMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL  
Sylvio Baeta Neves - Diretor

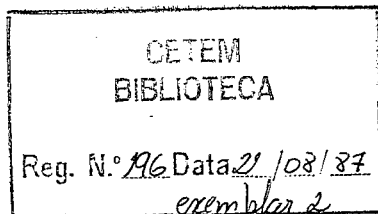
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL  
Hedda Vargas Figueira - Superintendente


BRASÍLIA  
1986

STM 37  
CE

Tombo 3006421

CT-00003724-3



 CETEM	
PATRIMÔNIO	
17-B - 4081	
COL. DE	VOL
DATA 18/04/93	
REG. N.º	
BMB	

Publicação do Departamento Nacional da Produção Mineral  
Setor de Autarquias Norte  
Quadra O1 - Bloco B - Telex (061)1116  
70.000 - Brasília (DF) - Brasil

Copyright 1986  
Reservados todos os direitos  
Permitida a reprodução, desde que mencionada a fonte

Depósito Legal  
Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro  
Instituto Nacional do Livro

Brasil. DNPM  
Metalurgia extrativa do ouro/Marcus Granato.  
- Brasília, 1986.  
...p. il. - (Brasil. DNPM. Série Tecnologia  
Mineral; 37. Seção Met. Extrativa; 14).  
"Trabalho executado pelo Centro de Tecnologia  
Mineral, através do convênio DNPM/CPRM".  
Bibliogr.  
1. Tecnologia Mineral. Brasil. I. Granato,  
Marcus; II. Centro de Tecnologia Mineral, Rio  
de Janeiro. III. Título. IV. Série.

CDD 622.7  
CDU 622.2 (81)

#### AGRADECIMENTOS

À Professora Hedda Vargas Figueira, pelo auxílio  
na avaliação dos fluxogramas (etapas de beneficiamento), e  
à Celma Helena Vilela, pela datilografia meticulosa deste traba  
lho.

## SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO .....	01
2. LIXIVIAÇÃO .....	03
2.1.- Mecanismo de Reação .....	04
2.2.- Parâmetros da Cianetação .....	06
2.3.- Técnicas de Processamento .....	10
2.3.1.- Lixiviação "In Situ" .....	11
2.3.2.- Lixiviação em Montes e em Pilhas .....	13
2.3.3.- Lixiviação em Tanques .....	18
2.4.- Tratamento de Minérios Refratários .....	19
2.4.1.- Ustulação .....	20
2.4.2.- Lixiviação sob Pressão .....	22
2.4.3.- Aplicações da Biotecnologia .....	23
2.4.4.- Tratamento de Minérios Carbonáceos .....	26
2.5.- Lixiviação com Tiouréia .....	28
3. RECUPERAÇÃO DE OURO DE SOLUÇÕES CIANETADAS .....	29
3.1.- Precipitação com Zinco .....	30
3.2.- Carvão Ativado .....	32
3.2.1.- Mecanismo do Processo .....	33
3.2.2.- Adsorção - CIP - CIC - CIL .....	36
3.2.3.- Dessorção .....	39
3.2.4.- Reativação e Tratamento Químico .....	40
3.3.- Troca Iônica com Resinas .....	41
3.4.- Eletrorecuperação .....	42
4. REFINO .....	45
4.1.- Refino Pirometalúrgico .....	48
4.2.- Refino Eletrolítico .....	53
4.3.- Refino Químico .....	55
4.3.1.- Método da Água-Régia .....	57
4.3.2.- Método da Enquartação .....	59
4.3.3.- Tratamento de Lamas e Resíduos .....	60
5. USINAS METALÚRGICAS .....	61
5.1.- Ortiz Mine .....	62
5.2.- Elandsrand Gold Mine - Anglo American Corp. ....	64
5.3.- Battle Mountain - Duval Corp. ....	66
5.4.- Jerrit Canyon .....	68
6. EFLUENTES E NEUTRALIZAÇÃO .....	70
7. BIBLIOGRAFIA .....	72

## RESUMO

São comentados, de forma geral, aspectos da metalurgia extractiva do ouro, incluindo a lixiviação e a recuperação a partir de seus minérios e concentrados. São descritas as técnicas normalmente empregadas e apresentados exemplos de fluxogramas industriais. Os principais itens do trabalho são:

- Lixiviação (mecanismo de reação, parâmetros, técnicas de processamento, tratamento de minérios refratários e tiouréia);
- Recuperação (precipitação com zinco, carvão ativado, resinas, eletrorecuperação);
- Tratamento de resíduos;
- Fluxogramas industriais e
- Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

This paper deals with some aspects of the gold extractive metallurgy, including leaching and recovery from ores and concentrates. The usual techniques employed are described and some flowsheets presented. The main topics considered are:

- Leaching (reaction mechanism, main parameters, processing techniques, refractory gold ores, and thiourea);
- Recovery (zinc precipitation, activated charcoal, resins and electrowinning);
- Residues treatment;
- Industrial flowsheets and
- Efluentes treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

A hidrometalurgia aplicada à extração de substâncias minerais que ocorrem em jazimentos, principalmente nos de baixo teor, tem merecido especial atenção nos últimos anos. As possibilidades de utilização da hidrometalurgia são amplas, e no caso do ouro constitui-se na forma mais viável de extração.

O ouro é encontrado nos minérios em teores da ordem de g/t, associando-se a minerais diversos, como o quartzo, a pirita etc. A forma de ocorrência mais freqüente é a metálica, geralmente em liga com a prata e/ou metais do grupo da platina. Mais raramente são encontrados compostos de ouro com o telúrio (teluretos). É importante citar que parte da produção mundial de ouro provém do tratamento de resíduos dos processos de obtenção de outros metais, como o cobre, o zinco, o chumbo e o níquel. Nestes casos, onde o ouro é um subproduto, a sua recuperação é bastante diversa, sendo analisada em um dos itens da purificação.

A definição da rota tecnológica para o tratamento dos minérios visando a extração do ouro inclui fatores econômicos e técnicos. Destacam-se, entre estes, as características mineralógicas da matriz e algumas propriedades físicas e químicas do metal, citadas a seguir, que, em última instância, delimitam o conjunto de operações passíveis de serem utilizadas no processamento.

As propriedades de importância relevante são:

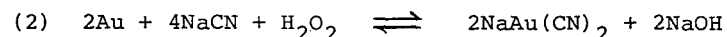
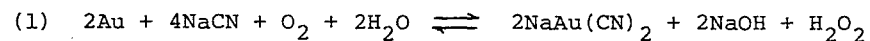
- o elevado peso específico do ouro ( $15,5$  a  $19,3\text{g/cm}^3$ , de acordo com a composição da liga), relacionado aos métodos gravimétricos de concentração;
- a formação de compostos intermetálicos com o mercúrio, propiciando a utilização da amalgamação como forma de recuperação das partículas grosseiras de ouro;

- hidrofobicidade e respostas positivas a coletores de flo<sub>ta</sub>ção;
- a solubilidade em soluções aquosas de cianetos de metais alcalinos, formando compostos relativamente estáveis.

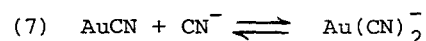
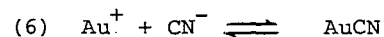
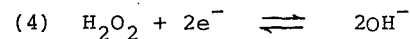
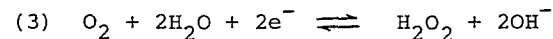
Este trabalho procura abordar, de forma geral, aspectos da metalurgia extrativa do ouro, incluindo a lix<sub>i</sub>viação, a recuperação e a purificação do metal a partir de seus minérios e concentrados. Sendo o assunto por demais extenso, impossível de ser esgotado neste texto, procuramos, no entanto, apresentar as possibilidades mais usuais para o tratamento de minérios de ouro, incluindo associações com minerais sulfetados e material carbonáceo.

## 2. LIXIVIAÇÃO

Os primeiros estudos sobre os fenômenos envolvidos na cianetação do ouro remontam a meados do século passado, destacando-se Elsner (1846)<sup>(1)</sup>, por constatar que a dissolução do ouro em soluções de cianeto exige a presença de oxigênio para a sua realização, e Bodländer (1896)<sup>(2)</sup> que sugeriu que o processo de dissolução se realizaria em duas etapas, seguindo as equações:

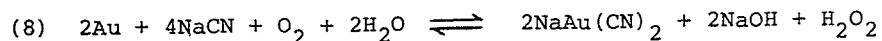


Mas foi somente através do cálculo das energias livres de formação (Gibbs) dos íons complexos auro-cianetos, por Barsky, Swainson e Hedley (1934)<sup>(3)</sup>, que foram esclarecidas as dúvidas, existentes até então, sobre a equação química que representa a dissolução do ouro e prata pelas soluções de cianeto, favorecendo as conclusões de Bodländer. Em 1943, Boonstra<sup>(4)</sup>, através de medidas eletroquímicas, estabeleceu que o mecanismo de dissolução é um processo de corrosão, determinando que a reação (1) deveria subdividir-se em 5 etapas, a saber:



Mais recentemente Habashi<sup>(5)</sup>, em um estudo bastante detalhado, concluiu que o processo de dissolução é uma reação heterogênea, controlada pela difusão, de ambas as espécies a reagir (CN<sup>-</sup> e oxigênio dissolvido), através da camada li

mite de Nernst. A reação geral de dissolução é a seguinte:



Uma equação similar pode ser escrita para a prata.

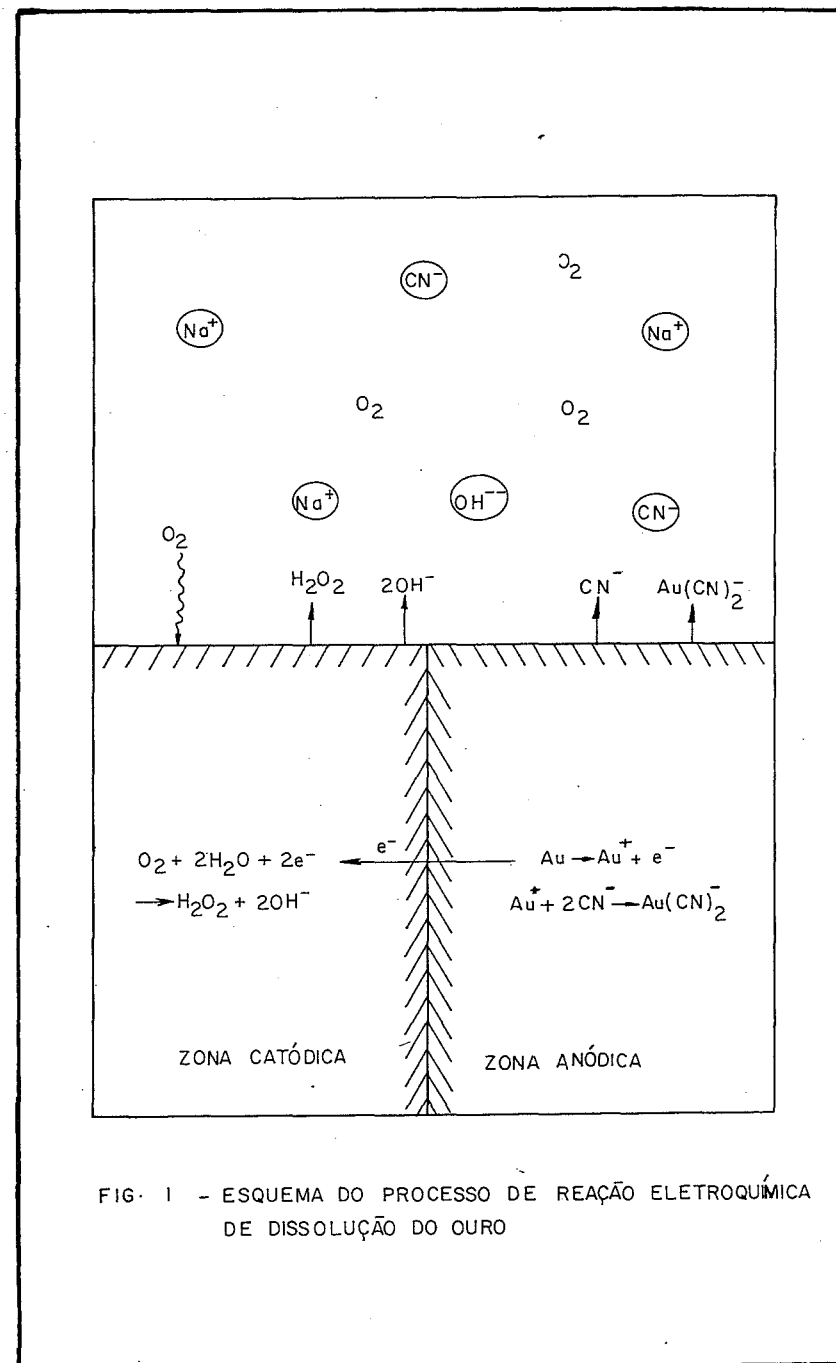
### 2.1.- Mecanismo de Reação

A reação de dissolução do ouro, em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reação 2) apenas, é um processo muito lento, e a redução da água oxigenada a íons hidroxila só se efetua de forma incipiente, minimizando a contribuição da referida reação (2) para o processo. A cianetação consiste, na verdade, num processo de corrosão eletroquímica<sup>(5)</sup>.

A Figura 1 mostra um esquema do mecanismo eletroquímico da reação.

O oxigênio molecular consome elétrons na parte catódica do metal, enquanto o metal cede os mesmos elétrons na zona anódica. Duas reações, portanto, acontecem simultaneamente: uma reação de oxidação, com a formação do íon complexo de ouro e cianeto, e uma reação de redução, envolvendo o oxigênio. Naturalmente, fica evidenciado que o processo de dissolução é dependente das duas reações, envolvendo o cianeto e o oxigênio. Inúmeras pesquisas experimentais<sup>(5) (6)</sup> demonstraram que, abaixo de um valor crítico da razão  $[\text{CN}^-]/[\text{O}_2]$  (em moles/l), a taxa da reação de dissolução do ouro é proporcional apenas a  $[\text{CN}^-]$ , sendo independente da  $[\text{O}_2]$ . Acima do valor 6 o comportamento se inverte. Verificou-se também que a agitação apresenta influência marcante no processo, o que sugere que a reação de cianetação apresenta um controle por difusão. No entanto, estudos posteriores<sup>(7 a 9)</sup> mostraram uma anomalia.

Acima de velocidades de agitação em torno de 150rpm, em que o oxigênio era abundante para a reação, as previsões teóricas, para as taxas de dissolução do ouro, calculadas pelo modelo de controle difusional, discordavam dos valores





res empíricos obtidos. O ajuste de um modelo baseado num controle por reação química produziu resultados concernentes. Concluímos então que, para velocidades de agitação inferiores a 150rpm, o controle do processo de dissolução se realiza por reação de difusão das espécies iônicas envolvidas ( $CN^-$  e  $O_2$ ). Acima de 150rpm o processo é controlado por uma reação química, desde que haja oxigênio em abundância para a mesma.

Tais estudos e as conclusões sobre o controle do processo de dissolução têm interesse mais do que acadêmico. Do ponto de vista industrial, podemos observar consequências importantes. O controle químico do processo determina um tempo de reação superior àquele obtido por controle difusivo. Ao mesmo tempo o processo se torna mais sensível a modificações na temperatura e à presença de íons indesejáveis no sistema, que podem catalisar ou "envenenar" a reação química controlada. Portanto, é interessante trabalhar dentro das condições de controle difusivo. E, dentro deste regime, é importante manter uma relação entre concentrações de íons cianeto e de oxigênio que maximizem a velocidade de dissolução ( $[CN^-]/[O_2] = 6$ )<sup>(5)</sup>.

## 2.2.- Parâmetros da Cianetação

Um processo de lixiviação, no caso a cianetação, apresenta parâmetros de processo que, estipulados de forma coerente, determinam as condições mais eficientes de operação.

Para a cianetação, os principais parâmetros a serem controlados e definidos são:

- granulometria do minério;
- percentagem de sólidos na polpa;
- alcalinidade;
- concentração de cianeto na solução;
- velocidade de agitação;
- aeração (pressão de oxigênio);
- temperatura e

- presença de íons interferentes na solução.

Em função dos vários processos tecnológicos existentes, alguns destes parâmetros não apresentam interesse, sendo específicos, por exemplo, de processos por agitação. Suscintamente analisaremos as influências principais na cianetação:

a) Granulometria do minério - o grau de cominuição a que se submeterá o material a tratar depende, fundamentalmente, da liberação das partículas de ouro. Isto influencia diretamente na sua recuperação, pois o contato com a solução lixiviante é indispensável para a realização do processo. Por outro lado, a cominuição pode expor substâncias minerais nocivas à cianetação, que podem aumentar os consumos de reagentes, ou mesmo interferir na reação de dissolução dos metais de interesse.

Naqueles casos em que a rocha encaixante é porosa e absorve a solução lixiviante, é possível realizar o processo sem uma total liberação das partículas de ouro.

b) Percentagem de sólidos na polpa - este parâmetro só está relacionado àquelas operações em tanques com agitação. Em tese, polpas com maior teor de sólidos seriam mais adequadas pois permitiriam manuseios de menores volumes de líquidos na usina, determinando também equipamentos relativamente menores. No entanto, é imprescindível que a polpa apresente uma viscosidade tal que permita uma agitação eficiente, um mínimo de desgaste dos equipamentos e um transporte fácil.

A definição do valor a ser utilizado depende, naturalmente, do material a ser tratado, mas para exemplificar podemos definir uma faixa típica de 23 a 50% de sólidos na polpa.

c) Alcalinidade - o controle do pH das soluções e polpas numa usina de cianetação é fundamental em dois aspectos: primeiro, pela segurança da usina, visto que a decomposição de sais de cianeto produz o gás cianídrico, mortal mesmo em pequenas concentrações no ar (10 ppm)<sup>(10)</sup> e, segundo, pela velocidade de lixiviação dos metais de interesse. Pesquisas realizadas

por diversos autores<sup>(11)</sup> <sup>(12)</sup> demonstram que no intervalo de pH entre 10,2 e 11,2 a velocidade de reação é maior. Estes estudos mostram, também, que acima de 12 a cianetação se realiza muito lentamente, inviabilizando o procedimento. Em faixas de pH próximas a 7 encontramos uma incidência maior de decomposição do cianeto a gás cianídrico, ocasionando perdas por hidrólise.

O controle do pH é realizado, em geral, pela adição de suspensão de cal ao minério. É interessante citar que o cátion alcalino, do hidróxido adicionado para o controle de pH, influi sobre a velocidade de extração, sendo que efeitos bastante prejudiciais são observados quando da utilização de compostos de bário. Os mais indicados seriam os compostos de potássio.

d) Concentração de cianeto na solução - o cianeto é o agente lixiviante do processo e, como tal, a velocidade de reação depende diretamente da sua concentração em solução. Estudos realizados por Barsky<sup>(3)</sup> e outros autores indicam que a taxa de extração aumenta com a concentração, até o valor de 0,1% de NaCN, observando-se, em seguida, uma inversão no comportamento, proveniente da elevação do pH. Industrialmente, as concentrações utilizadas variam entre 0,05 e 0,15%, sendo que a presença de prata exige a utilização de concentrações próximas ou mesmo superiores (função do teor) a 0,2%.

e) Velocidade de agitação - a agitação é um parâmetro chave, pois, como visto anteriormente, determina a mudança do controle da reação de dissolução, que passa de difusivo para químico. A velocidade limite, determinada por Kakovskii e Kholmanskikh<sup>(7)</sup>, onde ocorre a mudança de controle, seria de 150rpm.

f) Aeração - como já foi mencionado, o oxigênio é essencial para a dissolução do ouro em soluções de cianeto. O ar atmosférico é o agente oxidante mais comumente empregado na cianetação, sendo a concentração de equilíbrio do oxigênio, em condições ideais de aeração e agitação, de 8,2ppm<sup>(13)</sup>.

Para concentrações de cianeto acima de 0,1%,

a taxa de dissolução é diretamente proporcional à pressão parcial de oxigênio. Para concentrações inferiores e pressões elevadas de oxigênio, a taxa das reações de dissolução depende somente da concentração de cianeto. Existe uma relação entre as concentrações de íons  $CN^-$  e de  $O_2$  em solução, na qual a taxa de dissolução alcança um máximo. Esta razão está entre 4,6 e 7,6<sup>(12)</sup>.

g) Temperatura - o aumento da temperatura eleva a taxa das reações de dissolução, mas diminui a solubilidade do oxigênio na solução. Existe, portanto, uma faixa de temperatura ótima que equilibra estas tendências. Julian e Smart<sup>(14)</sup> encontraram em seus estudos o valor de 85°C, porém há registros indicando 80°C. Acima de 110°C a decomposição do cianeto torna-se relevante<sup>(14)</sup>.

h) Presença de íons interferentes na solução - o ouro pode estar associado a vários minerais. Os mais frequentemente presentes são: pirita, galena, arsenopirita, pirrotita, calcopirita, estibinita, blenda etc. Em alguns casos, material carbonáceo pode estar presente, gerando problemas pois adsorve o ouro já dissolvido. Este tópico será discutido posteriormente. Os principais minerais que compõem a ganga são: quartzo, feldspato, mica e calcita. Os minerais da ganga são insolúveis em soluções de cianeto, enquanto alguns minerais metálicos são total ou parcialmente solúveis, gerando a presença de íons interferentes.

Os íons metálicos  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  apresentam efeitos prejudiciais ao processo. O íon  $Pb^{2+}$  apresenta um duplo comportamento, pelo qual influi positivamente na dissolução quando em concentrações pequenas em relação a  $[CN^-]$ , e um efeito retardador para concentrações comparáveis ou superiores às do íon cianeto<sup>(5)</sup>.

Os íons sulfeto também apresentam efeito retardador na taxa de reação, bem como alguns reagentes de flotação.

Estes efeitos prejudiciais são provenientes de três fenômenos principais, a saber:

- consumo de oxigênio dissolvido na solução, proveniente de reações paralelas à dissolução do ouro. Por exemplo, as dos íons  $Fe^{2+}$  e  $S^{2-}$ ;
- consumo de cianeto, formando íons complexos, como é o caso do cobre, zinco, ferro, sulfetos etc.;
- formação de uma película na superfície do ouro, que impede o contato com a solução lixiviante. É o caso dos sulfetos, cálcio e bário ( $pH = 12$ ), chumbo e reagentes de flotação (a partir de 0,4ppm causam problemas)<sup>(15)</sup>.

### 2.3.- Técnicas de Processamento

As técnicas para lixiviação de minérios de ouro podem ser divididas, basicamente, em dois grupos principais:

- lixiviação por percolação e
- lixiviação por agitação.

Os processos de lixiviação por percolação são fundamentalmente utilizados para pequenos depósitos de minério, para rejeitos estocados de minas ou para minérios de baixo teor. Em vista do menor custo de instalação e operação, estes processos permitem tornar viável, economicamente, a exploração dos materiais citados. Entre os processos de cianetação por percolação destacamos aqueles denominados "in situ", em pilhas, em montes, e em tanques. A lixiviação por percolação exige características especiais do minério a ser tratado e, além disso, as recuperações obtidas não são comparáveis aos processos com agitação.

Os processos com agitação são os mais utilizados, sendo responsáveis pela produção de ouro nas 10 maiores minas do mundo. Apresentam um custo de investimento e de operação mais elevado, mas permitem recuperações de até 100% do ouro contido. Os processos com agitação diferenciam-se entre si pela forma de recuperação do ouro, que pode se realizar con-

vencionalmente (lavagem em contracorrente e precipitação com zinco), ou com carvão ativado, através dos processos carvão em polpa (CIP), carvão na lixiviação (CIL) e carvão em coluna (CIC). Como esses processos se diferenciam na forma de obtenção do ouro, serão abordados no item relativo à "Recuperação".

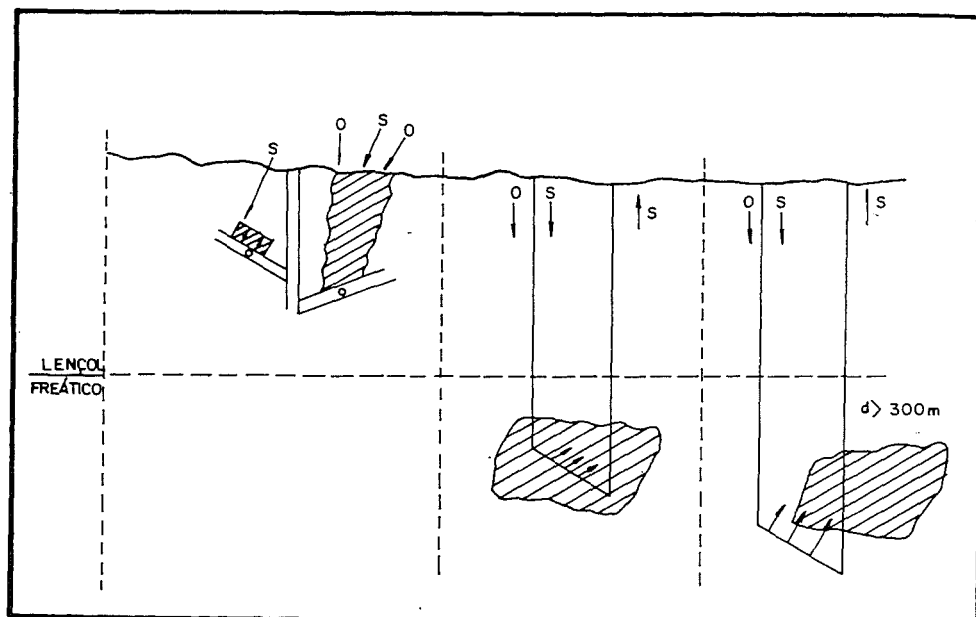
#### 2.3.1.- Lixiviação "In Situ"

A técnica de lixiviação "in situ" consiste em tratar o minério no local onde se encontra, sem retirá-lo da mina ou jazimento. Aplica-se a depósitos antigos já minerados, depósitos de minério de baixo teor, ou mesmo zonas periféricas de jazidas, que apresentam teores muito baixos para serem processadas pelas técnicas convencionais de lixiviação, utilizadas para o corpo principal do jazimento. Até o momento, a técnica tem sido utilizada para o tratamento de minérios de urânio e de cobre de baixo teor<sup>(16)</sup>.

O emprego desta tecnologia exige um elevado conhecimento de geologia, bem como de hidrologia, mineralogia, tecnologia mineral, mineração e controle ambiental. Algumas vantagens da utilização da lixiviação "in situ" são os menores distúrbios ambientais provenientes da retirada e manipulação de minério, o maior índice de aproveitamento de certas jazidas e um retorno rápido do investimento. Entre as principais desvantagens, que implicam em maior risco no empreendimento, estão a possível contaminação do lençol freático, possíveis acomodações do terreno e pouca experiência profissional no ramo.

Uma classificação dos tipos de lixiviação "in situ" se faz através da profundidade do corpo mineral a tratar. Assim, M. Wadsworth<sup>(16)</sup> define três possibilidades de instalação (Fig. 2):

- depósitos acima do lençol freático
- depósitos abaixo do lençol freático
- depósitos profundos (maior que 300m).



S = SOLUÇÃO  
O = AGENTE OXIDANTE

Fig. 2. - Diferentes tipos de lixiviação "in situ".

No primeiro caso o material a processar en contra-se próximo a superfície e acima do lençol freático. Ga lerias apropriadas para coleta da lixívia são construídas, e no caso do minério não se encontrar fraturado, utilizam-se detona ções subterrâneas com vistas a promover uma eficiência maior de percolação. Instalações típicas são encontradas no Arizona (EUA) - Miami Mine<sup>(17)</sup> e Big Mike Mine<sup>(18)</sup>.

A existência de corpos minerais abaixo do lençol freático exige, para o seu tratamento, a perfuração de poços nos quais é injetada a solução lixiviante e posteriormente recuperada a lixívia enriquecida. Da mesma forma que o caso anterior, são utilizadas cargas explosivas, adequadamente colo cadas, para obter o fraturamento desejado.

O terceiro caso da classificação correspon de a depósitos mais profundos, abaixo de 300m. A lixiviação de tais corpos mineralizados foi proposta pela Universidade da Califórnia<sup>(18)</sup>, com o fraturamento do material por tecnologia convencional ou nuclear. O processo de dissolução seria inten sificado devido ao aumento da solubilidade do oxigênio na solu ção, em função da pressão hidrostática.

A rocha matriz possui papel importante no quadro tecnológico decisivo. Necessita ser porosa e fraturada de forma a permitir uma boa permeabilidade. Além disso não de ve conter muito material argiloso ou cianicidas, que podem com prometer a operação. As partículas de ouro e prata devem ser finas e apresentar superfície isenta de óxidos que possam impe dir a sua dissolução.

O período para a recuperação dos metais de interesse está na escala de anos, alcançando-se em geral até 60% de extração<sup>(20)</sup>. Cuidados devem ser tomados em relação as chuvas e evasão de soluções por infiltração que geram, respec tivamente, diluições indesejáveis e perda dos metais preciosos.

A técnica de lixiviação "in situ" apresen ta aspectos bastante problemáticos para sua utilização, tanto a nível técnico como a nível ambiental, devendo ser examinada com cuidado.

### 2.3.2.- Lixiviação em Montes e em Pilhas

A técnica de lixiviação em montes e pilhas foi inicialmente utilizada para tratamento de minérios de cobre de baixo teor. A primeira unidade remonta, provavelmente, a 1752, em Rio Tinto, Espanha<sup>(21)</sup>. Somente em 1923 este processo

começou a ser utilizado nos EUA. Sua atuação positiva no tratamento de minérios de ouro e prata tem promovido a expansão da utilização desta tecnologia, mesmo em outros setores minerais, como o urânio.

A lixiviação em montes refere-se ao tratamento do minério que vem direto da mina ("run of mine"), sem a utilização de superfícies preparadas especialmente para o assentamento do material. Este tipo de técnica é empregado mais freqüentemente para o tratamento de rejeitos estocados, sendo o período de processamento longo, na escala de meses.

Já na lixiviação em pilha (LP), o minério, previamente britado, é tratado em pátios construídos com este objetivo. A cominuição destina-se a promover um melhor contato entre minério e solução lixivante e o tempo de processamento é menor do que no caso anterior. As recuperações de ouro e prata oscilam em torno de 65%<sup>(21)</sup>.

A Figura 3 permite visualizar esquematicamente uma unidade de lixiviação em pilha.

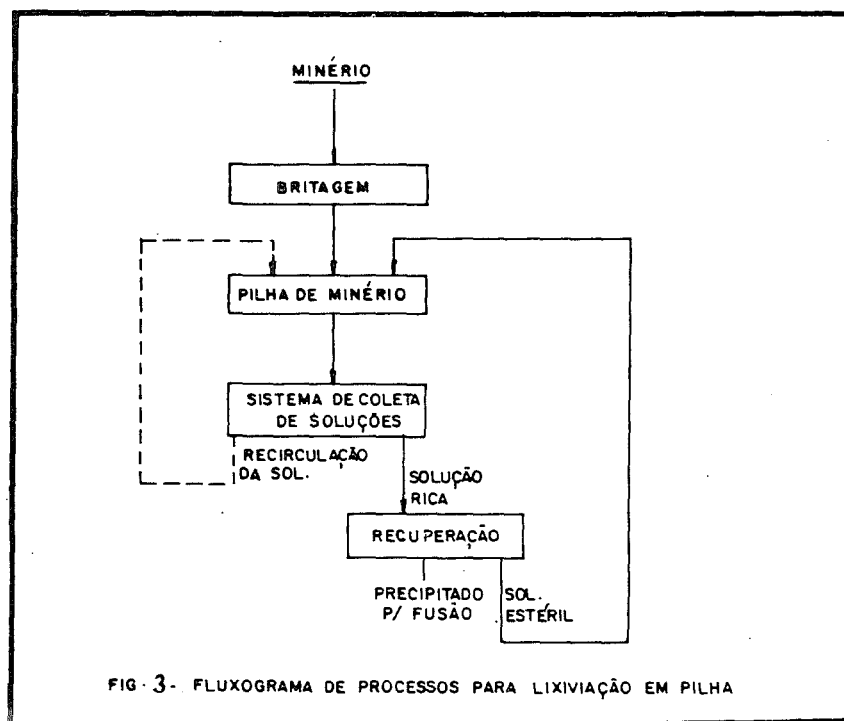


FIG. 3- FLUXOGRAMA DE PROCESSOS PARA LIXIVIAÇÃO EM PILHA

As condições de operação da britagem são de terminadas pela granulometria do minério que melhor comportamento apresente nos testes de viabilidade técnica. O mais comum é que o material esteja abaixo das seguintes faixas: 1" e 3/4", ou 3/4" e 1/2" ou 3/8". As duas primeiras faixas são alcançadas com britagem primária e secundária, enquanto a última exige uma britagem terciária em circuito fechado, com peneiras e classificadores.

Alguns requisitos básicos precisam ser preenchidos para que o material possa ser tratado por lixiviação em pilha, e é justamente a não consideração destes fatos que pode promover o fracasso da operação. As características mineralógicas do material a ser lixiviado determinam a viabilidade técnica do empreendimento. As exigências principais são:

- as partículas de ouro devem apresentar granulometria fina (<200 #);
- o minério deve ser poroso e possuir um mínimo de agentes cianídicos;
- após a cominuição, a quantidade de finos deve ser limitada e
- o conteúdo de argilas deve ser suficientemente baixo, de forma a permitir boa permeabilidade às soluções lixiviantes.

Estudos em escala de laboratório e piloto para avaliação do comportamento do minério são, portanto, fundamentais para o bom encaminhamento do projeto.

Algumas observações de caráter geral podem ser consideradas, ainda em relação a aspectos mineralógicos do assunto. O material classicamente considerado como adequado a este tipo de lixiviação é aquele proveniente de sedimentos do tipo marinho (silte e calcáreo)<sup>(21)</sup>. A presença dos metais preciosos em partículas de sulfeto torna-os inacessíveis para a lixiviação. A existência de material carbonáceo propicia adsorção dos metais da solução, diminuindo as recuperações. Em geral, o tratamento do minério fresco produz melhores resultados

do que com o alterado.

A construção da pilha para lixiviação engloba duas etapas, a saber: a confecção do pátio e a construção da pilha propriamente dita. O pátio deve ser impermeável, de forma a permitir a coleta da solução lixiviante após percolar o minério, evitando a perda de ouro e prata, com possível contaminação do lençol freático local. Diversos materiais são utilizados na construção do pátio.

Podem ser citados leitos de argila bentônica compactada (Tuscarora)<sup>(21)</sup>, leito compacto de argila misturada com rejeitos de moagem (Cortez)<sup>(23)</sup>, asfalto (Smoky Valley)<sup>(24)</sup>, lençol plástico (Araci-Brasil) etc. Em geral são assentadas em torno de 2 ou 3 camadas sucessivas de argila (30 a 40cm cada), com compactação individual através de compactador mecânico. O pátio deve apresentar um declive mínimo de 2%<sup>(24)</sup>, de forma a permitir o escoamento da solução para as canaletas de coleta.

O empilhamento de minério é uma etapa decisiva do empreendimento. Quando o minério possui características que o indicam para a lixiviação em pilha, só não serão colhidos bons resultados se o empilhamento for realizado de forma incorreta. A altura da pilha é parâmetro a ser estudado nas etapas de avaliação técnica do projeto. Em geral varia de 3 a 6 metros, podendo ser mais elevada no caso de minérios de alta permeabilidade. No empilhamento podem ser utilizados caminhões e pás carregadeiras, correias transportadoras móveis etc. O importante é evitar regiões compactadas na pilha, que conduzem à formação de canais preferenciais e desmoronamento das encostas. Por este motivo os caminhões não devem percorrer a superfície da pilha, somente tendo acesso, por uma rampa, à parte central da pilha. A partir deste ponto a distribuição do material deve ser realizada por pás carregadeiras. A Figura 4 permite visualizar melhor este tipo de procedimento.

A distribuição da solução lixiviante pela superfície da pilha é efetuada por canos de PVC e distribuidores, ou por pequenos lagos no topo da pilha. A vazão de aplica-

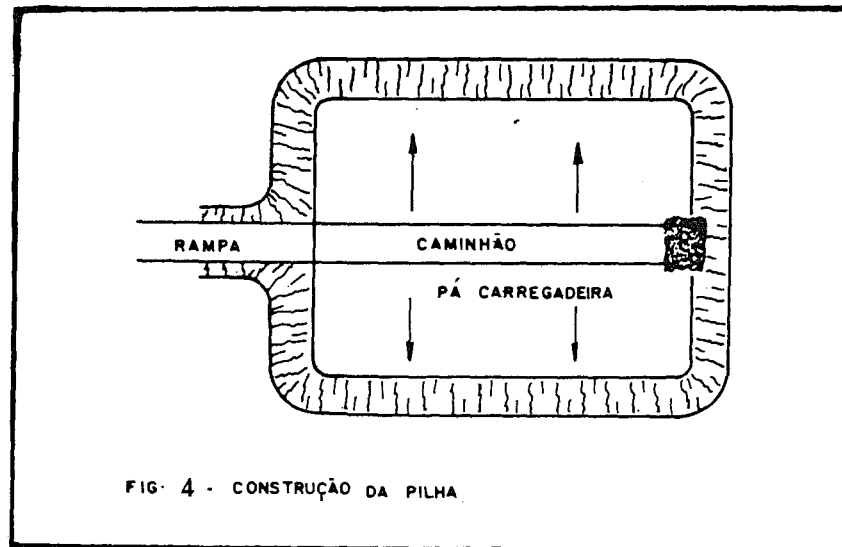


FIG. 4 - CONSTRUÇÃO DA PILHA.

ção é variável, estando ao redor de  $10 \text{ l/h/m}^2$ <sup>(25)</sup>. A alcalinidade da solução é obtida com soda cáustica ou cal, sendo a primeira mais indicada, pois diminui os problemas de carbonatação no interior dos dutos transportadores de solução. Mesmo assim, é interessante utilizar aditivos anti-incrustantes para evitar entupimentos (anidrido maleico).

No item 5 deste trabalho apresentamos algumas informações e o fluxograma de operação de uma unidade de lixiviação em pilha no Novo México - EUA (Ortiz Mine).

Em pesquisas recentes<sup>(26)</sup> foi desenvolvido um método que ampliou o campo de aplicação da lixiviação em pilha. Este método é um pré-tratamento de aglomeração do minério a ser lixiviado, que permite uma manipulação de minérios em granulometrias menores, além de possibilitar o tratamento de materiais com teores mais elevados de argila. As taxas de percolação são muito maiores quando o minério é aglomerado, e o tempo de lixiviação pode reduzir-se a 1/3 do inicial. Este tipo de pré-tratamento utiliza agentes aglomerantes, como o cimento, ou simplesmente a própria argila contida no minério. O procedimento pode empregar um aglomerador cilíndrico ou aproveitar o sim-

ples rolamento das partículas de minério, umas sobre as outras, junto com a adição de água, na formação de uma pilha pré-operatória. O tempo de cura deve ser de 1 a 3 dias<sup>(26)</sup>, podendo-se adicionar o cianeto já nesta etapa, de forma a acelerar o processo de lixiviação.

### 2.3.3.- Lixiviação em Tanques

Outra técnica de lixiviação, em que o minério não necessita ser submetido à moagem, é a percolação em tanques. Normalmente utiliza minérios de teor mais elevado e com granulometrias inferiores a 1/2"<sup>(21)</sup>. O custo de implantação deste tipo de usina é consideravelmente maior do que para as anteriores, mas muito inferior ao necessário para as usinas com tanques de agitação. As recuperações alcançadas são da ordem de 80%<sup>(21)</sup>, e o tempo de processamento da ordem de dias.

A lixiviação em tanques tem sido utilizada frequentemente no tratamento de minérios de cobre de alto teor. Existem poucas plantas no mundo que utilizam esta tecnologia para extração de ouro e prata, e a maioria se encontra na Austrália. Este tipo de técnica é uma alternativa para a lixiviação em pilha associada à aglomeração, e torna-se mais interessante em função de não ser coberta por patentes.

Basicamente, a percolação em tanques consiste em alimentar um tanque com o minério a tratar e, em seguida, preenchê-lo com solução lixiviante. O minério utilizado é previamente misturado com cal, e a distribuição deve ser uniforme em todo o tanque, de forma que o pH médio esteja na faixa desejada. As características do minério a tratar são um pouco mais flexíveis, permitindo um teor um pouco mais elevado de finos e de argila. Um exemplo de alimentação para tanques seria um material com 60% < 1mm e 40% < 400µm<sup>(21)</sup>.

O tanque de lixiviação pode ser preparado de diversas formas. Normalmente o terreno é compactado, seguindo-se a colocação de camadas de argila compactada cobertas com

um lençol de borracha. Primeiramente são construídas três das paredes do tanque. A alimentação é então realizada por pás carregadeiras ou correias transportadoras e, ao final, constrói-se a última parede do tanque. É importante que a superfície do minério esteja nivelada, de forma a impedir a formação de ilhas de material. Um sistema de coleta de solução por dutos de PVC, situados no fundo do tanque, encaminha a mesma para os tanques de lixívia. Outro sistema, colocado na superfície do tanque, permite a distribuição homogênea da solução, visando minimizar a formação de canais preferenciais no minério. Uma camada de 8 a 10cm<sup>(21)</sup> de líquido deve ser mantida na superfície do material. Os fluxos de entrada e saída da lixívia devem ser ajustados de forma a permitir a manutenção da camada líquida desejada.

A fim de minimizar custos, o tanque deve possuir inclinação na base, além de ser colocado em posição tal que permita o livre fluxo das soluções por gravidade.

Em relação ao beneficiamento do minério, o procedimento é semelhante ao utilizado para lixiviação em pilha, necessitando-se de uma britagem terciária na maioria dos casos.

Os estudos em escala de laboratório e piloto determinarão a viabilidade da utilização da técnica, definindo as condições operacionais. Normalmente, o ciclo de lixiviação é da ordem de 4 a 6 dias, e a solução produzida possui um teor em ouro equivalente a cerca de 3 vezes o do minério.

### 2.4.- Tratamento de Minérios Refratários

Os minérios de ouro são considerados refratários quando não produzem resultados positivos em procedimentos convencionais de cianetação, mesmo quando submetidos a uma moagem muito fina. As causas mais frequentes incluem<sup>(27)</sup>:

- oclusão ou disseminação do ouro na rede cristalina dos minerais sulfetados, principalmente pirita, arsenopirita e

pirrotita;

- presença de minerais sulfetados de ferro e metais de base, cujos produtos de decomposição interferem decisivamente na cianetação;
- presença de minerais de antimônio ou arsênio;
- associação do ouro com teluretos;
- presença de material carbonáceo capaz de adsorver os íons complexos de ouro.

Existem inúmeras pesquisas e trabalhos realizados sobre o tratamento de minérios refratários. A prática industrial utiliza a ustulação oxidante de concentrados de floação, com posterior cianetação do produto obtido e, caso necessário, do rejeito em separado. Para minérios com material carbonáceo, a prática consiste em uma operação hidrometalúrgica de pré-oxidação com ar e gás cloro, para posterior cianetação.

Em relação à ustulação algumas alternativas tem sido estudadas, em função do custo dos equipamentos envolvidos e da poluição proveniente dos gases produzidos. No entanto, apenas a lixiviação sob pressão está atualmente desenvolvida a nível de possível instalação industrial. Um processo promissor é a biolixiviação.

A seguir serão tratados resumidamente os seguintes tópicos: ustulação, lixiviação sob pressão, biolixiviação e tratamento de minérios contendo material carbonáceo.

#### 2.4.1.- Ustulação

Consiste, basicamente, em calcinar o concentrado de sulfetos em presença de oxigênio, visando atingir dois objetivos fundamentais<sup>(28)</sup>:

- liberação do ouro, pela modificação da estrutura cristalina dos minerais, produzindo compostos porosos e

- destruição ou remoção das espécies interferentes (cianídeos).

Os principais parâmetros que devem ser avaliados numa ustulação são: temperatura, composição do material, atmosfera no forno, granulometria da alimentação e as condições de contato sólido/gás.

A composição do material determina quais transformações químicas necessitam ocorrer para que os referidos objetivos sejam alcançados. A análise dos principais diagramas termodinâmicos, relacionando metal - oxigênio - enxofre, em função da temperatura e pressão parcial dos gases ( $O_2$  e  $SO_2$ ), permite uma avaliação dos compostos que são possíveis de serem formados. Estas informações, aliadas a estudos cinéticos realizados em escala de laboratório, possibilitam então estabelecer faixas de operação para o processo.

Os minerais sulfetados devem, se possível, estar liberados, de forma a permitir o melhor contato com os gases da atmosfera do forno. De acordo com o equipamento utilizado, a granulometria da alimentação precisa ser controlada a fim de evitar perdas. Não é interessante que haja uma percentagem elevada de finos, que podem ocasionar reações químicas muito rápidas, gerando superaquecimento localizado e fusão de partículas, com diminuição da porosidade final do calcinado.

Três tipos principais de equipamentos são utilizados na ustulação<sup>(27)</sup>:

- forno horizontal de soleira única, do tipo Edwards;
- forno vertical de soleira múltipla, do tipo Wedge e
- fornos de leito fluidizado.

Os fornos rotativos não são mais empregados para esta etapa, sendo substituídos pelos acima citados. A tecnologia de ustulação em leito fluidizado é mais recente, e apresenta como vantagens um controle mais eficaz da temperatura e melhor operacionalidade do equipamento. O controle da temperatura é de importância fundamental, na medida que influencia diretamente nas transformações químicas desejadas e na porosidade



do produto calcinado. Concentrados com teores substanciais de arsênio, ou com altas proporções de arsenopirita em relação à pirita, necessitam de um estágio inicial com atmosfera redutora ( $\text{SO}_2$ ) e temperatura da ordem de  $490^\circ\text{C}$ <sup>(29)</sup>, para em seguida serem submetidos à atmosfera oxidante e temperatura na faixa de  $650$  a  $680^\circ\text{C}$ <sup>(29)</sup>. A primeira fase destina-se a volatilizar o arsênio, para só então produzir as características de porosidade (compostos oxidados) necessárias ao material. É importante citar que a formação de arsenatos férricos deve ser evitada, em função de propiciar o encapsulamento das partículas de ouro.

#### 2.4.2.- Lixiviação sob Pressão

A lixiviação sob pressão de concentrados de minérios refratários consiste numa oxidação hidrometalúrgica dos minerais, em pressão e temperatura elevadas, com soluções ácidas. Utiliza como equipamento autoclaves de formas diversas (tubulares, pachucas, verticais, horizontais etc.), que necessitam operar a temperaturas da ordem de  $180$  a  $200^\circ\text{C}$ , e pressões em torno de  $20\text{atm}$  ( $2000\text{kPa}$ )<sup>(30)</sup>. A corrosão e a erosão, provenientes das condições intensas de processamento, são dois fatores importantes neste tipo de técnica, que, durante o projeto, podem inviabilizá-lo.

Diversas pesquisas realizadas mostram que, entre as opções existentes para o tratamento de minérios refratários de ouro, a lixiviação sob pressão apresenta os melhores resultados de extração e consumo de reagentes; no entanto, o alto custo dos equipamentos tem determinado um pequeno número de aplicações industriais do processo.

As principais reações químicas que podem ocorrer envolvem a oxidação total do enxofre a sulfato, e do ferro divalente e do arsênio trivalente às formas +3 e +4, respectivamente. Outros metais presentes seguem o mesmo comportamento, produzindo em geral sulfatos, em que se apresentam na forma mais oxidada.

Após o pré-tratamento de lixiviação sob pressão o filtrado segue para cianetação, necessitando, em geral, de uma etapa de neutralização do ácido adsorvido no material.

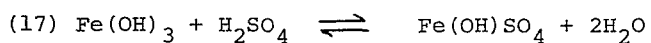
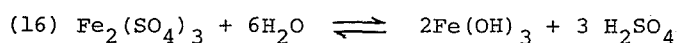
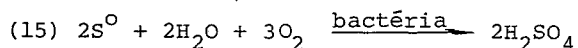
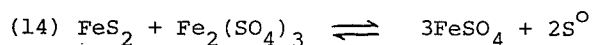
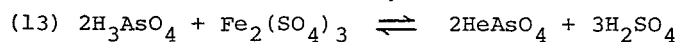
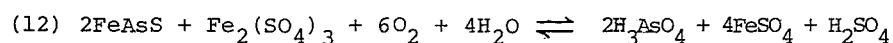
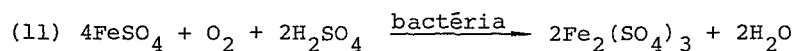
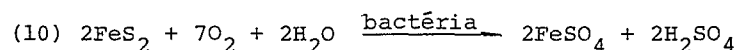
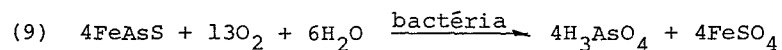
Outro aspecto da lixiviação sob pressão é a própria cianetação realizada em condições de operação (temperatura e pressão de oxigênio) mais intensas. Pesquisas realizadas em unidade piloto<sup>(31)</sup> mostraram que, para um minério não refratário, o tempo de tratamento para recuperação de 96% do ouro contido foi de 30 minutos, muito menor do que o resultado do tratamento em condições normais de cianetação (26 horas). Verificou-se também que a elevação da temperatura promovia a decomposição do cianeto, que intensificava-se acima dos  $75^\circ\text{C}$ . Concluiu-se que o processamento deve ser realizado a pressões da ordem de  $25\text{atm}$  ( $2500\text{kPa}$ ) em temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .

A vantagem neste caso decorre da aceleração do processamento, que permite a compactação da unidade. Os custos de implantação devem ser determinados para a avaliação da validade de utilização do método.

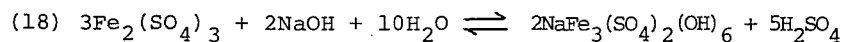
#### 2.4.3.- Aplicações da Biotecnologia

Uma das alternativas para o pré-tratamento de minérios refratários, visando a posterior cianetação do ouro, é a lixiviação bacteriana. Consiste na oxidação de espécies minerais através da ação direta da bactéria, ou por compostos por ela produzidos. Como exemplo, a biolixiviação é responsável, atualmente, por 10%<sup>(32)</sup> da produção de cobre nos EUA.

A bactéria *Thiobacillus ferrooxidans* oxida diretamente os compostos reduzidos de enxofre, incluindo os sulfetos metálicos, além de promover a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . O sulfato férrico produzido atua na oxidação de outros compostos, fornecendo  $\text{Fe}^{2+}$  que é reaproveitado pela bactéria. As principais reações do processo de lixiviação bacteriana em minérios piríticos e/ou arsenopiríticos são<sup>(33)</sup><sup>(34)</sup>:



Na presença de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , e com pH superior a 2,7, há formação de jarosita:



Desta forma a oxidação da pirita e/ou arsenopirita permite a liberação do ouro retido na estrutura cristalina dos minerais, propiciando a sua recuperação. A Figura 5 permite visualizar um fluxograma empregando o pré-tratamento de biolixiviação.

É interessante citar que bactérias do tipo *Sulfolobus* resistem a temperaturas mais elevadas (50 a 80°C) que a *Thiobacillus* (25 a 35°C)<sup>(34)</sup> e, portanto, resultariam em taxas de reação também maiores. No entanto, os estudos com estas espécies estão em fase preliminar de desenvolvimento.

Uma análise econômica<sup>(35)</sup>, em função da tecnologia escolhida e tempo de amortização do capital, mostrou que a lixiviação bacteriana torna-se mais vantajosa quanto mais

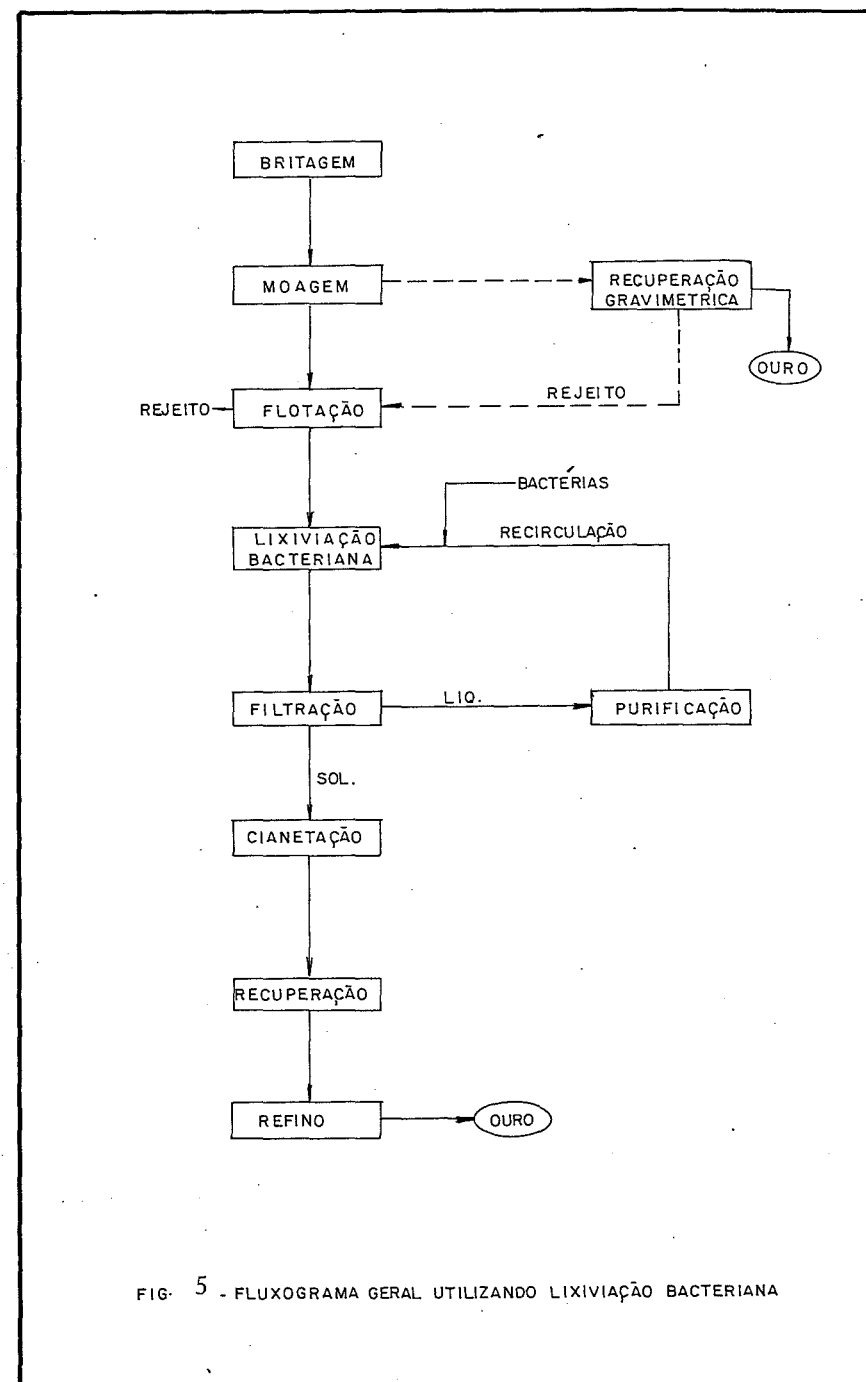


FIG. 5 - FLUXOGRAMA GERAL UTILIZANDO LIXIVIAÇÃO BACTERIANA

refratário for o minério. Minérios que fornecem recuperações abaixo de 50%, por cianetação direta, são os mais indicados para a biolixiviação.

A biotecnologia não se restringe ao pré-tratamento de minérios refratários. Pesquisas realizadas demonstram que é possível a dissolução do ouro livre utilizando microorganismos. Bactérias heterotróficas dos gêneros Bacillus e Pseudomonas<sup>(32)</sup> produzem certos aminoácidos que são capazes de solubilizar o ouro. Estes organismos tendem a sofrer mutações, necessitando de cuidados especiais no cultivo e preservação de cepas.

Outra possibilidade de utilização baseia-se na adsorção de partículas coloidais de ouro por microorganismos. O desenvolvimento de tecnologia na área implicaria na criação de uma alternativa para recuperação do ouro, além do carvão ativado e do zinco metálico. Trabalhos realizados na URSS<sup>(36)</sup> mostraram que fungos da espécie Aspergillus oryzae podem absorver quantidades de ouro, na faixa de soluções coloidais, de 10 a 12 vezes maiores do que o carvão ativado. As pesquisas neste campo estão ainda na fase fundamental.

#### 2.4.4.- Tratamento de Minérios Carbonáceos

Alguns minérios são refratários à cianetação convencional devido à presença de partículas de carvão ativo, que adsorve o ouro após ter sido dissolvido pelo cianeto, ou pela ocorrência de ouro como parte de um composto orgânico.

As alternativas para o pré-tratamento destes materiais são diversas, por exemplo:

- utilização de aditivos que sejam adsorvidos preferencialmente pelo carvão;
- flotação do material carbonáceo;
- ustulação oxidante a 600°C e
- oxidação por via hidrometalúrgica.

A ustulação é, em alguns casos, eficiente no tratamento destes materiais, porém a grafita, normalmente inerte em relação à adsorção do ouro, se presente, pode ativar-se através da ustulação. Os custos da instalação são proibitivos, e este procedimento não é utilizado industrialmente<sup>(21)</sup>. As demais técnicas são empregadas em escala industrial.

Em relação à primeira alternativa, a adição de querosene ou óleos densos apresenta bons resultados, mas ocasiona problemas operacionais no sistema de bombeamento, exigindo um programa de manutenção intensivo. No entanto, algumas instalações utilizam este procedimento, arcando com os custos daí provenientes (Kerr-Addisson-Canadá).

A flotação do material carbonáceo tem sido realizada pela McIntyre Porcupine Mines, Ltd.<sup>(37)</sup> (Canadá), mas parte do ouro é perdida nesta operação. A opção pela flotação foi precedida de testes realizados com todas as técnicas alternativas citadas, que a indicaram como a mais eficiente. A mudança mais significativa na unidade foi apenas nos reagentes utilizados na flotação do carvão.

No processo de oxidação hidrometalúrgica utiliza-se gás cloro para transformar o carvão em CO e CO<sub>2</sub>. A polpa proveniente dos reatores de cloretação é encaminhada diretamente para a cianetação. O cloro que não é utilizado na reação e escapa da polpa é transformado em hipoclorito de cálcio, sendo também adicionado aos reatores de cloretação para reagir com o material carbonáceo. O controle de processo é decisivo, de forma que a polpa resultante não apresente grandes quantidades de hipoclorito de cálcio, que consome cianeto. A temperatura do processo é de cerca de 25 a 35°C.

O manuseio industrial de gás cloro traz sérios riscos de segurança, associados aos problemas de corrosão. É imprescindível para os equipamentos a utilização de materiais de construção adequados e resistentes.

A companhia Freeport Gold, que opera a usina de Jerritt Canyon (Nevada - EUA)<sup>(21)</sup>, utiliza a oxidação hidrometalúrgica em duas etapas. A primeira, com oxigênio (ar) e

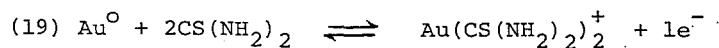
solução de carbonato de sódio, e a segunda com cloro. O custo da cloração alcançou (1982) o valor de US\$ 2,90 por tonelada curta tratada. No item 5 são apresentadas mais informações sobre esta usina.

Em síntese, o tratamento de minérios carbonáceos pode seguir rotas diversas. Todas as opções apresentam problemas, e a escolha depende de ensaios comparativos com o minério em questão, além de uma avaliação criteriosa dos custos. Algumas vezes, pequenos ganhos na recuperação vêm acompanhados de uma elevação incompatível nos custos do projeto.

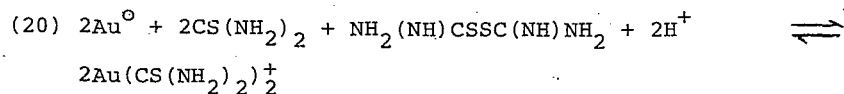
### 2.5.- Lixiviação com Tiouréia

Os processos hidrometalúrgicos de extração do ouro baseiam-se, até os dias atuais, praticamente, na utilização de soluções de cianeto de metais alcalinos. Os riscos e problemas ambientais, provenientes do manuseio em larga escala deste reagente químico, suscitaram a busca por alternativas menos problemáticas para a extração do ouro.

Um sistema de extração baseado em soluções ácidas de tiouréia tem despertado enorme interesse nos pesquisadores da área. A tiouréia, em meio ácido, forma uma espécie catiônica com o ouro, de acordo com a reação (19) de dissolução/complexação<sup>(39)</sup>.



Em presença de algum agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) a tiouréia oxida-se, em um primeiro estágio, para bisulfeto de formamidina. A presença deste composto, que é um oxidante, é necessária para a real dissolução do ouro. Resulta então a reação final (20), que traduz o processo<sup>(39)</sup>.



Diversos sistemas químicos foram estudados, e considera-se que a utilização de  $\text{Fe}^{3+}$ , em solução de ácido sulfúrico, produz o efeito mais eficaz<sup>(40)</sup>.

Algumas vantagens deste procedimento sobre a cianetação são: 1) o menor grau de poluição ambiental (apesar da tiouréia constituir-se em um agente cancerígeno para animais de pequeno porte, quando absorvida durante um longo prazo, não se tem mostrado especialmente prejudicial para seres humanos, sendo utilizada em processos de fotografia e foto-copiamento); 2) a cinética de lixiviação é muito mais rápida, chegando a dissolver partículas de ouro em períodos de tempo menores do que 8 horas<sup>(39)</sup>. Além disso, a presença de certos minerais e compostos, considerados cianicidas, afetam em escala bem menor a lixiviação com tiouréia. Em certos casos, como minerais de cobre, antimônio, arsênio e material carbonáceo, podem, inclusive, acelerar a extração do ouro.

Por outro lado, o custo elevado da tiouréia, associado aos consumos relativamente altos dos reagentes, impede a sua utilização a nível industrial. Outro fator importante está associado à sua instabilidade. A tiouréia se decompõe em estágios sucessivos, transformando-se, com o tempo, em compostos químicos menos eficientes na dissolução do ouro. Portanto, o armazenamento do produto é problemático. Esforços estão sendo envidados para eliminação destes pontos negativos que impedem, até o momento, a viabilização do processo.

### 3. RECUPERAÇÃO DO OURO DE SOLUÇÕES CIANETADAS

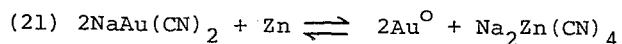
As plantas convencionais de lixiviação apresentam uma etapa de separação sólido/líquido para obtenção da solução carregada em ouro. Esta recuperação é realizada por espessadores e/ou filtros rotativos, que possibilitam a eliminação da maior parte dos sólidos da polpa. As usinas de cianetação por percolação também produzem soluções, que são encaminhadas para sistemas de recuperação dos metais de interesse nelas

existentes.

A precipitação com zinco, pelo processo clássico (Merrill-Crowe), é o sistema mais utilizado. Outras alternativas são a troca iônica com resina e a eletrólise direta, e a recuperação com carvão ativado, seguida de eletrorecuperação. Este último processo, apesar da participação pequena no total de ouro produzido no mundo, apresenta desenvolvimento crescente, competindo atualmente, com alguma vantagem, sobre o método clássico.

### 3.1.- Precipitação com Zinco

A recuperação de metais preciosos através da precipitação com zinco metálico foi desenvolvida por McArthur<sup>(41)</sup> no final do século passado. O zinco, sendo mais eletronegativo que o ouro, em soluções cianetadas, promove o deslocamento dos íons de ouro, com a precipitação na forma metálica segundo a reação<sup>(21)</sup><sup>(13)</sup>.



A velocidade de precipitação depende da difusão dos íons  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  até a superfície do zinco metálico. Portanto zinco em pó, onde a superfície específica é maior, é a forma que apresenta um comportamento mais adequado.

O processo, após alguns desenvolvimentos, tornou-se o mais utilizado para recuperação de ouro primário. Compreende três etapas principais: a clarificação, a deaeração e a precipitação propriamente dita.

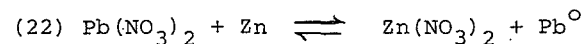
A clarificação apresenta função óbvia, já que a solução provém de processos de cianetação e, como tal, a presença de colóides e partículas em suspensão é comum. Estas partículas impurificam o precipitado e promovem o aumento do consumo de zinco por reações paralelas. Os equipamentos utili-

zados para clarificação são, em geral, filtros prensa a vácuo, tratando soluções provenientes de espessadores.

A presença de oxigênio na solução é duplamente prejudicial ao processo. Promove a formação de óxidos de zinco hidratado que recobrem as partículas do metal, dificultando o contato com a solução de ouro, e possibilita a reação de redissolução do ouro precipitado, visto que a solução apresenta íons cianeto livres. São geradas, assim, as condições necessárias à solubilização indesejável dos metais preciosos (disponibilidade de  $\text{CN}^-$  e  $\text{O}_2$ ).

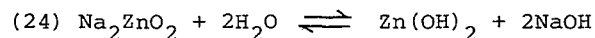
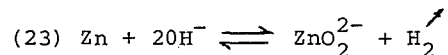
A concentração de oxigênio na solução deve ser da ordem de  $0,5\text{mg/l}^{(41)}$ , obtida pela utilização de colunas com vácuo no circuito de precipitação. O advento da deaeração por Crowe possibilitou um sensível aumento na eficiência de processo.

A precipitação do ouro e prata com zinco metálico é um processo de cementação. O mecanismo de reação é eminentemente eletrolítico, através de reações anódicas e catódicas. Assim, em função da condutividade elétrica dos metais, os íons  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  não necessitam entrar em contato direto com a superfície metálica de zinco para reduzirem-se, podendo descarregar-se sobre a cobertura de ouro metálico já formada. Da mesma forma a reação também ocorrerá por intermédio de outro metal presente na superfície, em contato com o zinco. Utiliza-se, então, adicionar sais de chumbo à solução, afim de promover a formação de partículas porosas de chumbo-zinco (reação 22), o que aumenta a superfície específica disponível para a reação e dificulta a realização da reação de redução dos íons  $\text{H}^+$  (reação corrente à precipitação do ouro), visto que o sobrepotencial de descarga sobre o chumbo é maior do que sobre o zinco<sup>(13)</sup>.

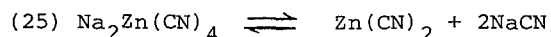


A presença de íons cianeto livres na solução a tratar, bem como o pH elevado, são necessários para evitar impurificação do precipitado. O zinco metálico reage com íons  $\text{OH}^-$  da solução, produzindo o zincato, que é solúvel se o

pH for elevado; caso contrário hidroliza-se, precipitando como hidróxido (reação 24) <sup>(42)</sup>.



Por outro lado, o sal complexo de zinco e cianeto, formado na precipitação do ouro, decompõe-se em cianeto de zinco, sólido (reação 25), caso não existam íons  $\text{CN}^-$  em solução para estabilizar o complexo  $(\text{Zn(CN)}_4^{2-})$ .



A concentração de cianeto livre deve ser da ordem de 0,2g/l, e o pH em torno de 10,5 a 11. A quantidade de zinco adicionada é maior do que a estequiométrica para precipitação do ouro, em vista da presença freqüente de prata e da reação 23, que também consome zinco. Em geral, utiliza-se 32gZn/m<sup>3</sup> de solução tratada. A pureza do zinco metálico varia entre 85 e 90%, e a granulometria adequada é de 0,044mm <sup>(41)</sup>. O consumo de sal de chumbo varia entre 0,18 e 0,25g/t de solução <sup>(41)</sup>.

A adição do pó de zinco é realizada através de alimentadores de correia, de disco ou helicoidais, com a precipitação ocorrendo num tanque, onde é adicionado o sal de chumbo. A precipitação é imediata, completando-se num filtro prensa, onde é recuperado o precipitado. A eficiência de precipitação é da ordem de 99,9% para soluções com 10mg/l de ouro <sup>(42)</sup>. Nos filtros, para recuperação do precipitado, são utilizados diatomita e emulsão de zinco no início de cada processamento.

O produto da precipitação apresenta teor variável entre 20 e 50% <sup>(13)</sup> em metais preciosos.

### 3.2.- Carvão Ativado

A recuperação de metais preciosos contidos

em soluções através de carvão ativado é conhecida desde o final do século passado <sup>(43)</sup>, quando um processo para adsorção de ouro foi patenteado por Davis. No entanto, a utilização restringiu-se por longo período de tempo ao tratamento de minérios com alto teor de argila, que apresentavam problemas de filtração, inviabilizando a precipitação com zinco de Merrill-Crowe. Os custos muito elevados da queima do carvão carregado com ouro não competiam com o método clássico de recuperação.

Muitas pesquisas foram realizadas visando a reciclagem do carvão. O desenvolvimento do método de dessorção acoplado à eletrorrecuperação permitiu que em 1970 fosse instalada a primeira unidade comercial em South Dakota (EUA) <sup>(44)</sup>, pertencente à Homestake Mines, envolvendo adsorção/dessorção/eletrolise de ouro em soluções cianetadas. Desde então, inúmeras unidades industriais têm utilizado este procedimento de recuperação, atraindo cada vez mais o interesse de empresários e mineradores.

Basicamente, o procedimento consiste de três etapas, a saber:

- carregamento ou adsorção dos metais de interesse no carvão ativado;
- eluição ou dessorção para uma solução concentrada;
- regeneração ou reativação do carvão, que retorna ao circuito de adsorção.

A solução concentrada produzida é então tratada pela precipitação com zinco ou eletrorrecuperação. A Figura 6 permite visualizar as alternativas para a recuperação do ouro com carvão ativado.

#### 3.2.1.- Mecanismo do Processo

Os carvões ativados podem ser obtidos de quase todas as fontes de material carbonáceo, como, por exem

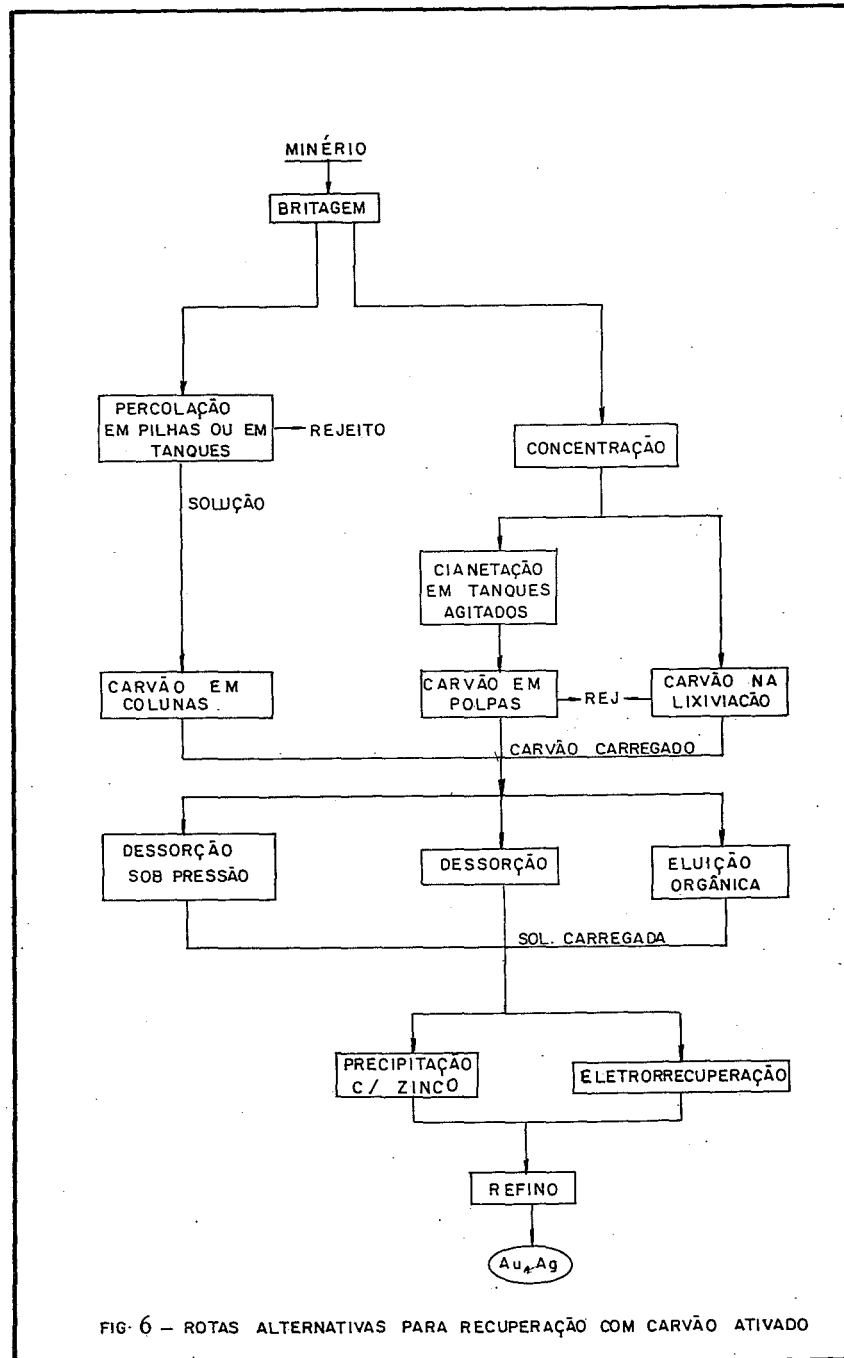


FIG. 6 - ROTAS ALTERNATIVAS PARA RECUPERAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

plo, casca de coco, ossos, madeira, açúcar, carvão betuminoso etc.. As propriedades físicas e químicas do carvão ativado são influenciadas tanto pela qualidade do material carbonáceo que lhe deu origem, como pelas condições em que foi efetuada a sua ativação. Quanto ao primeiro aspecto, G.J. McDougall e R.D. Hancock<sup>(45)</sup> mostraram que a estrutura celular do material original está ainda presente no esqueleto carbonoso do carvão final, determinando a quantidade e a distribuição de tamanhos dos poros formados no interior da partícula de carvão. É justamente a estrutura porosa do carvão ativado que o torna tão indicado para a adsorção de gases e substâncias.

O carvão ativado produzido a partir de casca de coco apresenta poros pequenos, de diâmetro menor que  $20\text{Å}$ <sup>(46)</sup>, tornando-o mais adequado à adsorção de gases e purificação do ar, enquanto que o carvão produzido a partir de material betuminoso é mais utilizado para adsorver moléculas orgânicas grandes (corantes), pois o diâmetro dos poros é compatível, da ordem de até  $10000\text{Å}$ <sup>(46)</sup>.

A adsorção ocorre na superfície interna dos poros, exigindo a difusão das moléculas a adsorver através dos mesmos e, portanto, a estrutura do material influenciará decisivamente na cinética de adsorção. Ao mesmo tempo, a temperatura de ativação e o tempo de processamento influenciam nesta estrutura, determinando efeitos sobre as características de carga do carvão ativado, bem como sobre sua resistência mecânica.

A ativação do carvão abrange, em geral, duas etapas distintas: um estágio de carbonização a temperaturas entre  $300$  e  $600^{\circ}\text{C}$ , para eliminação da matéria volátil, seguido de outro entre  $700$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ , em presença de ar,  $\text{CO}_2$  ou vapor d'água<sup>(45)</sup>. Esta fase consiste na ativação propriamente dita, onde o oxigênio reativo presente queima parte do esqueleto carbonoso produzido no 1º estágio, aumentando a área superficial interna e resultando numa estrutura mais porosa.

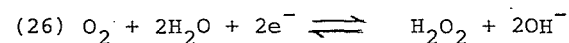
O mecanismo de adsorção dos metais preciosos no carvão ativado ainda não está definido, apesar das inúmeras pesquisas já realizadas. Três linhas principais dividem

as teorias sobre o mecanismo de adsorção<sup>(47)</sup>, que são:

- processo físico, relacionado a forças de Van der Waals, onde os íons aurocianetos seriam captados por forças eletrostáticas;

- complexação química, incluindo a precipitação de compostos de ouro (AuCN) ou do próprio metal e

- eletroquímico, onde, em presença de oxigênio, a suspensão de carvão ativado em água hidroliza-se, formando íons hidroxila e água oxigenada. O carvão adquire carga positiva, ao ceder elétrons para a hidrólise, atraindo os íons complexos de ouro e cianeto. A reação de hidrólise é a seguinte<sup>(45)</sup>:



Esta teoria não explica, no entanto, a adsorção do  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , complexo neutro, que compete com os íons complexos de ouro no processo. Talvez existam mecanismos de adsorção diferentes, de acordo com a natureza dos compostos envolvidos no fenômeno.

### 3.2.2.- Adsorção - CIP, CIC, CIL

O processo de adsorção consiste na primeira etapa de recuperação dos metais preciosos com carvão ativado. O melhor carvão para utilização é aquele obtido da casca de coco, pela maior resistência à abrasão e alto poder de adsorção. A quantidade de ouro e prata que pode ser carregada pelo carvão é variável, dependendo das concentrações de ouro, prata e cianeto livre na solução, relação ouro/prata, pH da solução, concentração de impurezas, fluxo de solução, tipo e granulometria do carvão utilizado. Valores típicos estão na faixa de 2 a 20kg/t<sup>(15)</sup>. Concentrações mais elevadas de ouro e prata em solução promovem maior carregamento, como demonstram os estudos realizados pelo Bureau of Mines<sup>(46)</sup> e Anglo American Research Laboratories<sup>(47)</sup>.

Os efeitos do pH, da temperatura e da concentração de cianeto livre são inversamente proporcionais à capacidade de carga. Assim, utiliza-se pH da ordem de até 7,5<sup>(48)</sup>, temperatura ambiente e concentrações de cianeto baixas, ao redor de 200ppm. O carvão deve possuir granulometria tal que concilie dois fatores que se contrapõem: o maior carregamento com granulometria menor e o aumento de perdas proveniente da geração de finos. Uma faixa granulométrica característica, utilizada em diversas usinas, é 6 - 16 #<sup>(15)</sup>. As perdas por finos giram em torno de 0,03kg/t<sup>(21)</sup>.

O método de adsorção do ouro e da prata contidos em soluções de cianeto pode tratar licores clarificados, polpas ou mesmo se processar concomitantemente com a lixiviação. Os processos denominam-se carvão em colunas (CIC), carvão em polpa (CIP) e carvão em lixiviação (CIL), respectivamente.

A maioria das lixívias produzidas em operações por percolação é isenta de sólidos em suspensão, utilizando-se o processo CIC para recuperação. A solução carregada de metais preciosos é alimentada em uma série de colunas cilíndricas, preenchidas com carvão ativado, ou em tanques com agitadores. A metodologia é similar à utilizada na troca iônica. O leito de carvão é, em geral, fluidizado, de forma a otimizar o contato com a solução. O processo funciona em contracorrente, contactando carvão carregado com solução rica, e carvão descarregado com solução pobre, permitindo uma forma mais eficaz de recuperação. O carvão permanece dentro da coluna, em cartuchos, ocorrendo periodicamente a transferência, de forma a permitir a retirada do carvão carregado, contido na última, coluna e a entrada de nova carga de carvão ativado na primeira coluna. Normalmente são utilizadas 5 colunas para o tratamento. O fluxo de solução percola a coluna de baixo para cima, valendo entre 610 e 1000 l/min/m<sup>2</sup><sup>(21)</sup>. As soluções alimentadas possuem entre 0,1 e 2ppm de ouro, em geral. A eficiência de recuperação está, normalmente, acima de 97%<sup>(21)(49)</sup>.

O processo CIP é o mais empregado entre as três alternativas citadas de recuperação do ouro com carvão ativado. A grande vantagem associada é a eliminação das etapas de separação sólido/líquido, normalmente dispendiosas e necessárias ao processo Merrill-Crowe. Consiste em contactar a polpa,



após a cianetação, com o carvão ativado, utilizando tanques com agitação mecânica ou por injeção de ar.

O fluxo de polpa é realizado em contracorrente com o carvão, e para a separação polpa/carvão são utilizadas as peneiras (28 #)<sup>(50)</sup>, colocadas entre os tanques. O tempo de retenção por tanque gira em torno de 1 hora, e utilizam-se de 4 a 5 estágios de adsorção<sup>(50)</sup>.

O projeto dos tanques de CIP é fator importante na minimização das perdas por geração de finos e, apesar do maior custo relacionado à energia, a agitação com ar é mais indicada tecnicamente, diminuindo o atrito. As peneiras devem ser, de preferência, do tipo periférico aos tanques, e fixas, também com o objetivo de evitar a produção de finos<sup>(51)</sup>.

O fator mais inconveniente deste processo é que as soluções efluentes possuem um teor ainda elevado de cianeto, não sendo recicladas por estarem misturadas com o minério. Os consumos de cianeto, então envolvidos, são mais elevados do que os obtidos em usinas convencionais (Merrill-Crowe).

Uma modificação do processo CIP é o chamado "carbon in leach" (CIL), ou seja, a adsorção em carvão ativado se realiza em paralelo com a cianetação, nos mesmos reatores. É indicado para minérios que contenham material carbonáceo, que, como já foi visto anteriormente, prejudica sensivelmente a recuperação dos metais de interesse. A presença do carvão ativado na polpa de cianetação promove uma captação imediata, e quase sempre preferencial, em relação ao material carbonáceo, do ouro e prata contidos na solução. Esta é uma outra opção que, além de muito mais barata que a ustulação e a lixiviação sob pressão, permite uma redução do número de reatores utilizados no CIP convencional. Em geral, em função da cinética dos processos envolvidos, é necessário que a lixiviação seja iniciada anteriormente à adsorção, utilizando para isto um ou dois reatores de cianetação iniciais, seguindo-se os reatores CIL<sup>(50)</sup>. No entanto, somente estudos específicos, para cada minério, podem determinar qual a melhor forma de tratamento para o mesmo. Uma desvantagem associada ao processo é o índice de perda por finos

de carvão gerados, em função das condições mais energéticas de impacto e atrito entre as partículas, nos reatores CIL<sup>(50)</sup>.

### 3.2.3.- Dessorção

À medida que o carvão ativado atinge a sua capacidade de carga de trabalho, é transferido para a etapa de dessorção. A dessorção associada à eletrorrecuperação permitiu a implantação de processos de recuperação de ouro com carvão ativado em escala industrial<sup>(50)</sup>. Consiste em inverter o processo de adsorção, extraíndo os metais de interesse do carvão e repassando-os para uma solução que é submetida, então, à eletrólise. Em função da necessidade de reverter o processo de adsorção, as condições de operação devem ser opostas às estipuladas no item anterior. Assim, temperaturas elevadas, pH e concentrações de cianeto altas favorecem a dessorção.

Algumas alternativas de processo para eluição foram desenvolvidas nas duas últimas décadas. Todos os métodos utilizam soluções de cianeto de sódio, em concentrações elevadas de hidróxido de sódio, produzindo pH entre 12 e 13<sup>(50)</sup>. Diferenciam-se quanto à temperatura, pressão ou presença de aditivos que influem na cinética da dessorção e, portanto, nas dimensões da planta de eluição.

O método de dessorção inicialmente encontrado para extrair o ouro e prata do carvão ativado foi desenvolvido por Zadra<sup>(52)</sup>, utilizando pressão atmosférica. A solução efluente apresentava 1% NaOH e 0,2% NaCN. A temperatura era da ordem de 90°C. Mesmo trabalhando nestas condições intensivas de processamento, a cinética era bastante lenta, requerendo de 24 a 70 horas<sup>(52)</sup> de contato para a completa recuperação dos metais de interesse. Atualmente, a usina da Pinson Mining Company<sup>(21)</sup>, Nevada (EUA) utiliza este procedimento de eluição em batelada. Em função do tempo muito longo de operação, outros métodos têm apresentado preferência para instalação em novas usinas.

A difusão dos íons complexos de ouro para fora dos poros do carvão ativado influi decisivamente na cinética de eluição. Assim, utilizando-se temperaturas mais elevadas, é possível incrementar a taxa de dessorção. Em função disto, o Bureau of Mines (Salt Lake City) <sup>(53)</sup> desenvolveu um procedimento de eluição sob pressão. A temperatura é de 150°C, resultando numa pressão de vapor, no sistema, de 64psi. A solução contém 0,4% de NaOH, sendo diluída em cianeto. Diversas usinas têm utilizado este processo, como, por exemplo, a Cortez Gold Mines, Lander County - Nevada (EUA) <sup>(21)</sup>, onde, num vaso sob pressão, recupera-se cerca de 99,5% do ouro contido no carvão, a uma pressão de 60psi e temperatura de 115°C em 4 a 6 horas. A maioria das plantas da África do Sul utiliza uma variação da eluição sob pressão, desenvolvida pelos Anglo American Research Laboratories <sup>(54)</sup>. O método envolve um pré-tratamento de condicionamento do carvão ativado carregado, em soluções com 10% de NaCN e 1% de NaOH, seguido de eluição com água a 110°C em vaso de pressão. A recuperação alcançada é de 100% em 3 horas <sup>(54)</sup>.

Um outro método de recuperação para operações em pressão atmosférica foi desenvolvido pelo Bureau of Mines de Reno <sup>(55)</sup>, apresentando como novidade a introdução de um álcool como aditivo. Uma solução com 20% de álcool e 1% de NaOH, a 80°C permite a dessorção dos metais preciosos em 5 a 6 horas. Numa escala decrescente de eficiência podem ser utilizados etanol, metanol ou isopropanol. A usina de Battle Mountain, Duval's Corp. - Nevada (EUA), emprega este procedimento <sup>(21)</sup>. A desvantagem deste método está associada aos perigos provenientes do manuseio de álcoois em usinas, que impõem a utilização de sistemas de segurança reforçados e dispendiosos.

### 3.2.4.- Reativação e Tratamento Químico

Foi a possibilidade de reutilização do carvão ativado que viabilizou economicamente todos os processos de adsorção em carvão ativado em larga escala. O custo elevado do

carvão impossibilitava a alternativa da queima para recuperação do ouro a partir das cinzas produzidas.

O objetivo mais importante a alcançar nesta etapa seria a restauração completa da capacidade de carga original do carvão empregado. A eliminação de toda matéria orgânica adsorvida no carvão, através do seu aquecimento, permite obter bons resultados. O equipamento empregado consiste num forno rotativo simples, onde o aquecimento é indireto. A atmosfera deve ser neutra, não oxidante, de forma a evitar a queima do carvão. A temperatura é variável, em geral utiliza-se de 650 a 750°C <sup>(50)</sup>, e o dióxido de carbono deve prevalecer na atmosfera do forno.

Um tratamento químico é realizado antes da utilização do carvão na dessorção. Consiste na remoção de cálcio e sílica através de uma lixiviação em solução ácida diluída <sup>(50)</sup>. Desta forma, parte dos metais de base adsorvidos no carvão, como o níquel, também são eliminados, resultando num favorecimento da cinética de adsorção. O ácido empregado é, em geral, o clorídrico a 3% e, em função da possibilidade de formação de gás cianídrico, cuidados devem ser tomados quando da realização desta operação. Torna-se portanto mais indicado utilizar ácido nítrico, que oxida o cianeto contido a amoníaco.

### 3.3.- Troca Iônica com Resinas

A utilização de resinas de troca iônica para recuperação de ouro e prata de soluções cianetadas é tecnicamente possível. No entanto, os custos envolvidos são mais elevados do que os relativos à cementação com zinco. Dois aspectos principais contribuem para o fato: o alto custo representado pelo processo de dessorção e a não seletividade das resinas, que determina uma capacidade de carga em metais preciosos pequena. Entretanto, a técnica de resina em polpa (RIP) foi implantada na maior mina de ouro do mundo, denominada Muruntau (URSS), com capacidade de produção de 80 t/ano <sup>(21)</sup>. A implantação des

ta tecnologia, ainda sujeita a muitos questionamentos, é explicada em função das características específicas do minério e pelo responsável técnico pelo projeto, que possuía experiência em processamento de urânio. O tratamento de minérios de urânio freqüentemente utiliza a técnica de RIP. O processo de resina em polpa pode, portanto, se tornar viável economicamente, principalmente para minérios oxidados e com baixo teor de impurezas metálicas.

Assim como a recuperação com carvão ativado, a utilização de resinas de troca iônica é realizada em três estágios básicos: carregamento, eluição e recuperação.

O carregamento da resina utiliza colunas, em que o leito de resina é fluidizado, ou tanques com agitação. Os íons complexos de ouro e cianeto são extraídos por um mecanismo de troca, e as capacidades de carga média situam-se em  $2\text{kg/m}^3$  de resina seca. McGarvey e Sybron<sup>(56)</sup> relatam sobre resinas com capacidades de carga bem superiores ( $100\text{kg/m}^3$ ), que tornariam o processo vantajoso para lixívias clarificadas de cianetação em pilha.

A eluição da resina carregada não é uma operação simples. Caso sejam confirmadas as capacidades de carga de  $100\text{kg/m}^3$ <sup>(50)</sup>, a hipótese de queima deverá ser considerada. Por outro lado, é importante conseguir o barateamento dos custos da eluição para tornar viável a reutilização da resina. Soluções de cianeto de zinco, tiocianeto de amônia etc, foram testadas para a eluição. Outra possibilidade é o método da eletroeluição, onde a dessorção e a recuperação são simultâneas<sup>(50)</sup>.

A maioria dos desenvolvimentos realizados na área é proveniente da URSS, onde a técnica tem se difundido por algumas usinas espalhadas no território soviético<sup>(21)</sup>.

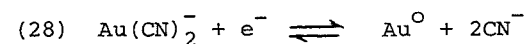
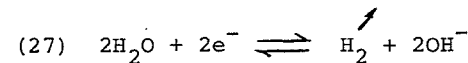
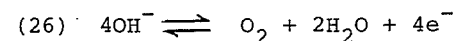
### 3.4.- Eletrorecuperação

O advento da recuperação do ouro por método

dos eletrolíticos remonta há quase 100 anos<sup>(50)</sup>, coincidindo com o desenvolvimento do método de cianetação para recuperação do ouro de minérios. Entretanto, os maus resultados obtidos naquela época, utilizando células convencionais, promoveram o desinteresse pela técnica. Foi somente com os avanços obtidos na tecnologia de adsorção em carvão ativado que a eletrorecuperação voltou a ser considerada como alternativa viável. Um novo modelo de célula, desenvolvido por Zadra<sup>(57)</sup>, com modificações substanciais de projeto, popularizou a utilização da eletrorecuperação como passo complementar à recuperação com carvão ativado.

Duas vantagens principais podem ser apontadas para a expansão da utilização do processo de eletrólise em relação à precipitação química. Primeiro, não há introdução de novas entidades químicas na solução, pois a redução é realizada por intermédio de elétrons. Segundo, o processo é mais seletivo, produzindo depósitos de pureza mais elevada, o que simplifica os métodos posteriores de purificação do ouro.

As reações eletrodicas que ocorrem no processo são as seguintes<sup>(58)</sup>:



A primeira reação representa o fenômeno anódico, onde íons hidroxila se oxidam produzindo oxigênio, água e elétrons que serão consumidos nas reações catódicas de redução do ouro e do hidrogênio. A formação deste gás, em reação concorrente com a deposição do ouro, é responsável pela eficiência de corrente catódica baixa. Devem ser consideradas também as reações de redução da prata e do cobre, se presentes em solução, bem como a possível oxidação de íons cianetos no anodo.

Os principais parâmetros que influenciam o processo de eletrorecuperação do ouro são:

- intensidade de circulação da solução;
- temperatura da solução;
- densidade de corrente;
- composição da solução e
- voltagem.

As soluções provenientes das etapas de des-sorção do carvão ativado são soluções relativamente purificadas, apresentando concentrações baixas em metais preciosos (da ordem de mg/l). É notório que a presença de hidróxido de sódio em solução aumenta a sua condutividade<sup>(58)</sup>. Em função dos teores baixos nos metais de interesse, as condições para sua deposição não são as ideais, já que não há grande disponibilidade de íons para redução nas proximidades da superfície catódica. Faz-se mister promover um suprimento de íons de ouro e prata no catodo, de forma a impedir que reações paralelas contribuam para a diminuição da eficiência de deposição. Assim, temperaturas elevadas e alta circulação da solução promovem maior condutividade da mesma, difusão mais rápida dos íons a depositar e menor solubilidade do oxigênio. A estes fatores alia-se o emprego de densidades de corrente baixas, que solicitam os íons para deposição com menos velocidade, permitindo que haja tempo para reposição dos já depositados. É a não existência de íons suficientes de ouro e prata na região catódica que promove a redução do hidrogênio, em reação consumidora de energia que não está sendo canalizada para produção dos metais de interesse.

Alguns tipos de células para eletrólise de soluções cianetadas foram desenvolvidos, podendo ser divididos em dois grupos principais: células cilíndricas, onde o fluxo da solução é perpendicular ao fluxo de corrente elétrica, e retangulares, onde os fluxos de corrente e solução são paralelos<sup>(59)</sup>. A Figura 7 apresenta desenhos esquemáticos destas células.

A célula ZADRA é do tipo cilíndrico. O cartucho catódico é constituído de plástico perfurado, recoberto de membrana porosa, onde é colocada a lã de aço (catodo). O tubo interno distribui a solução e também é o contato elétrico do catodo. O anodo é constituído de tela de aço.

A célula retangular apresenta esquema tradicional, onde os catodos e os anodos são substituídos por cartuchos de lã e tela de aço, respectivamente. Pesquisas realizadas demonstram que este tipo de célula apresenta maior eficiência que a cilíndrica.

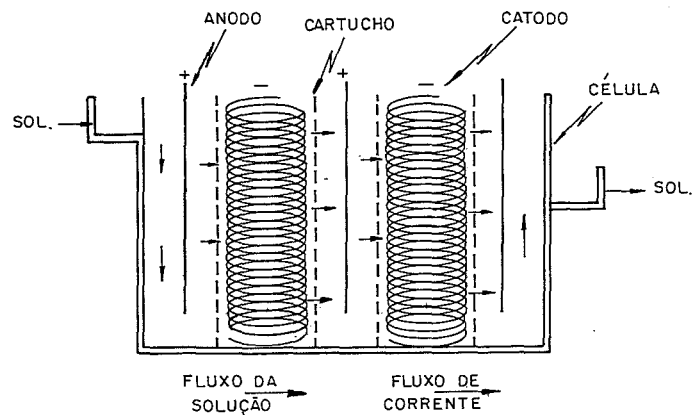
O National Institute for Metallurgy (NIM-África do Sul)<sup>(59)</sup> desenvolveu uma célula em que o catodo é constituído de grafite, de alta superfície específica. Esta modificação permite que, após a deposição, através da inversão de polaridades, o ouro e a prata recuperados sejam redepositados sobre catodos de titânio. Assim, os metais de interesse são obtidos em pureza muito mais elevada, desde que o depósito não seja aderente ao titânio. Este novo projeto está em fase de otimização, a fim de superar problemas operacionais existentes.

A recuperação do ouro contido na solução não necessita ser total em uma passagem pela célula. O processamento por recirculação pode ser empregado, bem como a solução que retorna para des-sorção do carvão, ou da resina, pode conter ouro. É interessante que pelo menos 60%<sup>(50)</sup> dos metais preciosos sejam recuperados por vez. O catodo apresenta teor de 50 a 80% em (Au + Ag).

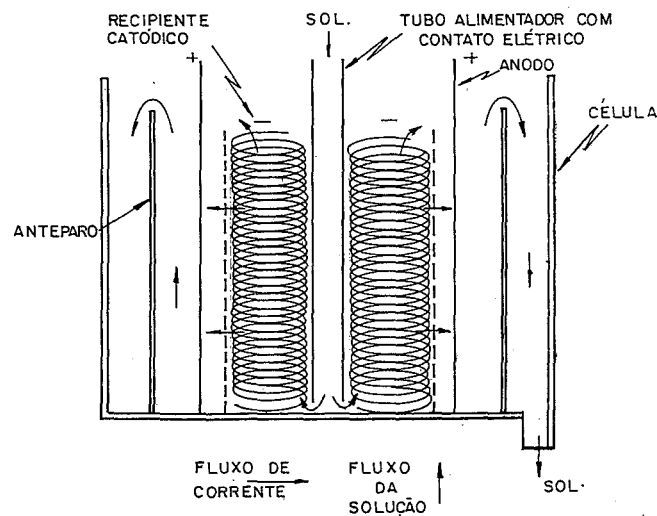
Esforços têm sido realizados com vistas a viabilizar a eletrorrecuperação direta de soluções cianetadas de ouro. No entanto, os problemas envolvidos são muitos, principalmente os relacionados às pequenas concentrações de ouro nas lixívias (0,8 a 2mg/l)<sup>(60)</sup> e à operação a temperatura ambiente, que aumenta a resistência do eletrólito.

#### 4. REFINO

Consiste na etapa final de processamento, permitindo a obtenção do metal purificado para comercialização. O material impuro a tratar denomina-se "bullion", e contém acima de 20%<sup>(61)</sup> em ouro. Podem ser identificados três tipos prin-



a) CÉLULA RETANGULAR



b) CÉLULA CILÍNDRICA

FIG 7 - ESQUEMA DE CÉLULAS DE ELETRORRECUPERAÇÃO

cipais de "bullion":

- material proveniente da precipitação com zinco;
- catodos da eletrorrecuperação de soluções cianetadas e
- aglomerados produzidos pela destilação de amálgamas e con-  
gêneres.

Os dois primeiros produtos impuros necessitam ser submetidos a uma etapa de pré-purificação antes de serem propriamente refinados.

O "bullion" produzido pela precipitação com zinco metálico possui composição variada, sendo um exemplo apresentado na Tabela 1<sup>(61)</sup>.

Ouro .....	19,3%
Prata .....	3,9%
Zinco .....	27,6%
Chumbo .....	3,8%
Cobre .....	2,7%
Mercúrio .....	2,7%
Outros Constituintes .....	10,0%
Umidade .....	30,0%

Tabela 1.- Composição Típica do Precipitado Aurífero.

As opções de pré-tratamento seriam um ataque químico, a quente, com ácido sulfúrico ou sulfato ácido de sódio e/ou uma fusão com escorificantes. O produto destas operações apresenta, normalmente, 70 a 80% em metais preciosos<sup>(15)</sup>.

Os catodos de lã de aço, carregados com ouro, apresentam composição variável dependendo das condições de processamento e, em geral, situam-se entre 50 e 80%<sup>(58)</sup> em ouro. Depois de removidos das células são submetidos a um ataque químico com ácido clorídrico, e em seguida fundidos, alcançando-se "bullions" com 90 a 92% em metais preciosos.

Os aglomerados provenientes da destilação de amálgamas apresentam pureza elevada, suficiente para fusão e

refino.

Os processos de refino de "bullions" de ouro são três: pirometalúrgico, eletrolítico e químico. A escolha do método mais adequado é função da natureza do material e da escala de produção desejada. Os processos de refino químico são os mais utilizados em pequena escala, principalmente por pequenos mineradores e joalheiros. No entanto, em termos de volume de produção, a conjunção refino pirometalúrgico-eletrolítico é responsável pela maior parte do ouro refinado mundialmente.

#### 4.1.- Refino Pirometalúrgico - Processo de Cloretação Miller

O refino de ouro por cloretação foi originalmente desenvolvido por Francis B. Miller na Casa da Moeda de Sidney, Austrália<sup>(62)</sup>. Consiste, basicamente, em borbulhar gás cloro através da massa fundida de ouro impuro, convertendo as impurezas metálicas - geralmente prata e metais de base (cobre, ferro, zinco e chumbo) - em seus respectivos cloretos, que são eliminados por serem voláteis à temperatura de processo ou, quando líquidos (Ag e Cu), por flutuarem na superfície do ouro fundido, de onde são retirados com o auxílio de uma concha.

A cloretação é usualmente empregada no refino de "bullions" de teor acima de 70% em ouro, onde a prata é a principal impureza, permitindo o refino de ligas, naturais ou artificiais, com exceção daquelas que possuam apreciáveis quantidades de metais do grupo da platina.

A cloretação é apropriada à produção em larga escala, podendo ser utilizada para produzir ouro de pureza igual ou mesmo maior que 99,9%<sup>(63)</sup>. No entanto, a baixa atividade dos traços remanescentes das impurezas, principalmente cobre e prata, quando a cloretação está próxima do final, resulta numa crescente reação do cloro com o ouro. O cloreto de ouro, sendo volátil, passa da zona de reação e, conseqüentemente, requer aparelhagens sofisticadas de coleta para sua recuperação,

onerando o processo. A cloretação Miller é, por esse motivo, geralmente recomendada para obtenção de ouro de título 995<sup>(63)</sup>, normalmente utilizado como reserva monetária.

Resumidamente, o processo consta de: fusão do ouro com adição de fundentes, injeção controlada de gás cloro, remoção das impurezas sob a forma de cloretos e verificação do final do refino<sup>(64)</sup>.

A fusão pode ser executada em alguns tipos de fornos, onde seja possível atingir uma temperatura em que a carga se encontre totalmente fluida (1150 - 1200°C)<sup>(64)</sup>. Os fornos de indução são particularmente indicados para o tratamento, observando-se as seguintes vantagens: redução significativa do tempo de fusão, não contaminação do ouro fundido e indução de turbulência no banho líquido, garantindo sua homogeneidade. Usualmente, o fundente empregado é o bórax, ou uma mistura de bórax, sílica e cloreto de sódio. As funções do fundente são absorver as impurezas, proteger o revestimento do cadinho e inibir a volatilização dos cloretos.

A admissão do cloro no banho fundido é feita através de uma lança de material refratário, e é controlada por uma regulagem da pressão do gás pelo operador, de maneira que não ocorra um borbulhamento excessivo do banho. O tempo de cloretação é uma função do fluxo de cloro e da composição do "bullion". A eficiência estequiométrica de consumo de cloro, para a obtenção do ouro refinado, é de cerca de 80%<sup>(65)</sup>.

A utilização de um sistema de capelas e dutos é imprescindível neste processo, em razão dos gases emanados do refino por cloretação que são, não só poluidores, como, freqüentemente, ricos em ouro.

Os principais parâmetros que influenciam a velocidade de refino pelo processo de cloretação Miller, segundo Stathan<sup>(66)</sup>, são: composição do "bullion", temperatura, fluxo e dispersão do cloro na carga fundida.

##### a) Composição do "Bullion"

Como já foi discutido, o objetivo principal

do refino é eliminar a prata e os metais de base presentes no "bullion", através da conversão destes em cloretos, pela injeção de gás cloro. É interessante, portanto, uma análise dos dados termodinâmicos relacionados à formação destes cloretos. A Figura 8 ilustra o Diagrama de Ellingham<sup>(67)</sup> para os elementos químicos de interesse. Os dados termodinâmicos mostram que, com iguais concentrações ou atividades, os cloretos com as maiores energias livres de formação negativa deveriam formar-se primeiro. Deste modo, observando a Figura 8, as impurezas metálicas deveriam ser eliminadas a 1150°C, na seguinte ordem: zinco, ferro, chumbo, prata e cobre. Sabe-se, evidentemente, que essas impurezas não estão presentes em iguais concentrações em um determinado "bullion", e que grandes variações de composição ocorrem entre uma partida de "bullion" e outra. Além disso, o processo de refino está sujeito à influência das pressões de vapor dos cloretos. Na prática, habitualmente, o ferro é a primeira impureza a ser eliminada, seguida do chumbo e do zinco. Tais cloretos são gasosos à temperatura de refino, causando alta turbulência e borbulhamento; nesta fase, a vazão do cloro deve ser necessariamente pequena. Somente após a quase completa remoção destes elementos, o cobre e a prata começam a formar cloretos. Como são líquidos à temperatura de refino, não há turbulência excessiva e a vazão pode ser aumentada.

Os metais do grupo da platina não reagem com o cloro e, portanto, permanecem na massa de ouro fundido. A presença destes elementos em quantidades substanciais invalida a utilização deste método de tratamento para obtenção de ouro refinado. No entanto, pode representar uma etapa do processo de purificação do ouro, principalmente nos casos em que a prata está presente em teores elevados (acima de 7%)<sup>(68)</sup>.

#### b) Temperatura

As reações que têm lugar durante o refino de ouro, entre o gás cloro e os metais de base e a prata, são todas exotérmicas. Deste modo, uma diminuição de temperatura, desde que se mantenha o "bullion" no estado líquido, favorecerá

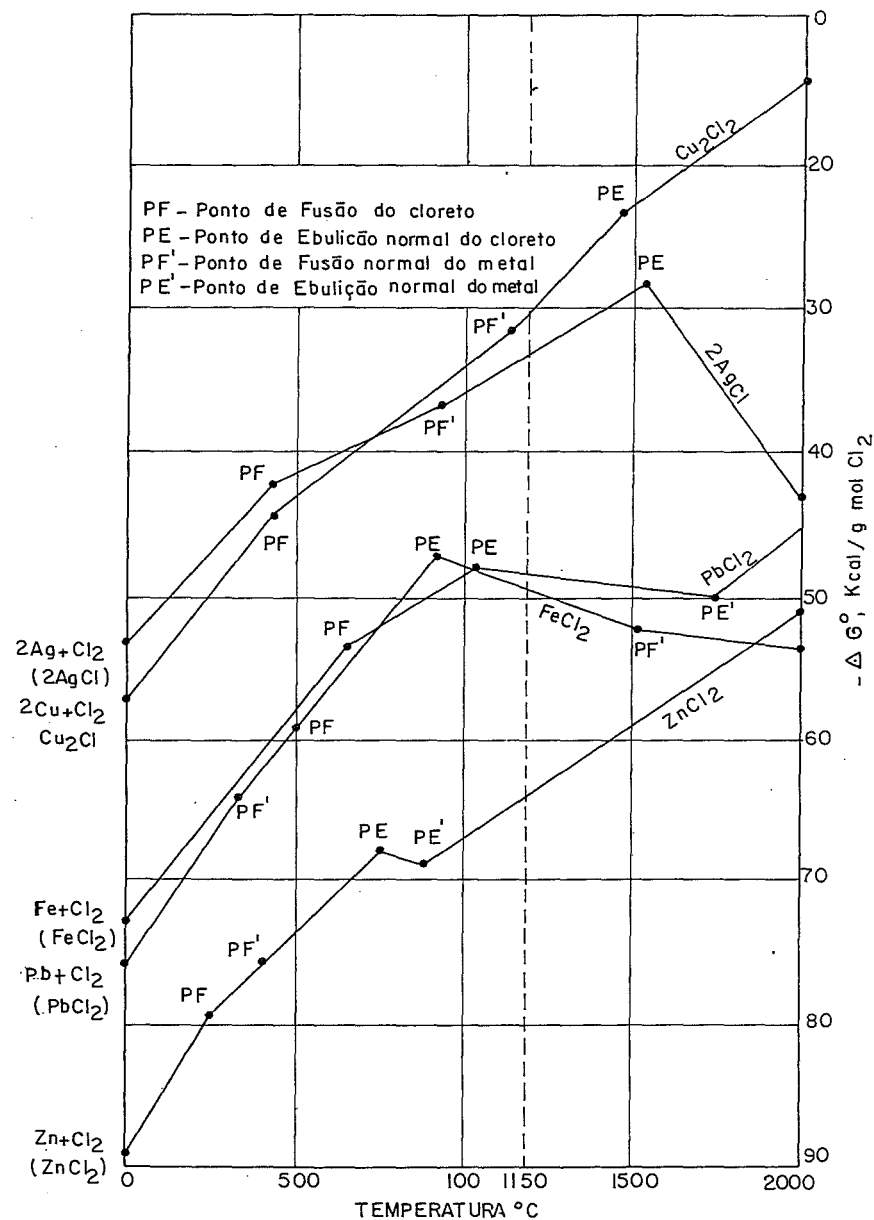


Fig. 8 - Diagrama de Ellingham - Energia livre padrão de formação dos vários cloretos em função da temperatura (Coyle, Statham)

a cinética destas reações.

c) Fluxo e Dispersão de Cloro na Carga Fundida

Durante o estágio inicial do refino, as bolhas formadas pelos cloretos gasosos se expandem e causam violentos movimentos de carga. Em seguida, existe um período de menor turbulência quando o cloro é rapidamente absorvido e convertido em cloretos líquidos. Este período dura até que as concentrações de cobre e prata caiam a níveis adequados. Neste ponto, há um decréscimo marcante na absorção do cloro.

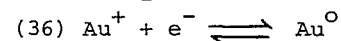
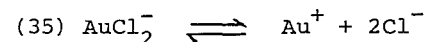
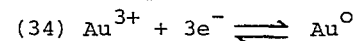
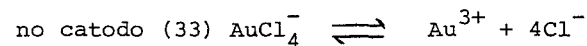
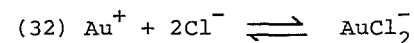
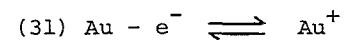
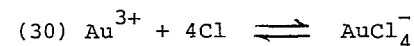
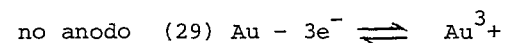
O aumento da produtividade deste processo relaciona-se principalmente com uma melhor forma de distribuição das bolhas de gás na massa fundida, já que o método se baseia numa reação gás-líquido. Para acelerar a velocidade do refino, a melhor solução parece ser a redução do tamanho das bolhas de gás cloro. Na ocasião da modernização da Rand Refinery (África do Sul)<sup>(64)</sup>, em 1966, com a introdução de operações de refino em grande escala, utilizando fornos de indução, foi realizada uma série de testes objetivando uma melhor distribuição do cloro no "bullion" fundido. Perfurando uma série de pequenos orifícios nas laterais dos tubos, foi obtido um aumento substancial na velocidade de refino, comparando com as obtidas anteriormente com tubos providos de um furo na extremidade inferior.

A grande vantagem do processo Miller é a rapidez do refino. O investimento na usina não é elevado, podendo ser a mesma facilmente expandida. A perda em ouro, além disso, é pequena (0,06% do ouro tratado)<sup>(64)</sup>; no entanto, a obtenção do ouro de título elevado (999,9) acarreta uma quantidade muito grande do metal que deve ser recuperada a partir dos gases emanados, encarecendo o custo do refino.

4.2.- Refino Eletrolítico - Processo Wohlwill

O processo de eletrorefino do ouro foi desenvolvido como resultado de experimentos efetuados, a partir de 1874, por Emil Wohlwill<sup>(69)</sup>. Consiste, em linhas gerais, em eletrolisar uma solução de ácido tetraclore áurico ( $\text{HAuCl}_4$ ), usando como catodos lâminas de ouro puro (99,99%) ou de titânio. Os anodos são obtidos por fusão e vazamento, em forma adequada, do ouro impuro a refinar. Estes anodos devem possuir classicamente uma pureza mínima de 95% para que o processo cumpra seu objetivo principal - o ouro dissolvido no processo anódico deve depositar-se no catodo em pureza não inferior a 99,95%. A lama anódica resultante do refino é constituída de cloreto de prata, ouro desproporcionado e, em menor escala, por ósmio, irídio e ródio, se presentes no ouro impuro<sup>(68)</sup>.

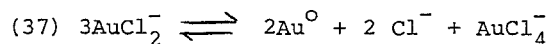
As reações gerais que ocorrem nos eletrodos são as seguintes<sup>(66)</sup>:



A reação de dissolução do ouro, que origina o íon  $\text{Au}^{3+}$ , embora predominante, não é a única a ocorrer no anodo. O íon dicloro-aurato (1), também formado, é instável em meio cloreto, reduzindo-se em sua maior parte a ouro elementar, através de uma reação de dismutação ou desproporção; conforme apresentado abaixo. Isto acarreta a presença de ouro na



lama anódica e conseqüentemente, uma diminuição da eficiência do processo<sup>(68)</sup>.



Os fatores de maior influência na eficiência do processo de eletrorrefino do ouro são: passivação anódica, reação de dismutação e pureza do depósito catódico.

A passivação anódica, abaixo da densidade de corrente limite, ocorre devido à formação de uma camada passivante de cloreto de prata na superfície anódica, favorecendo a oxidação do íon cloreto, presente no eletrólito, sobre a mesma. Este fato limita o processo de refino de ouro, utilizando corrente contínua, a um teor de prata máximo entre 6 e 8%. A utilização de correntes pulsantes permite estender este limite para 20% em prata<sup>(71)</sup>. Dentre os tipos de correntes pulsantes, aquele que classicamente é reconhecido como o que produz melhores resultados é a corrente alternada assimétrica. A técnica consiste em superpor uma corrente alternada a uma corrente contínua compensada, resultando na ascensão da senóide, em relação ao eixo das abscissas (frequências). No pequeno ciclo negativo de corrente formado, ocorre a inversão de polaridade nos eletrodos, promovendo a redução de íons hidrogênio no substrato anódico e o acúmulo de gás sob a camada passivadora (AgCl) que, então, se desprende, permitindo a realização do processo normal de dissolução do ouro, no ciclo positivo posterior<sup>(68)</sup>.

Em estudos realizados no CETEM<sup>(68)</sup>, foi possível constatar que a corrente reversa periódica pode ser utilizada no processo, com resultados comparativamente mais adequados do que os com a corrente alternada assimétrica. Este tipo de forma de onda apresenta uma vantagem de ordem operacional sobre a alternada assimétrica. O dispositivo elétrico para sua produção é bem mais simples de ser construído industrialmente do que para a outra forma de onda.

A reação de dismutação do íon  $\text{AuCl}_2^-$  implica numa reciclagem de material para fusão e novo refino, diminuindo sensivelmente a eficiência do processo. Os dados coletados

em bibliografia consultada<sup>(72,73)</sup> e nos trabalhos realizados<sup>(74)</sup> permitiram concluir que a temperatura e a agitação são os fatores de maior influência sobre a desproporção. Um aumento de temperatura de 25°C para 50°C pode ser responsável pela variação de 0,7% para 8%, em termos da percentagem do ouro dissolvido, que é retirado sob a forma de lama anódica<sup>(74)</sup>.

O depósito catódico deve estar dentro das especificações de pureza (99,99%) para o ouro eletrolítico do mercado; caso contrário, é necessário um duplo refino para torná-lo comercializável.

A Tabela 2 permite visualizar o efeito de alguns parâmetros no processo, em relação a um aumento dos valores dos mesmos.

O processo eletrolítico produz, em resumo, ouro quimicamente puro, com baixo consumo de energia e de reagentes químicos. O emprego de mão-de-obra é pequeno em uma área de construção limitada. Não se encontram dificuldades em refinar ouro contendo teores relativamente elevados de metais do grupo da platina. Entretanto, o empate de capital representado pelo ouro contido nos eletrodos e eletrólito pode ser considerável, principalmente se o refino for praticado em grande escala, sendo, portanto, um fator limitante na sua utilização.

#### 4.3.- Refino Químico

Existem dois procedimentos básicos de refino químico: água-régia e enquarteração.

O processo com água-régia caracteriza-se pela utilização deste reagente na dissolução do ouro para, posteriormente, precipitá-lo seletivamente. Portanto, o metal precioso é dissolvido e transferido para a solução, que passa então a ser o objeto de interesse. No processo de enquarteração o ouro impuro é fundido com cobre metálico, de forma a se obter uma liga com baixo teor em ouro. Esta é então submetida a um

PARÂMETROS (faixa de operação)	Efeitos sobre o processo (no nível superior dos parâmetros)
Densidade de corrente (7 a 15A.dm <sup>-2</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Responsável pelo nível de produção a ser alcançado.</li> <li>- Desestimula a reação de dismutação.</li> <li>- Promove depósitos mais coerentes e homogêneos.</li> <li>- Aumenta o gasto energético.</li> </ul>
Temperatura (50 a 75°C)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intensifica a reação de dismutação.</li> <li>- Promove uma maior solubilidade dos cloretos possivelmente formados na dissolução anódica.</li> <li>- Promove depósitos mais rugosos.</li> <li>- Diminui o consumo energético.</li> <li>- Aumenta a eficiência de dissolução anódica.</li> </ul>
Agitação (não agitado ou com circulação suave)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Favorece a reação de dismutação.</li> <li>- Promove depósitos mais rugosos.</li> <li>- Promove a homogeneização do eletrólito.</li> <li>- Aumenta as eficiências de corrente.</li> <li>- Diminui o consumo de energia.</li> </ul>
Concentração de ouro na solução (60 a 120g.l <sup>-1</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Promove depósitos mais homogêneos.</li> <li>- Diminui o consumo de energia.</li> <li>- Permite a utilização de densidades de correntes mais elevadas.</li> </ul>

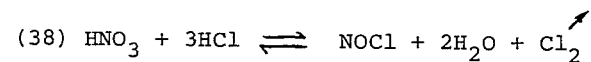
Tabela 2.- Efeito de alguns parâmetros sobre o processo de eletrólise.

ataque químico com ácido nítrico a quente, restando, como fase sólida, apenas o ouro, que, no decorrer do processo, não muda de estado físico.

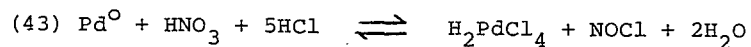
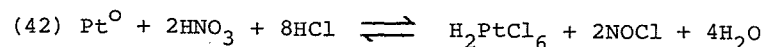
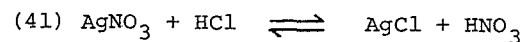
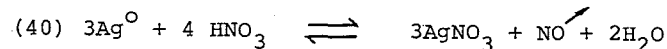
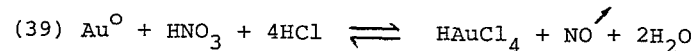
#### 4.3.1.- Método da Água-régia

O processo com água-régia apresenta um inconveniente, que é a formação de diversos tipos de efluentes gasosos que são frequentemente muito tóxicos. No entanto, as pequenas quantidades de material a refinar (em média até 3kg) permitem o processamento seguro com a utilização de uma capela de laboratório químico<sup>(75)</sup>. O preparo do reagente deve ser efetuado no momento de sua utilização, a fim de que a eficiência de ataque seja máxima.

A equação química que traduz a formação da água-régia é:



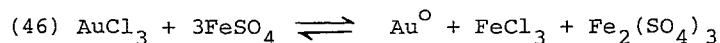
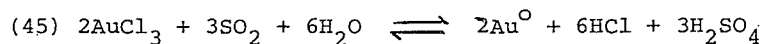
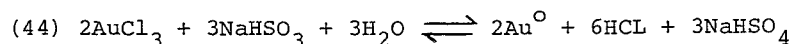
As reações da água-régia com os metais de interesse são:



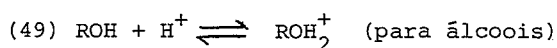
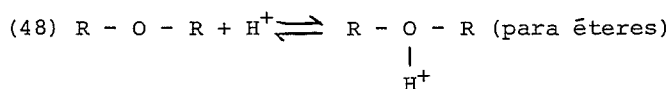
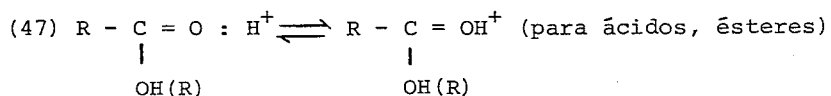
permanecendo insolúveis, no caso de estarem presentes, o ródio, rutênio e irídio, que se juntam ao precipitado de cloreto de prata normalmente formado.

O excesso de ácido nítrico, proveniente da água-régia, é removido, após a reação, por aquecimento da solução ou reação química. Em seguida, a obtenção do ouro puro pode ser realizada por dois caminhos: precipitação por reagentes químicos ou extração por solventes orgânicos.

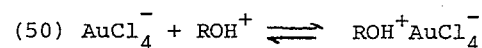
Existem diversos compostos químicos que permitem a precipitação do ouro a partir da solução formada, a saber: bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) etc. As reações químicas correspondentes são:



A maioria dos reagentes propostos para a extração de  $\text{Au}^{3+}$ , em meio cloreto, constitui-se de moléculas contendo ligações C-O. Provavelmente, o extratante seletivo mais recente para o ouro é o dietil-éter<sup>(78)</sup>. O dibutil carbitol, também um éter de cadeia longa, é empregado no refino comercial do ouro em presença da platina. Não somente éteres são capazes de extrair o ouro. Tem sido reportado que ácidos carboxílicos de cadeia longa também o fazem, bem como álcoois, ésteres e cetonas<sup>(78)</sup>. Não resta dúvida de que o mecanismo de extração para esta ampla variedade de solventes é similar, e envolve a protonação do oxigênio acoplado à cadeia carbônica, formando assim a base conjugada (reações 47, 48 e 49).



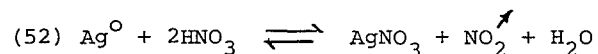
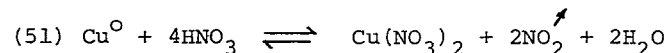
O ouro é extraído por um mecanismo de troca iônica normal, formando um par iônico forte<sup>(79)</sup>:



Alguns autores<sup>(77)</sup> propõem um processo envolvendo esta reação, para obter ouro puro diretamente das soluções orgânicas ricas. A fase orgânica, carregada em ouro, é colocada em contato com uma solução 1,5M em ácido nítrico, e, nesta concentração, somente o metal de interesse é apreciavelmente extraído. Em seguida, o ouro é reduzido com a utilização de uma solução levemente aquecida de ácido oxálico.

#### 4.3.2.- Método da Enquartação

Este refino<sup>(74)</sup> consiste em fundir o ouro, em geral que possua alto teor em prata, com uma massa de cobre superior ao peso deste material a refinar. Após esta fusão, o material é vazado em forma de grânulos, a fim de facilitar a digestão da liga formada. As principais reações de interesse são:



O ataque químico do material gera uma quantidade muito elevada de óxido nítrico ( $\text{NO}_2$ ), de cor castanha, bastante tóxico, devendo, por isso, ser neutralizado ou capturado por um sistema de exaustão interligado com uma torre de lavagem de gases.

Após a digestão da liga, permanece no fundo do recipiente um resíduo finamente dividido de ouro, que deve ser lavado diversas vezes com água e, em seguida, com hidróxido de amônia para livrá-lo de sais de cobre e prata.

Após estas lavagens iniciais, o resíduo me

tálico deve ser lavado repetidas vezes com água quente e, em seguida, colocado para secar em estufa para posterior fusão.

A solução resultante, junto com as águas de lavagem, deve ser tratada para se recuperar a prata e o paládio, se presentes.

#### 4.3.3.- Tratamento de Lamas Anódicas

Parte da produção mundial de ouro é proveniente do tratamento de resíduos das indústrias de obtenção do cobre, níquel e chumbo. Nos dois primeiros casos o resíduo denomina-se lama anódica, e é obtido na etapa de eletrólise, que constitui a fase final de produção do cobre e do níquel. Na metalurgia do chumbo os metais preciosos contidos no minério tratado são recuperados como parte de uma escória do forno.

A lama anódica do cobre possui composição variável, de acordo com o cobre "blister" que lhe deu origem. O teor de metais preciosos situa-se entre 20 e 50%<sup>(81)</sup>. A lama é tratada em fornos para oxidação do cobre presente e, em seguida, lixiviada com ácido sulfúrico. O resíduo, quase isento de cobre, é filtrado, lavado e processado em fornos para escorificação de impurezas (As, Sb, Pb, Se, Te)<sup>(82)</sup>. O metal aí produzido constitui-se de cerca de 97% de prata e 2% de ouro. O refinamento eletrolítico desta prata impura produz uma lama anódica contendo basicamente ouro e pequenas percentagens de metais do grupo da platina. A lama segue, então, um dos processos de purificação já descritos.

A lama anódica do níquel é tratada de forma a produzir anodos secundários com 73% de níquel e 24% de cobre<sup>(81)</sup>. A lama anódica do refino secundário possui cerca de 2% de metais preciosos e é, então, lixiviada com ácido sulfúrico, produzindo um resíduo que segue caminho similar ao anterior.

Os metais preciosos são recuperados na metalurgia do chumbo através do processo Parkes<sup>(13)</sup>, onde zinco me-

tálico é utilizado para captar o ouro e a prata, pela formação de ligas com ponto de fusão maior do que o do chumbo. Estes compostos são mais leves, e são recuperados com uma escória, apresentando um teor da ordem de 11 a 20% em metais preciosos. Em seguida, o zinco presente é removido por destilação em retortas, e o chumbo e resíduos do zinco, por escorificação (copelação). A prata impura resultante é encaminhada para o eletrorefino, onde é produzida lama anódica contendo ouro.

#### 5. USINAS METALÚRGICAS

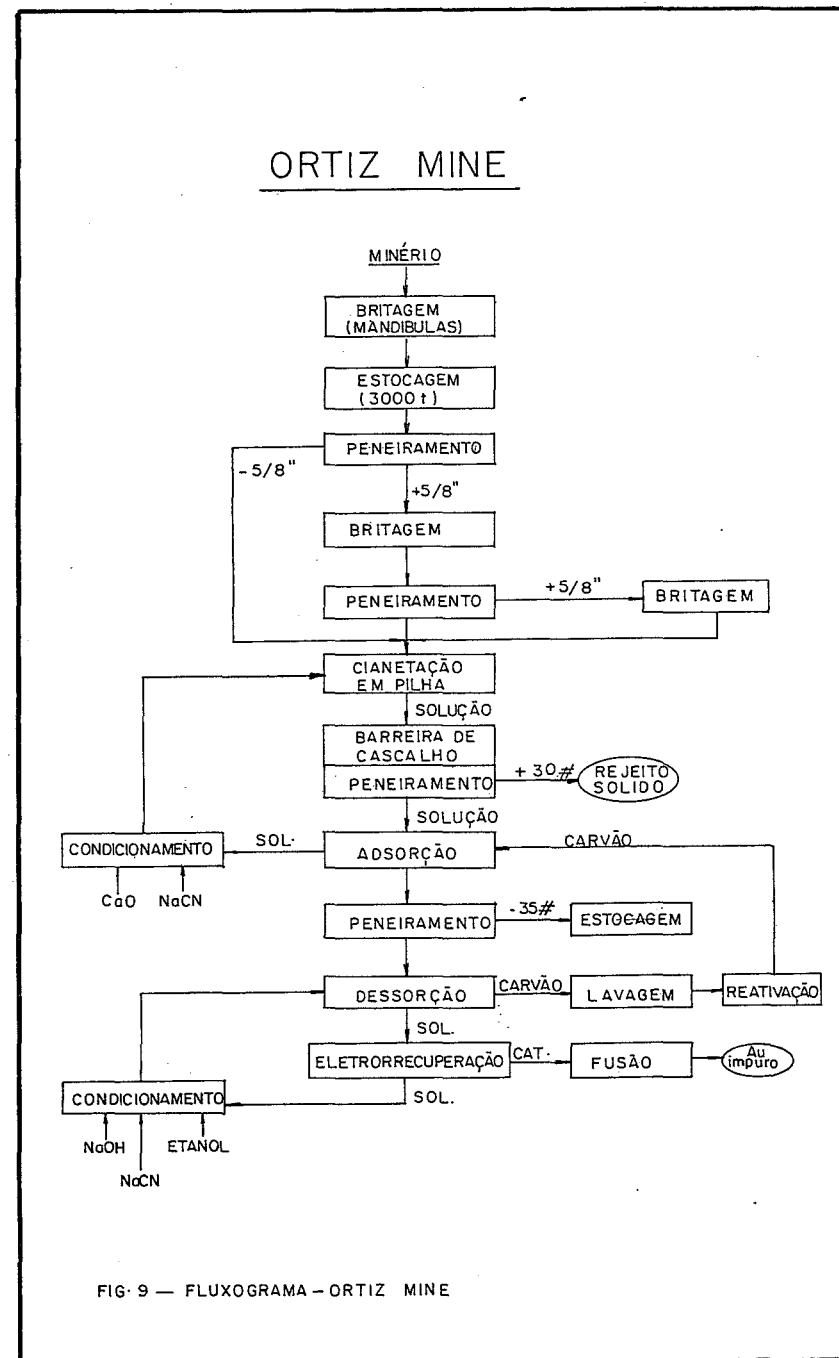
Neste item serão apresentados exemplos com alguns dados de operação, custos e fluxogramas<sup>(21)</sup> simplificados de usinas metalúrgicas produtoras de ouro. O objetivo é permitir uma visualização integrada das diversas etapas e técnicas até aqui abordadas. As usinas referenciadas são as seguintes:

- 5.1.- Ortiz Mine, pertencente à Gold Fields Mining Corporation;
- 5.2.- Elandsrand Gold Mine, pertencente à Anglo American Corporation of South Africa;
- 5.3.- Battle Mountain, pertencente à Duval Corporation e
- 5.4.- Jerrit Canyon, pertencente à Freeport Gold Company.

5.1.- ORTIZ MINE - GOLD FIELDS MINING CORP.\*

- . Localização - 40km de Santa Fé - Novo México
- . Minério - Ouro confinado em brechas quartzíticas
- . Teor de Ouro - 1,89g/t
- . Mineração - Céu aberto
- . Capacidade - 680.000t/ano
- . Recuperação - 70 a 80%
- . Pilhas - 8 pátios de (61 x 58 x 3,4)m com 13.600t de minério em cada um.
- . Granulometria - < 5/8"
- . Ciclos - Lixiviação - 5 semanas  
Total - 8 semanas
- . Lixívia - 0,8g/l NaCN; pH = 10,8
- . Consumo de Reagentes - NaCN - 0,75kg/t  
CaO - 2kg/t
- . Capacidade de Carga do Carvão - 6kg/t
- . Perda de Carvão - 0,0005kg/t
- . Empregados - 46
- . Custos Operacionais por Tonelada Curta (US\$)
  - Mineração - 2,80
  - Demais Operações - 3,57
- . Investimento - 12 a 13 milhões (US\$)
- . Reserva Estimada - 3.600.000t

\* dados de 1980

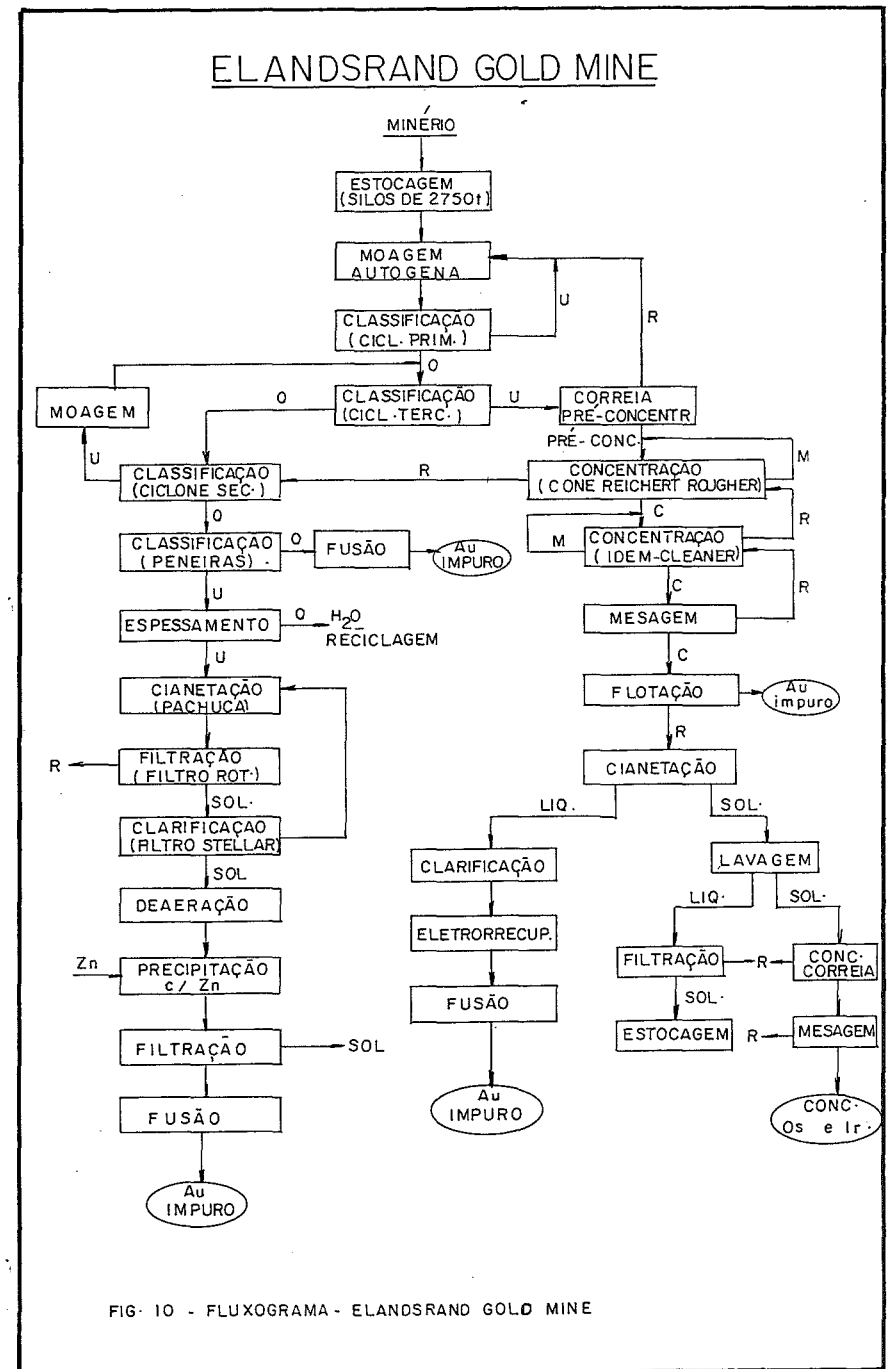


## 5.2.- ELANDSRAND GOLD MINE - ANGLO AMERICAN CORP.\*

- . Localização - Carletonville, Transvaal, Afr. do Sul
- . Minério - Veios contendo ouro livre
- . Teor de Ouro - 5,78g/t
- . Mineração - Subterrânea
- . Capacidade - 1º estágio : 4500t/dia  
2º estágio : 6000t/dia
- . Recuperação - 95,2%
- . Tempo de Cianetação - 44h
- . Empregados - Mina - 7572  
Outros - 187
- . Consumo de Energia - 57,8kWh/t
- . Consumo de Água - 800ℓ/t
- . Custos por Tonelada Curta (US\$)
 

- Mineração	- 36,83
- Outras Operações	- 4,87
- Mão-de-Obra	- 0,61
- Suprimentos	- 2,35
- Energia	- 1,49
- Diversos e Indireto	- 0,42
- Total	- 46,57
- . Reserva Estimada - 60.000.000t

\* dados de 1980

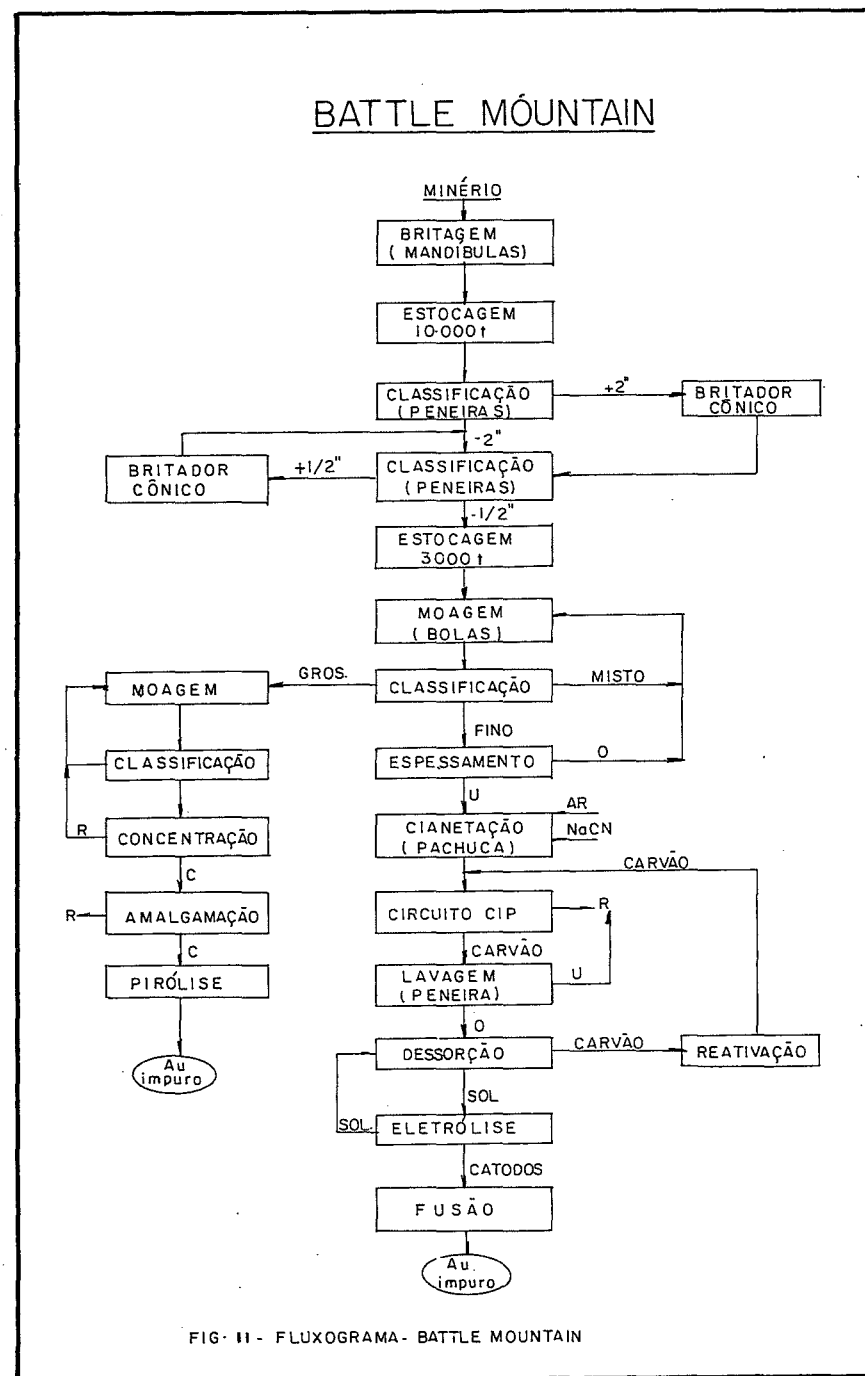


## 5.3.- BATTLE MOUNTAIN - DUVAL CORP.\*

- . Localização - Lander County, Nevada, EUA
- . Minério - Sulfetos primários com capeamento oxi
- . Teores - Au = 3,40g/t  
Ag = 2,74g/t
- . Mineração - Céu aberto
- . Capacidade - 2720t/dia
- . Recuperação - 92,5% Au e 40% Ag
- . Tempo de Cianetação - 48h
- . Tempo no Circuito CIP - 6h
- . Capacidade de Carga do Carvão - 1,7kg/t - Au  
0,7kg/t - Ag
- . Perda de Carvão - 0,1kg/t
- . Concentração - 25 a 30g de carvão/l de polpa
- . Empregados - 271
- . Consumo de Energia - 22kWh/t
- . Consumo de Água - 1500ℓ/t
- . Consumo de Reagentes - NaCN - 1 a 2kg/t  
CaO - 10 a 15kg/t
- . Custos por Tonelada Curta (US\$)
 

- Mineração	- 0,86
- Outras Operações	- 13,21
- Mão-de-Obra	- 2,35
- Suprimentos	- 8,45
- Energia	- 0,78
- Diversos e Indireto	- 1,13
- Total	- 27,27

\* dados de 1979



## 5.4.- JERRIT CANYON - FREEPORT GOLD CO.\*

- . Localização - Norte de Elko, Nevada, EUA
- . Minério - Oxidado e carbonáceo. Ouro disseminado, com baixo teor de sulfetos associados. O material carbonáceo contém 1,5% de carbono orgânico
- . Teor de Ouro - Oxidado - 6,2g/t  
Carbonáceo - 9,6g/t
- . Mineração - Céu aberto
- . Capacidade - 3000t/dia
- . Recuperação - 85 a 88%
- . Tratamento dos dois tipos de minério independentemente nos circuitos CIL.
- . Tratamento do Carbonáceo
  - Pré-oxidação com oxigênio (vapor), 70 a 80°C, em 6 a 7,5psi, por 18h. Adição de NaOH para neutralização do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formado
  - Cloração (Cl<sub>2</sub>), 50 a 60°C
- . Tempo de Residência na Lixiviação - 24h
- . Capacidade de Carga do Carvão - 3,2kg/t
- . Concentração - 24g carvão/l de polpa
- . Perda de Carvão - 0,05kg/t
- . Empregados - 220
- . Produção - 22kg Au/dia

\* dados de 1982

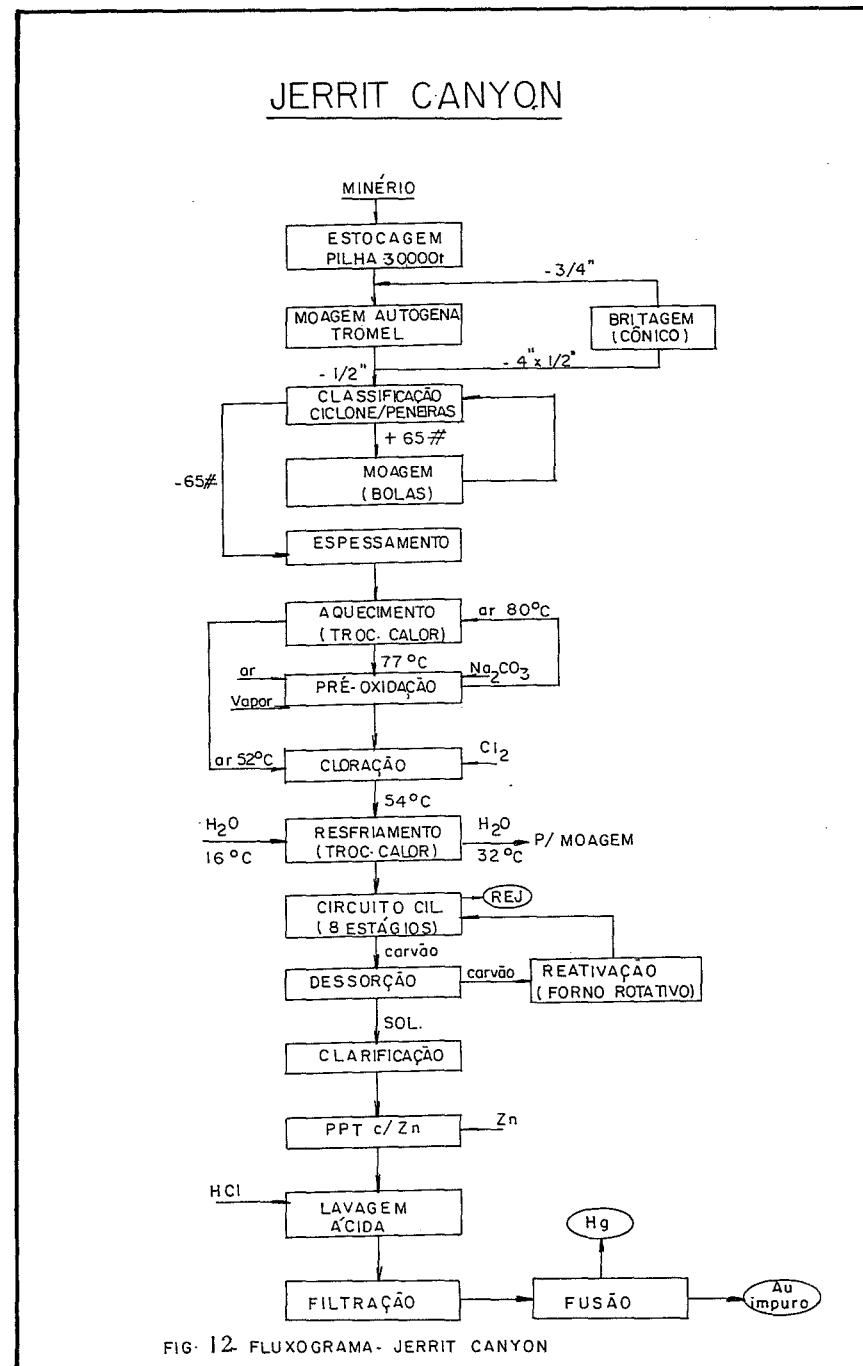


FIG. 12. FLUXOGRAMA - JERRIT CANYON



## 6. EFLUENTES E NEUTRALIZAÇÃO

A maioria das usinas que utilizam a técnica de cianetação recircula o máximo possível dos efluentes líquidos, dentro do processo. Em geral são construídas barragens de rejeitos para onde são canalizadas as soluções e/ou polpas já tratadas.

Alguns tipos de técnicas de cianetação (percolação, agitação convencional) permitem a recirculação imediata das soluções, após um acerto na composição de cianeto e pH, enquanto nos processos CIP e CIL é imprescindível a utilização da barragem de rejeitos como decantador, para separação dos sólidos em suspensão. O projeto da barragem é de suma importância, devendo incluir fatores de segurança, índice pluviométrico e resistência do terreno de assentamento, entre outras coisas.

O tratamento dos efluentes, para neutralização do cianeto contido, pode utilizar técnicas diversas:

- degradação natural (volatilização, biodegradação, oxidação),
- oxidação química (cloração alcalina, ozonização, oxidação com peróxido de hidrogênio, hipocloritos,  $SO_2$ ),
- processos eletrolíticos, que são também regenerativos para o cianeto contido.

A maioria das usinas utiliza a degradação natural como forma de tratamento. São utilizadas bombas para jogar a solução a alguns metros de altura, dentro da barragem, de forma a otimizar o contato com o ar, que acelera a degradação do cianeto.

Outros métodos que já são utilizados industrialmente são a degradação com bactérias (Homestake Mining Co. - Canadá), dióxido de enxofre (Emperor Gold Mining nas Ilhas Fiji e em Kalgoolie - Austrália), a cloração alcalina (Carlin Gold Mining Co. - EUA e Caroline Mines - Canadá).

Compostos de cianeto, suas soluções e prin

cipalmente o gás cianídrico, liberado no contato destes com ácidos, são extremamente tóxicos. As soluções de cianeto, bem como o gás cianídrico, podem ser absorvidos pela pele. Os primeiros sintomas de envenenamento são uma fraqueza geral, dificuldade crescente de respiração, dor de cabeça, náuseas e vômitos, rapidamente seguidos por inconsciência e morte.

O valor limite de tolerância no ar é de 5ppb em concentração de  $CN^-$ . Nos efluentes líquidos a concentração para descarte deve estar abaixo de 0,5ppm.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. ELSNER, L. Über das Verhalten Verschiedener Metalle in einer wässrigen Lösung von Cyankalium. J. Prakt. Chem., v. 37, p. 441-446, 1846.
2. BODLANDER, G. Die chemie des cyanidverfahrens. Zh. Angew. Chem., vol. 9, 1896, 583-587.
3. BARSKY, G. et alii Dissolution of gold and silver in cyanide solution. Am. Inst. Min. Metall. Eng. Trans., v. 112, p. 660-677, 1934.
4. BOONSTRA, B. Über die Lösungsgeschwindigkeit von Gold in Kaliumcyanid - Lösung. Korros. Metallschutz, v. 19, p. 146-151, 1943.
5. HABASHI, F. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solutions. V.S. Bureau of Mines, Washington. Bulletin, n. 59, Apr. 1967.
6. KUDRYK, V.; KELLOGG, H.H. Mechanism and rate controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solutions. J. Metals, v. 6, p. 541-548, 1954.
7. KAKOVSKII, I.A.; KHOLMANIKH, YU. B. The Kinetics of the silver cyaniding process. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Tekh. Nauk. Met. i Toplivo, (5): 97-106, 1959.
8. KAKOVSKII, I.A. The theory of hydrometallurgy of the noble metals. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Tekh. Nauk. v. 7, p. 29-34, 1933.
9. KAKOVSKII, I.A.; TYURIN, N.G. Reaction of gold in polysulfide solution at elevated temperatures and pressures. Izv. Vissh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Met., v. 6, p. 104-111, 1962.
10. BRETHRICK, L. Hazards in the Chemical Laboratory. 3. ed. London, Alden Press, 1981.
11. GRANATO, M. Processamento de minérios de ouro - estudo em escala de laboratório. In: ENCONTRO NACIONAL DE HIDROMETALURGIA E TRATAMENTO DE MINÉRIOS, 11, Natal (RN), Out. 1985. Anais.
12. KAKOVSKII, I.A. Study of kinetics of certain hydrometallurgical processes. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Tekhn. Nauk, v. , p. 125-143, 1964.
13. KUZMIN, B. et alii. General metallurgy. Moscow, Peace Pub.
14. JULIAN, H.F.; SMART, E. Cyaniding gold and silver ores. 3. ed., London, Griffin, 1922.
15. ADAMSON, R.S. Gold metallurgy in South Africa. Johannesburg, 1972.
16. BHAPPU, R.B. In-situ mining technology. Underground Space, v. 2, p. 211-221, 1978.
17. FLETCHER, J.B. In-Place leaching - Miami Mine, Arizona, In: AIME ANNUAL MEETING, New York, Mar. 1971. Proceedings. New York, Soc. of Min. Eng. March 1971.
18. WARD, M.H. Surface blasting followed by in-situ leaching the Big Mike Mine. In: SOLUTION MINING SYMPOSIUM, AIME, Dallas, Texas, Feb. 25-27, 1974. Proceedings, p. 243-253.
19. LEWIS, A.E. Chemical mining of primary copper ores by use of nuclear technology. In: SYMPOSIUM OF ENGINEERING WITH NUCLEAR EXPLOSIVES, Las Vegas, Nevada, Jan. 1970. Proceedings.
20. POTTER, G.M et alii. Feasibility of in-situ leaching of metallic ores other than copper and uranium. Mountain States Research & Development, Tucson, Arizona. Report May 1981.
21. MC. QUINSTON, F.W. JR.; SHOOMAKER, K.S. Gold and silver cyanidation plant practice monograph. New York, Society of Min. Eng. of AIMMPE, 1981.
22. MUNIZAGA, F.G. Datos básicos de diseño para la lixiviación

- em pilas de minerales de oro y plata. *Minerales*, 38, (161): 17-22.
23. DUNCAN, D.M.; SMOLLK, T.J. How Cortez gold mines heap-leached low grade gold ores at two Nevada properties, *E/MJ*, p. 65-69, July 1977.
24. CHASE, C.K. et alii. The glitter gets better - the two year record of heap leaching at Smoky Valley. *Min. Div.*, In: AIME. ANNUAL MEETING, Feb. 1980.
25. LEWIS, A. Leaching and precipitation technology. *E/MJ*, June, p. 48-56, 1983.
26. O'BRIEN, R.J. Agglomeration pre-treatment in the heap leaching of gold em silver. *J. Symp. Australas. Inst. Min. Metall.*, v. 32, p. 297-311, 1982.
27. HAUSEN, K.R.N.; LASHINGER, J.E. The roasting of refractory gold ores and concentrates, NIM Report R. 85, Jan. 1967.
28. GRANATO, M.; PENNA, M.T.M. Beneficiamento e extração de ouro e prata de minério sulfetado. *Min. e Met.*, (438): 34-42, Set. 1982.
29. ARCHIBALD, F.R. Roasting arsenical gold ores and concentrates. *Can. Min. Met. Bull.*, p. 76-86, Mar. 1949.
30. BEREZOWSKY, R.M.G.S.; WEIR, D.R. Pressure oxidation for treating refractory uranium and gold ores. In: ANNUAL CONFERENCE OF METALS OF CANADIAN INSTITUTE MINING AND METALLURGY, 22, Edmonton, Canadá, Aug. 1963. *Proceedings*.
31. PIETSCH, H.B. et alii. Research of pressure leaching of ores containing precious metals. *Erzmetall.* 251-265, (6), 1983.
32. ANDRADE, T.R.; CASSA, J.C.S. Lixiviação bacteriana de minérios de ouro. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 11, Natal (RN), Out. 1985. *Anais*.

33. LAWRENCE, R.W.; BRUYNESTEYN, A. Biological pre-oxidation to enhance gold and silver recovery from refractory pyritic ores and concentrates. *CIM Bull*, 76(857): 107-110, Sep. 1983.
34. GOLDBLATT, E.L. et alii. Gold recovery from arsenopyrite/pyrite ore by bacterial leaching and cyanidation. In: RECENT PROGRESS IN BIOHYDROMETALLURGY, Italy, May 1983. *Proceedings*. p. 627-641.
35. RENNER, C.W. et alii. Economics of bacterial leaching of refractory gold ores and concentrates. *Arab Min. J.*, 5, (1), 1985.
36. KOROBUSHKING, E.D. et alii. Biogeochemistry of gold, *Ecol. Bull*, v. 35, p. 325-333, 1983.
37. ROLAND, W.N. Recovery of gold from active carbonaceous ores at McIntyre, In: MEETING OF CANADIAN MINING PROCESS ASSOCIATION, 3, Ottawa, Jam. 1971. *Proceedings*.
38. GUAY, W.J.; PETERSON, D.G. Recovery of gold from carbonaceous ores at Carlin, Nevada. *AIME Transact*, v. 254, p. 102-104, Mar. 1973.
39. PYPER, R.A.; HENDRIX, J.L. Extraction of gold from finely disseminated gold ores by use acid thiourea solution, In: EXTRACTION METALLURGY, London 1981. *Proceedings*. p. 57-75.
40. GROENEWALD, T. Potential applications of thiourea in the processing of gold. *J. of. South Afr. Inst. Min. Metall.*, p. 217-223, June 1977.
41. GARCIA, J.A. Planta piloto de precipitación de oro por el proceso de Merrill y Crowe, *Inst. de Invest. Mineras*, San Juan, Arg.. Informe 187, 1983.
42. POTTER, G.M - Merrill - Crowe Precipitation of precious metals by zinc dust. *Mountain States Research & Development*, Tucson, Arizona. Report, 1980.
43. DAVIS, W.M Use of carbon for the precipitation of gold from solution and subsequent burning. *U.S. Patent* 227-

- 963, May, 1980.
44. HALL, K.B. Homestake uses carbon-in pulp to recover gold from slimes. World Mining, p. 44-49, Nov. 1974.
45. Mc DOUGALL, G.J.; HANCOCK, R.D. Activated carbons and gold; a literature survey. Minerals Sci. Eng., 12 (2): 85-99, Apr. 1980.
46. Mc DOUGALL, G.J. et alii The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon. J. of South Afr. Inst. Min. Metall., p. 344-358, Sep. 1980.
47. BOEHME, W.R.; POTTER, G.M. Ultimate loading and ionic contaminant effect on loading rates. Mountain States Research & Development. Report, 1984.
48. DAVIDSON, R.J. et alii. The use of activated carbon for recovery of gold and silver from gold-plant solutions. J. of South Afr. Inst. Min. Metall., p. 281-297, May 1979.
49. OLLIVIER, P. et alii. Valorisation d'un mineral aurifere argileux par le procede charbon em pulpe. Ind. Minerale. p. 545-553, Nov. 1982.
50. JHA, M.C. Recovery of gold and silver from cyanide solutions. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PRECIOUS METALS RECOVERY, 1, Reno, Nevada, June 1984. Proceedings.
51. LLOYD, G.W.; SEHIC, O.A. Carbon - in - pulp test work and flow sheet development. In: AUSTRALASIAN INSTITUTE OF MINING METALLURGY CARBON IN PULP SEMINAR, July 1982. Proceedings.
52. ZADRA, J.V. et alii. Process for recovering gold and silver from activated carbon by leaching and electrolysis. U.S. Bureau of Mines, Washington. Report of Investigations, n. 4843, 1952.
53. POTTER, G.M.; SALISBURY, H.P. Innovations in gold Metallurgy. Min. Congr. J., p. 56-57, July 1974.
54. DAVIDSON, R.J.; VERONESE, V. Further studies on the elution of gold from activated carbon using deionized water, J.

- South Afr. Int. Min. Metall., p. 254-261, July 1977.
55. HEINEN, H.J. et alii. Gold desorption from activated carbon with Alkaline Alcohol Solutions. In: WEISS, A. World Min. Metals. Technol. New York, AIME, 1976. cap. 33, p. 551-563.
56. Mc GARVEY, F.X. Recovery of gold by ion exchange. In: GOLD and silver recovery. Innovation, Bethlehem, Randol Int. Ltd. Nov. 1981. v. 2, p. 1107-1111.
57. ZADRA, J.B. A process for the recovery of gold from activated carbon by leaching and electrolysis. U.S. Bureau of Mines. Washington. Report of Investigations, n. 4672. 1950.
58. FILMER, A.O. The Electrowinning of gold from carbon in pulp eluates of gold. In: SYMPOSIUM ON CARBON-IN-PULP TECHNOLOGY, Murdoch University, Aus. I.M.M., Dec. 1982. Proceedings.
59. KAMMEL R.; LIEBER, H.W. Electrolytic recovery of gold from concentrated aurocyanide solutions. In: HIDROME TALLURGY: Research, Developments and Plant Practice. New York, Met. Soc. AIME, 1982. p. 689-704.
60. EISELE, J.A. et alii. Staged heap leaching and direct electrowinning. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM PRECIOUS METALS RECOVERY, 1, Reno, Nevada, June 1984. Proceedings.
61. WALTER, G.A. The chemical treatment of gold slime for the recovery of high purity gold and silver. In: AUSTRALASIAN INSTITUTE MINING METALLURGY, 180, 1956. Proceedings. p. 21-54.
62. MILLER, F.B. Toughening gold bullion, refining gold alloys. British Pat. n. 1767, June 1867.
63. ROSE, T.K.; NEWMAN, W.A.C. The metallurgy of gold, 1973.
64. BARBOSA, J.P. et alii. Projeto refino de ouro. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. Relatório de 1<sup>a</sup> fase, 1979.

65. RICHARDS, A.F. The refining of gold and silver. Johnson Matthey & Co. Ltd.
66. STATHAN, E.F. et alii. Some aspects of electrolytic gold refining as applied to South African Mine Bullion, J. South. Afr. Inst. Min. Metall., June, 1968.
67. KELLOG, H.H. Thermodynamic relationship in metallurgy. Trans. AIME, v. 188, June, 1950.
68. GRANATO, M. Refino eletrolítico de ouro com alto teor de prata. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. Relatório técnico, n. 12, 1983.
69. WOHLWILL, E. Electrochem Ind., n. 1, p. 157, 1903; n. 2, p. 221, 1904; n. 6, p. 450, 1908.
70. GRANATO, M.; VILLAS BÔAS, R.C. Efeito de alguns parâmetros no eletrorrefino de ouro. Metallurgia, 38 (301) dez. 1982.
71. WAN, C.C. et alii. The application of pulsed plating techniques to metal deposition. Plating, p. 559-564, June 1974.
72. SCHALCH, E.; NICOL, M.J. A Study of certain problems associated with electrolytic refining of gold. Gold Bulletin, 11 (4), 117-123, 1978.
73. GALLEGO, J.H. et alii. The Electrochemistry of gold in acid aqueous solutions containing chloride ions, J. Electroanal. Chem., v. 66, p. 207-230, 1975.
74. GRANATO, M. et alii. Preparo eletrolítico de solução de ouro. In: ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, 1, Rio de Janeiro, Dez. 1982. Anais.
75. GRANATO, M.; SOBRAL, L.G.S. Refino Químico de Metais preciosos. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Apostila de curso, Jun. 1983.
76. LOEWEN, R. Small scale gold refining. Worshipful Company of Goldsmiths. Project Report, n. 14/1, July 1980.
77. FIEBERG, M.; EDWARDS, R.I. The Extraction of gold from chloride solutions. NIM Report, n. 1996, Nov. 1978.

78. MORRIS, D.F.C.; KHAN, M.A. Application of solvent Extraction to the refining of precious metal Talanta, v. 15, p. 1301-1305, 1968.
79. RIMMER, B.F. Refining of gold from precious metal concentrates by liquid - liquid extraction. Chem. Ind. p.63-66, Jan. 1974.
80. DAS, N.R.; BHATTACHARYYA, S.N. Solvent extraction of gold. Talanta, v.23, p. 535-540, 1976.
81. MANTELL, C.L. Ingenieria electroquímica. Reverte S.A., 1962.
82. HABASHI, F. Recent methods for treatment of anodic slimes of copper electrolysis. Metallurgy, p. 257-263, Dec. 1965.

Este livro deve ser devolvido na última data carimbada

22/06/98			
06/03/99			
15/04/99			
29-06-99			

Granato, Marcus

Metalurgia extrativa do ouro

51184 / CE Ed. 2

DEVELOPER NONE ILL. (196/87)

Devolver em	NOME DO LEITOR
03/05/96	Sapient

Prove que sabe honrar os seus compromissos devolvendo com pontualidade este livro à biblioteca.



O prazo de empréstimo (.....semanas) poderá ser prorrogado, caso a obra não esteja sendo procurada por outro leitor.