

REAGENTES ALTERNATIVOS AO CIANETO

Roberto de Barros Emery Trindade - CETEM/MCT
Olavo Barbosa Filho - PUC-Rio

1. INTRODUÇÃO

O processo de cianetação é o mais empregado mundialmente pela indústria de extração de ouro. O garimpo, encontrado basicamente na região amazônica, faz uso do processo de amalgamação com mercúrio. No Brasil, todas as usinas de extração de ouro empregam o cianeto como principal reagente.

A cianetação é uma técnica conhecida desde o final do século passado, quando, em 1887, uma patente britânica foi concedida a John Steward MacArthur (Trindade e Monhemius, 1993). Para o desenvolvimento desse trabalho ele contou também com a colaboração dos irmãos Robert e William Forrest, ambos médicos, os quais foram os que realmente fizeram a descoberta pioneiramente na cidade de Glasgow, Escócia (Habashi, 1987). A patente, com o título de “Process of obtaining gold and silver from ores”, rapidamente se tornou conhecida como o “processo de cianetação”, graças sobretudo a dois fatores: (1) simplicidade operacional; e (2) sucesso em escala industrial. Hoje, o processo de cianetação já incorpora grande experiência industrial e aperfeiçoamentos tecnológicos, surgidos ao longo dos mais de cem anos de sua aplicação industrial.

No entanto, há casos em que o processo de cianetação apresenta limitações ou dificuldades tecnológicas, as quais podem inviabilizar a sua aplicação econômica. Estes casos incluem:

Tratamento de minérios refratários

Consideram-se refratários os minérios não diretamente tratáveis pelo processo de cianetação. Incluem-se nesta categoria os sulfetos de uma forma geral, assim como minérios com elevados teores de material carbonoso, o qual adsorve o complexo ouro-cianeto, prejudicando a recuperação do metal em fase aquosa. Este efeito de adsorção deletério é referido em inglês como *preg robbing*. A cianetação de minérios refratários requer, via de regra, etapas preliminares de tratamento, tais como ustulação ou lixiviação sob pressão.

Presença de cianíidas

Entende-se por cianíidas quaisquer constituintes do minério causadores de um consumo excessivo de cianeto, podendo alcançar valores anti-econômicos. Os casos mais frequentes são os minérios ricos em cobre, embora a presença elevada de outros metais, tais como ferro e zinco, também implique em consumo adicional de cianeto.

Cinética de lixiviação muito lenta

O processo de cianetação pode apresentar baixas velocidades de dissolução de ouro, causadas sobretudo pela baixa solubilidade do oxigênio na água, da ordem de 8 mg/L a 25°C. A cinética lenta é, portanto, uma característica intrínseca ao processo de cianetação. Qualquer situação que cause redução na solubilidade do oxigênio agrava ainda mais este problema. São exemplos temperaturas superiores a 25°C ou aplicações de difícil aeração, como as verificadas no interior das pilhas de lixiviação (Trindade e Monhemius, 1993; Trindade et al., 1994).

pH da solução

O pH da solução durante a cianetação deve ser mantido sempre em torno de 10,5. Isto implica na necessidade de neutralização de polpas oriundas de pré-tratamentos tais como a lixiviação bacteriana ou sob pressão de minérios sulfetados. Em tais circunstâncias um processo de lixiviação do ouro conduzido em pH ácido poderia ser economicamente mais interessante (Caldeira e Ciminelli, 1992).

Segurança ocupacional e controle da poluição ambiental

O cianeto é uma substância altamente tóxica e, portanto, deve ser manipulada e descartada para o meio ambiente com extremo cuidado. Isto requer procedimentos operacionais específicos e consideráveis investimentos no tratamento dos efluentes das usinas de cianetação.

Os problemas mencionados acima têm servido de motivação para a busca de reagentes alternativos ao cianeto, tendo-se observado nos últimos anos um renovado interesse em tais

lixiviantes (Hiskey and Atlury, 1988; Marsden and House, 1992; Sparrow and Woodcock, 1995; Trindade, 1994; Barbosa-Filho e Monhemius, 1994a e 1994b; Caldeira e Ciminelli, 1993). No presente capítulo, os lixiviantes alternativos considerados são classificados em dois grupos, a saber: os que atuam em meio ácido e os que atuam em meio alcalino. A **Tabela 1** reúne os reagentes alternativos que têm sido mais investigados, o respectivo ligante, o pH de lixiviação e o principal complexo responsável pela solubilização do metal.

Tabela 1
Principais reagentes alternativos ao cianeto para metalurgia extrativa do ouro

Reagente	Ligante	pH	Principal complexo de Au formado
Tiouréia	NH_2CSNH_2	1-4	$[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$
Bromo	Br^-	1-7	AuBr_4^-
Iodo	I^-	1-5	AuI_2^-
Cloro	Cl^-	1-4	AuCl_4^-
Tiocianato	SCN^-	1-3	$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$
Tiosulfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	8-11	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

Dentre esses lixiviantes, a tiouréia e o tiosulfato têm sido apontados como os que apresentam maiores possibilidades de eventual aplicação industrial.

Bromo, cloro, iodo e tiocianato possuem aspectos químicos e termodinâmicos bastante semelhantes. Em sistemas que operam em meio ácido (*e.g.* tiouréia e tiocianato), o oxidante mais comum é o Fe^{3+} , enquanto que sistemas que operam em meio alcalino (*e.g.* cianeto e tiosulfato) utilizam o oxigênio dissolvido.

2. TIOURÉIA

Histórico

A tiouréia é o lixivante alternativo que tem recebido maior atenção de pesquisadores interessados na lixiviação de ouro e prata. Este interesse deve-se sobretudo a dois fatores:

- a tiouréia não é tão tóxica quanto o cianeto;
- altas taxas iniciais de dissolução.

De fato, têm-se observado taxas iniciais de diissolução cerca de dez vezes mais elevadas do que aquelas do processo convencional de cianetação (Chen et al., 1980; Hiskey, 1981). A possibilidade de dissolver ouro empregando-se a tiouréia foi reconhecida pela primeira

vez por Moir, em 1906. Nessa ocasião, foram estabelecidas as principais características do processo, incluindo-se:

- 1 - operação em meio ácido, com pH entre 1,5 e 3,0;
- 2 - possibilidade de utilização do Fe^{3+} como agente oxidante;
- 3 - dissolução do ouro sob a forma de um complexo catiônico, diferenciando-se, portanto, do complexo aniônico $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Moir não se limitou à etapa de lixiviação, tendo também demonstrado que o ouro dissolvido por soluções de tiouréia poderia ser recuperado mediante precipitação (cimentação) com pó de zinco. Após esta investigação inicial, o interesse pela tiouréia diminuiu consideravelmente em razão do já mencionado sucesso alcançado pelo então recém descoberto processo de cianetação.

Somente décadas mais tarde, em 1975, Groenewald, empregando técnicas eletroquímicas, concluiu que o consumo excessivo do reagente durante o processo de lixiviação recomenda cuidadoso acompanhamento do potencial eletroquímico, o qual não deve ultrapassar cerca de 430 mV, com relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Em trabalho posterior (Groenewald, 1976), foram revistas as principais características da lixiviação de ouro pela tiouréia. O alto consumo do reagente foi novamente citado como podendo inviabilizar o processo economicamente.

Chen et al. (1980), empregando a técnica do disco rotativo investigaram o mecanismo de dissolução do ouro pela tiouréia. Por não favorecer a dissolução do cobre o emprego da tiouréia pode ser atraente em situações onde o teor de cobre no minério causaria um consumo excessivo de cianeto.

Há ainda situações nas quais as vantagens da tiouréia não são tão aparentes. Pyper e Hendrix (1981) a empregaram em um minério contendo ouro finamente disseminado, não tendo observado uma marcante vantagem cinética com relação ao cianeto; mesmo assim, a eficiência de extração conseguida com o emprego da tiouréia superou aquela obtida com o cianeto. No mesmo trabalho, o sulfato férrico foi eficazmente empregado como oxidante e a reciclagem da solução foi mencionada como sendo possível e efetiva na diminuição do consumo de tiouréia.

Partiu de Schulze (1984) uma das primeiras sugestões para mitigar o excessivo consumo de tiouréia, consistindo na adição de SO_2 à solução. Este procedimento permite controlar o potencial redox entre a tiouréia e o seu principal produto de oxidação (dissulfeto de formamida), como será visto no próximo item.

Deschênes e Ghali (1988) investigaram comparativamente a ação do peróxido de hidrogênio, sulfato férrico e oxigênio (ar) como oxidantes, na lixiviação de um concentrado calcopirítico com cerca de 38 gAu/t. O peróxido de hidrogênio foi considerado o mais apropriado, tendo

sido obtida uma baixa recuperação de ouro com o emprego de oxigênio do ar. A adição de SO_2 e o pré-condicionamento do concentrado com H_2SO_4 são ainda mencionados como adequados para minimizar o consumo de tiouréia.

Zegarra *et al.* (1989) empregaram a tiouréia para extrair prata e ouro de um minério de manganês de baixo teor. O alto consumo de tiouréia, no entanto, mostrou-se anti-econômico no caso de tais minérios conterem apenas prata.

Em 1977 foi apresentado por Groenewald um dos primeiros trabalhos de revisão dos aspectos físico-químicos do sistema ouro-tiouréia.

Em anos posteriores, a lixiviação de minérios refratários com tiouréia foi investigada por vários pesquisadores (Caldeira e Ciminelli, 1993; Moussoulos *et al.*, 1984; Groenewald, 1977; Yen e Wyslouzil, 1988). Em alguns casos o minério passa por uma pré-oxidação sob pressão, sendo a subsequente extração de ouro efetuada com soluções de tiouréia contendo ácido sulfúrico e sulfato férrico como agente oxidante. Foram investigados os efeitos de parâmetros como temperatura, tempo, presença de SO_2 (gasoso e adicionado por borbulhamento na solução), concentrações de tiouréia e de íon férrico.

Gabra (1984) desenvolveu um estudo cinético da lixiviação de um concentrado pirítico contendo 50 gAu/t por soluções de tiouréia. Ele observou que o emprego de oxigênio puro ou do ar como agente oxidante não foi necessário em razão do alto teor de ferro(III) no concentrado.

Nomvalo (1986) estudou o emprego de tiouréia para a extração de ouro presente em resíduos da lixiviação ácida de urânio na África do Sul. Como a tiouréia é empregada também em meio ácido, tornou-se tecnicamente possível a extração direta do ouro sem necessidade de neutralização da polpa.

Sandberg e Huiatt (1986) investigaram a recuperação de ouro, prata e chumbo de um sulfeto complexo de chumbo e zinco, tendo obtido recuperações da ordem de 85% de Au e Ag.

Saucedo *et al.* (1987) usaram tiouréia para dissolução de ouro e prata de um concentrado contendo 50 gAu/t e 365 gAg/t. As extrações máximas alcançadas foram de 95,8% para o Au e 95,3% para Ag, mas a decomposição da tiouréia durante o processo de dissolução não foi discutida em detalhe.

Eisele, J.A. *et al.* (1988), em um estudo publicado pelo U. S. Bureau of Mines, compararam os resultados obtidos empregando cianeto e tiouréia em 14 minérios com diferentes teores de ouro e prata. Os resultados indicaram ser o cianeto mais eficiente na grande maioria dos casos. A tiouréia provavelmente só deveria ser considerada em situações muito específicas como, por exemplo, em sistemas de lixiviação compelidos, por quaisquer motivos,

a operar em meio ácido. Conclusão semelhante foi apresentada por Van Staden e Laxen (1989) ao referirem à lixiviação *in-situ* de ouro em galerias subterrâneas na África do Sul.

Prasad *et al.* (1991), referindo-se a minérios com baixos teores de ouro (menos de 1,5 g Au/t), indicaram a possibilidade de uso da tiouréia para lixiviação em pilha ou *in-situ*. A obtenção de ouro a partir de materiais secundários não metálicos, foi investigada pela primeira vez por Becker *et al.* (1983). Neste caso, a matéria-prima consistiu de uma porcelana contendo ouro para fins ornamentais, com teores entre 10 e 100 g/t. O processo consistiu na lixiviação por solução de tiouréia seguida de recuperação do ouro por meio de resina de troca iônica.

Li e Miller (1999) estudaram a cinética da reação de dissolução do ouro por soluções de tiouréia adicionando diretamente o dissulfeto de formamida como oxidante, ao contrário do que tem ocorrido nos demais estudos comentados acima, nos quais o dissulfeto de formamida é formado durante a própria lixiviação, como produto intermediário do processo de decomposição oxidativa da tiouréia. Além disso, aparentemente, em algumas situações o consumo de tiouréia na extração de ouro pode ser drasticamente reduzido com a adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em pó na solução lixivante (Deng *et al.*, 2001). Neste caso foi observado que o sulfito de sódio controla a decomposição da tiouréia e dificulta a formação de enxofre elementar, responsável pela formação de filmes sobre as partículas de ouro, dificultando o acesso do reagente ao metal. A adição de sulfito pode significar uma possibilidade de mitigar o elevado consumo de tiouréia, aumentando as possibilidades de seu emprego como reagente alternativo.

Aplicação comercial

No mundo, pelo menos uma usina piloto foi comissionada pela New England Antimony Mines in Hillgrove, New South Wales, Inglaterra (Hisshion e Walter, 1984). Como a lixiviação com cianeto não se mostrou eficaz, optou-se por uma solução ácida de tiouréia, com sulfato férrico como oxidante, para solubilizar o ouro do concentrado de antimônio (estibinita, Sb_2S_3), previamente flotado, e com um teor de 30-40 gAu/t. O tempo necessário à dissolução foi de menos de 15 minutos e o metal foi posteriormente adsorvido com sucesso em carvão ativado, mesmo com um teor de ouro em solução tão baixo quanto 0,5 ppm. A tiouréia, cujo consumo específico foi menor do que 2 kg/t, pôde ser recirculada após reajuste do potencial redox com peróxido de hidrogênio.

Na usina de Sonora, Jamestown, nos Estados Unidos, a tiouréia foi também testada em escala piloto. O objetivo foi comparar esses resultados com os obtidos pelo processo tradicional de cianetação e estudar a possibilidade de aplicação em escala industrial (Chadwick, 1986).

Recuperação do ouro em solução

Uma importante revisão da literatura foi apresentada por Deschênes (1986). Pouco depois, vários métodos pelos quais o ouro pode ser recuperado de uma solução ácida de tiouréia

foram descritos também por Yen e Wyslouzil (1988), incluindo as técnicas de CIP (*carbon-in-pulp*) e RIP (*resin-in-pulp*).

O uso de resinas de troca iônica foi investigado por Sorensens e Bjerne (1988). A subsequente eluição do metal foi feita com solução de tiosulfato amoniacal, sendo o ouro removido sob a forma de complexo aniônico com o íon tiosulfato.

Shibata *et al.* (1987) investigaram a ação de vários solventes orgânicos comerciais na recuperação de ouro presente em soluções de tiouréia. O melhor resultado foi obtido com uma solução de 50% v/v de tri-n-octilamina (TOA), que propiciou extração superior a 92%.

Deschênes (1987) investigou a recuperação pela técnica de redução pelo hidrogênio gasoso sob pressão, em um projeto onde outras técnicas foram também investigadas.

Rosato *et al.* (1990) estudaram a recuperação, pela técnica de CIP, d ouro e prata solubilizados em uma etapa prévia de lixiviação de um resíduo oriundo da extração de zinco. Ainda com relação à adsorção em carvão ativado do ouro complexado pela tiouréia, Lu e Bai (1992) apresentaram resultados de um estudo sobre a cinética e mecanismo desta etapa.

A adsorção do complexo ouro-tiouréia em material carbonoso produzido a partir de casca de arroz foi investigada por Nakbanpote *et al.* (1999). Neste caso, o objetivo foi o aproveitamento de cascas de arroz disponíveis na Tailândia. Os resultados revelaram que o material fabricado com casca de arroz, processado a 300°C, pode ser utilizado com êxito como uma alternativa para adsorção de complexos ouro-tiouréia.

Juarez e Dutra (2000) investigaram a eletro-recuperação de ouro a partir de soluções de tiouréia. Os testes indicaram que a redução do ouro é favorecida por baixas concentrações de tiouréia e de dissulfeto de formamida. Teoricamente, o ouro pode também ser recuperado eletroliticamente a partir de soluções contendo uma mistura de tiouréia e álcool (Urbanski *et al.*, 2000). Neste caso, a solução foi obtida da etapa de eluição do ouro previamente adsorvido em carvão ativado, após ser lixiviado com tiouréia.

Considerações físico-químicas

A tiouréia, cuja fórmula química é $CS(NH_2)_2$, é uma substância orgânica de cor branca, cristalina, solúvel em água e álcool, com ponto de fusão de 180-182°C. À temperatura ambiente, a solubilidade da tiouréia é de cerca de 140 g/l (Kirk-Othmer, 1978). As estruturas químicas da uréia e da tiouréia estão representadas na **Figura 1**.

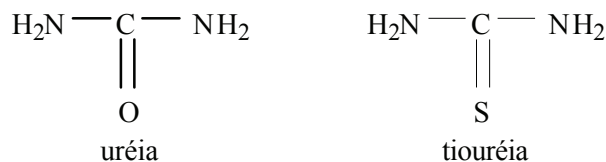
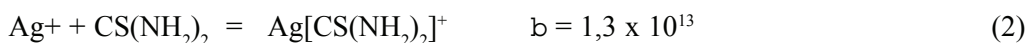
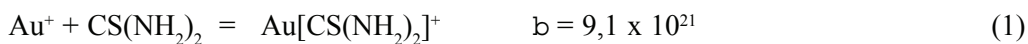


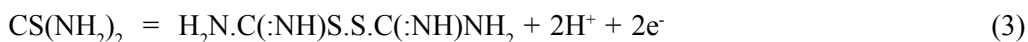
Figura 1 - Estruturas químicas da uréia e da tiouréia

Comercialmente, a tiouréia pode ser obtida pela reação do gás sulfídrico (H₂S) com cianamida (NC-NH₂), (Kirk-Othmer 1982): A tiouréia reage com ouro e prata em solução aquosa para formar complexos catiônicos estáveis. Simplificadamente:



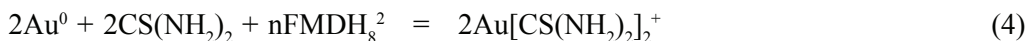
O complexo auroso é praticamente a única espécie ouro-tiouréia solúvel em água.

A lixiviação de minérios de ouro com tiouréia é normalmente conduzida em pH em torno de 1,5. Em pH acima de 3,5, a tiouréia se oxida com a formação do dissulfeto de formamidina não protonado, FMDH₆ (Reddy e Krishnan, 1970), conforme a reação:



Em meio ácido (pH abaixo de 5,5), a tiouréia pode se oxidar para formar o dissulfeto de formamidina protonado, FMDH₈²⁺, cuja fórmula é vista na **Figura 2**. O potencial redox para o par tiouréia/FMDH₈²⁺ foi determinado como sendo de aproximadamente 0,42 V (ENH) (Preisler e Berger, 1947).

O potencial padrão para a reação de dissolução do ouro pela tiouréia é de 0,38 V. Portanto, em meio ácido é o FMDH₈²⁺ que age diretamente sobre o ouro como agente oxidante, produzindo o complexo segundo a reação:



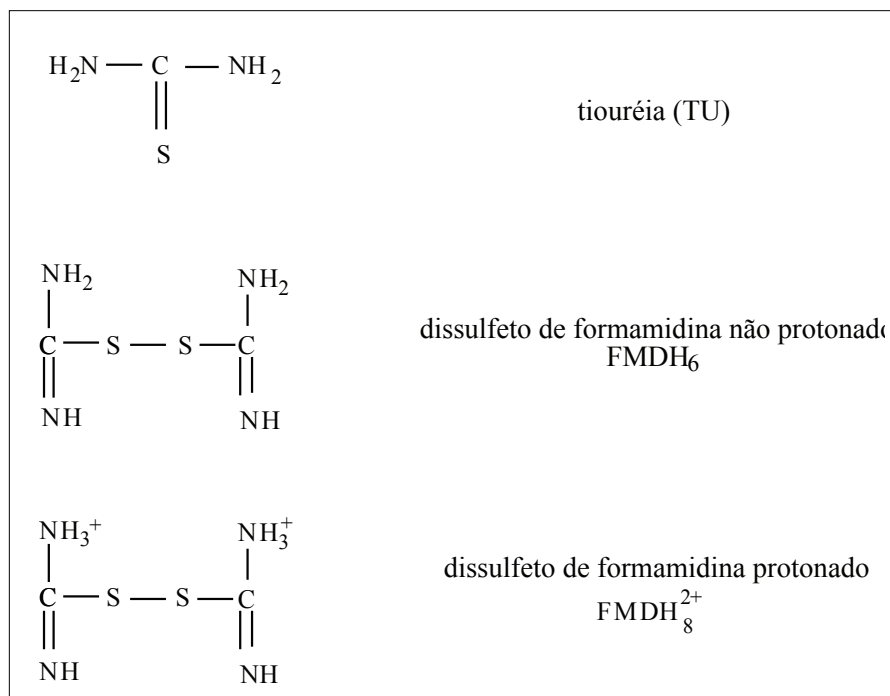
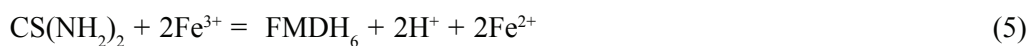


Figura 2 – Representação química da tiouréia e do dissulfeto de formamidina, seu produto imediato de oxidação.

O agente oxidante mais utilizado na lixiviação de ouro é o íon férrico, o qual age diretamente sobre a tiouréia, de acordo com a reação:



Outros oxidantes, como por exemplo peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido de Caro (H₂SO₅), já foram também utilizados (Huyhua e Gundler, 1986).

A **Figura 3** mostra o diagrama Eh x pH do sistema ouro-tiouréia a 25oC, publicado por Gaspar *et al.* (1994). Nele se observa a área onde o complexo formado pela reação 4 acima é termodinamicamente estável. As linhas tracejadas delimitam a região de estabilidade da água.

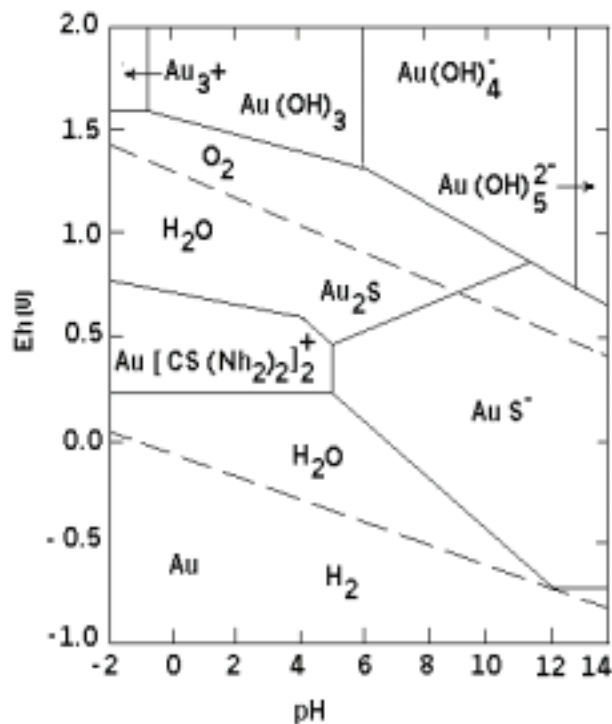
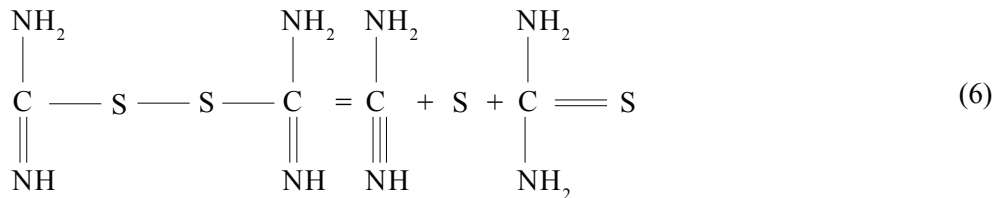


Figura 3 – Diagrama Eh x pH do sistema ouro – tiouréia – água: [tiouréia] = 10⁻¹M; [Au] = 10⁻⁶ M (Gaspar *et al.*, 1994)

É importante enfatizar que, no mecanismo de dissolução do ouro, a formação do FMDH₈2⁺, produto imediato da oxidação da tiouréia, é um passo preliminar indispensável. Entretanto, o FMDH₈2⁺ é menos estável do que a tiouréia, decompondo-se irreversivelmente em uréia e sulfato. Este fato torna necessário um cuidadoso controle do potencial de oxidação-redução durante o processo, de modo a minimizar a decomposição oxidativa da tiouréia.

Convém repetir que os processos acima descritos ocorrem em meio ácido. Por outro lado, em meio alcalino, o dissulfeto de formamidina apresenta-se na forma não protonada, FMDH₆, a qual se decompõe para formar enxofre elementar, tiouréia e cianeto, de acordo com a reação:



Em estudo eletroquímico Groenewald (1975) observou que os sobrepotenciais de oxidação abaixo (e próximos) de 0,4V produzem superfícies de ouro limpas e taxas de dissolução relativamente elevadas. Acima deste valor, o metal apresenta superfície escurecida, sugerindo a presença de enxofre elementar. Ademais, os voltamogramas apresentavam um declínio da densidade de corrente (com um correspondente declínio na taxa de dissolução de ouro) em sobrepotenciais de oxidação superiores a 0,4 V. Tal diminuição foi atribuída a uma rápida oxidação da tiouréia e ao recobrimento da superfície do metal pelos produtos de sua oxidação

Uma das sugestões para minimizar a decomposição oxidativa da tiouréia, como já visto (Schulze, 1984), consiste na adição de agentes redutores, como o SO₂. Este procedimento, entretanto, nem sempre produz os resultados esperados (Nomvalo, 1986).

Coletando os dados termodinâmicos então disponíveis, Hiskey e Atlury (1988) elaboraram um diagrama Eh x pH simplificado para o sistema tiouréia-água, apresentado na **Figura 4**. As espécies consideradas para a obtenção deste diagrama encontram-se na **Figura 2**.

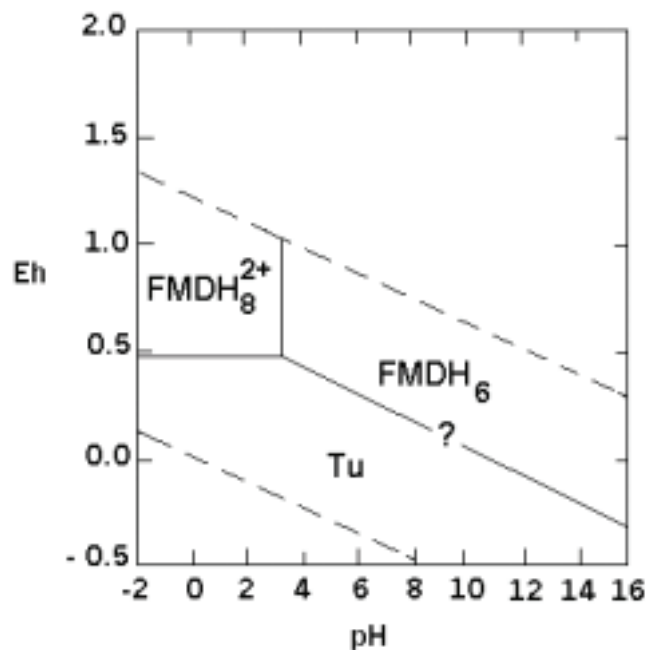


Figura 4 – Diagrama Eh x pH para o sistema tiouréia-água (Hiskey e Atlury, 1988).

Em comparação com o cianeto, a lixiviação com tiouréia apresenta algumas vantagens:

- as velocidades de reação iniciais podem ser até dez vezes mais elevadas;
- o consumo de tiouréia na presença de metais como cobre e ferro tende a ser menor, uma vez que esses elementos formam complexos com o cianeto, elevando o consumo deste reagente;
- vários oxidantes podem ser empregados com a tiouréia, entre os quais o íon férrico, o peróxido de hidrogênio, o hipoclorito de sódio e outros.
- alguns minérios refratários à cianetação podem apresentar melhores resultados quando tratados com solução de tiouréia.

Em contrapartida, a lixiviação com tiouréia requer um cuidadoso controle de pH, da concentração do reagente e, principalmente, do potencial de oxidação-redução no meio.

3. BROMO

Histórico

O brometo (Br⁻) forma complexos estáveis com o ouro em meio ácido ou neutro. Data do século XIX o conhecimento de que o bromo (Br₂) é capaz de oxidar o ouro. O processo foi inicialmente descrito por Duflos e Lange, em 1840, conforme citado por Rose (1894). Naquele trabalho pioneiro, o ouro foi oxidado pelo bromo e complexado pelos íons brometo, estabilizando-se em solução.

No entanto, a utilização do bromo não tem encontrado respaldo industrialmente, sobretudo pelos seguintes motivos:

- o bromo é corrosivo;
- o bromo possui uma elevada pressão de vapor, o que facilita a liberação de vapores lacrimojantes (à pressão atmosférica, o ponto de ebulição do bromo encontra-se pouco acima de 50°C) (Dreisinger, 1989; Kirk-Othmer, 1982).

No final dos anos 80, a companhia Great Lakes Chemical Corporation, dos EUA, desenvolveu o reagente 1,3-dibromo-5,5-dimetilidantoina, usado em um reagente de lixiviação que recebeu o nome comercial de Geobrom 5500. A sua estrutura química é apresentada na **Figura 5** (Great Lakes, 1989). Segundo a empresa, esse reagente apresenta pressão de vapor inferior à do bromo, é menos corrosivo e atua simultaneamente como oxidante e complexante para a dissolução do ouro (Great Lakes, 1991).

Em seguida, percebeu-se que o Geobrom 5500, embora eficiente para dissolver o ouro, tornava os custos de operação proibitivos. Por esse motivo, foi posteriormente substituído por um novo reagente, totalmente inorgânico, denominado Geobrom 3400, cujo uso é patenteado (Howarth et al., 1990; Great Lakes Material Safety Data Sheet, 1991).

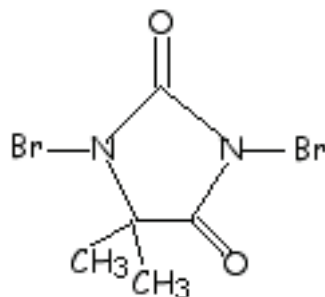


Figura 5 - Estrutura química do Geobrom 5500 (Great Lakes Chemical Corp., 1989).

Não existe grande número de publicações tratando especificamente da dissolução de ouro pelo sistema bromo/brometo. A maioria emprega o Geobrom 3400 como reagente principal. Pesic e Sergent (1991) sugerem que a taxa de dissolução com este produto pode ser aproximadamente 10 vezes superior àquela obtida na cianetação convencional. Uma comparação entre a lixiviação com Geobrom 5500 e a cianetação convencional é apresentada por Sergent *et al.* (1989), que trabalharam com um concentrado sulfetado refratário contendo 85% de pirita.

Em trabalho semelhante, Dadgar (1990) compara os resultados obtidos com cianeto e Geobrom 3400 em dois concentrados refratários previamente ustulados a 650-750°C, contendo cerca de 250 gAu/t e 450 gAu/t. O teste com bromo levou 6 horas para dissolver 95% do ouro, enquanto que com o cianeto requereu entre 24 a 48 horas.

Fink e Putnam (1942) patentearam um processo no qual a dissolução de ouro em uma solução contendo bromo é acelerada pela presença de íons brometo e/ou cloreto, envolvendo ainda a adição de oxidantes como cloro ou hipoclorito. Em trabalho patenteadado (von Michaelis, 1987; Kalocsai, 1987), a adição de um agente oxidante com um cátion protônico, tal como o NH_4^+ , foi sugerida como forma de acelerar a taxa de dissolução de ouro em uma solução contendo bromo livre. Lorenzen *et al.* (1993) sugerem ainda a possibilidade de oxidar o ouro eletroquimicamente para dissolvê-lo em uma solução contendo íons brometo.

A extração de ouro de alguns minérios com soluções contendo íons brometo foi testada, comparando-se os resultados com o cianeto (Trindade *et al.*, 1995). Em algumas condições, a dissolução com o sistema bromo foi superior ao cianeto, mas de uma forma geral o sistema apresentou-se complexo, especialmente com relação à manutenção do potencial redox ao longo do processo.

A recuperação do ouro das lixívia foi estudada por diversos pesquisadores. Pesic e Storhok (1992) investigaram a adsorção do ouro em carvão ativado a partir de uma solução contendo bromo e íons brometo. O ouro foi adsorvido sob a forma do complexo AuBr_4^- e a presença de bromo livre em solução reduziu a taxa de adsorção do ouro, em razão da adsorção competitiva do próprio bromo no carvão.

Mensah-Biney *et al.* (1992) dissolveram 1,0 g de ouro em uma solução contendo NaBr e Geobrom 5500 e estudaram a adsorção do metal em uma resina trocadora de ânions, obtendo adsorção acima de 90%.

Dadgar e Sanders (1990) utilizaram também resinas de troca iônica para recuperar ouro de soluções contendo Geobrom 3400. Foram obtidas recuperações superiores a 99%, sendo o equilíbrio atingido em cerca de 3 horas em todos os casos.

Howarth *et al.* (1990) sugerem que os custos do emprego do sistema bromo/brometo podem ser reduzidos se o reagente for eletroquimicamente regenerado e reciclado ao circuito de lixiviação. Para testes dessa natureza, foi utilizado um minério previamente ustulado a 750°C, contendo 4,86 g Au/t.

Considerações físico-químicas

O bromo é um elemento não metálico da família dos halogênios. À temperatura e pressão ambientes apresenta-se como um líquido corrosivo, escuro, de cor avermelhada. Possui alta pressão de vapor e seu odor é bastante irritante aos olhos e às vias respiratórias. Uma de suas principais aplicações é como reagente anti-chama para materiais poliméricos.

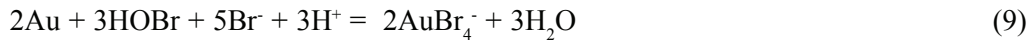
Muitas das reações do bromo (Br_2) são resultado de suas propriedades como poderoso agente oxidante. Na dissolução do ouro essa propriedade é igualmente importante. Em uma solução ácida contendo o íon brometo (Br^-), adicionado como NaBr, por exemplo, o ouro metálico é oxidado a Au^I ou Au^{III} em presença de bromo e mantido em solução sob a forma de complexos com AuBr_2^- ou AuBr_4^- . O diagrama Eh x pH do sistema Au-Br em solução aquosa está representado na **Figura 6**. O complexo auroso, AuBr_2^- , é formado em meio ácido ou neutro, em potenciais em torno de 0,79 V (ENH). Em potenciais mais elevados (a partir de 0,90 V), forma-se o complexo áurico, AuBr_4^- . O potencial padrão para o par Br_2/Br^- em água é de 1,087 V. A reação de dissolução é comumente representada por:



O íon brometo é o agente complexante e o bromo, o agente oxidante. Liebhafsky (1934), no entanto, mostrou que o bromo hidrolisa-se com formação de ácido hipobromoso, HBrO , de acordo com a reação:



O HOBr é, efetivamente, o agente oxidante. O ouro pode então ser dissolvido segundo a reação



A geração do bromo *in situ* é possível pela oxidação do brometo pelo cloro ou hipoclorito, conforme sugerido por Fink e Putnam (1942). As reações podem ser representadas por:



O emprego de outros agentes oxidantes, como íon férrico, peróxido de hidrogênio e oxigênio, adicionados em conjunto ou não, a uma solução contendo íons brometo é uma possibilidade já considerada (Trindade *et al*, 1994). Neste caso, os testes foram conduzidos em um sistema de disco rotativo, bem como com minérios. No mesmo estudo, verificou-se ser possível a utilização do Fe³⁺ como único oxidante, mas a taxa de dissolução foi baixa.

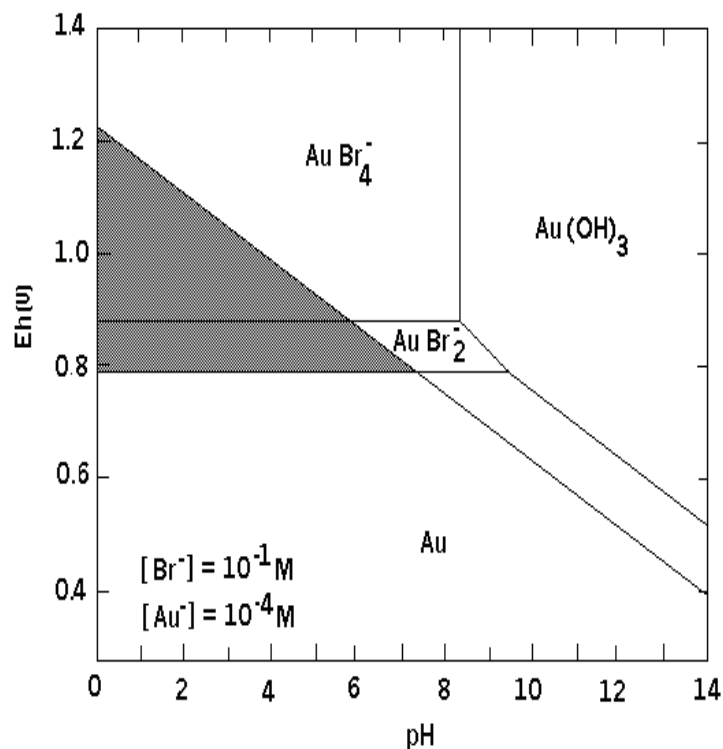


Figura 6 - Diagrama Eh x pH para o sistema Au – Br- em solução aquosa (25°C).

Isoladamente, o peróxido de hidrogênio não produziu resultados satisfatórios (Trindade *et al.*, 1994, Bray e Livingstone, 1923) uma vez que, à temperatura ambiente, o H_2O_2 funciona tanto como oxidante do brometo (reação 12) quanto como redutor do bromo (reação 13).



A soma das reações 12 e 13 corresponde à decomposição do peróxido de hidrogênio a água e oxigênio:



Huyhua e Gundler (1986) mencionam um outro reagente, denominado Bio-D, comercializado nos Estados Unidos. Contudo, testes de laboratório não encontraram vantagem no seu uso, comparativamente ao cianeto e nenhum trabalho em escala piloto foi amplamente divulgado até o momento.

Em comparação com o cianeto e à tiouréia, as principais vantagens do sistema bromo/brometo para lixiviação de ouro são:

- apresenta taxas de dissolução elevadas;
- não é excessivamente tóxico (embora o manuseio do bromo exija cuidados, incluindo-se a linha Geobrom de reagentes);
- pode ser utilizado em larga faixa de pH (neutro a ácido) e, portanto, pode ser útil em situações onde o emprego do cianeto demande a neutralização do material a ser lixiviado;

Em contrapartida, podem ser citadas desvantagens tais como:

- o emprego do bromo está ainda longe de ter aceitação industrial e sobrepujar o desenvolvimento tecnológico alcançado pelo processo de cianetação;
- os custos agregados ao bromo ainda não foram devidamente avaliados;
- a recuperação do ouro de soluções contendo bromo ainda não foi devidamente estudada.

4. CLORO E IODO

Histórico

O cloro foi usado na lixiviação de minérios e concentrados de ouro na segunda metade do século XIX, sobretudo na Austrália e nos EUA (Marsden e House, 1992). No início do século XX, porém, foi sendo gradualmente substituído pelo cianeto. A prática da cloração na Austrália foi descrita no início do século por Clark (1904). Tanques de percolação (ou

vats) permitiam elevadas extração de ouro. A polpa com o minério era submetida à cloração passando-se gás cloro (Cl_2) gerado externamente ou *in situ*, seja pela ação do ácido sulfúrico sobre cloreto de sódio ou eletroliticamente.

A taxa de dissolução de ouro com cloro pode ser muito mais elevada do que a com cianeto, sobretudo porque uma concentração alta de cloro e cloreto pode ser mantida em solução. Além disso não existe tendência de passivação da superfície do ouro durante a cloração. Entretanto, são necessárias condições fortemente oxidantes para promover a formação do complexo (AuCl_4^-) e mantê-lo em uma região de estabilidade termodinâmica. A presença de prata pode diminuir a taxa de dissolução com a formação de um filme de cloreto de prata insolúvel (Marsden e House, 1992).

O cloreto reage preferencialmente com sulfetos. Embora, a princípio, essa característica possa ser considerada uma vantagem, o elevado consumo de cloro (cerca de 8 mol/mol pirita) implica em custos proibitivos e, portanto, somente minérios com alto teor de ouro podem ser tratados economicamente. A ustulação prévia tende a diminuir o consumo de cloro na etapa de lixiviação. A recuperação do ouro pode ser feita com resina na lixiviação (*resin in leach*) (Li *et al.*, 1995). Metais como cobre e zinco se dissolvem com facilidade na solução. Nas condições necessárias para dissolver o ouro, o cloro irá provavelmente reagir com esses metais e ser consumido. A presença de material carbonoso na ganga também implica em consumo adicional do reagente. Alternativas incluem a lixiviação prévia de um minério oxidado contendo Au e Cu com ácido para remover o cobre e, em seguida, a lixiviação com cloro para dissolver o ouro (Khazelov *et al.* 1975, Ramadorai, 1993).

Em seu trabalho Fagan (1992) utilizou o sistema cloro/cloreto para lixiviar ouro de aluvião. Os resultados revelam que partículas de ouro de até cerca de 3 mm de diâmetro podem ser totalmente dissolvidas por este processo.

Já para minérios contendo material carbonoso, a presença de carvão ativado na lixiviação clorídrica (*carbon in leach*) proporcionou a recuperação de mais de 90% do ouro, em comparação com os 20% obtidos na lixiviação clorídrica simples ou na cianetação (Sandberg e Greaves, 1991). Este processo foi denominado *carbon-in-chlorine* e pode ser útil no tratamento de minérios contendo material carbonoso, a fim de evitar o *preg robbing*.

Um outro sistema de lixiviação que tem recebido alguma atenção é o composto por iodo e íons iodeto. O iodo atua como agente oxidante e o iodeto como complexante. As primeiras aplicações desse sistema tinham a intenção de recuperar ouro de equipamentos eletrônicos descartados ou de sucatas semelhantes (Homick, 1976; Wilson, 1973; Angelidis *et al.*, 1995; Qi e Hiskey, 1993). A taxa de dissolução do ouro apresentou-se proporcional às concentrações de iodo e iodeto e não foi marcadamente afetada por mudanças de pH na faixa de 2 a 10. A taxa obtida em uma solução $5 \times 10^{-3} \text{M I}_2$ e $1 \times 10^{-2} \text{M NaI}$ foi comparável àquela obtida em cianetação convencional, com cerca de $2,8 \times 10^{-3} \text{M KCN}$.

Outros oxidantes tais como o hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e oxigênio, foram utilizados com soluções de íons iodeto (Davis e Tran, Qi e Hiskey, 1991), sem efeito significativo na dissolução de ouro.

O fluxograma conceitual de um circuito de lixiviação *in situ* de minério de ouro de aluvião por soluções de iodo-iodeto foi proposto por Jacobson e Murphy (1989). Uma adaptação desse fluxograma é apresentada na **Figura 7**. Foi sugerida uma solução contendo 9g/l NaI e 1g/l I₂, em uma faixa de pH de 3,5 a 9,5. A recuperação do ouro da lixívia seria feita por uma célula eletrolítica com uma membrana semi-permeável, após a qual o iodo poderia ser regenerado. O iodeto seria recuperado por uma resina de troca iônica. O processo foi considerado econômico e aceitável sob o ponto de vista ambiental.

Uma solução contendo iodo-iodeto foi também usada para tratar concentrados auríferos de pirita-arsenopirita, submetidos a ustulação prévia (Angelidis e Kydros, 1995). A dissolução do ouro foi rápida e seletiva, mas houve excessivo consumo do agente lixivante, atribuído principalmente a reações paralelas com prata, chumbo e cobre presentes, os quais formam compostos insolúveis. Estes resultados sugerem que o consumo excessivo de reagente parece ser comum aos halogênios (cloro, bromo e iodo). A reciclagem desses reagentes em circuitos fechados deve, portanto, ser constantemente considerada.

É interessante salientar que a aplicação de um sistema misto contendo tiocianato e iodeto pode reduzir significativamente o consumo de iodo em virtude do sinergismo que ocorre nesse sistema misto (Barbosa-Filho e Monhemius, 1994).

A cinética de dissolução de ouro em uma solução contendo iodo/iodeto foi estudada por Meng e Han (1996), utilizando oxigênio sob pressão, em autoclave. Foram investigados Os efeitos da velocidade de agitação, temperatura, pressão parcial de oxigênio e concentração dos reagentes sobre a taxa de dissolução.

A recuperação do ouro de soluções contendo iodo/iodeto não foi amplamente investigada. Carvões ativadas carregados com ouro dissolvido em soluções de halogênios foram caracterizados por análise termogravimétrica (Hiskey e Qi, 1996). Estas análises (TGA e DTA) confirmaram a existência de espécies dos halogênios dentro da microestrutura do carvão. Os resultados sugeriram que o mecanismo de adsorção do ouro pelo carvão varia conforme o ligante, o mesmo ocorrendo com a afinidade dos respectivos complexos pelo carvão ativado. Esta afinidade varia na ordem Au-I > Au-Br > Au-Cl.

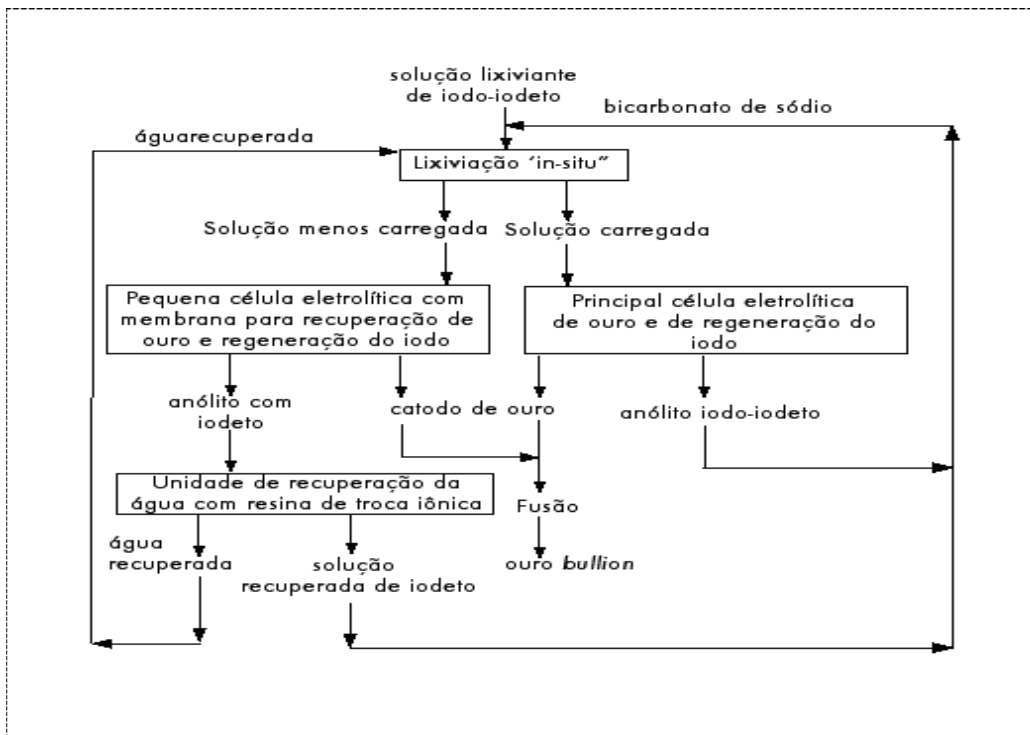


Figura 7 - Fluxograma conceitual de processo de lixiviação *in situ* de minério de ouro de aluvião, usando solução de iodo-iodeto (adaptado de Jacobson e Murphy, 1989).

Considerações físico-químicas

Assim como nos demais processos, na dissolução do ouro por soluções de íons cloreto a presença de um oxidante é fundamental. O cloro (Cl_2) na presença de cloreto dissolve rapidamente o ouro metálico formando o complexo AuCl_4^- . A reação ocorre rapidamente, em pH abaixo de 2,5, ou seja:



O complexo áurico AuCl_4^- é a única espécie estável nas condições passíveis de serem encontradas em sistemas de lixiviação, e.g., 10-2M Cl^-). A existência da espécie AuCl_2^- em tais condições não é termodinamicamente viável, pois ocorre desproporcionamento de acordo com a reação:



O valor da constante de equilíbrio desta reação, correspondente à expressão abaixo, foi determinado por Hiskey e Atlury, 1988, como sendo igual a $1,3 \times 10^8$ a 25°C .

$$K_{eq1} = \frac{[\text{AuCl}_4^-] [\text{Cl}^-]^2}{[\text{AuCl}_2^-]^3}$$

Vê-se, portanto que há uma forte tendência do equilíbrio se deslocar para a direita.

A **Figura 8** apresenta o diagrama Eh x pH do sistema Au-Cl-H₂O a 25°C. É evidente a semelhança entre este diagrama e aqueles dos sistemas Au-Br-H₂O e Au-I-H₂O (Figuras 6 e 9 respectivamente). A região cinza denota a área de estabilidade do complexo em solução aquosa, indicando que alixiviação deve ser efetuada em pH menor que cerca de 2,2 e potenciais acima 1,1 V. Vale mencionar que o potencial padrão para o par Cl₂/Cl⁻ é E_o = 1,35 V (ENH), o que sugere a efetividade do Cl₂ como oxidante neste sistema de lixiviação.

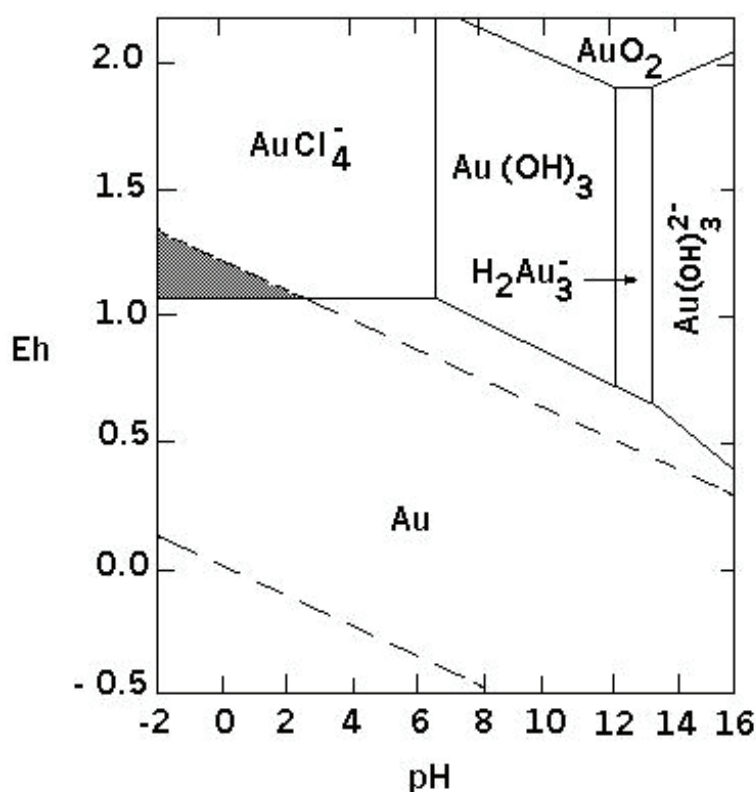


Figura 8 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-cloro-água a 25°C. [Cl] = 0,01M, [Au] = 5x10⁻⁵M (Hyskey e Atlury, 1988).

Hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e/ou íons férrico são teoricamente oxidantes capazes de promover a dissolução de ouro nesse sistema, com desempenho semelhante àquele já visto com o bromo (Trindade *et al.* 1994).

Sandberg e Huiatt (1986) utilizaram uma solução ácida de cloreto férrico na lixiviação de concentrados de galena, colocando vários metais em solução. A maior parte do ouro permaneceu no resíduo, o qual continha também enxofre elementar.

Oxigênio e hipoclorito de sódio em autoclave também já foram testados com o objetivo de aproveitar temperaturas mais elevadas (Demopoulos et al., 1989; Yen e Pindred, 1989). Condições típicas foram da ordem de 200°C, 689 kPa, 50% NaClO, 20% HCl e 20g/l NaCl. Foram obtidas extrações superiores a 90%, em alguns casos atingindo quase 99%.

No que se refer ao sistema iodo-iodeto, deve-se notar que o iodo. (sólido) é bastante insolúvel em água pura. Todavia, sua solubilidade aumenta na presença de íons iodeto. A dissolução se processa através da formação de poliodetos como I_3^- e I_4^{2-} além do I_2 aquoso. Espécies superiores a I_3^- não são, via de regra relevantes, pois as concentrações de iodeto nas lixiviações são no máximo de 0,1 M. O equilíbrio pode ser escrito simplificadamente por:



O diagrama Eh x pH do sistema Au-I-H₂O em solução aquosa está representado na **Figura 9** (Hiskey e Atlury 1988).

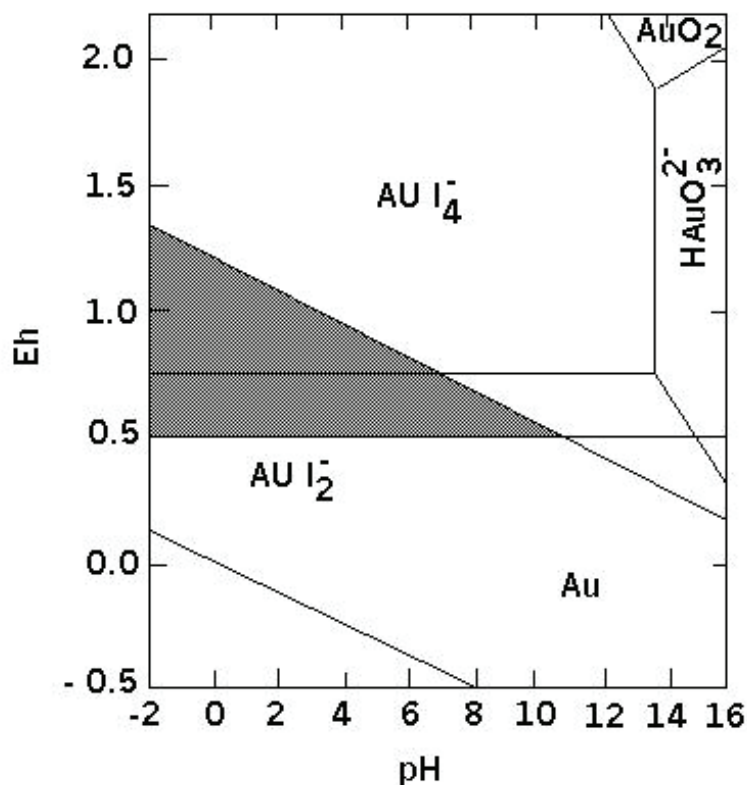
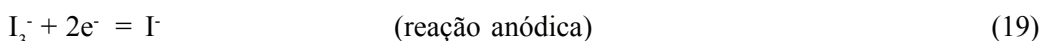
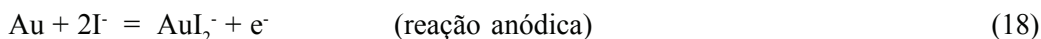


Figura 9 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-iodo-água a 25°C. [I] = 0,01 M; [Au] = 10⁻⁵ M (Hiskey e Atlury 1988).

O diagrama ilustra o campo de estabilidade do complexo AuI₂⁻, o qual atinge valores de pH superiores a 10 em um potencial até cerca de 0,15V; acima deste valor a espécie estável passa a ser o AuI₄⁻.

O iodo permite a formação de poli-iodetos solúveis. A reação 17 exemplifica este fato, indicando a formação do íon triiodeto. Esta se torna significativa quando as soluções contêm mais do que cerca de 10^{-3}M de iodo dissolvido. Poliiodetos só são formados em concentrações de iodo mais elevadas.

O I_3^- atua como oxidante no sistema de acordo com as reações:



Aplicando a equação de Nernst ao par I_3^-/I^- (reação 19) obtém-se:

$$E = 0,54 - 0,02967 \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]}$$

Se a concentração das duas espécies deste par for igual o potencial de oxidação será de cerca de 0,54 V, suficiente portanto para promover a oxidação do ouro e colocá-lo em solução como complexo com o íon iodeto.

Barbosa e Monhemius (1994) mencionam a possibilidade de usar o par iodo-tiocianato (SCN^-) para lixiviação do ouro, com o íon férrico atuando como oxidante. A vantagem do iodo-iodeto frente ao tiocianato é que as formas oxidadas I_2 e I_3^- são estáveis em água, o que não ocorre com as espécies $(\text{SCN})_2$ e $(\text{SCN})_3^-$, facilmente hidrolisáveis. A **Tabela 2** apresenta os potenciais padrão de meia-célula para os pares de brometo, iodeto e tiocianato em solução aquosa a 25°C (Bard et al., 1985).

Tabela 2
Potenciais padrão de meia-célula para os pares de brometo, iodeto e tiocianato em solução aquosa a 25°C (Bard et al., 1985).

Meia célula	Eh (V)
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^- (\text{aq})$	0,621
$(\text{SCN})_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{SCN}^-$	0,77
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^- (\text{aq})$	1,09
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	1,35

Os dados da **Tabela 2** situam o sistema iodo – iodeto como aquele que opera com os potenciais mais baixos, em comparação com os sistemas tiocianato, bromo e cloro.

5. TIOCIANATO

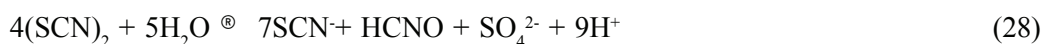
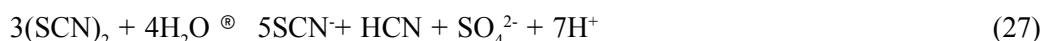
Histórico

A dissolução de ouro pelo tiocianato foi inicialmente comprovada pela por White (1905), no início do século XX. O tema foi retomado apenas em 1986 quando Fleming publicou os resultados de uma investigação sobre extração simultânea de ouro e urânio com soluções de sulfato-tiocianato (Fleming, 1986). A investigação foi desenvolvida com minérios piríticos ácidos da África do Sul. As soluções usadas tinham concentrações de NH_4SCN entre 0,05 e 0,26 M e Fe (III) foi adicionado inicialmente como agente oxidante, com adições eventuais de pirolusita, MnO_2 , para manter o potencial. O pH foi mantido constante entre 1 e 3, com valor ótimo de 1,5. Considerou-se que o ouro dissolvido permanecia em solução sob a forma de complexos com o íon tiocianato. O trabalho de Fleming buscava uma alternativa tecnológica que viabilizasse economicamente a produção de urânio da África do Sul, efetuando para tanto a co-extração do ouro nas mesmas condições de potencial e pH requeridos para a lixiviação do urânio em meio sulfúrico.

Posteriormente, os aspectos físico-químicos deste sistema foi estudado detalhadamente por Barbosa-Filho e Monhemius (1989, 1992, 1994).

Considerações físico-químicas

A dissolução do ouro pelo tiocianato requer potenciais relativamente elevados (acima de 600 mV), nos quais são produzidas espécies intermediárias tais como $(\text{SCN})_2^-$ e $(\text{SCN})_3^-$. Estas espécies desempenham papel fundamental no mecanismo de dissolução do ouro, agindo como oxidantes e, ao se reduzirem, como complexantes do metal. Resultados experimentais (Barbosa-Filho e Monhemius, 1989, 1992) mostraram que existe uma forte correlação entre os processos simultâneos de dissolução do ouro e de autoredução dos complexos de Fe(III)-tiocianato. O processo global de autoredução desses complexos pode ser explicado pelas reações:



Por serem as mais lentas, as reações 21 e 22 constituem a etapa controladora do processo. A espécie SCN^\cdot é um radical livre, altamente reativo, resultante da decomposição dos complexos férricos. Esta decomposição corresponde à chamada autoredução desses complexos, ou seja, à redução do Fe (III) a Fe (II) com a consequente liberação dos íons SCN^\cdot e formação do complexo ferroso.

As reações 23, 24 e 25 levam à produção de $(\text{SCN})_2$ e $(\text{SCN})_3^\cdot$ (Barbosa-Filho e Monhemius, parte 2, 1994; Itabashi, 1984; Baxendale, 1968). Estas espécies estão relacionadas entre si pela reação 26. Não se espera que este equilíbrio se estabeleça em solução aquosa, em razão da rápida hidrólise do $(\text{SCN})_2$, que leva a produtos mais estáveis conforme as reações 27 e 28. À medida que a autoredução progride, ocorre a redução do potencial redox do sistema. Neste processo, as espécies intermediárias são produzidas e tem papel relevante no mecanismo de dissolução de ouro, agindo como oxidantes e, ao se reduzirem à SCN^\cdot , como complexantes do ouro, conforme já mencionado.

No diagrama Eh x pH do sistema Au – SCN – H_2O , apresentado na **Figura 10**, observa-se que o ouro pode ser dissolvido em meio ácido (tipicamente pH entre 1 e 2). Isto permite que oxidantes como Fe^{3+} , peróxido de hidrogênio ou dióxido de manganês sejam utilizados no processo. O potencial de lixiviação situa-se entre 600 e 700 mV (ENH). O ouro é dissolvido basicamente sob a forma dos complexos $\text{Au}(\text{SCN})_2$, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$. A distribuição dos complexos de ouro em função das atividades de SCN livre no sistema é vista nas **Figuras 11 e 12**, referente aos complexos com ouro (I) e ouro (III), respectivamente.

O mecanismo de dissolução do ouro em soluções de tiocianato corresponde às reações abaixo, nas quais o radical livre SCN^\cdot é produzido pelo processo de autoredução dos complexos ferro (III) - tiocianato (reações 21 a 28, acima) (Barbosa-Filho, 1992):



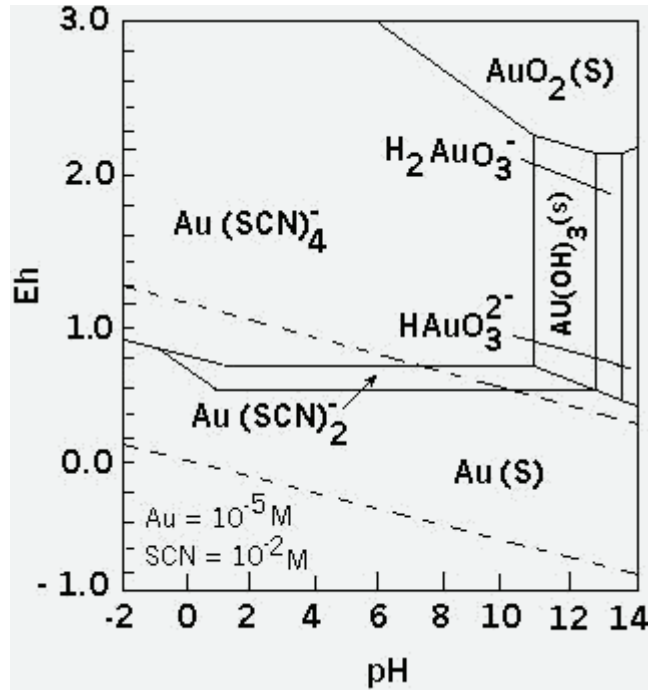


Figura 10 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-tiocianato-água a 25°C. $[\text{SCN}] = 0,01\text{M}$, $[\text{Au}] = 10^{-5}\text{M}$ (Barbosa e Monhemius, 1994)

O processo inicia-se com a adsorção do SCN (reação 29), seguida da formação do radical livre SCN^\cdot (reação 30), o qual oxida o ouro metálico formando o composto AuSCN adsorvido (reação 31). Este é então dissolvido pela ação do SCN^\cdot em solução (reação 32).

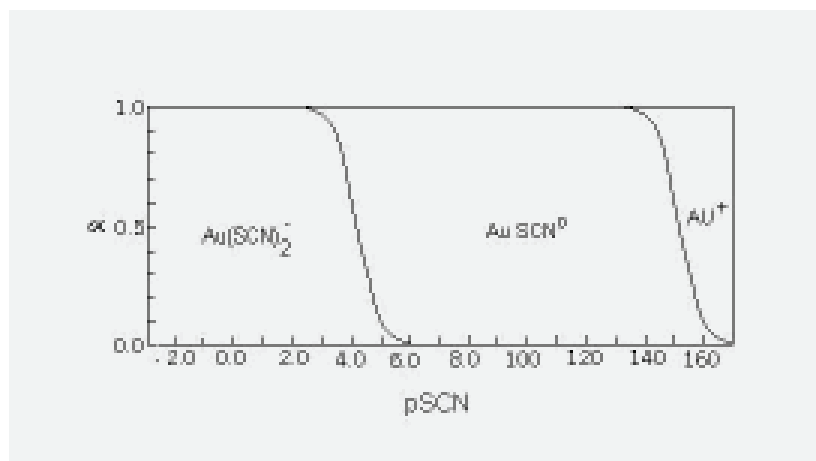


Figura 11 - Diagrama de distribuição dos complexos de ouro(I)-tiocianato (Barbosa-Filho, 1992)

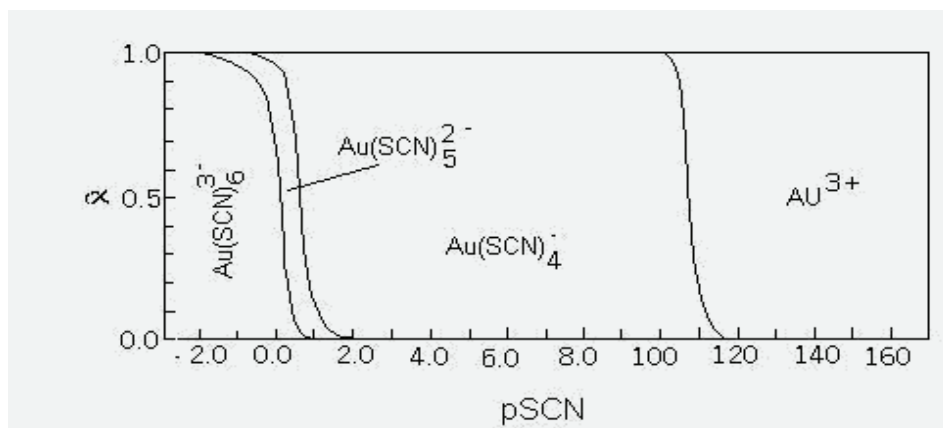


Figura 12 - Diagrama de distribuição dos complexos de ouro (III)-tiocianato (Barbosa-Filho, 1992)

A etapa seguinte, de recuperação do ouro dissolvido, ainda não foi amplamente investigada. Sabe-se, entretanto, que a adsorção em carvão ativado é tecnicamente viável (Ravaglia, 1996). A adsorção apresenta melhor rendimento em soluções contendo concentrações iniciais mais baixas de Fe^{3+} e tiocianato, sugerindo uma adsorção competitiva entre essas espécies.

Ainda sobre a lixiviação, um interessante efeito é observado quando se adiciona iodeto à soluções contendo Fe(III) e tiocianato. Forma-se, assim, um sistema de lixiviação misto iodeto-tiocianato, cujo desempenho é ilustrado na **Figura 13** (Barbosa-Filho e Monhemius, 1994).

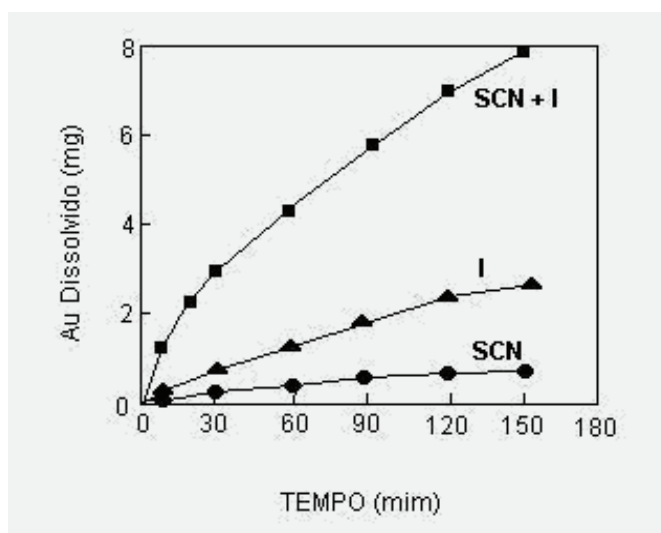


Figura 13 - Efeito da adição de íons iodeto sobre a dissolução de ouro de um disco rotativo em uma solução contendo Fe(III) e tiocianato a 25°C e $\text{pH } 1,5$. $[\text{SCN}^-] = 0,055\text{M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,055\text{M}$, velocidade de rotação de 700 rpm (Barbosa-Filho e Monhemius, 1994).

Nota-se um pronunciado efeito sinérgico, atribuído à participação de espécies mistas de iodo-tiocianato, particularmente I_2SCN^- e $I(SCN)_2$, no mecanismo de dissolução. Neste caso a taxa de dissolução é tão elevada quanto a obtida em sistemas como tiouréia e iodo/iodeto. Sobre este último, porém, a vantagem do sistema misto reside em permitir uma considerável diminuição da concentração de iodo (I_2) em solução.

6. TIOSSULFATO

Histórico

A possibilidade do uso do tiosulfato para extração de ouro e prata foi relatada pela primeira vez em 1857 no que se chamou processo von Panger (Liddel, 1945) e, logo em seguida, por White (1905), que se utilizou do tiosulfato e de vários agentes oxidantes para dissolver pedaços de folha de ouro. Essas tentativas, no entanto, foram esquecidas em razão do sucesso do processo de cianetação. Mesmo assim, pouco mais tarde, em 1912, Leher citava a formação de um complexo solúvel de tiosulfato com ouro.

Em 1957, Kakovskii publicou um estudo termodinâmico sobre a dissolução de metais nobres em sistemas compostos por amônia e tiosulfato.

Uma patente americana referente à recuperação de ouro e cobre de concentrados calcopíricos foi concedida em 1978 à empresa Sherrit Gordon (Berezowsky et al, 1978).

Berezowsky e Sefton (1979) empregaram tiosulfato, amônia e uma mistura dos dois sistemas a fim de demonstrar a hipótese de que o ouro é dissolvido exclusivamente como um complexo com tiosulfato. Os autores também propuseram o uso de tiosulfato de sódio amoniacal para recuperar ouro e prata contido em resíduos provenientes de lixiviação sulfúrica de concentrados de cobre. Após duas horas de lixiviação a 40°C, foram obtidas extrações da ordem de 88% Au e 83% Ag, a partir de um material contendo 24,6% Cu, 5 g/t Au e 132,5 g/t Ag. Com base nesse estudo foi proposto um fluxograma conceitual simplificado, o qual é apresentado na **Figura 14**.

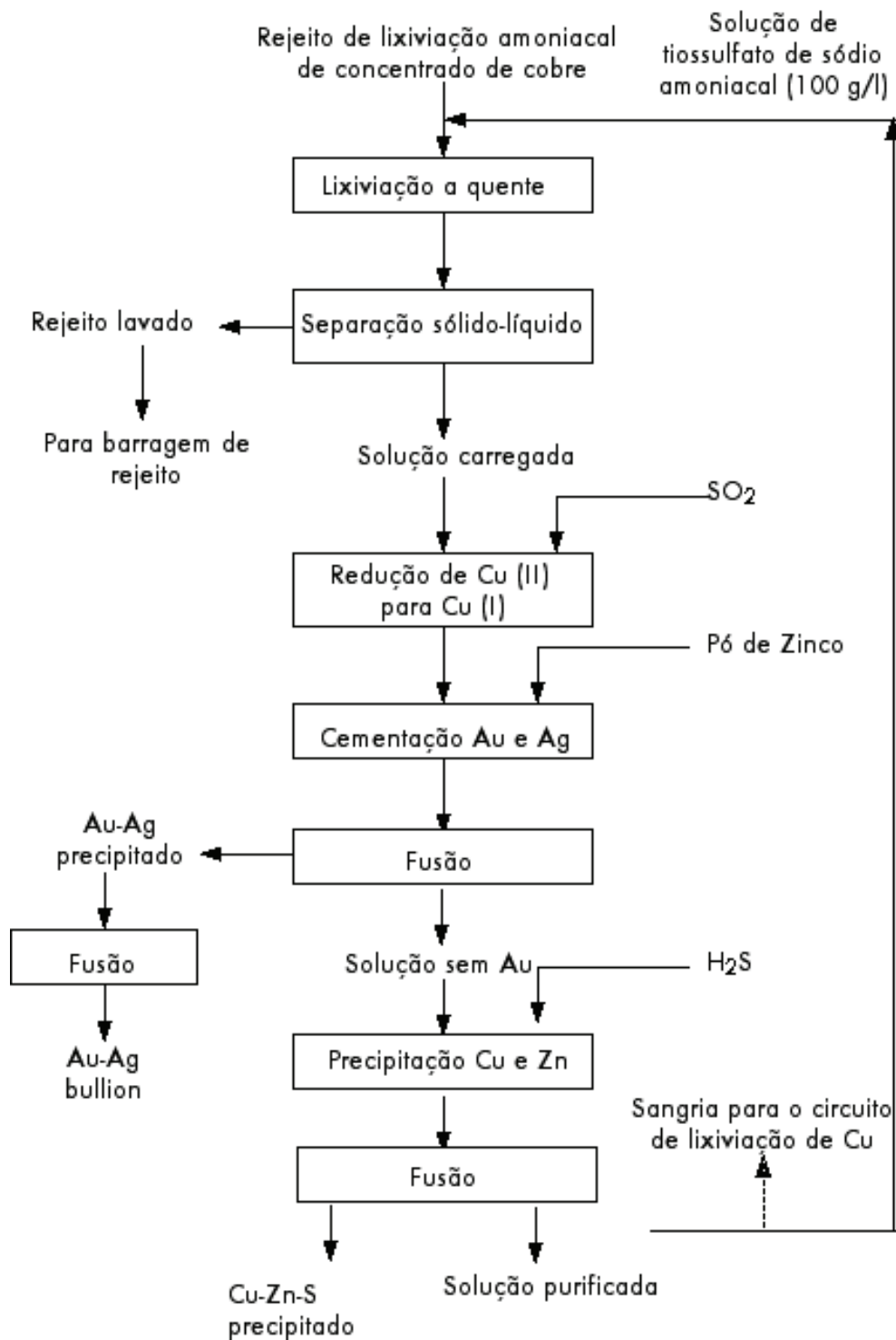


Figura 14 - Fluxograma simplificado do processo proposto por Berezowsky e Sefton (1979) para recuperação de ouro por lixiviação com tiosulfato de sódio amoniacal.

Tozawa e colaboradores (1981), em um importante trabalho, investigaram a ação do tiosulfato sobre amostras de folhas de ouro lixiviadas em autoclave e propuseram diversas explicações a respeito dos mecanismos de dissolução do metal, em diferentes temperaturas.

Block-Bolten e Torma (1986) estudaram a dissolução de ouro com tiosulfato em um rejeito de flotação de minério sulfetado. Outros pesquisadores investigaram o sistema tiosulfato, empregando também técnicas eletroquímicas (Langhans *et al.*, 1992; Tao *et al.* 1993; Li *et al.*, 1995; Yen *et al.*, 1999; Guan e Han, 1996).

Alguns dos raros estudos sobre a cinética de lixiviação foram desenvolvidos por Barbosa-Filho *et al.* (1994; 1997) e por Breuer e Jeffrey (2000). Aylmore e Muir (2001) revisaram o processo em termos do mecanismo de reação, termodinâmica, estabilidade do tiosulfato e opções quanto à recuperação do ouro dissolvido.

Estudos realizados com minérios brasileiros contendo elevado teor de Cu revelaram extração de ouro superior a 60%, após 24 horas de lixiviação, com um minério sem tratamento prévio e contendo cerca de 2,9% Cu e 2 g/t Au (Carageorgos e Trindade, 1999). Em outro trabalho, com amostras provenientes da mina de Igarapé Bahia da Companhia Vale do Rio Doce, foram alcançadas extrações de ouro superiores a 85% com minérios contendo de 1 a 5,2% de cobre total, após lixiviação por 24 horas (Freitas *et al.*, 2001). Os resultados foram considerados promissores, embora o consumo de tiosulfato tenha se mostrado demasiadamente elevado. De fato, esta parece ser um dos principais empecilhos para uma eventual aplicação industrial do tiosulfato como agente lixiviante.

Schmitz *et al.* (2001) investigaram a recuperação de ouro contido em um minério com material carbonoso e fizeram uma comparação com a cianetação convencional, prejudicada pelo fenômeno do *pregrobbing*. Este fenômeno de pré-adsorção de ouro também foi investigado por Feng e Deventer (2001). Em ambos os casos foram propostos mecanismos e verificou-se que a ocorrência da pré-adsorção do complexo ouro-tiosulfato está intimamente associada à concentração de tiosulfato livre. A presença do tiosulfato pode, em princípio, reduzir consideravelmente ou mesmo eliminar a pré-adsorção.

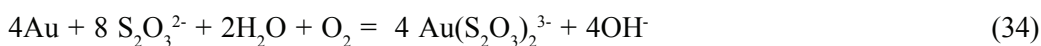
Barbosa-Filho *et al.*, (1997) investigaram aspectos fundamentais da lixiviação com tiosulfato utilizando um sistema de disco rotativo. Foram apresentadas conclusões relativas aos efeitos de diversos parâmetros tais como temperatura, pH e concentrações de reagentes.

Considerações Físico-Químicas

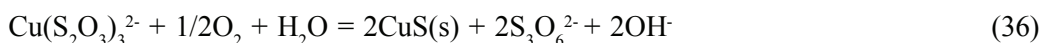
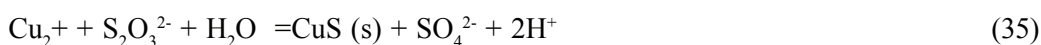
Kakovskii (1957) publicou um estudo termodinâmico sobre a dissolução de metais nobres em sistemas compostos por amônia e tiosulfato. A constante de instabilidade, K_2 , para o complexo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ foi calculada e apresentada conforme a reação:



A dissolução do ouro por soluções de tiosulfato em presença de oxigênio dissolvido corresponde à reação (Berezowsky e Sefton, 1979):

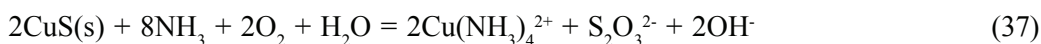


Nos testes em autoclave acima mencionados realizados por Tozawa e colaboradores (1981) a temperatura foi variada entre 18 e 180°C, verificando que a dissolução de ouro apresentava dois pontos máximos, um a 65°C e outro a 140°C. Este comportamento foi atribuído a três diferentes fatores. O primeiro seria um decréscimo da concentração de tiosulfato em razão de sua oxidação, a qual seria acelerada em temperaturas acima de 65°C. O segundo fator, ocorrendo simultaneamente ao primeiro, seria uma diminuição de íons cúpricos disponíveis para o processo, os quais estariam sendo precipitados sob a forma de CuS (s), segundo as reações:



O terceiro fator, ainda a partir de 65°C e abaixo de 100°C, seria a deposição sobre o ouro metálico de uma camada passivadora do CuS(s) formado.

Acima de 100°C esta camada passivadora seria mais facilmente removida permitindo um novo aumento na taxa de dissolução do ouro, levando ao segundo ponto máximo, a 140°C. De fato, a remoção desta camada passivadora envolveria a regeneração do tiosulfato e de amino-complexos de cobre conforme a reação:



Todavia, é importante notar que o trabalho de Tozawa foi realizado em autoclave. Em tanques abertos, e com borbulhamento de ar atmosférico, o efeito da temperatura é da mesma forma marcante, observando-se duas regiões distintas na faixa de 20 a 60°C, conforme ilustrado na **Figura 15** (Barbosa-Filho et al., 1997). A energia de ativação na primeira região, isto é, até cerca de 30°C, é superior a 105 kJ/mol, sugerindo um controle pela reação química ocorrendo na superfície do metal. Realmente, a taxa de dissolução aumentou mais de 4 vezes (de $0,29 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ para $1,23 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) quando a temperatura foi aumentada de 20 para 30°C. À medida que a temperatura se elevou acima de 30°C (e até 60°C), o seu efeito diminuiu consideravelmente, refletindo um decréscimo da energia de ativação para cerca de 24 kJ/mol. Embora este último valor não caracterize um controle puramente difusional, ele sugere que nesta região de temperatura a reação química não é a única etapa controladora do processo. Em termos práticos, isso significa que a agitação da solução passa a exercer um efeito gradualmente mais relevante à medida que a temperatura ultrapassa a faixa dos 30°C. Deve-se apenas ressaltar que, embora seja um parâmetro importante e útil, a energia de ativação não pode por si só definir estritamente o mecanismo de uma reação, que pode ser bastante complexo.

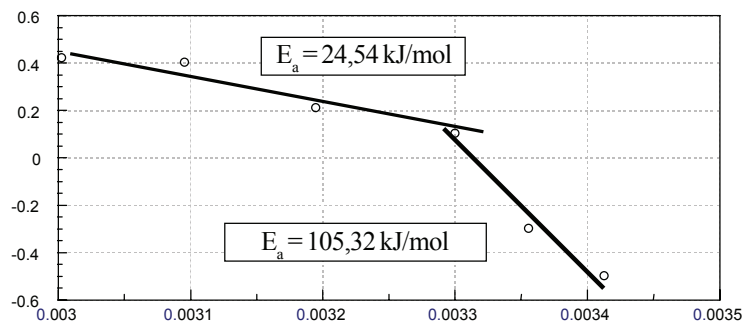


Figura 15 – Energia de ativação para a dissolução de ouro em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,25 M; CuSO_4 0,04 M; NH_4OH 0,50 M e sob velocidade de rotação 600 RPM (testes com disco rotativo) (Barbosa-Filho et al. 1997)

Block-Bolten e Torma (1986) estudaram a dissolução de ouro com tiosulfato em um rejeito de flotação de minério sulfetado. A extração de ouro atingiu 99%, em dois estágios de lixiviação em contra-corrente. Os valores encontrados para a energia de ativação sugeriram um controle químico da reação.

Diversos autores (Hiskey e Atlury, 1988; Abbruzzese et al., 1995; Li et al, 1995; Barbosa-Filho et al., 1994) contribuíram para elucidar o mecanismo de dissolução do ouro em soluções de tiosulfato amoniacal. Em uma etapa inicial, o ouro é oxidado e prontamente complexado pela amônia, formando-se na superfície o complexo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ (reações 37 e 38). Em seguida este complexo reage com o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em solução, sendo convertido ao complexo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, comparativamente mais estável (em pH de 8 a 9,5). O processo catódico concomitante consiste na redução do cobre (II) a cobre (I), ambos já complexados pela amônia (reação 39). Este mecanismo está ilustrado na **Figura 16** (adaptada de Jiang et al., 1993).

Reação anódica:



Reação catódica:



O oxigênio dissolvido age diretamente sobre o complexo cuproso, reoxidando-o à forma cúprica, mantendo assim a continuidade do processo. Nota-se que a amônia catalisa a dissolução anódica do ouro enquanto que os íons cobre catalisam a reação catódica.

Em termos globais, este primeiro mecanismo envolve as reações seguintes:

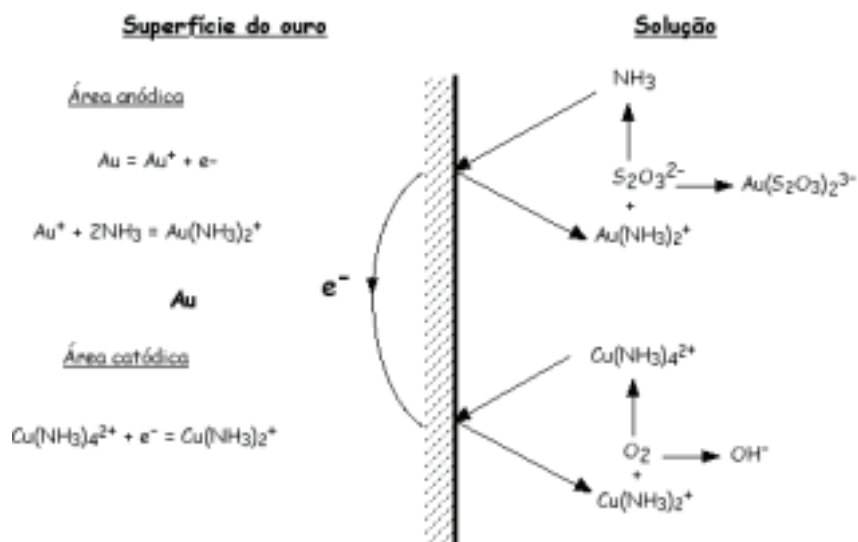
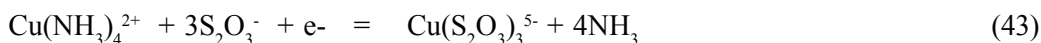
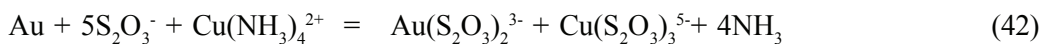
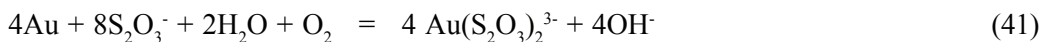
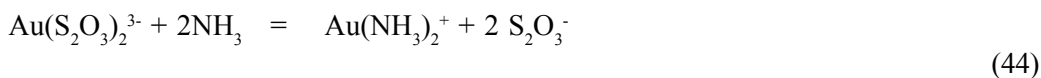


Figura 16 – Mecanismo eletroquímico catalítico da lixiviação de ouro em tiosulfato amoniacal (adaptado de Tao et al., 1993).

Sabe-se que o complexo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ é mais estável em valores de pH um pouco abaixo de 8,5. Acima deste valor, predomina o complexo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ como se observa na **Figura 17** e reação 44.



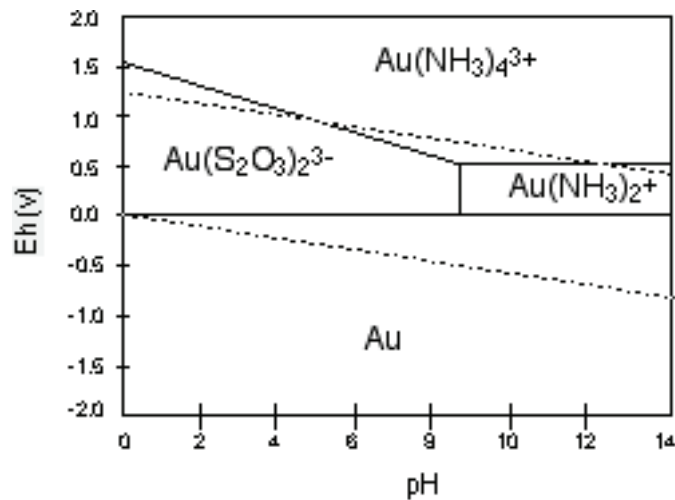
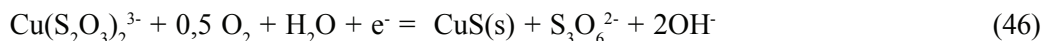


Figura 17 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-amônia-tiosulfato-água a 25°C. Amônia 0,1M, tiosulfato 0,1M, Au 5×10^{-5} M (adaptado de Li et al., 1995).

Durante a lixiviação, a oxidação do tiosulfato pode levar à formação de uma camada passivadora na superfície do ouro, formada pela deposição de enxofre coloidal ou pela precipitação de sulfeto cúprico, esta representada pelas reações:



A adição de sulfito de sódio pode estabilizar os íons tiosulfato, reduzindo a precipitação de CuS (reações 47 e 48, abaixo). Uma outra providência é a adição de sulfato (reação 49):

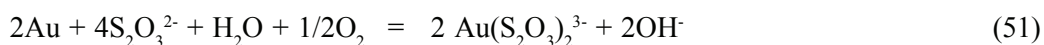


A remoção da camada passivadora envolve não só a regeneração dos íons tiosulfato, mas também a regeneração das aminas de cobre.



É importante notar a participação fundamental dos íons cobre como catalisadores de transferência de elétrons neste mecanismo. É esta presença indispensável do cobre em solução que torna o sistema tiosulfato particularmente atraente quando se trata da lixiviação de minérios com altos teores de cobre.

Os estudos realizados por alguns pesquisadores (Flett, 1983; Zipperian, 1988; Hemmati, 1989) conduziram à proposição de uma variante mecanística. Segundo esta, a dissolução de ouro se processo segundo a reação:

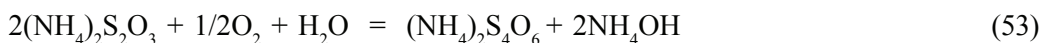


Neste contexto, a adição de CuSO_4 à solução de tiosulfato resultaria na formação do tiosulfato cuproso e íons tetrionato, segundo a reação:



Nesta caso, o tetrionato é formado pela oxidação do tiosulfato e os íons cúpricos são reduzidos ao estado cuproso. O tiosulfato cuproso é insolúvel em água, tornando-se solúvel apenas quando há excesso de tiosulfato. Considerações estequiométricas indicam que a razão molar mínima entre tiosulfato e cobre em solução deve ser 2,5:1.

Em condições oxidantes (presença de oxigênio dissolvido), ocorre a oxidação do tiosulfato a tetrionato:



A adição de sulfito de amônio reduz o tetrionato a tiosulfato, ou seja:



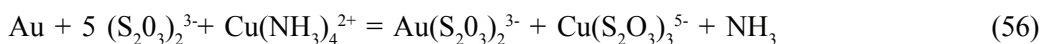
Portanto, a adição de sulfito minimiza a formação de tetrionato, estabelecendo-se o equilíbrio:



Na ausência do íon sulfito, o equilíbrio tende para esquerda para produzir sulfeto, ensejando a precipitação de sulfetos metálicos, tais como o CuS e o Au_2S . Isto iria aumentar o consumo de tiosulfato, reduzir a concentração de ouro em solução e provocar a deposição da camada passivadora de CuS .

As considerações mecanísticas mencionadas acima indicam que, nos sistemas de lixiviação com soluções de tiosulfato, há que se controlar, além da temperatura e do pH, as concentrações de amônia, íons cobre, tiosulfato e oxigênio dissolvido. Trata-se portanto de um sistema cuja otimização é relativamente complexa quando comparada com a da cianetação

Li *et al.* (1995) propuseram uma modificação na forma de apresentar a dissolução do ouro, a fim de melhor refletir a influência do cobre e seu papel de catalisador do processo:



A recuperação do ouro contido em lixívia de tiosulfato amoniacal tem sido objeto de estudo de alguns pesquisadores (Ravaglia, R., 2001; Ravaglia e Barbosa-Filho, 2001; Guelves e Pedraza, 1997; Carageorgos e Trindade, 1999). Os métodos de recuperação investigados incluem adsorção em carvão ativado, extração por solvente e cementação. Este último foi o que recebeu maior atenção, tendo sido objeto de estudo termodinâmico, cinético e mecanístico, utilizando pós de zinco, ferro, alumínio e cobre. As melhores eficiências de extração, próximas de 100%, foram obtidas com os pós de zinco e de cobre, os quais apresentaram desempenhos semelhantes. Tendo-se em conta a necessária presença do cobre no sistema tiosulfato, o uso do pó de cobre apresenta-se como opção mais conveniente por não introduzir íons estranhos ao sistema.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBRUZZESE, C., Fornari, P., Massida, R., Veglio, F., Ubaldini, S., *Hydrometallurgy*, v. 39, 265 (1995).
- ANGELIDIS, T.N. ; Kydros, K.A., Selective gold dissolution from roasted auriferous pyrite-arsenopyrite concentrate, *Hydrometallurgy*, v.37, 475 (1995).
- ANGELIDIS, T.N., Kydros, K.A. ; Matis, K.A., A fundamental rotating disk study of gold dissolution in iodine-iodide solutions, *Hydrometallurgy*, v.34, 49 (1993).
- AYLMORE, M.G. ; Muir, D.M., Thiosulphate leaching of gold – a review, *Minerals Engineering*, v.14, 135 (2001).
- BARBOSA-FILHO, O., O uso de soluções de Fe (III)-tiocianato para lixiviação de ouro, parte I e II, “III Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Gold Extraction: fundamentals, practice and environment”, 52, São Lourenço, MG, Brasil, 13 a 16 de setembro (1992).
- BARBOSA-FILHO ; Monhemius, A.J., Leaching of gold in thiocyanate solutions. Parte 2: redox processes in Fe(III)-thiocyanate solutions, *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*, v.103, 111, May-August (1994).
- BARBOSA-FILHO, O. ; Monhemius, A.J., Thermochemistry of thiocyanate systems for leaching gold and silver ores, “Precious Metals ’89”, ed. by M.C. Jha and others, pub. by TMS-AIME, 307 (1989).
- BARBOSA-FILHO, O. ; Monhemius, A.J., Iodide-thiocyanate leaching system for gold, “Hydrometallurgy 94”, 425, July 11-15, Cambridge, England, ed. by the IMM (1994)
- BARBOSA-FILHO, O., Trindade, R.B.E., Carageorgos, T. ; Barbosa, J.P., Main aspects on the dissolution of gold in thiosulphate solutions, 5th Southern Hemisphere Meeting on Minerals Technology, p. 213 6-9 May (1997).
- BARBOSA-FILHO, O., Trindade, R.B.E. e Araújo, R.V., Contribuição ao estudo da dissolução de ouro pelo tiosulfato: um estudo com disco rotativo, I Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, v.4, p.265, São Paulo, Brasil, 9-14 de outubro (1994).
- BARD, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J., Standard Potentials in Aqueous Solution, International Union of Pure and Applied Chemistry, Marcel Dekker, Inc., USA (1985).
- BAXENDALE, J.H., Bevan, P.L.T. ; Stott, D.A., Pulse radiolysis of aqueous thiocyanate and iodide solutions, *Transactions of the Faraday Society*, v.64 (3), 2389 (1968).
- BECKER, E. et al., Gold recovery from non-metallic secondary raw materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers, *Hydrometallurgy*, 11, 265 (1983).
- BEREZOWSKY, R.M.G. et al., Recovery of precious metals from metal sulphides, US Patent 4,070,182, January 24 (1978).
- BEREZOWSKY, R.M.G. ; Sefton, V.B., Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulphate leaching, presented at the 108th AIME Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, USA (1979).
- BLOCK-BOLTEN, A. ; Torma, A.E., Thiosulphate leaching of gold from sulphide wastes, *Metalurgy*, 40, no. 7, 687, July (1986).

- BRAY, W.C. ; Livingstone, R.S., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide in a bromine-bromide solution and a study of the steady state, *Journal of the American Chemical Society*, 45, 1251, May (1923).
- BREUER, P.L. ; Jeffrey, M.I., Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia, *Minerals Engineering*, 13, p. 1071 (2000).
- CALDEIRA, C.L. ; Ciminelli, V.S.T., Thiourea leaching of a refractory gold ore, XVIII International Mineral Processing Congress, 1123, Sydney, 23-28 May (1993).
- CARAGEORGOS, T.; Trindade, R.B.E., Investigação preliminar da recuperação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal utilizando extração por solventes, correspondência interna, CETEM, Rio de Janeiro, R.J. (1999).
- CARAGEORGOS, T. e Trindade, R.B.E., Relatório final de projeto, RT 33/98, CETEM, Rio de Janeiro, R.J. (1998).
- CHADWICK, J., Jamestown to be the largest U.S. gold milling operation, *International Mining*, 24, Sept. (1986).
- CHEN, C.K. et al., A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation, *Hydrometallurgy*, 5, 207 (1980).
- CLARK, D., "Australian Mining and Metallurgy", Critchley Parker, Oub., Melbourne (1904).
- DADGAR, A., Refractory concentrate gold leaching: cyanide vs. bromine, *JOM*, 37, Dec. (1989).
- DADGAR, A. ; Sanders, B.M., Recovery of gold from Geobrom 3400 leach solution with ion exchange resin, TMS annual meeting, Anaheim, California, Feb. 18-22, EUA (1990).
- DAVIS, A. ; Tran, T., Gold dissolution in iodide electrolytes, *Hydrometallurgy*, v.26, 163 (1991).
- DEMOPOULOS, G.P., Papangelakis, V.G., Buchanan, B.R. ; Mainwaring, P.R., Direct solubilization of refractory gold by pressure chloride leaching, "Extractive Metallurgy'89, p.603, IMM, London, 1989.
- DENG, T.L., Liao, M.X., Wang, M.H., Chen, Y.-W. ; Belzile, Nenhancemente of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system, *Minerals Engineering*, vol.14, 263 (2001).
- DESCHÊNES, G., Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation, *CIM Bulletin*, 79, 76, Nov. (1986).
- DESCHÊNES, G., Investigation on the potential techniques to recover gold from thiourea solution, in proc. International Symposium on Gold Metallurgy, Canada, ed. by R.S. Salter and others, Pergamon Press, 359 (1987).
- DESCHÊNES, G. ; Ghali, E., Leaching of gold from chalcopyrite by thiourea, *Hydrometallurgy*, v. 20, 179 (1988).
- DREISINGER, D., Environmental issues in the aqueous processing of gold, *J. Met.*, 36, Dec. (1989).
- EISELE, J.A. et al., Leaching gold-silver ores with sodium cyanide and thiourea under comparable conditions, U.S. Bureau of Mines, RI 9181 (1988).
- FAGAN, R.K., Chlorine based in-situ leaching of alluvial gold deposits, in Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals, ed. by V.N. Misra et al., Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne (1992).

- FENG, D. ; Van Deventer, J.S.J., Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores, *Minerals Engineering*, v. 14, 1387 (2001).
- FINK, C.G. ; Putnam, G.L., Bromine process for gold ores, US Patent 2283198, May 19th (1942).
- FLEMING, C.A., A processo for simultaneous recovery of gold and uranium from South African ores, in "Gold 100-Proceedings of the International Conference on Gold", v.2, Extractive Metallurgy of Gold, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 301 (1986).
- FLETT, D.S., Wilson, J.C., Chemical study of thiosulphate system for precious metal recovering, Proc. XIX International Mineral Processing Congress, v.4, Colorado, USA, October (1995).
- FREITAS, L.R., Trindade, R.B.E. ; Carageorgos, T., Thiosulphate leaching of gold-copper ores from Igarapé Bahia mine (CVRD), VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, CETEM, v. 2, p.384, Rio de Janeiro, 27 May - 1 June (2001).
- GABRA, G., A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea, in "Precious Metals: Mining, Extraction and Processing", ed. by V.Kudryk and others, pub. by TMS-AIME, p. 145, N.York (1984).
- GELVES, G.A.; Pedraza, J.E., Ammonium thiosulphate like clean alternative for recovery of recovery gold, 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, p. 209, Buenos Aires, Argentina, 6-9 maio (1997)
- GASPAR, V. et al., Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution, *Hydrometallurgy*, 34, 369 (1994).
- Great Lakes Chemical Corporation, Geobrom 5500, Product information, PO Box 2200, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA, Aug. 15th (1989).
- Great Lakes Chemical Corporation, Geobrom 3400 - Material safety data sheet, PO Box 2200, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA, Aug. 15th (1991).
- Great Lakes Chemical Corporation, Geobrom 3400, Product information, PO Box 2200, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA, Nov. 1st (1991).
- GROENEWALD, T. Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ion, *Journal of Applied Electrochemistry*, 5, 71 (1975).
- GROENEWALD, T., The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea, *Hydrometallurgy*, 1, 277 (1976).
- GROENEWALD, T., Potential applications of thiourea in the processing of gold, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 217, Jun.(1977).
- GUAN, Y.C. ; Han. K.N., An electrochemical study on the dissolution behaviour of gold in ammoniacal solutions at temperatures above 100°C, SME - Annual Meeting & Exhibit, Salt Lake City, EUA, 63, March 11-14 (1996)
- HABASHI, F., One hundred years of cyanidation, *CIM Bulletin*, 80, 108, September (1987).
- HEMMATI, M.; Hendrix, J.I.; Nelson, J.H.; Milosavljevic, E.B., Study of the thiosulphate leaching of gold carbonaceous ore and the quantitative determination of thiosulphate in leached solutions, *Extraction Metallurgy'89, IMM*, p. 665, London, 10-13 July (1989).

- HOWARTH, J. et al., Electrochemical regeneration of bromine in a gold ore leach/recovery circuit, Great Lakes Chemical Co., W. Lafayette, Indiana 47906 EUA.
- HISKEY, J.B., Thiourea as a lixiviant for gold and silver, presented at the 110th AIME meet., Chicago, Illinois, 83, Feb. 22-26 (1981).
- HISKEY, J.B. ; Qi, P., Thermal analysis of activated carbon loaded with different halides, SME - Annual Meeting & Exhibit, Salt Lake City, EUA, 63, March 11-14 (1996).
- HISKEY, J.B. ; Atlury, V.B., Dissolution chemistry of gold and silver in different lixivants, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 4, 95 (1988).
- HISSHION, R.J. ; Waller, C.G., Recovering gold with thiourea, *Mining Magazine*, 237, Sept. (1984).
- HOMICK, R.P., Gold reclamation process, U.S. Patent 3,957,505 (1976).
- HUYHUA, J.C. ; Gundler, I.H., Kinetics of leaching gold and silver in acidic thiourea solutions, International Symposium on Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics, AIME, 247 (1986).
- ITABASHI, E., Identification of electrooxidation products of thiocyanate ion in acidic solutions by thin layer spectroelectrochemistry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.177, 311 (1984).
- JACOBSON, R.H. ; Murphy, J.W., Gold solution mining, "Precious and Rare Metal technologies", ed. by A.E. Torma and I.H. Gundler, 157, Elsevier, Amsterdam (1989).
- JUAREZ, C.M. ; Dutra, A.J.B., Gold electrowinning from thiourea solutions, *Minerals Engineering*, vol.13, 1083 (2000).
- KAKOVOSKII, I.A., Theory of hydrometallurgy of noble metals, *Izvetzia Academia Nauk. SSR, Otd. Techno. Nauk.*, No. 7, 29 - 34 (1957).
- KALOCSAI, G.I.Z., Dissolution of noble metals, US Patent 4684404, Aug. 4th (1987).
- KHAZELOV, B.D., Pirmagomedov, D.A. ; Gubailovskii, V.V., Extraction of gold from copper blended ores by chlorine solutions, *Chemical Abstracts*, vol.83, 101159c (1975).
- KIRK-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 rd. ed., 4, 226, John Wiley & Sons, N. York (1978).
- KIRK-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 rd. ed., 6, 842, 10, 439, 24, 628, John Wiley & Sons, N. York (1982).
- KIRK-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. ed., 4, John Wiley & Sons, N. York (1982).
- LANGHANS, J.W. et al., Copper-catalyzed thiosulphate leaching of low grade gold ores, *Hydrometallurgy*, 29, 191 (1992).
- LEHER, V., The transportation and deposition of gold in nature, *Economic Geology*, 7, 744 (1912).
- LI, J. e Miller, J.D., Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine as oxidant, SME Annual Meeting, Denver, Colorado, 1-3 March, preprint 99-62 (1999).
- LI, J. et al., The ammoniacal thiosulfate system for precious metal recovery, XIX International Mineral Processing Congress, v.4, p.37, San Francisco, Oct. (1995).
- LI, J. Miller, J.D. ; Wan, Y.R., Copper-Catalyzed Ammoniacal thiosulphate leaching of gold and silver - solution chemistry, *Hydrometallurgy* (1994).

- LI, X., Ké, J. Meng, X. ; Li, B., Chlorine leaching of gold-bearing sulphide concentrate and its calcine, *Hydrometallurgy*, vol.29, 205 (1992).
- LIDDEL, D.M., "Handbook of non-ferrous metallurgy - Recovery of Metals", vol.2 McGraw-Hill, New York, 337 (1945).
- LIEBHAFSKY, H.A., The equilibrium constant of the bromine hydrolysis and its variation with temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 56, 1500 (1934).
- LORENZEN, L. et al., The electrochemical dissolution of gold in bromide medium, presented at Complex Ores Symposium, 6-8th April, Camborne School of Mines, Cornwall TR15 3SE, England (1993).
- LU, D.J. e Bai, G.H., The kinetics of the adsorption of gold from thiourea solutions by charcoal, *Hydrometallurgy*, 28, 95 (1992).
- MARSDEN, J. e House, I., "The Chemistry of Gold Extraction", Ellis Horwood Ltd, 1992.
- MOIR, J., Thiocarbamide - a new solvent for gold, *Journal of the Chemical, Metallurgical and Mineral Society of South Africa*, 332, May (1906).
- MOUSSOULOS, L. et al., Recovery of gold and silver from arseniferous pyrite cinders by acidic thiourea leaching, in "Precious Metals: Mining, Extraction and Processing", ed. by V.Kudryk and others, pub. by TMS-AIME, 323, N.York (1984).
- MENSAH-BINEY, R. et al., Loading of gold bromo species onto anion exchange resin, *Mining Engineering*, March (1992).
- MENG, X. ; Han, K.N., The dissolution kinetics of gold in moderate aqueous potassium iodide solutions with oxygen under pressure, SME - Annual Meeting & Exhibit, Salt Lake City, EUA, 63, March 11-14 (1996).
- NAKBANPOTE, W., Thiravetyan, P. ; Kalambaheti, C., Preconcentration of gold by rice husk ash, proc.Minerals Engineering'99, 44, Falmouth, Cornwall, UK, Sept. 22-24 (1999).
- NOMVALO, Z.T., Thiourea leaching of Witwatersrand ore, proc. of "Gold 100-Int. Conf. on Gold", pub. by SAIMM, 2, 565, Johannesburg (1986).
- OUTOKUMPU HSC Chemistry for Windows version 1.1 (1993), Outokumpu Research Oy, Information Service, P.O. Box 60, SF 28101 PORI, Finland.
- PESIC, B. ; Sergent, R. , A rotating disk study of gold dissolution by bromine, *JOM*, 35, Dec. (1991).
- PESIC, B. ; Storhok, V.C., Adsorption of gold on activated carbon in bromide solutions, *Metallurgical Transactions B.*, 23B, 557, Oct. (1992).
- PRASAD, M.S. et al., Modern trends in gold processing-overview, *Min.Engng.*, 4, 1257 (1991).
- PREISLER, P.W. ; Berger, L. Oxidation-reduction potential of thiou/dithio systems: thiourea-formamidine disulphide, *Journal of the American Chemical Society*, 69, 322 (1947).
- PYPER, R.A. ; Hendrix, J.L., Extraction of gold from a carlin-type ore using thiourea, in "Gold and Silver, Leaching, Recovery and Economics", proc. 110th AIME-TMS meet., Chicago, Illinois, 93, Feb. 22-26 (1981).
- QI, P.H. ; Hiskey, J.B., Dissolution kinetics of gold in iodide solutions, *Hydrometallurgy*, v.27, 47 (1991).

- QI, P.H. ; Hiskey, J.B., Electrochemical behaviour of gold in iodide solutions, *Hydrometallurgy*, v.32, 161 (1993).
- RAMADORAI, G., Halogen solvents in precious metals ores processing, in "Precious Metals 1993", ed. by R.K. Mishra, International Precious Metals Institute, Allentown, 265 (1993).
- RAVAGLIA, R., Adsorção em carvão ativado do ouro contido em lixívias de tiocianato, dissertação de mestrado, Dept. de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, 12 de dezembro de 1996.
- RAVAGLIA, R., Recuperação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal, Tese de doutorado, PUC-Rio, DCMM, abril (2001).
- RAVAGLIA, R.; Barbosa Filho, O., Cementação de ouro a partir de soluções de tiosulfato amoniacal, VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, CETEM, v. 3, p.245, Rio de Janeiro, 27 May - 1 June (2001).
- REDDY, S.J. ; Krishnan, V.R., Electrochemical oxidation of thiourea, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 27, 473 (1970).
- ROSATO, L.I. et al., Precious metal recovery from zinc plant residue by thiourea leaching, in "Lead-Zinc'90" ed. by T.S. Mackey and R.D. Prengaman, pub. by TMS, 109 (1990).
- ROSE, T., "Metallurgy of Gold", Charles Griffin Co., London (1894).
- SANDBERG, R.G. ; Huiatt, J.L., Ferric chloride, thiourea and brine leach recovery of Ag, Au and Pb from complex sulphides, *JOM.*, 18, Jun. (1986).
- SANDBERG, R.G. ; Greaves, J.N., Carbon-in-chlorine treatment of refractory gold ores, "World Gold'91, 19, Australasia Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne (1991).
- SAUCEDO, L.A.M. et al., Tioureacion de concentrados gravimetricos auro-argentiferos de la mina "Echandia", anais II Southern Hemisphere Meeting on Minerals Technology., Rio de Janeiro, 2, 401, May (1987).
- SCMITZ, P.A., Duyvesteyn, S., Johnson, W. P., Enloe, L. ; McMullen, J., Ammoniacal thiosulphate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter, *Hydrometallurgy*, v.60, 25 (2001).
- SCHULZE, R.G., New aspects in thiourea leaching of precious metals, *JOM.*, 62, Jun. (1984).
- SERGEANT, R.H. et al., A comparison of bromine and cyanide leaching for refractory gold concentrate, in "Precious and rare metal technologies" ed. by A.E. Torma and I.H. Gundler, Elsevier, 149, N.York (1989).
- SHIBATA, J. et al., Recovery and concentration of gold from a thiourea leach solution, proc. Symposium on Solvent Extraction, London, 69 (1987).
- SORENSEN, E. ; Bjerne. A.B., Recovery of gold from gold-thiourea loaded ion-exchanger, proc. First International Conference on Hydrometallurgy (ICHM'88), ed. by Z. Yulian and X. Jiazhong, Pergamon Press, p. 517, 1988.
- SPARROW, G.J. ; Woodcock, J.T., Cyanide and other lixiviant leaching systems for gold with some practical applications, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14, 193 (1995).
- STANELY, G.G. (ed.), "The extractive metallurgy of gold in South Africa", The Camber of Mines of South Africa, v.2, Johannesburg (1987).

- TAO, J.; Jin, C.; J.; Xu, S., Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulphate, XVIII Interantional Mineral processing Congress, Sydney, Austrália, vol.5, 1141, May 23-28 (1993).
- TAO, J.; Jin, C.; J.; Xu, S., A kinetic study of gold leaching with thiosulphate, IV International Symposium on Hydrometallurgy, AIME, chapter 7, 119, Salt Lake City, USA, August 1-5 (1993).
- TOZAWA, K., Inui, Y. ; Umetsu, Y., Dissolution of gold in ammoniacal thiosulfate solution, *TMS Paper Selection*, A81-85, 110th AIME Annual Meeting, USA (1981).
- TRINDADE, R.B.E. ; Monhemius, J.M., The use of anthraquinone as a catalyst in the cyanide leaching of gold, *Minerals Engineering*, 6, June (1993).
- TRINDADE, R.B.E., Reagentes alternativos ao cianeto na metalurgia do ouro: o bromo, *Mineração Metalurgia*, no.531, ano 58, 24 (1994).
- TRINDADE, R.B.E., Rocha, P.C., Barbosa, J.P., Dissolution of gold in oxidized bromide solutions, "Hydrometallurgy 94", 527, July 11-15, Cambridge, England, ed. by the IMM (1994).
- TRINDADE, R.B.E., Araújo, R.V.V. ; Barbosa, J.P., Recovery of gold with bromide containing solutions, XIX International Mineral Processing Congress, SME, v.4, chapter 18, S Francisco, USA, Sept (1995).
- URBANSKI, T.S., Fornari, P. ; Abbruzzese, C., Gold electrowinning from aqueous-alcoholic thiourea solutions, *Hydrometallurgy*, 55, 137 (2000).
- VON MICHAELIS, H., The prospects for alternative leach reagents, *Engineering & Mining Journal*, 42, June (1987).
- VAN STADEN, P.J. ; Laxen, P.A., "In-stope" leaching with thiourea, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 221, Aug.(1989).
- WHITE, H.A., The solubility of gold in thiosulphate and thiocyanate, *The Journal of the Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa*, 6, 109 (1905).
- WILSON, H.W., Process for separation and recovery of gold, U.S. Patent 3,778,252 (1973).
- YEN, W.T. ; Pindred, R.A., Pressure oxidation of refractory gold ore with sodium hypochlorite, "Precious Metals 1989", 335, International Precious Institute, Allentown (1989).
- YEN, W.T. ; Wyslouzil, D.M. Gold recovery from the thiourea leach solution, proc. First International Conference on Hudrometallurgy (ICHM'88), ed. by Z. Yulian and X. Jiazhong, Pergamon Press, 506 (1988).
- YEN, W.T. ; Wyslouzil, D.M., Pressure oxidation and thiourea extraction of refractory gold ore, proc. of "Gold 100-Int. Conf. on Gold", pub. by SAIMM, 2, 579, Johannesburg (1986).
- YEN, W.T., Guo, H. ; Deschenes, G., Developments in percolation leaching with ammoniacal thiosulphate for gold extraction of mild refractory ores, TMS - Annual Meeting & Exhibit, 66, Feb 28 - March 4 (1999).
- ZEGARRA, C.R. et al., Thiourea leaching of manganiferous gold-silver ores, in "Precious and Rare Metal Technologies", ed. by A.E. Torma and I.H. Gundler, 209. Elsevier, Oxford (1989).
- ZIPPERIAN, D.; Raghavan, S.; Wilson, J.P., Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulphate leaching from a rhyolite ore, *Hydrometallurgy*, v. 19, p. 361 (1986).