

## LIXIVIAÇÃO ÁCIDA NÃO-CIANÍDICA DE REJEITOS MINERAIS AURÍFEROS DE PRINCESA ISABEL-PB

Marcelo Rodrigues do Nascimento (1), Maria Heloysa Targino de Araújo (2).

*Instituto Federal da Paraíba – campus Campina Grande – Laboratório de Processos Inorgânicos  
e-mail: marceloquimica@gmail.com*

O ouro Paraibano é encontrado nos Municípios de Princesa Isabel, São José de Princesa e Manaíra, contido primeiramente nos interstícios dos cristais de pirita e depois, recristalizado nos espaços vazios intercristais, nas fraturas do quartzo e da própria pirita e em cavidades. Os processos industriais de recuperação de ouro, utilizam a reação de cianetação. Os inconvenientes ambientais dessa rota justificam a procura por processos alternativos para sua lixiviação e, a tiouréia [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS], tem despertado grande interesse, pois consegue complexar o ouro com velocidade em torno de 10 vezes maior. Nesse sentido, o trabalho tem como objetivo principal aplicar a lixiviação aos resíduos auríferos paraibanos, visando a obtenção de um licor que contenha o máximo teor de íons Au<sup>+1</sup> ou Au<sup>+3</sup>, pronto para ser recuperado eletroliticamente, isento de metais concorrentes e/ou de contaminantes. As condições para os ensaios de lixiviação foram: **i)** preparação da amostra mineral, com etapas de moagem, peneiramento, classificação e quarteamento. **ii)** polpa com o pH=2, contendo tiouréia a 2% m/m, sulfato férrico como agente oxidante e minério com % de sólidos variando de 30, 35 e 40% e **iii)** agitador rotacional do tipo *end-over-end* com 250 mL de capacidade. Os resultados, via Espectroscopia de Absorção Atômica, indicam que quanto maior a concentração de sólidos, a porcentagem de ouro extraído diminui, com o mesmo tempo de lixiviação. Quando se compara diferentes tempos de lixiviação com % sólidos iguais, verifica-se o alcance de maiores extrações. Os resultados sinalizam que foi possível atingir, no máximo, 91% do ouro contido na amostra.

**Palavras-chave:** Tiouréia, Rejeitos Auríferos Paraibanos, Lixiviação ácida não-cianídica, Espectroscopia de Absorção Atômica, *Fire Assay*.

### 1. INTRODUÇÃO

Durante muitos anos, o uso da tiouréia não passou de curiosidade acadêmica, criticada pelo excessivo consumo de reagentes, sua degradação, formação de enxofre elementar e, reduzido conhecimento do processo de recuperação final do ouro (ex.: precipitação ou uso de carvão ativado), que acarretavam em valores econômicos que inviabilizavam sua aplicação industrial, seja em pequena, média ou em grande escala. Na última década, entretanto, vários pesquisadores aperfeiçoaram seus conhecimentos sobre o sistema químico e procedimentos operacionais, no sentido de vencer dificuldades e responder aos questionamentos.

Algumas aplicações industriais já são conhecidas em minerações na Austrália, Bélgica, China e França, para tratamento de concentrados de antimônio, concentrados carbonáceos e calcinados de zinco [01- 04].

A tiouréia (composto orgânico) é um ligante neutro que forma um complexo forte e solúvel com Au<sup>+</sup>. Devido ao baixo valor de potencial eletroquímico E = -0,352 V do complexo de ouro-tioureia, o ouro é facilmente oxidado na presença de tioureia, que é

(83) 3322.3222

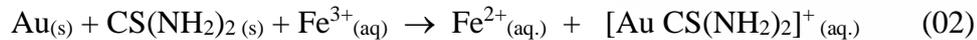
contato@conadis.com.br

[www.conadis.com.br](http://www.conadis.com.br)

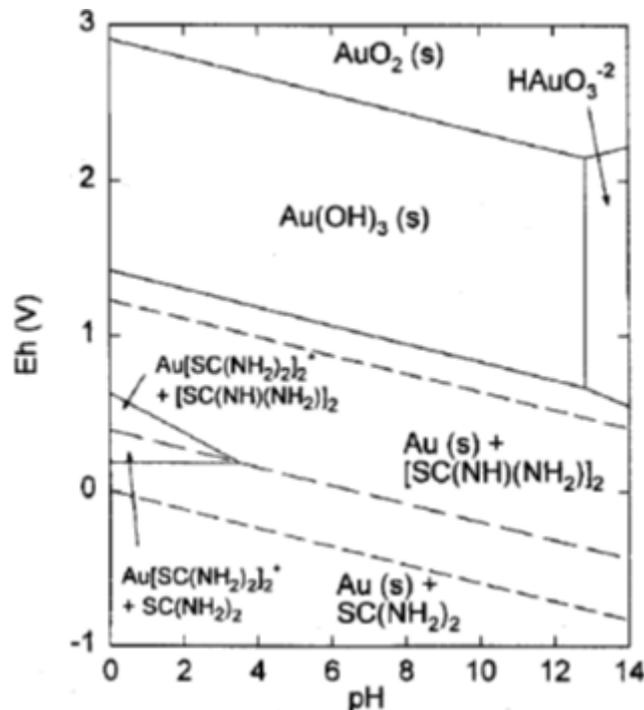
caracterizada por uma maior seletividade, reagindo preferencialmente com o ouro e com a prata. O complexo auroso é praticamente a única espécie ouro-tiouréia solúvel em água:



A utilização de um agente oxidante auxilia na dissolução do ouro:



O processo de lixiviação de ouro com tiouréia, requer controle do pH, pela ação de ácidos (usualmente sulfúrico) e o potencial de oxi-redução (Eh), tendo como agentes oxidantes: o ar, peróxido de hidrogênio ou sulfato férrico e, como agentes redutores: dióxido de enxofre e bissulfito de enxofre. A Figura 01 [05] mostra o diagrama Eh x pH do sistema ouro-tiouréia a 25 °C. As linhas tracejadas delimitam a região de estabilidade da água.



**Figura 01** – Diagrama Eh-pH para o sistema Au-  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C, assumindo:  $[\text{Au}] = 10^{-5}\text{M}$  para íons de ouro; tiouréia e dissulfeto de formamidina  $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 1,5 \times 10^{-1}$ .

A tiouréia tem a propriedade de, na presença de oxidantes, se decompor em formas complexas, até a degradação final em uréia e enxofre elementar. Uma das formas intermediárias deste processo de decomposição é a formação do dissulfeto de formamidina, é uma forma benéfica neste sistema de dissolução de ouro e prata, em virtude de ser um forte complexante para estes metais.



A continuidade do processo de oxidação da tiouréia pode levar à formação de enxofre ou mesmo sulfatos, em seus estados de oxidação mais elevados:



Esta última reação não é reversível como a anterior, sendo, portanto, um fator extremamente inconveniente na lixiviação dos metais nobres, por dois motivos principais: o aumento no consumo de tiouréia e a formação de enxofre elementar, que pode recobrir a partícula do metal no minério, dificultando a reação de dissolução. Convém salientar que a reação de dissolução ou complexação do ouro com tiouréia pode ser até dez vezes mais rápida do que com cianeto. Este dado é fator de importância nos quesitos de economicidade anteriormente descritos [04].

Por fim, a segurança operacional e ambiental da unidade de processamento mineral é uma vantagem do uso da tiouréia. O único quesito necessário consiste no tratamento dos rejeitos com cal para eliminar a acidez residual. A presença de nitrogênio, uréia e enxofre nos rejeitos pode auxiliar a restauração da flora ou o replantio, servindo como fonte de macronutrientes para o solo [06-09].

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. MATÉRIA PRIMA

As amostras (Figura 02), denominada *Curimã* (material que já foi utilizado, sendo assim, conhecida pelos garimpeiros da região como rejeito, apesar de ainda conter uma pequena quantidade de ouro), foram submetidas a etapas de moagem e classificação granulométrica, seguida de quarteamento.



**Figura 02** – Pilha de “*curimã*”, (minério aurífero após passar por processo de amalgamação) no garimpo do Sítio Rajada, Município de Manaíra-PB.

## 2.2. EQUIPAMENTOS

Nos ensaios de lixiviação (Figura 03) foram realizados de acordo com a NBR 10.005 da ABNT, utilizando-se um reator de mistura (agitador rotacional do tipo *end-over-end*). O equipamento tem a função de evitar a estratificação da amostra durante a agitação, submeter todas as partículas da amostra em contato com o líquido extrator e garantir a agitação homogênea de  $30 \pm 2$  rpm.



**Figura 03** – Reator de Lixiviação de Minérios (Normas NBR 10.005 da ABNT)

O pH e Eh da polpa e dos licores foram medidos utilizando-se um pHmetro eletrônico da Marca HANNA Modelo 21. A etapa de purificação do licor foi realizada com uma centrifuga de bancada microprocessada Modelo 206bl excelsa da marca SPLabor.

As amostras utilizadas são rejeitos de flotação que, para serem flotadas, passaram por britagem em britador de mandíbulas e moagem em moinho de bolas.

Na caracterização química, via ICP (Multielementar e Análise de Terras-Raras), as amostras foram analisadas por espectrometria de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado, usando um espectrômetro da marca ARL, modelo 35000. Na determinação de ouro e outros metais nobres, utilizando-se *Fire Assay*, as amostras são solubilizadas em em água-régia e a leitura é feita em Espectrofotômetro de Absorção Atômica *Perkin Elmer Analyst*.

## 2.3. METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIA PRIMA

Na caracterização química, via ICP (Multielementar e Análise de Terras-Raras), mostrada na Tabela 01, é possível perceber que a amostra em estudo surpreende, apresentando diversos metais como Cu, Zn, e Ni, que também podem ser recuperados pelos métodos de flotação e/ou lixiviação. Por outro lado, a presença de diversos terras raras (Tabela 02)

despertam atenção para uma alternativa interessante, a longo prazo, na obtenção desses metais de aplicações muito específicas na química de materiais, como na produção de semicondutores e dispositivos eletrônicos. A concentração de ouro metálico, determinada pela técnica *Fire Assay*, é de 2,94 ppm. Segundo a literatura [10], o ouro, nesse tipo de minério, está dissolvido nos interstícios, principalmente da pirita e secundariamente na arsenopirita.

A natureza da constituição desses minérios, encontrados na região de Princesa Isabel, é muito variável. Sendo assim, os possíveis subprodutos da lixiviação que irão compor o licor podem constar de outros metais, menos nobres do que ouro, mas de importância tecnológica e econômica relevantes.

**Tabela 01** – Teores dos metais constituintes da amostra, via Fire Assay – ICP (OES – MS)

Amostra de Minério Aurífero / Constituinte (ppm)											
Zn	Zr	V	Cu	Mo	Ni	Rb	Tl	Zn	Sr	Ba	Au
194	27	71	280	40	82	25	25	194	75	195	2,94

**Tabela 02** – Teores das terras-raras na amostra, obtidos pela técnica ICP – MS

Amostra de Minério Aurífero / Constituinte (ppm)								
Ce	Gd	Hf	La	Nd	Pr	Sm	U	Yb
18	1,45	1,32	9,50	7,90	2,21	1,10	1,10	0,90

## 2.4. METODOLOGIA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e pressão autógena. As condições (Tabela 03) para os ensaios de lixiviação utilizados nesse trabalho foram: **i)** preparação da amostra mineral, sendo feito a moagem com tamanho máximo de partícula de #200. Variou-se a porcentagem de sólidos da polpa (30, 35 e 40%); **ii)** os reagentes usados foram: sulfato férrico amoniacal dodecahidratado,  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  da marca DINÂMICA 99%, como agente oxidante do ouro, contendo 5g/L de íons  $\text{Fe}^{+3}$  e, tiouréia P.A. da marca DINÂMICA 99%, 2% m/m, como lixivante. O pH inicial da polpa foi igual a 2; **iii)** a agitação da polpa (lixivante, oxidante e amostra triturada) foi efetuada em agitador rotacional do tipo *end-over-end* e **iv)** o período total do ensaio é de 12 horas e, alíquotas foram coletadas nos intervalos de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; e 12,0 horas, passando por filtração, realizada com fibra de vidro a base de boro silicato 0,6 a 0,8  $\mu\text{m}$  (ABNT NBR 10.005, 2004) e centrifugação.

**Tabela 03** – Massa do minério e volume de água em função da % sólidos do ensaio

% Sólidos	Massa de Minério (Kg)	Volume de água (L)	Massa Au Alimentação (mg)	[Au <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> (ppm)
30	0,075	0,175	0,2205	1,26
35	0,0875	0,1625	0,25725	1,583
40	0,1	0,150	0,294	1,96

A massa de ouro na alimentação é calculada de acordo com a equação 05.

$$m_{Au_{Alimentação}} = Teor_{Au_{Alimentação}} \frac{(mg)}{(Kg)} \times m_{Alimentação} (Kg) \quad (05)$$

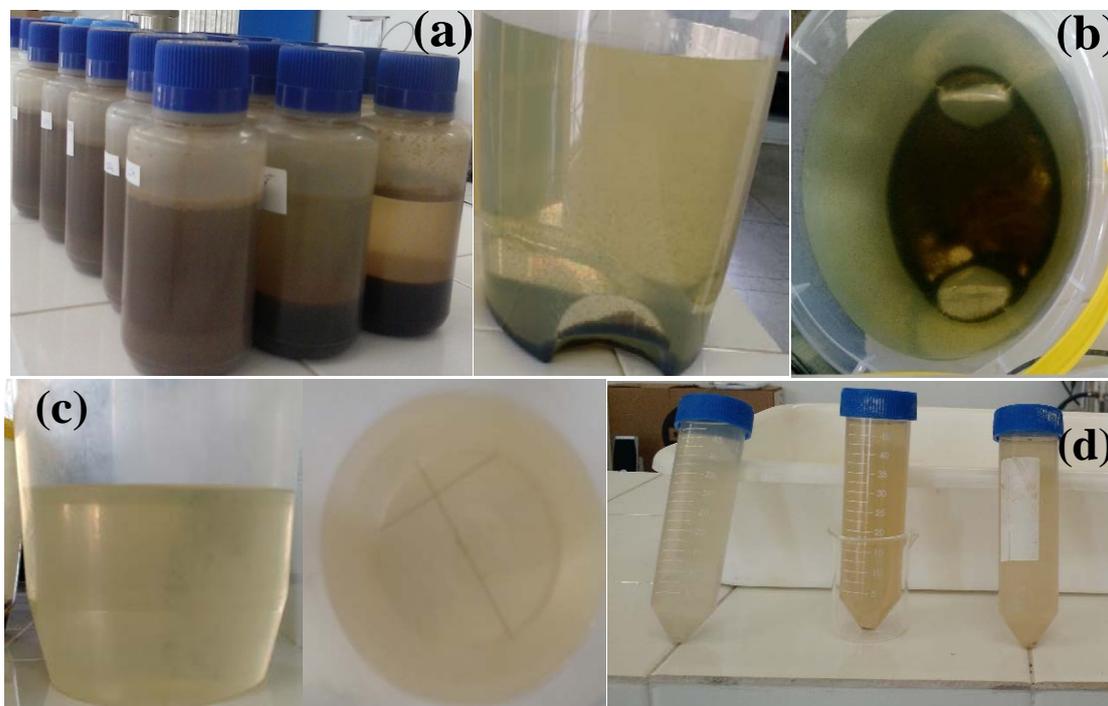
Dessa forma, a porcentagem de extraído é resultante da equação abaixo:

$$Au_{extraído} (\%) = \frac{C_{Au} \times V_{licor}}{m_{Au_{Alimentação}}} \times 10^2, \text{ onde} \quad (06)$$

$m_{Au_{Alimentação}}$  (mg) é a massa de ouro na amostra a ser lixiviada (observada no ICP);

$C_{Au}$  é a concentração de ouro do filtrado (licor), em mg/L (determinada via AAS);

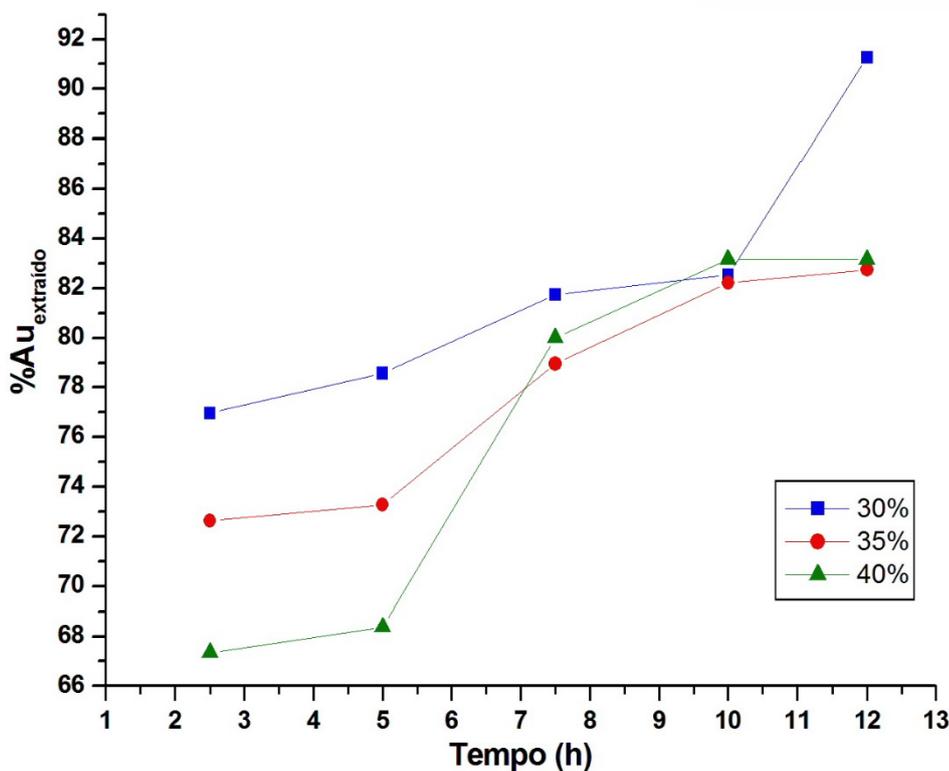
$V_{licor}$  é o volume do filtrado (licor) em L  $\cong V_{água}$  utilizado



**Figura 04** – Amostras submetidas à lixiviação no Reator de Frascos Rotatórios (a) Logo após a lixiviação; (b) Remoção dos resíduos minerais na polpa; (c) Visão aérea da amostras antes e após as etapas de purificação do licor e (d) Amostras após passarem pela etapa de centrifugação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 05, observa-se um comportamento similar ao relatado por Zhang (2014), que observou no intervalo de concentração de sólidos entre 10 e 50 (p / v)% o auge na extração de ouro ocorre quando estava entre 8,3 e 10%.



**Figura 05** – Porcentagem de ouro extraído em função do tempo de lixiviação

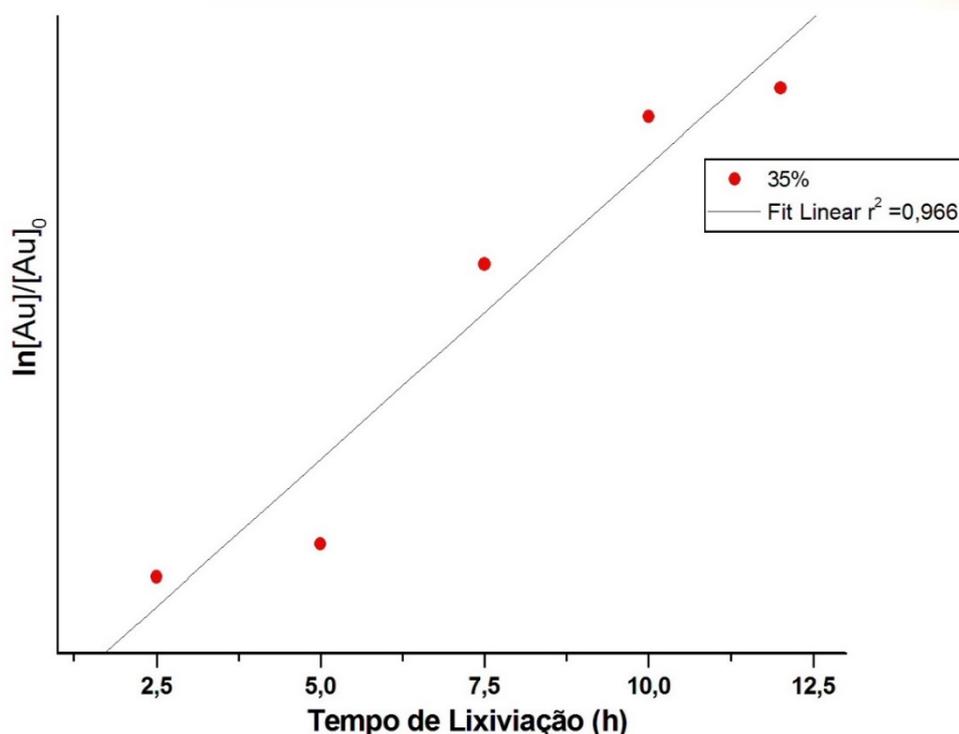
A variável utilizada para a avaliação da cinética de extração do ouro foi a velocidade da reação de pseudo-primeira ordem,  $k_{ap}$  ( $h^{-1}$ ).

Utilizando-se o modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood. O valor de  $k_{ap}$  foi calculado por (equação 07):

$$\frac{dC}{dt} = kC_{Au} = k_{ap} C_{Au} \quad (07),$$

integrando a equação 07, tem-se:  $\ln\left(\frac{C_{Au}}{C_0}\right) = k_{ap} \cdot t \quad (08)$

De acordo com a equação 08 tem-se que  $C_{Au}$  representa a concentração de  $Au^{n+}$  em um determinado tempo “ $t$ ” qualquer, onde  $t$  está expresso em horas. Em relação a  $C_0$  esta representa à concentração de  $Au^{n+}$  no  $t$  igual a zero. A partir desta relação foi construído o gráfico de  $\ln(C_{Au}/C_0)$  em função do tempo, onde tem-se o valor de  $k_{ap}$  a partir do coeficiente angular da reta, como pode ser observado na Figura 06, há um bom ajuste desse modelo cinético e os dados experimentais.



**Figura 06** (a-c) – Linearização do perfil da extração de ouro em função do tempo para uma concentração de sólidos de 35%

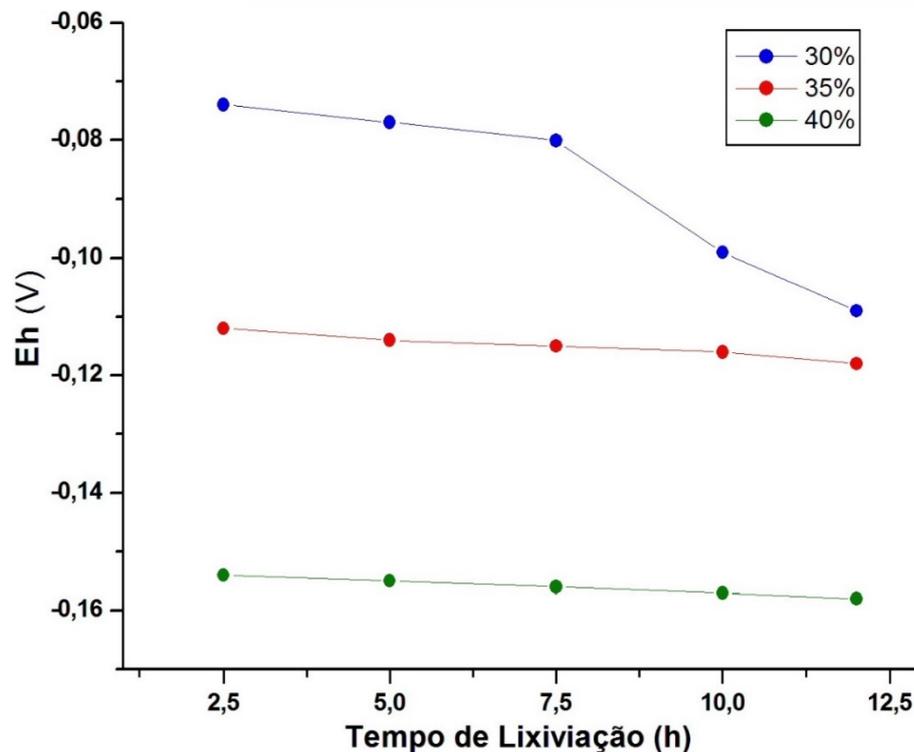
Nesse trabalho, optou-se por trabalhar com o pH = 2, ou seja, foi necessário o ajuste desse parâmetro. Esse fato foi determinante para a extração de ouro, pois é sabido que a tiouréia possui nitrogênio na estrutura e, portanto, possui caráter básico (doador de elétrons), juntando a esse fato a adição de ferro III, haveria uma tendência alcalina nesse sistema, o que diminui a remoção do metal nobre. Ocorre que, em pH acima de 3,5, a tiouréia se oxida com a formação do dissulfeto de formamidina não protonado (Equação 03) e, isso pode ter reduzido a eficiência da lixiviação. Se o pH estiver acima de 5,5, segundo a literatura [04], a tiouréia pode se oxidar para formar o dissulfeto de formamidina protonado, cuja fórmula é vista na Equação 09, abaixo:



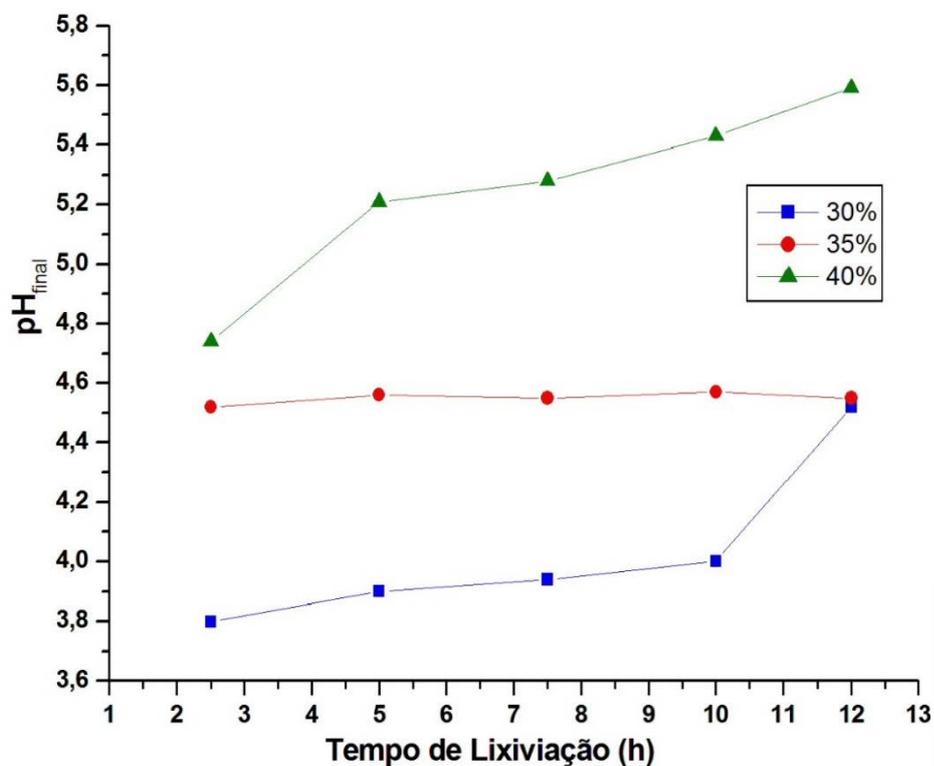
No Diagrama de Pourbaix (Figura 01) se observa a área onde o complexo formado pela reação 09 acima é termodinamicamente estável. O dissulfeto de formamidina protonado é menos estável do que a tiouréia, podendo se decompor, irreversivelmente, em meio básico, em enxofre elementar, tiouréia e cianeto, de acordo com a reação, representada pela equação abaixo:



Este fato torna necessário um cuidadoso controle do potencial de oxirredução durante o processo, de modo a minimizar a decomposição oxidativa da tiouréia.



**Figura 07** – Variação do Potencial Eletroquímico (Eh) do licor função do tempo



**Figura 08** – Variação do Potencial Hidrogeniônico (pH) do licor em função do tempo

O comportamento da Figura 08 corrobora com a análise feita para a Figura 05. O aumento do pH, provocado pela maior concentração de ouro (metal básico) tiouréia e ferro, é esperado, alcançando valores alcalinos. Como resultado, tem-se uma queda na remoção dos íons de ouro.

Um fato secundário desse trabalho ocorre da natureza química dos elementos contidos nas amostras tais como: Cu, Fe e Zn que podem aumentar o consumo de oxigênio e tiouréia, apesar desse reagente interagir pouco com espécies de menor caráter nobre.

A velocidade inicial da dissolução do ouro depende da concentração de  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  e  $\text{O}_2$ , pH, interface sólido-líquido, potencial eletroquímico da polpa, tamanho da partícula, temperatura e pressão.

Técnicas de caracterização espectroscópicas [11] levam às conclusões de que as partículas submicroscópicas de ouro estão incorporadas na rede cristalina da pirita e arsenopirita e são progressivamente expulsas como inclusões e fraturas. O papel do ouro submicroscópico (ou ouro invisível) é o principal fator que faz com que esse minério seja classificado como refratário (de difícil recuperação metalúrgica).

#### 4. CONCLUSÕES

Conclui-se que os resultados de extração de  $\text{Au}^{+n}$ , onde  $n = 1$  ou  $3$ , sinalizam que foi possível atingir, no máximo, 91%, no total, e que o consumo de tiouréia pode ser de 2% da massa do minério. A lixiviação não-cianídica, portanto, se mostrou ineficaz, do ponto de vista da extração do ouro.

A tiouréia, assim, conseguiu, na maioria das amostras, detectar o ouro ocluído e maximizar sua remoção. O controle do pH inicial foi muito importante para maximizar a extração de ouro, entretanto, como o sistema é fechado, o pH final, sempre aumentando, se aproximou muito da região que promove a geração de espécies indesejadas, inclusive hidróxidos insolúveis, contendo ouro, prejudicando a eficiência da lixiviação não-cianídica. Esse comportamento é um indício do que pode ocorrer se optar por sistemas contendo polpas com porcentagens de sólidos maiores que 40%.

#### 5. REFERÊNCIAS

[01] LI, J.; MILLER, J. D.. Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy* 89 (2007) 279–288.

[02] MUNOZ, G.A., MILLER, J. D., Noncyanide leaching of a auriferous pyrite ore from Ecuador, *Minerals & Metallurgical Processing* 17 (03) 198-204, 2000.

[03] NOBRE, G. H., OLIVEIRA, D. F., TIOURÉIA: Uma nova alternativa na lixiviação de ouro, *Revista Brasil Mineral-Jan/Fev(1992)*-96.

[04] TRINDADE, R.B.E., BARBOSA FILHO, O. Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. 344p., Rio de Janeiro.

[05] NEUMANN, Reiner. Et al. Parte II: Caracterização Tecnológica de Minérios. LUZ, Adão Benvindo da. SAMPAIO, João Alves. FRANÇA, Sílvia Cristina Alves. Tratamento de Minérios. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

[06] ARANTES, Douglas & MACKENZIE, Brian. A Posição Competitiva do Brasil na Exploração e Mineração do Ouro. Série Estudos de Política e Economia Mineral Nº 7. Brasília: DNPM, 1995. 102p.

[07] BRITO, A. L. F., “Projeto Ouro Princesa Isabel”, Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais do Estado da Paraíba (CDRM/PB) em Convênio com a SUDENE. Relatório Técnico, 1986.

[08] JING-YING, YIR-LI, L., WEN-QUAN, L., Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards and waste mobile phone, *Waste Management*, 32, 1-4, 2012.

[09] LA BROOY, S.R., LINGE, H.G. and WALKER, G.S. (1994) Review of Gold Extraction from Ores. *Minerals Engineering*, 7, 1213-1241.

[10] ZHANG, J. et al, Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature, *Hydrometallurgy* 144–145 (2014) 114–123.

[11] MACHADO, C.M., SILVA, M.L., CALGARO, C.O., BERTUOL, D.A., Avaliação de tiourea na lixiviação seletiva de ouro proveniente de processadores, X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, Rio de Janeiro, 2013.