

## CEMENTAÇÃO DE OURO A PARTIR DE SOLUÇÕES DE TIOSSULFATO AMONICAL

*Rosana Ravaglia e Olavo Barbosa Filho*

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Marques de São Vicente, 225 - Gávea - Rio de Janeiro - Brazil - ravaglia@dcmm.puc-rio.br

### RESUMO

Embora a cianetação continue sendo o processo mais utilizado para a lixiviação de ouro, este processo apresenta algumas desvantagens. Estas tornam-se importantes quando são considerados certos tipos de minérios refratários ao cianeto e/ou quando devem ser levadas em conta restrições mais severas relacionadas com a proteção ao meio ambiente. Devido a estas limitações e a um constante aumento das exigências ambientais, o uso de lixiviantes alternativos tem recebido bastante atenção nos últimos anos.

Vários estudos têm sido feitos com lixiviantes alternativos, entre eles a tiouréia, o tiosulfato, o tiocianato, o iodo e o bromo. O tiosulfato surge como um dos reagentes mais promissores dentre aqueles revisados na literatura, sendo crescentes as possibilidades de sua aplicação em escala industrial. As suas potenciais aplicações incluem o tratamento de minérios ou concentrados com alto teor de cobre. Tais minérios são refratários à cianetação, enquanto que a presença de cobre é não só tolerada mais indispensável na lixiviação com tiosulfato. Soma-se a isto o fato de que a lixiviação pelo tiosulfato ocorre em condições operacionais semelhantes às requeridas pela cianetação, tais como pH alcalino em torno de 10,0 e utilização do oxigênio (ar) como agente oxidante.

A lixiviação com solução de tiosulfato amoniacal já foi bem estudada. Por outro lado, poucos estudos referem-se à recuperação do ouro destas lixívias. Portanto, o objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade do uso da cementação para recuperação do ouro destas soluções. Foram estudados parâmetros tais como: concentrações de cobre, tiosulfato e amônia em solução e pH. Os resultados obtidos indicam que a cementação é efetiva na recuperação de ouro das soluções estudadas.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos considerável atenção tem sido dada aos lixiviantes alternativos para indústria do ouro. Uma das principais motivações são os problemas ambientais relacionados com o cianeto, especialmente nas novas plantas de extração de ouro. Entre os lixiviantes mais estudados estão a tiouréia, o tiocianato, o tiosulfato, os haletos, etc. O tiosulfato parece ser o agente lixivante mais promissor, dentre os reagentes revisados na literatura. Entre as suas potenciais aplicações inclui-se o tratamento de minérios ou concentrados com alto teor de cobre. Tais minérios são sabidamente refratários à cianetação, enquanto que a presença do cobre é não só tolerada mais indispensável na lixiviação com tiosulfato (Tozawa et al., 1981).

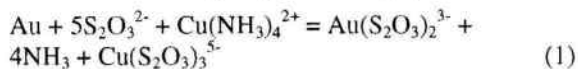
Outro aspecto relevante do tiosulfato é o fato de operar nos mesmos valores de pH da cianetação e, além disto, utilizar o O<sub>2</sub> (ar) como oxidante. Estas características, do ponto de vista das rotas de processamento investigadas, conferem grande similaridade entre o cianeto e o tiosulfato, similaridade esta que aumenta as eventuais chances de aplicação industrial do tiosulfato como reagente para extração de ouro.

Com a revisão da literatura foi observado que a lixiviação com solução de tiosulfato amoniacal já foi bem estudada (Berezowsky et al., 1979; Kerley, 1981; Block-Bolten et al., 1986; Barbosa-Filho et al., 1997). Por outro lado, estudos apenas incipientes referem-se à recuperação do ouro das lixívias de tiosulfato.

Portanto, o presente trabalho procura investigar a cementação do ouro com pó de zinco como uma possível alternativa para a remoção de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal. Foram estudados parâmetros tais como: concentração de cobre, tiosulfato e amônia em solução, pH (na faixa de 9 a 11). Os resultados experimentais já obtidos indicam que a cementação com pó de zinco é efetiva na recuperação de ouro das soluções estudadas.

### Lixiviação de ouro com tiosulfato amoniacal

A química do sistema tiosulfato amoniacal é muito complexa devido a presença simultânea de ligantes complexos como tiosulfato e amônia, do par redox Cu(II) - Cu(I) e a formação de compostos tais como, tetrionato, sulfeto e enxofre elementar (Umetsu, 1972; Kerley, 1981). Durante a lixiviação ocorrem algumas reações de dissolução, oxidação e complexação, entre os compostos citados acima. O íon de cobre é um dos agentes oxidantes mais adequados a este sistema. A reação (1) mostra o papel do cobre:



Para uma efetiva dissolução do ouro é necessário um potencial na faixa de 150-200mV (SHE) e um pH entre 8,5 e 10,5 (Abbruzzese et al., 1995).

### Trabalhos realizados sobre a recuperação de metais preciosos de soluções de tiosulfato amoniacal

Os estudos feitos sobre a recuperação de metais preciosos de soluções de tiosulfato amoniacal incluem: cementação com pós de zinco, cobre, alumínio e ferro; adsorção em carvão ativado; poliuretano; redução-precipitação com borohidreto; redução com hidrogênio e resina de troca iônica.

A recuperação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal por cementação usando zinco, cobre, alumínio e ferro foi proposta por vários pesquisadores. O zinco é o tradicional redutor usado no processo Merrill Crowe e por isso também pode ser utilizado para cementar o ouro desta solução. Contudo alguns problemas associados ao uso de zinco têm sido observados, (Hu e Gong, 1988).

Gallagher et al., 1989, observaram a baixa afinidade das espécies ouro-tiosulfato pelo carvão ativado. Hu e Gong, 1988 também observaram que carvão ativado e poliuretano não adsorvem estas espécies. Outros estudos reportados por Lulham e Lindsay, 1991, chegaram a conclusão que o ouro somente é adsorvido em carvão ativado ou resina se for adicionado uma pequena quantidade de cianeto à solução.

Awadalla e Ritcey, 1990, estudaram a recuperação de ouro de soluções de tiouréia, tiocianato e tiosulfato por redução-precipitação com borohidreto e concluíram que a recuperação é muito lenta.

A troca iônica não pode ser utilizada para uma efetiva recuperação de metais preciosos de soluções de tiosulfato amoniacal. Geralmente soluções de tiosulfato são utilizadas como eluentes para retirar ouro

e prata de resinas carregadas. Portanto, o ouro e a prata somente podem adsorver em resinas aniônicas quando estiverem em soluções bem diluídas de tiosulfato (Jun Li et al., 1995).

Os estudos realizados sobre a recuperação do ouro de soluções de tiosulfato amoniacal mostraram alguns problemas ainda pouco estudados. Trata-se, portanto, de um campo de pesquisa ainda a ser explorado. A recuperação do ouro destas soluções com o processo de cementação com zinco, ferro, cobre ou alumínio parece ser uma solução viável devido à facilidade de operação e às altas taxas de reação.

Gelves e Pedraza, 1997, observaram que a cementação em solução de tiosulfato amoniacal na presença de cobre, ocorre em melhores condições quando as concentrações de cobre e amônia são baixas e a de tiosulfato é alta. Segundo estes autores, para realizar a cementação com sucesso após a lixiviação, é necessário baixar a concentração de cobre e efetuar um tratamento preliminar para eliminar a  $\text{NH}_3$  até que seja atingido um pH em torno de 9.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A lixívia sintética para o uso nos testes de cementação, foi preparada usando-se padrão de ouro. O tiosulfato foi adicionado como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a amônia como  $\text{NH}_4\text{OH}$  com dosagem nominal de 30% e o cobre como  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

A ordem de adição dos reagentes na preparação da solução amoniacal de tiosulfato, contendo cobre, teve um papel importante na estabilidade da lixívia produzida. A maneira mais adequada para preparação da solução lixiviante consistiu na dissolução do tiosulfato de sódio pentahidratado em água, adição de amônia e por último adição do sulfato de cobre. O ácido sulfúrico concentrado foi utilizado para obter-se o pH desejado.

Os experimentos de cementação foram realizados utilizando-se um reator fechado de vidro de 500ml, com agitação magnética. A lixívia sintética foi colocada no reator, onde foi borbulhado nitrogênio na solução durante 15 minutos, com objetivo de retirar oxigênio dissolvido da solução. Após este tempo, foi adicionado pó de zinco. Para manter uma atmosfera livre de oxigênio dentro do reator, foi utilizada injeção de nitrogênio durante todo o teste de cementação. Alíquotas de 5ml foram retiradas de tempos em tempos e analisados seus teores de Au e Cu, por meio de espectrometria de absorção atômica. Os parâmetros investigados, com suas respectivas faixas estão listados na Tabela I.

Tabela I: Parâmetros e faixa de variação investigados.

Parâmetros	Valores de Referência	Faixa Investigada
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L)	0.25	0.25 - 0.60
$\text{CuSO}_4$ (mol/L)	0.01	0.01 - 0.04
$\text{NH}_4\text{OH}$ (mol/L)	0.30	0.30 - 0.70
pH	9	9 - 11

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito da concentração de tiosulfato

A concentração de tiosulfato variou na faixa de 0,25 a 0,60M enquanto as concentrações amônia e cobre foram mantidas constantes nos valores de referência 0,3 e 0,01M, respectivamente (Tabela I). A Figura 1 mostra o efeito da concentração de tiosulfato. Nos testes com concentração alta de tiosulfato, 0,6M, a taxa de cementação de ouro foi baixa, e resultou uma recuperação de aproximadamente 50% após 60 minutos. Contudo, quando foi utilizada baixa concentração de tiosulfato (0,25M) a cinética da cementação aumentou, produzindo uma recuperação de aproximadamente 100% em 30 minutos de teste.

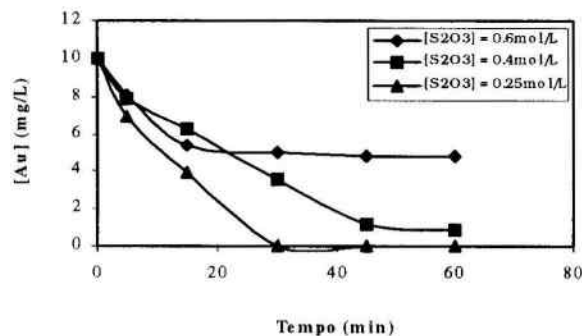


Figura 1: Influência da concentração de tiosulfato na cementação do ouro. Condições:  $[\text{Cu(II)}]=0,01\text{M}$ ;  $[\text{NH}_3]=0,3\text{M}$ ;  $\text{pH}=9$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Zn}]=2,5\text{g/L}$ .

### Efeito da concentração de cobre(II)

A faixa de concentração de cobre utilizada para os testes de cementação foi de 0,01 a 0,04M (Tabela I), enquanto as concentrações de amônia e tiosulfato foram mantidas constantes em 0,3 e 0,25M, respectivamente. A cinética de cementação de ouro foi muito rápida com as concentrações de cobre utilizadas, produzindo uma recuperação de ouro de aproximadamente 100% após 30

minutos de teste. Esses resultados podem ser observados na Figura 2.

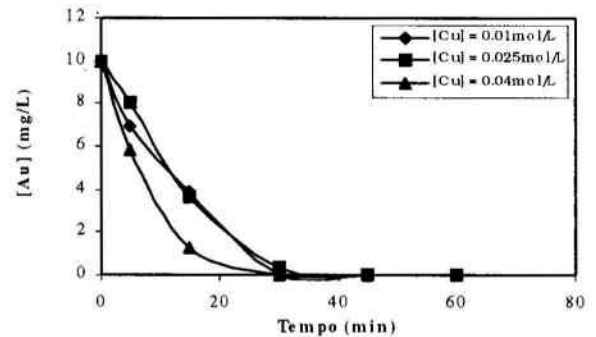


Figura 2: Influência da concentração de cobre na cementação do ouro. Condições:  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]=0,25\text{M}$ ;  $[\text{NH}_3]=0,3\text{M}$ ;  $\text{pH}=9$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Zn}]=2,5\text{g/L}$ .

Uma observação importante é que coincidentemente os melhores resultados no estágio de lixiviação foram obtidos quando utilizou-se esta mesma faixa de concentração de cobre, ou seja, 0,01 à 0,04M (Barbosa-Filho, et al., 1997).

### Efeito da concentração de amônia

A influência da amônia na cementação foi investigada variando a concentração de  $\text{NH}_3$  na faixa de 0,3 a 0,7M, enquanto o tiosulfato e o cobre foram mantidos constantes em 0,25 e 0,01M, respectivamente. Quando foi utilizado 0,3M de amônia a taxa de cementação foi alta e após 30 minutos de teste foi obtida uma recuperação de aproximadamente 100%. Os resultados da Figura 3 indicam que um aumento na concentração de amônia causa uma queda na recuperação de ouro.

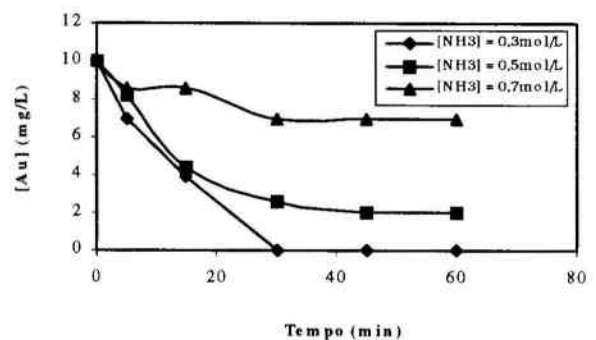


Figura 3: Influência da concentração de amônia na cementação do ouro. Condições:  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]=0,25\text{M}$ ;  $[\text{Cu(II)}]=0,01\text{M}$ ;  $\text{pH}=9$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Zn}]=2,5\text{g/L}$ .

De fato, com 0,7M de amônia a recuperação de ouro diminuiu para aproximadamente 30%. Esta queda

pode estar ocorrendo devido o aumento da dissolução e complexação do zinco pela amônia resultar em uma queda na área superficial do pó de zinco.

### Efeito do pH

O efeito do pH na cementação de ouro foi estudado variando o pH com ácido sulfúrico na faixa de 9 a 11. A Figura 4 mostra que a melhor eficiência da cementação foi obtida com pH 9.

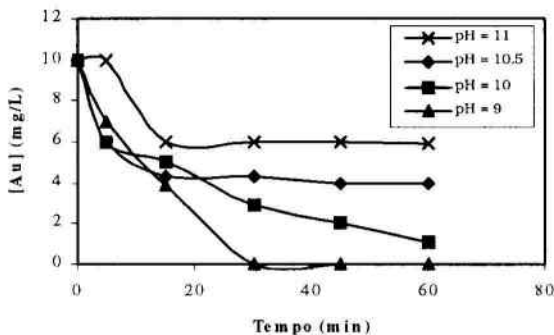


Figura 4: Influência do pH na cementação do ouro. Condições:  $[S_2O_3^{2-}] = 0,25M$ ;  $[Cu(II)] = 0,01M$ ;  $[NH_3] = 0,3M$ ;  $T = 25^{\circ}C$ ;  $[Zn] = 2,5g/L$ .

Este comportamento pode ser devido a alta dissolução do zinco em valores de pH mais altos. Consequentemente, ocorre uma diminuição na área superficial disponível para a cementação do ouro. Esses resultados indicam um problema para o uso da cementação como estágio posterior a lixiviação, uma vez que o pH ideal para a lixiviação do ouro neste tipo de solução é de aproximadamente 10,5 (Barbosa-Filho et al., 1997). Portanto, um ajuste de pH antes do estágio de cementação deve ser feito para melhorar a eficiência do processo.

### CONCLUSÕES

- A cementação do ouro de soluções de tiosulfato amoniacal utilizando pó de zinco, provou ser efetiva produzindo recuperações de ouro de aproximadamente 100%, dependendo das condições utilizadas.
- Os resultados indicaram que, a cementação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal contendo cobre apresentou melhor eficiência em testes com baixa concentração de  $NH_3$ , cobre e tiosulfato.
- O processo é muito sensível ao pH e os melhores resultados foram obtidos em  $pH = 9$ .
- A menor recuperação de ouro em alto pH pode ser devida ao aumento na dissolução do pó de zinco. Essa alta dissolução ocasiona uma queda na área superficial disponível para cementação do ouro.
- A cementação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal continua sendo estudada no laboratório de hidrometalurgia do DCMM-PUC/Rio.

### REFERÊNCIAS

- Abbruzzese, M., Fornari, P. and Massidda, R., Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, v.39: pp.265-276, 1995.
- Awadalla, F. T. e Ritcey, G. M., Recovery of gold from thiourea, thiocyanate or thiosulfate solutions by reduction-precipitation with stabilized form of sodium borohydride, *randol Gold Forum*, Squaw Valley, California, pp.295-306, 1990.
- Barbosa-Filho, O., Trindade, R. B. E., Carageorgos, T. and Barbosa, J. P., Main aspects on the dissolution of gold in thiosulphate solutions. *Proc. 5<sup>th</sup>. Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*. Buenos Aires, Argentina. pp. 213-216, 1997.
- Berezewsky, R., Sefton, V. B., Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulphate leaching. *108<sup>th</sup> AIME Annual Meeting*. New Orleans, Louisiana, 1979.
- Block-Bolten, A. and Torma, A. E., "Thiosulphate leaching of gold from sulphide wastes". *Metallurgy*, vol.40, pp. 687-689, 1986.
- Gallagher, N. P.; Hendrix, J. L.; Milosavljevic, E. B. e Nelson, J. H.; "The affinity of carbon for gold complexes: dissolution of finely disseminated gold using a flow electrochemical cell"; *J. electrochem. Soc.*; vol. 136; n<sup>o</sup>. 9; p. 2546-2551; september 1989.
- Gelves, G. A e Pedraza, J. E.; "Ammonium thiosulphate like clean alternative for the recovery of refractory gold"; *5<sup>th</sup>. Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*; p. 209-212; Buenos Aires, Argentina, Maio 6-9, 1997.
- Hu, J. e Gong, Q., Recovery of gold from Thiosulphate solution, *Randol*, Perth, western Australia, pp.310-313, 1988.

- Kerley, B. J., Recovery of precious metals from difficult ores. US Patent 4.269.622, 1981.
- Jun Li; Miller, J. D.; Wan, R. Y. e Vier, M.; "The ammoniacal system for precious metal recovering"; Proc. XIX International Mineral Processing Congress; vol. 4; Colorado; USA, 1995.
- Lulham, J. P. e Lindsay, D., Separation Process, International Patent WO91/11539, 1991.
- Tozawa, K., Inui, Y. and Umetsu, Y., Dissolution of gold ammoniacal thiosulphate solution. The Metallurgical Society of AIME. TMS Paper Selection A81-25, 1981.
- Umetsu, Y. Tosawa, K., Dissolution of gold in ammoniacal sodium thiosulphate solution. Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Met., pp. 28-15, 1972.