



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E
GEO-AMBIENTE

Inês Soares de Mesquita

Dissertação apresentada para obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA DE MINAS E
GEO-AMBIENTE, pela Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto.

Orientadora: Professora Doutora Aurora Magalhães da Silva

Coorientador: Professor Rui Jorge Coelho de Sousa

Julho 2020

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

“Just keep swimming.”

- Dory, Finding Nemo

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

AGRADECIMENTOS

Olhando para este momento como o culminar do meu percurso académico, não podia deixar de agradecer às várias pessoas que o marcaram:

Aos meus orientadores. Ao Professor Rui, pela constante boa disposição, disponibilidade e total acompanhamento ao longo dos últimos meses e à Professora Aurora, não só pela orientação desta dissertação mas por todos os conhecimentos partilhados de forma cativante ao longo das várias disciplinas por si lecionadas. Por, mesmo no meio de uma pandemia, transmitirem a certeza de que este trabalho ia ser concluído dentro dos prazos. Foi um privilégio ser vossa orientanda.

Ao corpo docente do DEM, por todos os ensinamentos partilhados do primeiro ao último dia.

Aos meus colegas de curso. Por todas as noites na sala de Minas, todas as distribuições de apontamentos, todas as derrotas e vitórias que vivemos juntos. E, principalmente, por me ensinarem que a melhor reação a “És de Minas e Armadilhas?”, é um sorriso.

Às Minas Giras. Por me terem acolhido no seu ceio e nunca me fazerem sentir que estava no “ano errado”. Pela paciência em todas as perguntas sobre Tabelas, formatações, frases e momentos de crise existencial. Pelo companheirismo inestimável e inquebrável. Estudar foi mais bonito ao vosso lado.

A Minas e Ambiente. Por ser a minha família disfuncional dentro da faculdade. Pela oportunidade de viver um percurso académico bem mais rico do que ir às aulas e a festas, ensinando-me tudo o que não se aprende no B. Por me permitir extrair e lapidar diamantezinhos.

Aos meus amigos da cozinha. Pelos 7 anos de altos e baixos, recheados de aventuras inacreditáveis. Por terem esperado por mim para a tão badalada “Viagem dos Mestres”. Pela paciência infinita e assertividade necessária nestes últimos meses. Por, num mundo onde tudo é provisório, vocês não o serem.

À minha família. À minha avó, que do campo e da costura conseguiu tirar uma Historiadora e uma Engenheira. À minha irmã por, sem saber, me incentivar a ser a melhor influência que consigo. À Joana e ao Sílvio por serem, desde sempre, grandes exemplos a seguir. A todos os restantes que me apoiaram nesta jornada.

Aos meus Padrinhos. Por serem, simplesmente, a melhor escolha que os meus pais fizeram. Em particular ao meu Padrinho por me ter ensinado dois lemas que levo para a vida: a etapa mais difícil e trabalhosa é a que vem a seguir; os melhores Engenheiros são os que saem da FEUP. Nenhum agradecimento é suficiente para vocês os dois.

Ao Pedro. Por iluminar os meus dias com amor e serenidade. Pelo apoio incondicional nos momentos de desmotivação. Por solidificar objetivos antigos e por ajudar a criar tantos outros que só serão possíveis a seu lado. Que 73 anos sejam suficientes para viver todos os nossos sonhos.

Por último e mais importante, à minha Mãe. Pelo legado carregado de perseverança e atitude. Por ser um exemplo vivo de que com força de vontade e trabalho tudo é possível. Por me mostrar desde sempre a importância de ter um curso superior. Esta vitória também é tua!

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho é realizar um estudo da adsorção de ouro, proveniente de minério de Castromil, em carvão ativado produzido a partir de cascas de coco. O minério foi lixiviado utilizando dois reagentes: bromo e tiossulfato de sódio. Com ele pretende-se dar uma pequena contribuição para o estudo dos reagentes alternativos à lixiviação do ouro.

Inicialmente, realizaram-se os ensaios de lixiviação, tendo-se obtido um licor de lixiviado de bromo com uma concentração de 20 mg/L de Au e um licor de lixiviado de tiossulfato de sódio com uma concentração de 15 mg/L de Au. Com o objetivo de criar um ensaio de referência, produziu-se uma solução a partir de um padrão de ouro, com concentração de 20 mg/L de Au. Essas 3 soluções foram submetidas a diversos ensaios: cinéticos, onde se manteve constante o volume de solução e a quantidade de carvão ativado, alterando o tempo de contacto (entre 30 segundos e 15 minutos); isotérmicas de adsorção, onde se manteve constante o volume de solução e o tempo de contacto, variando a quantidade de carvão ativado.

O reagente que se mostrou mais interessante foi o bromo, pois apresentava uma cinética rápida com uma remoção de Au máxima de 94,9 % e isotérmica favorável, ajustável ao modelo de Langmuir. Determinou-se a capacidade máxima de adsorção de 4,094 mg Au/ g carvão e um fator de separação de 0,0548. No entanto, a capacidade máxima de adsorção obtida para a solução padrão atingiu os 7,494 mg Au/ g carvão e um fator de separação de 0,043, indicando que, provavelmente, 45,5 % dos locais disponíveis, na área superficial do carvão, para adsorção foram ocupados por outros elementos presentes na solução de bromo, ou então que o carvão tem uma menor afinidade para o ião $AuBr_4^-$ do que para o Au^{2+} .

Os resultados para a solução obtida a partir da lixiviação do minério com tiossulfato de sódio mostraram que a adsorção em carvão ativado não foi eficaz: apesar da cinética ser rápida, a recuperação de ouro estabiliza para um valor próximo dos 37 %. A isotérmica assume um formato do tipo III, característico da eluição e por isso desfavorável à adsorção: a interação adsorvato-adsorvato é mais forte do que a interação adsorvato-adsorvente. O melhor ajuste é realizado pela isotérmica de Freundlich, de onde se retira que $k_{esp} = 0,383$: este valor confirma a forte atração intermolecular entre o adsorvato e o adsorvente.

Palavras-chave: Adsorção em Carvão Ativado, Lixiviação do Ouro, Castromil, Bromo, Tiossulfato de Sódio

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

ABSTRACT

The main purpose of this work is to study the adsorption of gold, from Castromil ore, on activated carbon derived from coconut shells. The gold was leached using two reagents: bromine and sodium thiosulfate. This work pretends to contribute to the study of alternative reagents for gold leaching.

Initially, leaching tests were performed to obtain a bromine leachate liquor with a concentration of 20 mg/L Au and a sodium thiosulfate leachate liquor with a concentration of 15 mg/L Au. In order to create a reference test, a solution was produced from a gold standard, with a concentration of 20 mg/L Au. These 3 solutions were subjected to several tests: kinetic, in which the volume of the solution and the amount of activated carbon remained constant, changing the contact time (between 30 seconds and 15 minutes); adsorption isotherms, in which the volume of solution and the contact time remained constant, varying the amount of activated carbon.

The most promising reagent was bromine, as it showed a fast kinetics with maximum removal of 94.9 % and a favorable isotherm, adjustable to the Langmuir model. The maximum adsorption capacity was 4.094 mg Au / g coal and a separation factor of 0.0548 were determined. However, the maximum adsorption capacity obtained for the standard solution reached 7.494 mg Au / g coal and a separation factor of 0.043, indicating that, probably, 45.5 % of the available sites for adsorption, in the surface area of the activated carbon, were occupied by other elements present in the bromine solution, or that activated carbon has less affinity for the $AuBr_4^-$ than for the Au^{2+} .

The results for the solution obtained from the leaching of the ore with sodium thiosulfate showed that the adsorption on activated carbon was not effective: although the fast kinetics, the gold recovery stabilizes to a value close to 37 %. The isotherm assumes a type III format, characteristic of elution and therefore unfavorable to adsorption: the adsorbate-adsorbate interaction is stronger than the adsorbate-adsorbent interaction. The best fit is made by the Freundlich isotherm, where $k_{esp} = 0.383$: this value confirms a strong intermolecular attraction between the adsorbate and the solvent.

Keywords: Adsorption in Activated Carbon, Gold Leaching, Castromil, Bromine, Sodium Thiosulfate

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	IV
ABSTRACT	VI
ÍNDICE	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
NOMENCLATURA	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO DO ESTUDO	1
1.2 OBJETIVOS	1
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	1
2. ESTADO DE ARTE	3
2.1 OURO	3
2.1.1 ELEMENTO	3
2.1.2 APLICAÇÕES	4
2.1.2.1 OURIVESARIA	4
2.1.2.2 ECONOMIA	5
2.1.2.3 INDÚSTRIA ELETRÔNICA	5
2.1.2.4 MEDICINA e ODONTOLOGIA	6
2.1.3 MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS	6
2.1.3.1 CONCENTRAÇÃO HIDROGRAVÍTICA	7
2.1.3.2 AMALGAMAÇÃO	7
2.1.3.3 FLUTUAÇÃO	8
2.2 LIXIVIAÇÃO	8
2.2.1 CINÉTICA DE REAÇÕES HETEROGÊNEAS	8
2.2.1.1 ENERGIA DE ATIVAÇÃO	10
2.2.1.1.1 REAÇÕES EXOTÉRMICAS E ENDOTÉRMICAS	10
2.2.1.2 CINÉTICA DA DISSOLUÇÃO	11
2.2.1.2.1 CINÉTICA DE 1ª ORDEM	11
2.2.1.2.2 CINÉTICA DE 2ª ORDEM	12
2.2.1.2.3 CAMADA LIMITE DE NERNST	13
2.2.1.3 TEORIA DA LIXIVIAÇÃO	14
2.2.1.3.1 REAGENTES	14
2.2.1.3.2 CINÉTICA DA LIXIVIAÇÃO	15
2.2.1.3.2.1 MODELO DA PARTÍCULA ENCOLHEDORA (SHRINKING PARTICLE MODEL)	16
2.2.1.3.2.2 MODELO DO NÚCLEO ENCOLHEDOR – PARTÍCULA CONSTANTE (SHRINKING CORE MODEL)	17
2.2.1.3.2.3 MODELO DO NÚCLEO ENCOLHEDOR – PARTÍCULA ENCOLHEDORA (SHRINKING PARTICLE-SHRINKING CORE MODEL)	17
2.2.3 TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES	18
2.2.3.1 MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO	19
2.3 HIDROMETALURGIA DO OURO	20
2.3.1 LIXIVIAÇÃO DO OURO	20
2.3.1.1 BROMO	21
2.3.1.2 TIOSSULFATO DE SÓDIO	21
2.3.2 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	22
2.3.2.1 ADSORÇÃO	23
2.3.2.1.1 ADSORVENTES	24

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO

2.3.2.1.2	APLICAÇÕES DA ADSORÇÃO.....	25
2.3.2.2.	CARVÃO ATIVADO.....	25
2.3.3	DESSORÇÃO DO OURO.....	26
2.3.3.1	FATORES CONDICIONANTES.....	27
2.3.3.2	TÉCNICAS DE DESSORÇÃO.....	27
2.3.3.2.1	PROCESSO ZADRA.....	27
2.3.3.2.2	MÉTODO AARL.....	28
2.3.3.2.3	MICRON RESEARCH.....	28
2.3.4	MODELOS.....	28
2.3.4.1	ISOTÉRMICAS.....	28
2.3.4.1.1	ISOTÉRMICA DE LANGMUIR.....	30
2.3.4.1.2	ISOTÉRMICA DE FREUNDLICH.....	31
2.3.4.1.3	DETERMINAÇÃO DA ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO.....	32
2.3.4.2	MODELO CINÉTICO PARA ADSORÇÃO.....	32
2.3.4.2.1	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	33
2.4	TRABALHOS PRELIMINARES.....	33
3.	MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	36
3.1	O JAZIGO DE CASTROMIL.....	36
3.1.1	ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO.....	36
3.1.2	ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO.....	36
3.1.2.1	MINERALIZAÇÃO E PARAGÉNESE.....	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	38
3.2.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	38
3.2.2	COMINUIÇÃO.....	39
3.2.3	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	40
3.3	PROCEDIMENTO GERAL DOS ENSAIOS.....	42
3.3.1	LIXIVIAÇÃO.....	42
3.3.1.1	LIXIVIAÇÃO COM BROMO.....	42
3.3.1.2	LIXIVIAÇÃO COM TIOSSULFATO DE SÓDIO.....	44
3.3.2	ADSORÇÃO.....	45
3.3.2.1	DETERMINAÇÃO DA ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO.....	45
3.3.2.2	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	47
4.	DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	49
4.1	RESULTADOS DAS LIXIVIAÇÕES.....	49
4.1.1	LIXIVIAÇÃO COM BROMO.....	49
4.1.2	LIXIVIAÇÃO COM TIOSSULFATO DE SÓDIO.....	50
4.2	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	50
4.2.1	ADSORÇÃO DO OURO LIXIVADO COM BROMO.....	50
4.2.1.1	ENSAIO CINÉTICO.....	50
4.2.1.2	ISOTÉRMICA.....	52
4.2.2	ADSORÇÃO DO OURO LIXIVADO COM TIOSSULFATO DE SÓDIO.....	54
4.2.2.1	ENSAIO CINÉTICO.....	54
4.2.2.2	ISOTÉRMICA.....	56
4.2.3	ADSORÇÃO DO OURO UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO PADRÃO.....	57
4.2.3.1	ENSAIO CINÉTICO.....	58
4.2.3.2	ISOTÉRMICA.....	59
4.2.4	COMPARAÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS.....	60
4.2.5	COMPARAÇÃO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO.....	62
5.	CONCLUSÕES.....	65
5.1	OBJETIVOS REALIZADOS, DIFICULDADES ENCONTRADAS E TRABALHO FUTURO.....	65
5.2	RESULTADOS FINAIS.....	66
6.	REFERÊNCIAS.....	67

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

ANEXOS	72
ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	72
ANÁLISE NO ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORÇÃO ATÓMICA	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Pendente de Ouro com desenho da Deusa Egípcia Hathor. Fonte: (As joias de ouro de mais de 3 mil anos encontradas em tumbas na Grécia 2019).	4
Figura 2 - Pendente de ouro com formato de Violeta. Fonte: (Rockrush s.d.).	5
Figura 3 - Gráficos da energia potencial de uma reação à medida do seu progresso. Fonte: (Chang 2010)	11
Figura 4 - Representação dos modelos da cinética heterogénea na lixiviação de partículas esféricas versus o tempo de lixiviação. Fonte: (Safari, et al. 2009).	16
Figura 5 - Esquema representativo do Modelo da Partícula Encolhedora. Fonte: (Fiúza 2007). 16	
Figura 6 - Diagrama Eh/pH de $Au - NH_3 - S_2O_3^{2-}$ para um sistema com altas concentrações de amónia-tiossulfato de sódio. Fonte: (Aylmore e Muir 2001).	18
Figura 7 - Diagrama Eh/pH para o sistema $Au-Br-H_2O$ a 25°C. Fonte: (Dadgar 1989).	21
Figura 8 - Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (a) e estrutura porosa de uma partícula (b). Fonte: (Rodríguez-Reinoso, 1998).	26
Figura 9 - Classificação IUPAC para isotérmicas de adsorção. Fonte: (Bedia, et al. 2018)	29
Figura 10 - Distrito do Porto, com destaque a vermelho para o Concelho de Paredes. Adaptado de: http://irmaos.net/recursos/porto.html	36
Figura 11-Extracto da folha 9-D (Penafiel), da Carta Geológica de Portugal. Fonte: (Lima, et al. 2006).	37
Figura 12 - Modelo genético adaptado de (Vallance, Cathelineau e Boiron, et al. 2003)	38
Figura 13 - Amostra original de Castromil (esquerda) e Moinho de Discos do DEM (direita).	39
Figura 14-Amostra antes (esquerda) e depois (direita) de ser reduzida no Moinho de Anéis do DEM (centro).	40
Figura 15-Amostra moída (esquerda); Série de crivos utilizado na caracterização granulométrica (centro); Mastersizer 2000 do DEM (direita).	40
Figura 17-Curva granulométrica do material, obtida no Mastersizer2000 do DEM.	42
Figura 18 – Preparação do minério e do reagente para iniciar a lixiviação com bromo.	43
Figura 19 – Filtração da polpa de lixiviação com bromo e soluções resultantes.	43
Figura 20 – Reagentes sólidos utilizados (tiossulfato de sódio pentahidratado e sulfato de cobre) no balão volumétrico.	44
Figura 21 -Filtração da polpa de lixiviação com tiossulfato de sódio e soluções resultantes.	44
Figura 22 - Preparação para ensaio de isotérmica de adsorção.	45
Figura 23 - Filtragem e armazenamento das amostras para cálculo da isotérmica de adsorção na solução padrão.	46
Figura 24 - Filtragem e armazenamento das amostras para cálculo da isotérmica de adsorção na solução de lixiviação de Bromo.	46
Figura 25 – Preparação e realização do ensaio cinético para a adsorção com solução padrão. 47	
Figura 26 - Preparação e realização do ensaio cinético para a adsorção com solução de lixiviação com bromo.	48
Figura 27 - Depósito encontrado nos lixiviados com bromo.	49
Figura 28 - Gráfico da cinética de adsorção da solução de bromo.	51
Figura 29 - Isotérmica de adsorção para lixiviação com bromo.	53
Figura 30 – Partículas de carvão ativado e quantidade utilizada nos ensaios isotérmicos.	54
Figura 31 - Gráfico da cinética de adsorção da solução de tiossulfato de sódio.	55
Figura 32 - Isotérmica de adsorção para lixiviado com tiossulfato de sódio.	57
Figura 33 - Gráfico da cinética de adsorção da solução padrão.	58

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

Figura 34 - Isotérmica de adsorção para solução padrão.	60
Figura 35 - Comparação dos modelos cinéticos obtidos.....	61
Figura 36 - Comparação das isotérmicas obtidas com o lixiviado com bromo e a solução padrão.	63
Figura 37 - Análise granulométrica completa ao minério utilizado.	72
Figura 38 - Leitura das amostras no espectrofotômetro de absorção atômico do DEM.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características Físicas e Químicas do Ouro. Adaptado de: (Barbalace 1995-2020).....	3
Tabela 2 - Principais minerais de ouro. Fonte: (Bulatovic 2010).	4
Tabela 3 - Efeitos de alguns fatores na cinética de dissolução. Adaptado de: (Fiúza 2007).....	14
Tabela 4 - Classificação de Reagentes de Lixiviação. Adaptado de: (Gupta e Mukherjee 1990).15	
Tabela 5-Tipos de lixiviação e as suas principais características. Adaptado de: (Fiúza 2007, Leite 1989).	19
Tabela 6 - Características dos adsorventes. Adaptado de: (Tien 2019).	24
Tabela 7 – Algumas aplicações da adsorção. Adaptado de: (Tien 2019, Bansal e Goyal 2005)..	25
Tabela 8 - Descrição dos tipos de isotérmicas. Adaptado de: (Sing 1982)	29
Tabela 9 - Relação entre o fator de separação e o tipo de isotérmica. Adaptado de: (Nascimento, et al. 2014).	31
Tabela 10 - Relação entre o valor da constante de afinidade entre espécies e o tipo de isotérmica. Adaptado de: (Nascimento, et al. 2014).	32
Tabela 11 - Composição química do CSQ19, adaptado de (Lahtinen, et al. 2018)	39
Tabela 12 - Análise granulométrica acima dos 150 µm.	41
Tabela 13 - Análise granulométrica abaixo dos 150 µm.	41
Tabela 14 - Resultados das lixiviações com bromo.	49
Tabela 15 - Resultado da lixiviação com tiosulfato de sódio.	50
Tabela 16 - Resultados do ensaio cinético para lixiviado com bromo.	51
Tabela 17 - Parâmetros obtidos para ajuste a modelo cinético com solução de bromo.	52
Tabela 18 - Resultados do ensaio de isotérmica de adsorção para lixiviado com bromo.	52
Tabela 19 - Parâmetros para ajuste a modelos de isotérmicas de adsorção com bromo.	53
Tabela 20 - Resultados do ensaio cinético para lixiviado com tiosulfato de sódio.	55
Tabela 21 - Parâmetros obtidos para ajuste a modelo cinético com solução de tiosulfato de sódio.	55
Tabela 22 - Resultados do ensaio de isotérmica de adsorção para lixiviado com tiosulfato de sódio.	56
Tabela 23 - Parâmetros para ajuste a modelos de isotérmicas de adsorção com tiosulfato de sódio.	57
Tabela 24 - Resultados do ensaio cinético usando uma solução padrão.	58
Tabela 25 - Parâmetros obtidos para ajuste a modelo cinético com solução padrão.	59
Tabela 26 - Resultados do ensaio de isotérmica de adsorção com solução padrão.	59
Tabela 27 - Parâmetros para ajuste a modelos de isotérmicas de adsorção com solução padrão.	60
Tabela 28 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos.	61
Tabela 29 - Parâmetros obtidos para as isotérmicas de Langmuir.	63

NOMENCLATURA

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AARL	Laboratório de pesquisa anglo-americano
a.C	Antes de Cristo
Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsénio
Au	Ouro
B	Boro
Ba	Bário
Be	Berílio
Bi	Bismuto
Br	Bromo
c	Concentração
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Crómio
Cu	Cobre
C_e	Concentração do adsorvato na fase líquida
C_{eq}	Concentração de adsorvato na fase líquida no equilíbrio
c_0	Concentração do reagente na interface
c_i	Concentração do reagente na solução
D	Coeficiente de difusão do reagente
DEM	Departamento de Engenharia de Minas
Df	Dimensão fractal da superfície externa da superfície
D_g	Difusividade do filme gelatinoso
d_p	Tamanho do adsorvente
δ	Espessura da camada limite
Ea	Energia de ativação
ε_p	Porosidade do adsorvente
F	Fator de frequência
Fe	Ferro
F_l	Percentagem de material adsorvido com k_l
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
G	Grau de oxidação do minério
Ga	Gálio
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
h_D	Coeficiente de transferência de massa
Ir	Irídio
IUPAC	International Union Of Pure And Applied Chemistry
k	Constante de velocidade
K	Potássio
KCN	Cianeto de potássio

K_F	Constante de Freundlich
K_{ads}	Constante de adsorção de Langmuir
K_d	Coeficiente de distribuição
k_h	Capacidade de adsorção mais alta
k_{eq}	Constante de equilíbrio
k_{esp}	Constante relacionada com a afinidade entre espécies
k_l	Capacidade de adsorção mais baixa
La	Lantânio
M	Concentração do adsorvato
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
m_{sol}	Massa de solução
n	Número de moles
Na	Sódio
NaBr	Brometo de Sódio
NaCN	Cianeto de Sódio
NaOCl	Hipoclorito de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Ni	Níquel
NH_3	Amoníaco
NH_4	Amônia
η	Rendimento
Os	Ósmio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
Pt	Platina
ρ_{min}	Densidade do minério
q_e	Concentração do adsorvato na fase sólida
q_{max}	Quantidade de adsorvato adsorvido em equilíbrio
R	Constante universal dos gases
r	Raio da partícula ao fim do tempo t
r_0	Raio inicial da partícula
Rh	Ródio
R_∞	Recuperação limite
R_L	Fator de separação
S	Enxofre
S_g	Área da superfície do sólido
Sb	Antimônio
Sc	Escândio
Sr	Estrôncio
SUSMIN	Tools for Sustainable Gold Mining in Europe
T	Temperatura
t	Tempo
Te	Telúrio
Th	Tório
Ti	Titânio
Tl	Tálio
ton	Tonelada
τ	Tempo ao fim do qual o raio da partícula é zero
U	Urânio

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM
CARVÃO ATIVADO

UP	Universidade do Porto
μ	Viscosidade dinâmica
V	Volume de solução
V_r	Velocidade de reação fora do equilíbrio
W	Tungsténio
X	Volume residual da partícula
γ	Fração molar do componente
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO DO ESTUDO

A lixiviação do ouro utilizando o cianeto de sódio ou potássio como reagente, a cianetação, começou a ser utilizada por volta de 1880. Apesar de, inicialmente, este reagente não se revelar tóxico, vários acidentes que levaram ao vazamento de grandes quantidades com altas concentrações provaram que o cianeto apresenta uma grave ameaça à saúde e à ecologia. Desde aí, inúmeros estudos foram realizados em busca de reagentes alternativos mais amigos do ambiente, que continuassem a obter altas eficiências a baixo custo.

Este trabalho ambiciona estudar o passo seguinte do processo: a concentração dos licores de lixiviação. Comparando os métodos mais utilizados: a cementação, a precipitação, a extração por solventes e a adsorção em carvão ativado, é este que obtém melhores resultados a recuperar ouro de fontes com baixa concentração, tendo sido por isso escolhido para este estudo.

1.2 OBJETIVOS

Esta dissertação foi realizada para obter o grau de Mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente, tendo como suporte a investigação laboratorial, orientada pela Professora Doutora Aurora Futuro da Silva e pelo Professor Rui Jorge Coelho de Sousa, do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

O principal objetivo do presente trabalho foi a realização de um estudo da adsorção e dessorção (eluição) do ouro em carvão ativado, utilizando minério de ouro proveniente do jazigo de Castromil. O ouro foi lixiviado com soluções de bromo e uma solução de tiosulfato de sódio, reagentes alternativos ao cianeto, para posteriormente estudar a fase de adsorção, variando a temperatura e o pH da reação.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O primeiro capítulo do trabalho resume-se a uma pequena introdução, explicando os objetivos do trabalho: um estudo de adsorção e dessorção de ouro em carvão ativado.

O segundo capítulo é o estado de arte, onde se apresentam os aspetos mais importantes para este tema: o ouro desde a forma elementar até às suas diversas aplicações; a teoria da lixiviação, apresentando os pressupostos físicos e matemáticos para a interpretação de resultados; a hidrometalurgia do ouro, entrando em mais detalhe sobre a lixiviação deste metal, o seu histórico de poluição e a necessidade de encontrar reagentes alternativos que sejam passíveis dos métodos de purificação, como a adsorção em carvão ativado; os modelos matemáticos para ajuste de dados e finalmente os trabalhos preliminares.

No terceiro capítulo apresentam-se os materiais e metodologias: inicia-se com um pequeno enquadramento geológico e geográfico do jazigo de Castromil, para posterior caracterização e preparação da amostra, terminando com o procedimento geral dos ensaios.

O quarto capítulo consiste na apresentação e discussão de resultados, na forma de gráficos e tabelas e comparando todos os resultados obtidos.

O quinto e último capítulo compõe-se das conclusões: os objetivos realizados, as dificuldades encontradas, propostas para trabalhos futuros e conclusões.

2. ESTADO DE ARTE

2.1 OURO

2.1.1 ELEMENTO

De cor atraente e brilho metálico, o ouro é um dos metais que se encontra naturalmente no estado nativo. Um dos modos de ocorrência é em jazigos de aluvião, contando-se que a sua descoberta foi realizada por um homem que passeava à beira rio procurando um calhau para o seu machado. Apesar de existirem indícios de “ourivesarias” desde há mais de 7000 anos, só por volta de 3000 a.C. é que o Homem aprendeu a fundir este metal (Almeida 1987).

Devido à intensa absorção da luz resultante da transição dos seus eletrões pelos níveis de energia, o ouro é o metal mais maleável e dúctil, quantificando-se como um 2-3 na escala de Mohs para a dureza dos minerais. A *aqua regia* (uma mistura ponderada dos ácidos nítrico e clorídrico) é a única substância capaz de o corroer (Amy Tikkanen s.d.).

O ouro, de símbolo químico Au, que ocupa o número 79 na Tabela periódica, é considerado um metal de transição. Pertence ao grupo dos metais nobres, uma vez que tem pouca afinidade com elementos não metálicos. Dada a sua raridade, durabilidade, cor e maleabilidade, pertence também ao grupo dos metais preciosos (W.C. e Earle B. 2005).

Este metal tem características físicas e químicas vantajosas para a sua aplicação industrial:

Tabela 1 - Características Físicas e Químicas do Ouro. Adaptado de: (Barbalace 1995-2020).

Propriedades Físico-químicas do Ouro	
Número Atómico	79
Grupo	11
Período	6
Estrutura Cristalina	Faces cúbicas centradas
Electrões por nível de Energia	2, 8, 18, 32, 18, 1
Massa Atómica (g/mol)	196,9665
Ponto de Fusão (K)	1337,3
Raio atómico (Å)	1,79
Estados de oxidação	+3, +1
Densidade (g/cc, a 300 K)	19,32
Pressão de Vapor (Pa, a 1064,58 °C)	0,000237
Isótopos principais	¹⁹⁷ Au, ¹⁹⁸ Au

O ouro pode apresentar-se em diversos minerais, que podem ser divididos em 3 grupos: ouro nativo e as suas ligas; teluretos; e ouro associado a metais do grupo da platina. Os minerais e respetivas fórmulas químicas apresentam-se na Tabela 2 (Bulatovic 2010):

Tabela 2 - Principais minerais de ouro. Fonte: (Bulatovic 2010).

GRUPO	MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	IMPUREZAS
Ouro Nativo e as suas ligas	Ouro nativo	Au	0 a 15 % Ag
	Electrum	Au/Ag	15 % a 50 % Ag
	Cuproauride	Au/Cu	5 % a 10 % Cu
	Amálgama	Hg/Au	10 % a 34 % Au
	Bismuthauride	Au/Bi	2 % a 4 % Bi
Teluretos	Calaverite	$AuTe_3$	Instável
	Sylvanite	$(Au, Ag)Te_3$	
	Petzite	$(Au, Ag)Te$	
	Magyazite	$Au(Pb, Sb, Fe)(S, Te_{11})$	
Ouro associado a metais do grupo da platina	Krennerite	$AuTe_2(Pt, Pl)$	Até 10 % Pt 30 % a 40 % Rh 5 % a 11 % Rh 5 % Os + 5 a 7 % Ir
	Ouro platinado	AuPt	
	Rhodite	AuRh	
	Ouro rodiano	AuRh	
	Aurosmiride	Au, Ir, Os	

2.1.2 APLICAÇÕES

Em comparação com outros metais, a utilização do ouro é extremamente reduzida: estima-se que a totalidade de ouro produzido, até à atualidade, ronde as 171300 toneladas: 50,3 % para ativos financeiros, 47,7 % para ourivesaria e apenas 2 % para outros fins (Teixeira 2019).

2.1.2.1 OURIVESARIA

Em 1540 foi publicado o primeiro livro impresso sobre metalurgia: “De la Pirotechnia”, que descrevia o ouro como um metal maleável, com um brilho que lembra o sol, o que faz com que o Homem o deseje quando o vê. Este desejo, partilhado por diversas culturas, ditou o início da ourivesaria (Biringucci 1540).

Com o objetivo de alterar a sua cor e dureza, este metal é comumente misturado com outros metais (como a prata e o cobre). A pureza de uma peça, no que toca à sua concentração em ouro, é medida em quilates : uma peça com 24 quilates de ouro é considerada pura (sem qualquer mistura com outros metais), uma com 18 quilates significa que contém 75 % de ouro e 25 % de outros metais, e por aí em diante até chegar aos 9 quilates, que é o valor mínimo legal (em Portugal) que uma peça pode conter para ser denominada uma peça de ouro (About Gold Jewellery s.d.).



Figura 1-Pendente de Ouro com desenho da Deusa Egípcia Hathor. Fonte: (As joias de ouro de mais de 3 mil anos encontradas em tumbas na Grécia 2019).



Figura 2 - Pendente de ouro com formato de Violeta. Fonte: (Rockrush s.d.).

Ao longo do tempo as técnicas de trabalho com este material foram aperfeiçoadas, nascendo uma nova profissão: os batedores de ouro. No século XVII, os batedores em Paris conseguiam “bater” uma onça (cerca de 31 gramas) até esta atingir 10 m². Nos anos 60 já era possível atingir valores superiores a 18 m². Atualmente, este trabalho manual está a ser ultrapassado pelo trabalho mecânico, sendo possível “bater” apenas 2 gramas de ouro até se transformarem em 64 finíssimas folhas (Coelho 2014, Barnes 1962).

A evolução do trabalho em ouro é facilmente perceptível observando peças de diferentes épocas: a Figura 1 ilustra um pendente em ouro com cerca de 3000 anos, embelezado apenas com um desenho a baixo relevo; e a Figura 2 mostra um trabalho atual, marcado pelo

detalhe conseguido a minúscula escala.

2.1.2.2 ECONOMIA

A história do ouro no meio económico começa por volta de 1500 a.C, quando este se torna um meio de troca internacional: um shekel, constituído por dois terços ouro, um terço prata, pesava cerca de 11,3 g e permitiu um enorme aumento da riqueza do Egito (National Mining Association s.d.).

As transações em moedas de ouro terminaram por volta de 1900, quando o papel-moeda começou a ser utilizado no comércio. Apesar disto, em algumas situações específicas, ainda são cunhadas moedas de ouro com o objetivo de serem investidas posteriormente. No que toca aos lingotes de ouro, são usados até aos dias de hoje, estando armazenados nos Bancos Centrais de diversos países com o objetivo de reservar fundos (Teixeira 2019).

2.1.2.3 INDÚSTRIA ELETRÓNICA

Desde o início do presente século, o ouro começou a ser usado em larga escala na construção de smartphones, pagers, unidades GPS, calculadoras, tablets e computadores. Neste meio, a utilização mais importante do ouro corresponde à composição de alguns componentes eletrónicos: a sua alta condutividade transporta correntes elétricas fracas em circuitos impressos, livrando-os de corrosão. Estima-se que, só em telemóveis, o consumo de ouro chega às 33 toneladas anuais (Teixeira 2019).

A utilização do ouro nesta indústria acontece, por exemplo, em forma de “blocos de construção” constituídos por nanopartículas de ouro: apresentam características bastante versáteis para a preparação de novos nanomateriais híbridos (Santos 2013).

2.1.2.4 *MEDICINA e ODONTOLOGIA*

Para além das pequenas quantidades de ouro utilizadas no fabrico de alguns instrumentos cirúrgicos e equipamentos de suporte à vida, o ouro é também utilizado em tratamentos medicinais. Particularmente na última década, têm sido desenvolvidas bastantes drogas inovadoras utilizando nanopartículas de ouro (Maccora, et al. 2019, Teixeira 2019).

Os nanomateriais com ouro como base têm características apropriadas para serem utilizadas na nanomedicina: demonstram ótimas características físicas e químicas (principalmente a facilidade em modificar a sua morfologia, tamanho e superfície), absorção, ampla relação entre superfície/volume, são adequadas para interagir com o meio ambiente, entre outras. De momento, o principal objetivo destas nanopartículas é serem fundidas com medicamentos e biomoléculas para posteriormente atingirem um local específico. O principal foco de aplicação é no diagnóstico, mapeamento e tratamento do cancro (Maccora, et al. 2019, Falahati, et al. 2019).

Há mais de 4000 anos que o ouro é utilizado em restaurações dentárias, sendo considerado o material restaurativo mais antigo na odontologia. No que toca ao modo de aplicação, tanto pode ser utilizado como um metal puro, ou fundido com outros metais nobres: o objetivo é que seja maneável a temperaturas baixas de modo a ser trabalhado diretamente no dente (Knosp, Holliday e Corti 2003).

2.1.3 **MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS**

Apesar da maioria dos depósitos de ouro não possuir propriedades magnéticas expressivas, métodos de prospeção magnética e eletromagnética são usados para determinar a existência de alguns tipos de rocha e algumas estruturas geológicas como falhas e dobras. Essa informação, quando complementada com fotografias aéreas do local, pode identificar de forma indireta fraturas ou sistemas de fraturas promissoras (Yannopoulos 1991).

As técnicas geológicas de prospeção incluem o mapeamento da rocha-mãe e de estruturas vulcânicas com potencial para depósito mineral. Também podem ser aplicadas técnicas de prospeção geoquímica que incluem a amostragem sistemática de afloramentos, com o objetivo de detetar auréolas em volta de depósitos (Yannopoulos 1991).

Atualmente, o método mais utilizado é o da reflexão sísmica, permitindo o mapeamento com alta resolução a 3D da arquitetura estrutural que controla a formação dos depósitos. Este é o método escolhido nos maiores depósitos mundiais de ouro e platina (Manzi, Hunt e Durrheim 2019).

O ouro é extraído em 94 países, sendo que as 8 maiores minas deste metal representam 77 % da produção mundial. No que toca às reservas provadas, em 2019 existiam cerca de 48700 ton distribuídas por vários países, mas principalmente na Austrália (10000 ton), Rússia (5300 ton) e África do Sul (3200 ton). O ouro é extraído de vários tipos de jazigos: de Au do tipo orogénico; de Au epitermais; de Au associados a intrusão; vulcanogénicos de sulfuretos maciços; de sulfuretos magmáticos de Ni-Cu; de U do tipo discordância; pórfiros de Cu; skarns de Cu-Au; e skarns de Au. O método escolhido para o processamento dos minérios dependerá, por exemplo, do tipo de jazigo do qual foi extraído (Inverno 2011, W.C. e Earle B. 2005, Garside 2020).

Desde o final do século XIX é conhecida a presença de ouro na água do mar, em baixas concentrações. A determinação do seu valor aproximado é de extrema dificuldade, mas aponta-se que esteja entre 1 e 4000 kg/km³. Estima-se que para recuperar um grama de ouro seria necessário bombear mais de 18927 m³ de água, impossibilitando economicamente este método (Yannopoulos 1991, Falkner e Edmond 1990).

O processamento para extração do ouro do minério pode ser realizado por métodos de concentração hidrogravítica, amalgamação, flutuação, cianetação e lixiviação. O método escolhido depende da natureza do depósito, da sua mineralogia e da distribuição do ouro no minério (Bulatovic 2010, Lahtinen, et al. 2018).

2.1.3.1 CONCENTRAÇÃO HIDROGRAVÍTICA

Desde os primórdios da extração do ouro que se utilizam bateias: o primeiro aparelho de concentração hidrogravítica utilizado na exploração de jazigos aluvionares, onde o ouro se encontra ao lado de gangas muito mais leves (Almeida 1987).

A concentração hidrogravítica insere-se nos processos gravíticos de concentração, que têm como objetivo separar os minerais com base nas suas diferentes densidades, utilizando condições de deslocamento diferentes em fluídos estáticos ou em movimento. Essa deslocação é promovida por ação da gravidade combinada com outras forças, como o movimento no meio do fluido de separação. A eficiência deste processo depende da diferença de densidade entre as espécies minerais a separar, dos calibres, e do meio fluído de separação, não podendo ser aplicado a partículas menores que 70 µm (Leite 1989).

Alguns dos equipamentos de concentração hidrogravítica utilizados em minérios auríferos são (Leite 1989):

- A jiga Pan-American, composta de duas ou três células idênticas e independentes, associadas em série e divididas em dois compartimentos: o de jigagem e o de produtos de filtragem, foi inicialmente criada para recuperar ouro em jazigos aluvionares.
- Os “vanners”, concentradores mecânicos de tipo oscilante de marcha contínua. Possuem uma tela equipada com revestimento Cordury, cuja parte superior está inclinada em relação ao plano horizontal, à qual é transmitido um movimento contínuo de translação.
- “Sluices”, aparelhos de trabalho e extração descontínua de produtos, que obtêm boas eficiências em operações de desengrossamento mesmo com alimentações de baixo teor. Consiste num canal de madeira inclinado, profundo e longo, por onde corre uma polpa de água e minério, que cairá num conjunto de “riffles” transversais amovíveis.

2.1.3.2 AMALGAMAÇÃO

Alguns metais, como é o caso do ouro, são capazes de se dissolver em mercúrio, formando uma solução denominada amálgama. O potencial da amálgama é função do rácio de concentração entre a concentração do ião metálico na solução e o metal na amálgama (Havlik 2008).

O método mais utilizado na mineração artesanal para separar o ouro da amálgama, consistia em aquecê-la numa sertã sem tampa, num espaço aberto, até o mercúrio evaporar: esta ação resultava numa alta ingestão de mercúrio por parte dos operários e numa enorme poluição ambiental. Em consequência, em 2019, foi publicado o Decreto Lei nº101/2019 da República Portuguesa que dita que a mineração e transformação aurífera artesanal na qual se utilize a amalgamação com mercúrio, constitui contraordenação ambiental muito grave (Adlim, et al. 2018, Presidência do Conselho de Ministros 2019).

2.1.3.3 FLUTUAÇÃO

O processo de flutuação envolve a agregação de partículas minerais a bolhas de ar, num meio aquoso, originando a levitação dessas partículas até à superfície. A seletividade do processo depende do grau de molhabilidade da superfície das partículas de diferentes teores, das diferentes espécies minerais (Leite 1989).

Este método é amplamente utilizado na indústria extrativa, principalmente na recuperação de ouro em jazigos de sulfuretos de cobre que contêm ouro, sendo considerado, em termos monetários, o melhor método para concentrar este metal (Bulatovic 2010).

Existem algumas desvantagens na aplicação deste método no ouro, uma vez que, dada a sua génese, a existência de contaminantes na superfície das partículas é comum. Estes contaminantes (óxidos de ferro, galena, arsenopirite ou óxidos de cobre) encontram-se nas partículas numa camada cuja espessura varia entre 1 e 5 μm , o que interfere com o processo de flutuação. Nesses casos, é possível utilizar a flutuação com o objetivo de limpar as impurezas para posteriormente serem aplicados métodos de concentração hidrometalúrgicos (Bulatovic 2010).

2.2 LIXIVIAÇÃO

A lixiviação, também conhecida como extração sólido-líquido, consiste numa extração, o mais seletiva possível, de um constituinte solúvel presente numa massa sólida, utilizando um solvente. Este processo é utilizado para libertar sólidos insolúveis ou em produção de soluções concentradas de materiais sólidos valiosos, como é o caso do ouro (Fiúza 2007).

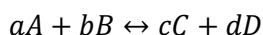
Num processo *batch*, esta técnica de extração de sólidos consiste em mergulhar um sólido numa solução reagente durante um dado período. De forma a melhorar o processo, pode colocar-se o reator numa manta térmica ou em banho maria, diminuir a granulometria do minério e adicionar agitação (Poole, Cooke e Wilson 2000).

2.2.1 CINÉTICA DE REAÇÕES HETEROGÉNEAS

A cinética de uma reação descreve a velocidade e o mecanismo associados a sistemas químicos dinâmicos: há reações que envolvem milhões de anos, tendo pouco interesse industrial, e outras que ocorrem em milissegundos, sendo potencialmente perigosas. Naturalmente, é crucial conhecer a cinética de uma reação para a aplicar. Os estudos cinéticos

são normalmente divididos em duas partes: determinação experimental do grau de transformação em relação às condições da reação e descrição matemática da relação determinada, e consequente avaliação dos parâmetros cinéticos e respetiva interpretação, considerando a natureza do processo a ocorrer (Free 2013, Havlík 2008).

Considerando uma reação como:



Equação 1

sabendo que a velocidade de reação está relacionada com a estequiometria e as concentrações dos reagentes, pode-se escrever uma equação como:

$$V_r = k_{eq} c_A^x c_B^\xi$$

Equação 2

onde: V_r é a velocidade de reação fora do equilíbrio; k_{eq} é a constante de equilíbrio; c_A é a concentração do reagente A; c_B é a concentração do reagente B; os expoentes x e ξ indicam a ordem da reação (por exemplo, se $x = 1$ e $\xi = 2$ a reação é considerada de primeira ordem em relação à concentração de A e de segunda ordem para B), sendo que estes expoentes geralmente são iguais a “a” e “b” (Free 2013).

No que refere à velocidade da reação, ou seja, a quantidade de reagente consumida por unidade de tempo, podemos escrever as expressões:

$$\text{Velocidade média da reação} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

Equação 3

$$\text{Velocidade instantânea} = \frac{dc}{dt}$$

Equação 4

Onde: c_1 e c_2 são, respetivamente, as concentrações de um composto nos instantes t_1 e t_2 (Fiúza 2007).

Conhecendo a concentração inicial e a cinética da reação, é possível calcular a concentração de reagente depois de um certo tempo. A velocidade da reação poderá ser constante, decrescente com o tempo (o caso mais comum, devido à diminuição da concentração dos reagentes ou à diminuição da área superficial do sólido), ou crescente com o tempo, podendo variar entre excessivamente rápida a excessivamente lenta. A concentração dos reagentes, temperatura, agitação e a granulometria do material são os fatores condicionantes da velocidade (Fiúza 2007).

Uma forma de determinar a ordem de reação de cada reagente é realizar experiências que permitam avaliar a velocidade associada à mudança da sua concentração: as variações de concentração são independentes entre si. Posteriormente, essas mudanças serão comparadas com a teoria. Para facilitar o processo, utiliza-se uma versão logarítmica da equação 2:

$$\ln(V_r) = \ln(k_{eq}) + x \ln(c_A) + \xi \ln(c_B)$$

Equação 5

A representação gráfica desta expressão logarítmica vs o logaritmo da concentração revela a ordem da reação (Free 2013).

2.2.1.1 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A energia de ativação, E_a , é a energia mínima necessária para que se inicie uma dada reação: se as moléculas que colidem têm uma energia cinética inferior à energia de ativação, irão permanecer intactas; se têm uma energia cinética superior, como resultado da colisão vai formar-se um produto denominado complexo ativado (ou estado de transição) (Chang 2010).

A equação de Arrhenius, abaixo apresentada, pode ser utilizada para determinar a energia de ativação.

$$k = F e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Equação 6

onde: k é a constante de velocidade ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), F é o fator de frequência ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), E_a é a energia de ativação e T é a temperatura (Arrhenius 1889, Anderson 2015).

Em 2015, uma investigação lançou uma nova proposta para a equação 6, com o objetivo de a escrever usando apenas um parâmetro, em vez dos dois necessários anteriormente (energia de ativação e fator de frequência) (Messaâdi, et al. 2015).

$$\ln(\mu) = \frac{-E_a}{RT_0 \cdot [1 - e^{-E_a/\alpha_0 RT_0}]} + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

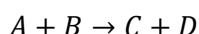
Equação 7

Onde: μ é a viscosidade dinâmica, α_0 e T_0 são constantes ajustáveis.

A energia de ativação é reconhecida como um bom indicador sobre o controlo do processo, estando estabelecido que um processo cuja energia de ativação exceda os 25 kJ mol^{-1} é, geralmente, controlada quimicamente. Pode também ser interpretada como uma barreira entre a energia cinética e a energia potencial: se a barreira for baixa, as moléculas a colidir vão precisar de pouca energia cinética, e a reação poderá ocorrer à temperatura ambiente; se a barreira for alta, a reação exige temperaturas elevadas (Fogler 2018, Anderson 2015).

2.2.1.1.1 REAÇÕES EXOTÉRMICAS E ENDOTÉRMICAS

Utilizando uma reação do tipo:



Equação 8

é possível desenhar dois gráficos (Figura 3) representativos da energia potencial do sistema reacional à medida que os reagentes são transformados em produtos. “AB*” representa o complexo ativado (Chang 2010).

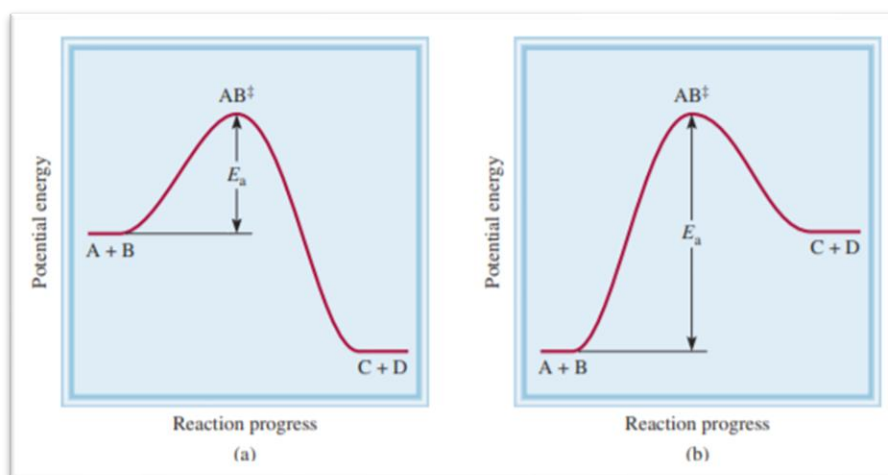


Figura 3 - Gráficos da energia potencial de uma reação à medida do seu progresso. Fonte: (Chang 2010)

No gráfico (a) da Figura 3 podemos observar uma libertação de energia, uma vez que os produtos são mais estáveis que os reagentes, o que significa que a reação será exotérmica. No caso de os produtos serem menos estáveis que os reagentes, a mistura reacional vai absorver energia do meio, o que significa que a reação será endotérmica (representada pelo gráfico (b) da Figura 3) (Chang 2010).

2.2.1.2 CINÉTICA DA DISSOLUÇÃO

Como descrito anteriormente, a velocidade de reação depende da concentração dos reagentes. Apesar de existirem casos complicados, a maioria das reações podem dividir-se como de primeira ou segunda ordem em relação a esta dependência.

2.2.1.2.1 CINÉTICA DE 1ª ORDEM

Escrevendo uma reação como a representada pela equação 9 e sabendo que esta segue uma lei de velocidade da forma da equação 10:



Equação 9

$$velocidade = k \cdot c_A^1 = -\frac{dc_A}{dt}$$

Equação 10

É possível rearranjar a equação de forma a integrá-la entre os limites $t=0$ e t , obtendo:

$$-\int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k \cdot \int_0^t dt$$

Equação 11

que, após simplificação, pode assumir o formato $y=m.x+b$:

$$\ln c_A = \ln c_{A_0} - k \cdot t \quad \text{ou}$$

Equação 12

$$c_A = c_{A_0} e^{-kt}$$

Equação 13

Uma vez que o valor de c_{A_0} , a concentração inicial, é um valor constante e conhecido, o gráfico de $\ln(c_A)$ pelo tempo resultaria numa reta linear com declive $-k$. Analisando a equação 13, é possível ver que a concentração de A decresce com o tempo, de forma exponencial (House 2007).

De forma a testar esta lei de velocidade, é necessário recolher os dados referentes à concentração da espécie A em função do tempo, o que poderá ser recolhido diretamente ou então por via de amostragem. De forma a minimizar as variações associadas à amostragem, coloca-se o reator num banho a temperatura constante, e ignora-se o tempo de remoção da amostra, uma vez que em comparação com o tempo total da reação este é mínimo (House 2007).

Após todas as amostragens, que aconteceram em tempos pré-determinados, serem concluídas, é possível desenhar o gráfico de $\ln(c_A)$ em função do tempo. Se o melhor ajuste aos pontos for um modelo de regressão linear, conclui-se que a reação tem uma cinética de primeira ordem (House 2007).

2.2.1.2.2 CINÉTICA DE 2ª ORDEM

Escrevendo uma reação como:



Equação 14

a reação é de segunda ordem se respeitar a lei de velocidade da equação 15.

$$\text{velocidade} = kc_A^2 = -\frac{dc_A}{dt}$$

Equação 15

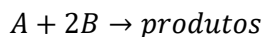
É possível rearranjar a equação e posteriormente integrá-la entre os limites $t=0$ e t , simplificando-a até à forma:

$$\frac{1}{c_A} = k \cdot t + \frac{1}{c_{A_0}}$$

Equação 16

que pode ser representada graficamente, resultando numa reta de declive k e ordenada na origem de $\frac{1}{c_{A_0}}$ (House 2007).

Existem casos em que a reação poderá ser de primeira ordem em relação a cada uma das espécies, mas de segunda ordem em relação à reação total. Por exemplo numa reação como:



Equação 17

a expressão integral depende da estequiometria e da cinética. Após simplificação, e assumindo que $Y = \frac{c_B}{c_A}$, podemos escrever as seguintes equações, adaptáveis a qualquer estequiometria (Levenspiel 1999):

$$\ln \frac{c_B c_{A0}}{c_{B0} c_A} = c_{A0} \cdot (Y - 2) \cdot k \cdot t, \quad \text{se } Y \neq 2$$

Equação 18

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = 2 \cdot k \cdot t, \quad \text{se } Y = 2$$

Equação 19

2.2.1.2.3 CAMADA LIMITE DE NERNST

O conceito de “camada limite de Nernst” apareceu depois de, em 1904, Nernst desenvolver uma teoria com base na equação de difusão de Fick. Esta teoria dita que a velocidade de reações químicas heterogêneas é determinada apenas pela difusão das espécies reagentes por uma camada intermédia, gerada entre o sólido e a solução de concentração constante, estabelecida pelo transporte rápido pela superfície da partícula. A equação resultante é (Bartel e Huebener 2007):

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{DS_g}{\delta V} \cdot (c_i - c_0) = -k \cdot (c_i - c_0)$$

Equação 20

Onde: c_i é a concentração do reagente na solução, c_0 é a concentração do reagente na interface, δ é a espessura da camada limite, D é o coeficiente de difusão do reagente, S_g é a área da superfície do sólido e V o volume de solução.

Após várias correções, por vários autores ao longo dos anos, determinou-se que a velocidade de dissolução é traduzida pela seguinte expressão:

$$\frac{\frac{D}{\delta} \cdot k}{\frac{D}{\delta} + k} \cdot S_g \cdot c$$

Equação 21

sendo possível retirar dela as seguintes informações (Fiúza 2007):

- Se $\frac{D}{\delta}$ for muito menor que k , a cinética é controlada por difusão.
- Se $\frac{D}{\delta}$ for muito maior que k , a cinética é controlada pela reação química.

Considera-se que a camada limite se forma a partir do momento em que um sólido é imerso num líquido, tendo cerca de 0,03 mm de espessura (Fiúza 2007).

2.2.1.3 TEORIA DA LIXIVIAÇÃO

Tendo em consideração que para iniciar certas reações é necessário adicionar um gás (normalmente, oxigénio) ao sistema, o mecanismo de dissolução desenvolve-se da seguinte forma (Fiúza 2007):

1. Transporte do gás para a fase líquida;
2. Transporte dos reagentes para a interface sólido-líquido;
3. Reação na interface sólido-líquido;
4. Transporte dos produtos para fora da interface.

Ou seja, o processo de dissolução pode ser dividido num processo físico (equilíbrio entre o sólido e a fase aquosa) e num processo químico (a reação entre os iões que abandonaram o sólido e o reagente presente na fase aquosa) (Gupta e Mukherjee 1990).

Quando o reagente entra em contacto com o sólido, inicia-se a sua difusão pela camada limite, diminuindo acentuadamente a sua concentração, uma vez que neutralizará ou complexará os iões presentes, promovendo a sua libertação e a exposição de novas superfícies. A cinética do processo pode ser controlada pela difusão, se a reação química for rápida; ou controlada quimicamente, se a reação química for mais lenta que a difusão. Nos casos em que a velocidade de difusão é idêntica à velocidade da reação química, o controlo é intermédio (Gupta e Mukherjee 1990).

Fatores como a agitação, a temperatura, a concentração, a relação de fases e a geometria da interface influenciam de forma diferente a cinética da dissolução, tal como é possível observar na Tabela 3.

Tabela 3 - Efeitos de alguns fatores na cinética de dissolução. Adaptado de: (Fiúza 2007).

	Controlo por difusão	Controlo químico
Agitação	O aumento da velocidade agitação, até um certo limite, diminui a espessura da camada limite aumentando a velocidade de reação.	Independente.
Temperatura	A energia de ativação varia entre 1 e 3 kcal/mol.	A energia de ativação costuma ultrapassar as 10 kcal/mol.
Concentração	Quando a concentração do reagente é baixa, a sua difusão é lenta.	Aumentando a concentração do reagente, é possível transformar um controlo por difusão num controlo químico.
Relação de fases	Se a relação de fases S/L é elevada, a concentração de reagente diminui, diminuindo a velocidade de dissolução. Se o volume de solução é alto, a concentração manter-se-á aproximadamente constante e, consequentemente, a velocidade também.	

2.2.1.3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados devem respeitar alguns pontos fulcrais: a velocidade de reação deve ser alta, de forma a possibilitar o uso comercial; devem ser inertes em relação à ganga; devem ser baratos e facilmente comercializáveis em quantidades industriais; e,

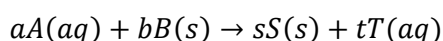
preferencialmente, ser passíveis de reciclagem. Alguns dos reagentes normalmente utilizados encontram-se descritos na Tabela 4 (Gupta e Mukherjee 1990).

Tabela 4 - Classificação de Reagentes de Lixiviação. Adaptado de: (Gupta e Mukherjee 1990).

Categoria	Reagentes	Exemplos
Ácidos	H_2SO_4 diluído	Óxidos de cobre ou zinco
	H_2SO_4 diluído + oxidante	Sulfuretos de Cu, Ni e Zn
	H_2SO_4 concentrado	Concentrados de Sulfureto de cobre
	Ácido Nítrico	Sulfuretos de Cu, Ni e Mo
	Ácido hidrossulfúrico	Minério de columbite-tantalite
	Ácido clorídrico	Cassiterite reduzida
Bases	Hidróxido de sódio	Bauxite
	Carbonato de Sódio	Óxidos de urânio
	Hidróxido de amônia + ar	Sulfuretos de níquel e de cobre
Sais	Cloreto/Sulfato férrico	Concentrados de sulfuretos de metais base
	Cloreto Cúprico	Concentrados de sulfuretos de metais base
	Cianeto de Sódio/Potássio + ar	Minérios de ouro e prata
	Cloreto ferroso + ar	Sulfuretos de níquel
Cloro Aquoso	Cloro aquoso, ácido hipocloroso ou hipoclorito	Concentrados de sulfuretos de Cu, Ni, Zn, Pb, Hg e Mo
Água	Água	Sulfatos e Cloretos

2.2.1.3.2 CINÉTICA DA LIXIVIAÇÃO

Considerando uma situação genérica, em que um sólido (B) reage com um reagente aquoso (A), transformando-se num sólido (S) e um ião dissolvido (T):

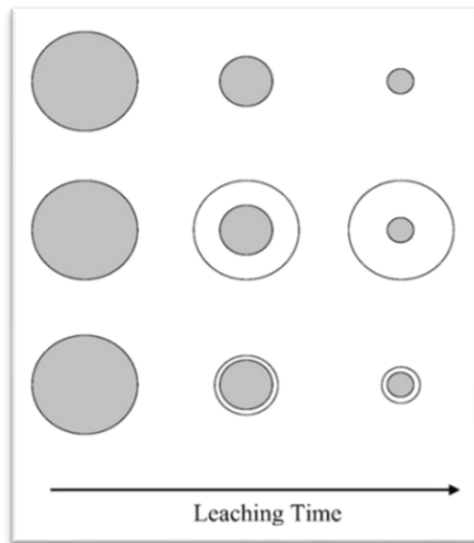


Equação 22

em que: a, b, s e t correspondem aos coeficientes estequiométricos (o coeficiente “a” deve ser igual a 1), admitindo que a reação é irreversível; as partículas não alteram a sua forma, uma vez que a lixiviação é isotrópica; R o raio inicial e r o raio num qualquer outro instante posterior. É possível distinguir três momentos no sistema (Fiúza 2007):

1. Difusão através da camada limite;
2. Reação na interface sólido líquido;
3. Difusão através da camada limite de produtos da reação.

Existem vários modelos representativos da cinética heterogénea da lixiviação (Safari, et al. 2009):



1. Modelo da Partícula Encolhedora;
2. Modelo do Núcleo Encolhedor - Partícula constante;
3. Modelo do Núcleo Encolhedor - Partícula Encolhedora.

Figura 4 - Representação dos modelos da cinética heterogênea na lixiviação de partículas esféricas versus o tempo de lixiviação. Fonte: (Safari, et al. 2009).

2.2.1.3.2.1 MODELO DA PARTÍCULA ENCOLHEDORA (SHRINKING PARTICLE MODEL)

O modelo da partícula encolhedora propõe uma diminuição contínua do tamanho da partícula, resultante da reação e formação de produtos no estado líquido. Admite-se que: a resistência ocorre principalmente devido à difusão através da camada limite; não existe camada permeável de produtos de reação; as partículas diminuem o seu raio à medida que reagem, existindo uma camada difusional entre o seio da solução e a superfície da partícula (Fiúza 2007).

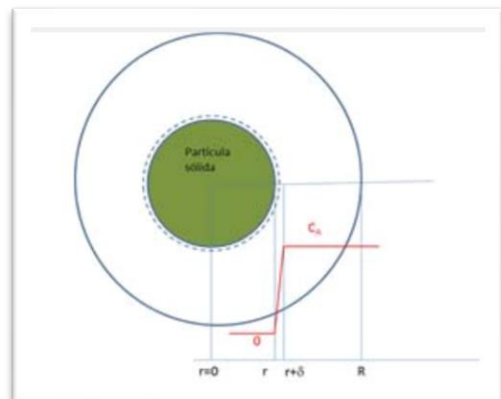


Figura 5 - Esquema representativo do Modelo da Partícula Encolhedora. Fonte: (Fiúza 2007).

Sendo a difusão do reagente A através da camada limite o passo limitador, a sua concentração é constante até $r+\delta$ e praticamente zero a partir de r , como se pode ver esquematizado na Figura 5. A cinética do reagente B pode então ser descrita como (Fiúza 2007):

$$-\frac{1}{S_{\emptyset}} \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{S_{\emptyset}} \frac{dN_A}{dt}$$

Equação 23

Onde: $S_{\emptyset}=4\pi r^2$ e $N = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$. Considerando que a cinética é controlada pela difusão do reagente A e que $S_{\emptyset}$ é variável com o tempo, pode ser transformada até obter a equação 24, que oferece o rendimento em função dos raios (Fiúza 2007):

$$\eta = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

Equação 24

2.2.1.3.2.2 MODELO DO NÚCLEO ENCOLHEDOR – PARTÍCULA CONSTANTE (SHRINKING CORE MODEL)

O modelo do núcleo encolhedor foi proposto em 1953, por Yagi e Kunni. Ao longo dos anos foi alvo de vários estudos, o que resultou em algumas melhorias, mas também no conhecimento das suas limitações: como no caso de reações gás-sólido não catalíticas rápidas, onde se obtém grandes gradientes de temperatura resultantes da enorme e veloz libertação de calor; ou a sua aplicação a reações que podem ocorrer ao longo de um frente de difusão, e não na zona de interface entre o núcleo não reagido e a superfície inicial da partícula (Chen, et al. 2017).

Este modelo assume uma partícula esférica que reage, formando um núcleo central (cujo raio diminui com o tempo de lixiviação), deixando na zona reagida um produto da reação ou de um composto inerte pertencente à constituição inicial da partícula. É assumido que a forma e o tamanho exterior da partícula são aproximadamente constantes durante todo o processo (Fiúza 2007).

O modelo matemático (equação 25) introduzido por Gantang, em 1990, é aplicável quando a reação é controlada quimicamente (Gantang 1990):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}}$$

Equação 25

onde: τ é o tempo ao fim do qual o raio da partícula é 0. No entanto, este modelo apenas traduzia o comportamento de partículas esféricas, tendo sido recentemente adaptado para casos em que as partículas têm igual tamanho, mas diferentes dimensões (Li, et al. 2014):

$$\eta_{total} = 1 - \frac{(\frac{t}{\lambda} + r_0^{\omega-Df})^{\frac{\omega}{\omega-Df}}}{r_0^{\omega}}$$

Equação 26

onde: Df é a dimensão fractal da superfície externa da superfície; ω é igual a $4 - \frac{2}{Df} - Df$; r_0 é o raio inicial da partícula; e $\lambda = \frac{-\tau}{r_0^{\omega}}$.

2.2.1.3.2.3 MODELO DO NÚCLEO ENCOLHEDOR – PARTÍCULA ENCOLHEDORA (SHRINKING PARTICLE-SHRINKING CORE MODEL)

Após vários investigadores reportarem a possível existência de resistência interna à difusão, concluiu-se que apesar de existir uma camada de produto gelatinosa à volta do núcleo, esta diminui à medida que o núcleo diminui. A existência desta camada e o seu efeito na cinética da lixiviação não eram contabilizados em modelos pré-existentes. Assim sendo, criou-se um modelo matemático desenvolvido com base no modelo do núcleo encolhedor (uma vez que ele já incluía a resistência do filme gelatinoso), que consiste em 3 fases (Safari, et al. 2009):

1. Difusão externa no líquido;
2. Difusão interna no filme gelatinoso;
3. Reação química na superfície do núcleo.

A equação diferencial a partir da qual é possível determinar a dissolução das partículas em função do tempo é (Safari, et al. 2009):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3c_0}{\rho_{\text{minério}} G r_0^3} * \frac{1}{\left[\frac{1}{k_{eq}} + \frac{(1-X)^{\frac{2}{3}} r_0^2}{D_g} \left[\frac{1}{r_0(1-X)^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_0(1-X)^{\frac{1}{3}} + \delta} \right] + \frac{(1-X)^{\frac{2}{3}} r_0^2}{h_D [r_0(1-X)^{\frac{1}{3}} + \delta]^2} \right]}$$

Equação 27

onde: X é o volume residual da partícula; c_0 é a concentração ácida na superfície do núcleo, em kg / m^3 ; $\rho_{\text{minério}}$ é a densidade do minério, em kg / m^3 ; k_{eq} é a constante de equilíbrio, em m/s ; r_0 é o raio inicial da partícula, em m; D_g é a difusividade do filme gelatinoso, em m^2/s ; δ é a espessura do filme gelatinoso, em m; G é o grau de oxidação do minério; e h_D é o coeficiente de transferência de massa, em m/s.

2.2.3 TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES

Os diagramas de Pourbaix (ou Eh/pH), representam o equilíbrio termodinâmico em reações ácido-base, mostrando a influência do pH dos eletrólitos nos valores do potencial. Estes diagramas são usados para descrever termodinamicamente sistemas que envolvam vários pares redox, cada um dependendo do pH de uma forma diferente. Uma vez que se focam apenas na parte termodinâmica não chegam para caracterizar completamente um sistema, tendo de ser cruzados com os parâmetros cinéticos (Lefrou, Pierre e Poignet 2012).

Um dos reagentes mais utilizados para a lixiviação do ouro é um sistema de amônia e tiosulfato de sódio, tendo por isso sido alvo de vários estudos termodinâmicos, em várias condições, de forma a elevar os conhecimentos sobre a reação química que ocorre e assim aumentar os rendimentos das operações. Na prática, o diagrama representado na Figura 6 deve ser complementado com outro diagrama Eh/pH, por exemplo do sistema do cobre (devido à sua redução pelo tiosulfato de sódio), para avaliar as condições em que a reação total deve ocorrer (Aylmore e Muir 2001).

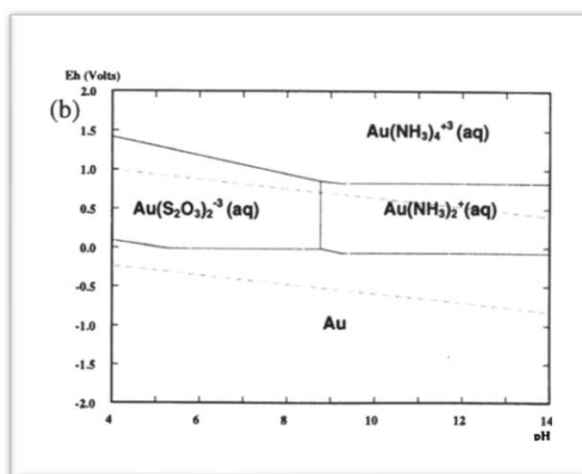


Figura 6 - Diagrama Eh/pH de Au – NH₃ – S₂O₃²⁻ para um sistema com altas concentrações de amônia-tiosulfato de sódio. Fonte: (Aylmore e Muir 2001).

2.2.3.1 MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO

Existem vários tipos de lixiviação: dinâmica, estática, in-situ, bio-lixiviação, sob pressão, por aglomeração e digestão e eletro-lixiviação. A escolha do método a aplicar depende, por exemplo, da natureza do depósito mineral, podendo fazer-se uma subdivisão em:

- Minérios de baixo teor:
 - A aplicação de processos hidrometalúrgicos permite a exploração de alguns jazigos anteriormente considerados economicamente não viáveis.
- Minérios de lixiviação direta:
 - Minérios com teor suficiente para necessitarem apenas de cominuição antes de serem lixiviados.
- Minérios de alto teor:
 - Minérios que devem ser concentrados, por métodos físicos, antes da lixiviação, de forma a maximizar o seu potencial económico.

Outro fator importante são as instalações existentes: o método de lixiviação escolhido tem de ser compatível com as outras operações unitárias, uma vez que a eficiência do processo depende do bom encadeamento delas (Gupta e Mukherjee 1990, Fiúza 2007).

As principais características dos tipos de lixiviação encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5-Tipos de lixiviação e as suas principais características. Adaptado de: (Fiúza 2007, Leite 1989).

Tipo de lixiviação	Descrição
Lixiviação Dinâmica	• Deslocamento simultâneo da fase sólida e líquida, efetuado em reatores agitados. • Recuperações superiores. Investimentos e custo operativo elevado. • Idealmente, a dissolução é controlada pela velocidade da reação química. • Granulometria ideal: até 200 µm.
Lixiviação Estática	• Percolação da fase líquida através das partículas sólidas em repouso. • Necessita de 4 períodos: saturação, dissolução, remoção e lavagem. • A dimensão de uma eira depende de parâmetros como a granulometria do material e a concentração dos iões em solução.
Lixiviação in-situ	• Circulação da solução lixivante no jazigo. • Não há produção de estéreis. Investimento e custo operativo reduzido. • Só é passível de utilizar em jazigos com: formações inferiores impermeáveis; profundidade superior ao nível hidrostático; permeabilidade, porosidade e hidrologia convenientes.
Bio-Lixiviação	• A dissolução ocorre pelo metabolismo de microrganismos ou pelos produtos do seu metabolismo. • A bactéria <i>T.ferrooxidans</i> consegue libertar ouro de minérios carbonosos. • São necessários manter parâmetros ideais de lixiviação para manter os microrganismos vivos.

Tipo de lixiviação	Descrição
Lixiviação sob pressão	• Utiliza altas pressões e temperaturas que permitem várias vantagens, como a utilização de reagentes voláteis e acelerar a cinética da reação. • Realizada em reatores designados Autoclaves, que podem ser verticais ou horizontais. • A pressão é controlada pelo débito de oxigénio, ou outro gás.
Lixiviação por aglomeração e digestão	• Envolve o contacto entre o minério e um reagente concentrado. • É realizado num tambor rotativo, que aglomera as partículas de minério seco com um pouco de reagente. • A massa resultante repousa, ficando em digestão. Posteriormente é misturada com água.
Eletro-lixiviação	• Dissolução direta do metal útil numa célula eletroquímica. • A corrente elétrica passa através da interface sólido-líquido: a velocidade de reação é proporcional à corrente. • O controlo das reações de lixiviação pode ser por difusão, químico ou intermédio.

2.3 HIDROMETALURGIA DO OURO

2.3.1 LIXIVIAÇÃO DO OURO

Apesar de, em 1808, Hagen ter descoberto que o ouro era solúvel em cianeto, só por volta de 1880 é que começou a ser utilizado como um agente de lixiviação. Este processo, denominado Cianetação, era conhecido pela sua alta eficiência a um custo relativamente baixo (Hilson e Monhemius 2006).

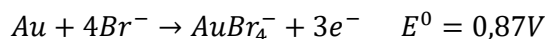
Independentemente de não ser considerado um composto tóxico, quando se apresenta em altas concentrações, o cianeto é uma grave ameaça à saúde e ao ambiente. Devido a esta ameaça, e após ocorrerem múltiplos acidentes em minas de ouro que levaram ao vazamento deste composto, a indústria mineira foi obrigada a procurar alternativas mais amigas do ambiente como: o cloreto, a tioreia, o iodo, o bromo e o tiosulfato de sódio. Estes dois últimos reagentes irão ser analisados num capítulo posterior (Hilson e Monhemius 2006, J. Logsdon, Hagelstein e Mudder 1999, Duarte 2015).

À semelhança do que acontece com outros metais, no ouro a lixiviação é bastante mais eficiente em partículas com grandes áreas superficiais em relação à sua massa. Assim a cominuição excessiva pode mostrar vantagens, uma vez que apesar de aumentar o consumo energético da operação, aumenta a quantidade de ouro exposto e por isso a sua recuperação (Wills e Napier-Munn 2006).

2.3.1.1 BROMO

A primeira utilização de bromo na dissolução de ouro foi documentada por Schaeffer, em 1882. Após várias alterações com o intuito de melhorar o processo, em 1942 Fink patenteou a produção in-situ de brometo (Schaeffer 1882, Fink e Putnam 1942).

A dissolução de ouro em bromo é considerada um processo eletroquímico, podendo ser descrito pela seguinte equação:



Equação 28

Este processo é afetado pela concentração de bromo e de ouro na solução, pelo pH e pelo potencial eletroquímico dos potenciais anódicos e catódicos. A Figura 6 mostra o diagrama Eh/pH deste sistema, a 25°C (Dadgar 1989).

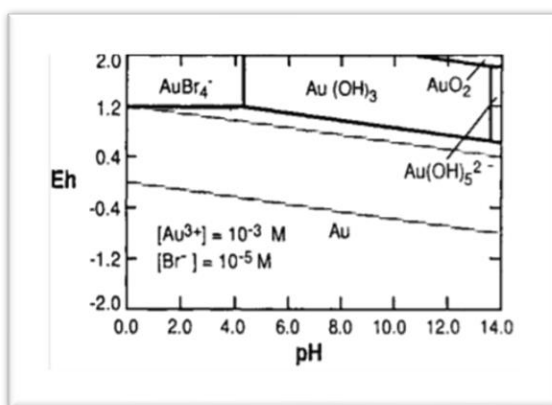


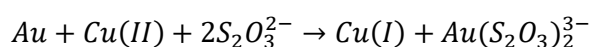
Figura 7 - Diagrama Eh/pH para o sistema Au-Br-H₂O a 25°C. Fonte: (Dadgar 1989).

Em 2017, Sousa et al. estudaram os parâmetros desta reação, obtendo 73 % de recuperação com uma solução aquosa constituída por NaBr, NaOCl, HCl e H₂O, a 95 °C, velocidade de rotação de 450 rpm, pH natural e relação de fases de 1 (Sousa, Futuro, et al., Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution 2017).

2.3.1.2 TIOSSULFATO DE SÓDIO

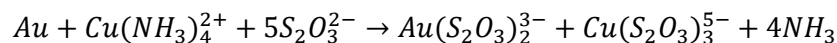
A primeira utilização de tiosulfato de sódio na dissolução de metais preciosos aconteceu em 1905, num processo denominado Patera, usado para extrair prata (Zhang e Senanayake 2016).

De forma a lixiviar minérios de ouro usando tiosulfato de sódio como reagente, é necessário adicionar cobre, que será o oxidante do sistema, e amônia, que estabiliza o Cu(II) ao mesmo tempo que o Cu(I) é estabilizado pela complexação com o tiosulfato de sódio. A reação química que traduz este sistema é (Jeffrey, Breuer e Choo 2001):

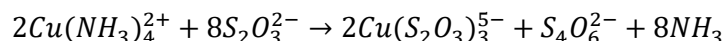


Equação 29

O sistema de lixiviação com tiosulfato de sódio é particularmente complicado devido à reação homogênea na redução do cobre pelo tiosulfato de sódio, uma vez que esta reação reduz os íons de cobre ao mesmo tempo que consome tiosulfato de sódio e ambos os componentes são essenciais para a lixiviação do ouro (Ha, et al. 2014).



Equação 30



Equação 31

As principais vantagens e desvantagens da sua utilização são:

- Vantagens (Zhang e Senanayake 2016):
 - Baixa toxicidade (foi utilizado vários anos como fertilizante, registrando-se um impacto ambiente relativamente baixo);
 - Os sais mais comuns (Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Ca^{2+}) são biodegradáveis, não sendo considerados perigosos pelos padrões Europeus;
 - Comparando com outros reagentes alternativos ao cianeto, atingiu altos valores de recuperação e velocidades de lixiviação rápidas;
 - Pode ser gerado a baixo custo, in situ.
- Desvantagens (Zhang e Senanayake 2016):
 - Requer uma fase de separação sólido-líquido, de forma a recuperar altas concentrações de reagentes não consumidos;
 - A sua degradação vai aumentar o custo dos reagentes, uma vez que a degradação dos aniões tem efeitos prejudiciais para a lixiviação e respetivo processo de recuperação;
 - Implica a utilização de amónia, um reagente volátil que pode facilmente contaminar os arredores do local;
 - O seu processamento envolve química complexa entre ouro, cobre e enxofre.
 - A sua aplicação obrigada a uma concentração entre 50 a 100 vezes mais do que seria necessário para a cianetação, e obriga a técnicas como a osmose inversa para o tratamento do lixivante (Choi e La Brooy 2014).

Em 2016, Sousa et al. estudaram os parâmetros desta reação, obtendo 44,7 % de recuperação com uma solução de tiosulfato de sódio, amónia e sulfato de cobre, à temperatura ambiente e com uma relação de fases de 0,4. Existindo uma fase de pré-tratamento, a recuperação de ouro com este reagente pode subir até aos 85,5 % (Sousa, Futuro e Fiúza, Thiosulfate Leaching of the Auriferous Ore from Castromil Deposit: A Case Study 2016).

2.3.2 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Nos últimos anos foram usados vários métodos de recuperação do ouro em soluções lixiviantes: cementação, precipitação, extração por solventes e finalmente, a adsorção. Comparando todos, a adsorção é o método mais apropriado para a recuperação do ouro de fontes com baixa concentração uma vez que consegue altas eficiências a baixo custo (Morcali, et al. 2015).

2.3.2.1 ADSORÇÃO

Em 1777, Fontana e Scheele observaram o aumento de moléculas de gás sobre superfícies sólidas. Este fenómeno, conhecido como adsorção, foi batizado apenas em 1881, por Kayser. É causado pela tensão superficial, resultando num aumento da concentração de moléculas de gás numa superfície sólida, ou então no aumento da concentração de uma substância dissolvida na interface entre uma fase líquida e uma fase sólida. Pode ser um processo químico (irreversível) ou físico (reversível), que é o caso dos carvões ativados (Rogans 2012, Roque-Malherbe 2018).

Sabendo que o gás ou a molécula dissolvida na fase líquida é denominada “adsorvato” e a superfície sólida é denominada “adsorvente”, a adsorção de uma fase líquida depende de fatores como o pH, o tipo de adsorvente, a solubilidade do adsorvato no adsorvente, a temperatura e a concentração de adsorção (Roque-Malherbe 2018).

A adsorção pode ser expressa como a alteração da concentração de adsorvato na solução. No equilíbrio:

$$n_i = n_1 + n_2 + n_1^s + n_2^s$$

Equação 32

onde: n_i é o número de moles da solução, i representa o estado inicial, n_1 e n_2 representam respetivamente o número de moles do soluto e solvente, e o sobrescrito “s” representa o estado adsorvido. Supondo que a massa da solução é m_{sol} , pode-se escrever as concentrações, c , de cada fase:

$$n_1^s = c_1 m_{sol}$$

Equação 33

$$n_2^s = c_2 m_{sol}$$

Equação 34

A expressão que demonstra a alteração da concentração, $\Delta\gamma_1 = \gamma_{1i} - \gamma_1$ (onde γ representa a fração molar do componente), que é a diferença da concentração inicial e a final do soluto, leva à equação:

$$\frac{n_0(\Delta\gamma_1)}{m_{sol}} = \frac{n_1^s}{m_{sol}} - \gamma_1 \left(\frac{n_1^s n_2^s}{m_{sol}} \right) = c_1 - \gamma_1 (c_1 + c_2)$$

Equação 35

O primeiro membro, $\frac{n_0(\Delta\gamma_1)}{m_{sol}}$, denominado “excesso de superfície”, traduz-se como o enriquecimento de soluto na fase adsorvida. Fazendo um gráfico com este membro versus γ_1 , obtém-se a isotérmica composta da adsorção líquida. De forma a ser possível utilizar na prática a isotérmica composta, é necessário extrair o excesso de superfície, função de n_1^s e n_2^s (Tien 2019, Kipling 1965).

Em termos operatórios, a adsorção pode ocorrer:

1. Em vasos agitados:
 - a. É considerada a maneira mais simples para promover o contacto entre o sólido e o líquido. Uma quantidade fixa de adsorvente é adicionada a uma solução de

concentração conhecida de adsorvato. Os dados recolhidos correspondem à alteração de concentração ao longo tempo. Não é um método apropriado para tratar grandes volumes de solução, e por isso costuma ser utilizado apenas para a caracterização de novos adsorventes (Tien 2019).

2. Em tanques de fluxo contínuo:
 - a. É o modo mais usado na aplicação em tratamento de águas e resíduos, onde se junta o adsorvente num passo particular do processo com o objetivo de retirar uma espécie de contaminante específica (Tien 2019).
3. Em leito-fixo:
 - a. Consiste na percolação da solução em colunas cheias de adsorvente. Quando o adsorvente saturar, é necessário proceder à sua eluição (Tien 2019).
4. Em leito móvel:
 - a. Consiste na movimentação do adsorvente e do adsorvato, que pode ocorrer em corrente contínua, contra-corrente (método mais utilizado) ou co-corrente (Tien 2019).

As isotérmicas de adsorção indicam a quantidade adsorvida em função da concentração na fase líquida a uma dada temperatura. Existem vários modelos, que serão abordados com mais profundidade no sub-capítulo 2.3.4.

2.3.2.1.1 ADSORVENTES

A escolha do adsorvente certo é crucial para um bom resultado da adsorção, e por isso a sua escolha deve ter em consideração múltiplos fatores, como: a capacidade de adsorção do adsorvato no adsorvente, a sua seletividade, regenerabilidade, compatibilidade com as condições operatórias e custo. A Tabela 6 explica a importância de cada característica do adsorvente (Tien 2019):

Tabela 6 - Características dos adsorventes. Adaptado de: (Tien 2019).

Tamanho, d_p	• Normalmente determinado com uma análise granulométrica. • Tem uma relação direta com a velocidade de adsorção. • Determina a queda de pressão necessária para atingir um certo rendimento em operações em leito fixo.		
Densidade, ρ_p	• É um fator determinante no cálculo da altura em leito-fixo.		
Porosidade, ε_p	• É indicador da estrutura interna do adsorvente, condicionando o valor da fração de espaço vazio numa amostra.		
Tamanho e distribuição de poros	• É indicador da estrutura porosa e do tamanho dos poros, que podem ser divididos nas seguintes categorias:		
	Microporos: até 20 Å	Mesoporos: entre 20 Å e 500 Å	Macroporos: mais de 500 Å
	• Apesar de ser um fator importante para a capacidade de adsorção, não se conhece a relação concreta entre os dois.		
Área superficial específica, S_g	• Dado que a adsorção é um fenómeno de superfície, a área superficial tem extrema importância. • Determina-se, por exemplo, com base no conhecimento do volume da camada molecular adsorvida.		

No caso da adsorção física, os fatores mais importantes são a área superficial e a polaridade, sendo que as interações são promovidas pelas forças de Van der Waals. Os carvões ativados são majoritariamente não-polares, tendo afinidade para espécies hidrofóbicas (Rogans 2012).

2.3.2.1.2 APLICAÇÕES DA ADSORÇÃO

A primeira utilização conhecida da adsorção tem mais de dois mil anos, estando registrada nos manuscritos de Sanskrit, onde se lê que o carvão natural é um bom meio filtrante para a água. Atualmente, após vários estudos sobre este fenômeno e o avanço da tecnologia, a adsorção é utilizada em diversas áreas, como se pode observar na Tabela 7 (Tien 2019).

Tabela 7 – Algumas aplicações da adsorção. Adaptado de: (Tien 2019, Bansal e Goyal 2005).

Adsorção da fase líquida	Adsorção da fase gasosa
Remoção de odores, sabores e cores de água de abastecimentos (a nível doméstico e industrial)	Recuperação de vapores de solventes orgânicos
Recuperação e concentração de proteínas e produtos farmacêuticos de suspensões diluídas	Captura de CO_2 , de forma a enfrentar as mudanças climáticas
Recuperação de ouro	Separação de ar
Degomação de produtos petrolíferos	Desidratação de gases
Tratamento avançado de águas residuais	Remoção de agentes tóxicos para proteção pessoal

2.3.2.2. CARVÃO ATIVADO

A adsorção de metais preciosos em solução usando em carvão ativado foi documentada pela primeira vez no início do século XIX. Já em 1890, no maciço de Witwatersrand, o carvão ativado começou a ser utilizado como alternativa à cementação por zinco. No entanto, a impossibilidade de reutilizar o carvão, aliado com os avanços tecnológicos da cementação, tornaram este processo inapto. Por volta de 1900, foi introduzido o primeiro uso de carvão ativado a nível industrial, na refinação de açúcar. Durante a primeira guerra mundial este material foi alvo de alta procura, dado que as suas características o tornavam indicado para a construção de máscaras contra gases. Atualmente, este tipo de material é amplamente utilizado na remoção de maus odores, tratamento de águas, na indústria alimentar, química e farmacêutica, na purificação de ar poluído pela queima de combustíveis, entre outros. Uma vez que existe a possibilidade de o regenerar e reutilizar, a utilização do carvão tem crescido progressivamente na indústria extrativa, sendo utilizado na recuperação de ouro, prata e outros metais (Marsden e House 2006, Bansal e Goyal 2005).

O termo “carvão ativado” envolve uma variada gama de materiais carbonáceos que possuem um alto grau de porosidade e uma grande área superficial. Normalmente são preparados em forma granular ou em pó, ou, em casos especiais, em formas esféricas, fibrosas ou em tecido, sendo obtidos a partir da combustão total, parcial, ou decomposição térmica de várias substâncias carbonáceas (como madeira, caroços grandes, turfa, cascas de coco, ...). É o adsorvente mais utilizado para adsorção líquido-sólido (Roque-Malherbe 2018, Bansal e Goyal 2005).

A preparação do carvão ativado envolve duas etapas: a carbonização do material numa atmosfera inerte a cerca de 800 °C; e a ativação do carvão, cujo objetivo é aumentar o volume das partículas e o diâmetro dos seus poros. A carbonização dos materiais concede-lhes uma grande capacidade de adsorção devido ao rearranjo das camadas de grupos aromáticos, criando estruturas microporosas complexas (Figura 8) que, aliadas às forças de resistência mecânica e aos grupos funcionais da partícula, podem permitir valores de adsorção até 3000 m²/g em casos excecionais. O produto de ativação varia com o agente ativante, o material original e o processo de carbonização: normalmente utilizam-se atmosferas ou vapor de dióxido de carbono, a temperaturas entre os 950 e os 1000 °C. Com a combustão, ocorre uma corrosão preferencial oxidando as partículas em zonas distintas desenvolvendo novamente a área superficial (Bansal e Goyal 2005, Roque-Malherbe 2018, Alsehlhi 2020).

Em termos estruturais, considera-se que têm uma estrutura microcristalina que difere da grafite devido a um maior espaçamento entre camadas, que estão mais desorganizadas. A capacidade de adsorção depende deste fator físico, mas também das forças de Van der Waal (Bansal e Goyal 2005).

No que toca às restantes características, os carvões ativados mais utilizados possuem (Tien 2019, Jiang, et al. 2018):

- Densidades entre 500 e 900 kg/m³;
- Porosidade entre 40 e 70 %;
- Área específica superficial entre 200 e 2000 m²/g;
- Tamanho de poros entre 2 e 1600 nm;
- Composição: 0.5 % N, 0.5 % H, 1.0 % S, 6 a 7 % O e 88 % C.

Complexos de ouro são altamente adsorvíveis pelo carvão ativado, normalmente granular em 3 sistemas de contacto distintos (Yannopoulos 1991):

1. Carvão em polpa – o carvão ativado é misturado com a polpa lixiviada e adsorve o ouro na fase líquida;
2. Carvão na lixiviação – o carvão ativado é adicionado aos tanques de lixiviação em conjunto com o minério, adsorvendo o ouro simultaneamente à lixiviação;
3. Carvão em colunas – o carvão ativado é colocado em colunas e adsorve o ouro à medida que um licor purificado percola.

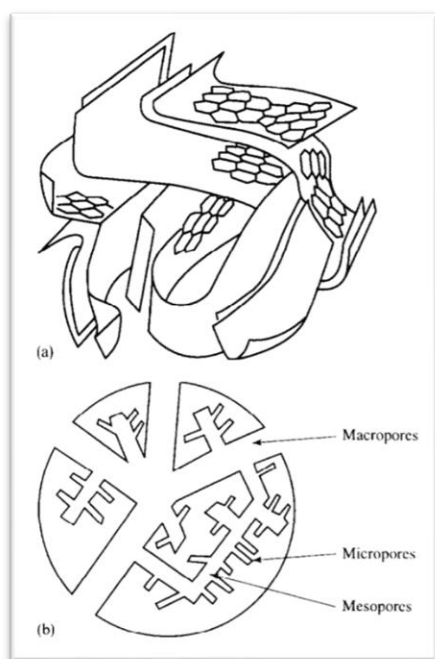


Figura 8 - Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (a) e estrutura porosa de uma partícula (b). Fonte: (Rodríguez-Reinoso, 1998).

2.3.3 DESSORÇÃO DO OURO

Tal como o nome indica, a eluição ou dessorção é o processo inverso da adsorção. Assim sendo, invertendo os fatores que favorecem a adsorção, promove-se a dessorção. Existem vários

métodos para promover esta separação, principalmente baseados na dessorção a altas temperaturas por soluções diluídas de eletrólitos (substâncias que, quando dissolvidas em água, resultam numa solução que conduz eletricidade) (Bansal e Goyal 2005, Rogans 2012, Chang 2010).

O objetivo desta etapa é produzir um licor mais concentrado que o lixiviado inicial, para posterior extração do metal utilizando eletrólise ou cementação com zinco (Yannopoulos 1991).

2.3.3.1 FATORES CONDICIONANTES

Os principais fatores condicionantes deste processo são (Rogans 2012):

- Temperatura:
 - a. Quanto maior a temperatura, mais rápida a cinética do processo. Normalmente, os equipamentos são pressurizados e trabalham a mais de 100 °C.
- Velocidade de escoamento:
 - a. É necessário manter uma alta velocidade de forma a garantir a mobilização e arrastamento dos iões de ouro presentes no adsorvente.
 - b. A solução deve ser constituída por água e compostos puros.

2.3.3.2 TÉCNICAS DE DESSORÇÃO

O processo de dessorção, também conhecido como eluição, consiste na percolação de um solvente numa coluna preenchida com adsorvente saturado. No caso específico da dessorção do ouro em carvão ativado, há três técnicas usadas na indústria: o processo Zadra, o método AARL e o Micron Research (Van Deventer e Van Der Merwe 1993, Tien 2019).

2.3.3.2.1 PROCESSO ZADRA

Em 1952, face à necessidade de estudar a dessorção no carvão ativado e a sua reutilização, foi publicado um método para a dessorção do ouro e prata. Esse processo, atualmente denominado Processo Zadra, consiste na dessorção seletiva de metais utilizando uma lavagem com uma solução de 1 % NaOH e 0,1 % NaCN, a temperaturas entre 85 °C e 95 °C (Zadra, Engel e Heinen 1952).

O processo Zadra foi o primeiro processo que permitiu obter altos níveis de recuperação na dessorção de ouro e prata adsorvidos em carvão ativado, à pressão atmosférica. Após a dessorção, os metais eram recuperados a partir de eletrólise. Os valores de recuperação de metal atingiam os 97 %, em ciclos que envolviam a carga, lixiviação e eluição do carvão, que só perdia subtilmente a sua eficiência a partir dos 15 ciclos (Zadra, Engel e Heinen 1952).

De forma a obter menores tempos de eluição, foram desenvolvidas 5 técnicas baseadas na transferência de massa de um composto solúvel de ouro, proporcionada pelo gradiente de concentração e altas temperaturas: Zadra atmosférico, Zadra sob-pressão, Zadra com uso de solventes orgânicos, método AARL e o processo Micron Research (Yannopoulos 1991, Freitas e Costa 2002).

O método atmosférico realiza-se numa coluna de aço carbono, a pressão atmosférica, com uma duração de 24 a 72 horas dependendo do carregamento do carvão. Apesar de possuir baixo investimento e baixo custo operatório, devido ao longo tempo de ciclo é utilizado apenas em pequenas operações (Freitas e Costa 2002).

O método sob-pressão realiza-se entre os 120 e os 140 °C, entre 3 a 5 atm, o que reduz: o ciclo de eluição para 8 a 14 horas; o consumo de reagentes; e o tamanho da coluna de dessorção. A coluna tem de ser em aço inoxidável, o que aumenta o investimento inicial e o custo operacional (que também é afetado pela necessidade de ciclos de aquecimento e refrigeração do eluente) (Freitas e Costa 2002).

O método com solventes orgânicos inclui uma solução com 20 % de etanol ou metanol, à pressão atmosférica. O ciclo de eluição é de 6 a 12 horas, no entanto há o risco de explosões e incêndios devido ao uso do solvente orgânico (que também aumenta o custo operatório devido à sua volatilização). Uma das vantagens é a possibilidade de reutilizar o carvão ativado mais vezes (Freitas e Costa 2002).

2.3.3.2.2 MÉTODO AARL

O método do Laboratório de Pesquisa Anglo-Americano, mais conhecido por AARL, foi desenvolvido para combater a cinética lenta do primeiro processo Zadra. Consiste no tratamento do carvão ativado carregado com uma solução a 3 % de HCl a altas temperaturas durante pelo menos 30 minutos, seguido de mais 30 minutos embebido numa solução de cianeto cáustico entre 100 e 120 °C. Após esta fase, a coluna é lavada com água a altas pressões. Nestas condições, é possível obter altas recuperações em apenas 6 a 8 horas (Banini e Stange 1994).

2.3.3.2.3 MICRON RESEARCH

O processo Micron Research envolve embeber o carvão numa solução com alta concentração em cianeto, 5 a 10 % NaCN e 2 % NaOH, durante 2 horas à temperatura ambiente. A dessorção ocorre numa coluna de destilação fracionada cheia com carvão carregado e vapores de metanol a 65 °C, durante 8 a 10 horas. Existe também uma etapa de condensação, de forma a recuperar o metanol. À semelhança do que acontece com o processo Zadra com solventes orgânicos, a maior desvantagem é o custo do solvente orgânico (Freitas e Costa 2002).

2.3.4 MODELOS

2.3.4.1 ISOTÉRMICAS

O equilíbrio de adsorção define-se como o momento a partir do qual a velocidade a que as partículas/iões são adsorvidas iguala a velocidade a que são dessorvidas. A partir desse momento não se verifica qualquer alteração na concentração do adsorvato na solução. Como o estado de equilíbrio caracteriza várias componentes do sistema, criou-se uma expressão empírica que é frequentemente usada: o coeficiente de distribuição, K_d (Richardson, Harker e Backhurst 2002, Qada, Allen e Walker 2006).

$$K_d = \frac{[S - M]}{[M_T]}$$

Equação 36

onde: S representa a concentração do adsorvente, M representa a concentração do adsorvato, [S-M] representa a concentração adsorvida em mg/g, [M_T] representa a concentração total dissolvida em mg/dm³ e K_d é o coeficiente de distribuição, em dm³/g. K_d define-se como uma constante de equilíbrio (Qada, Allen e Walker 2006).

A capacidade de adsorção de um adsorvente para um certo adsorvato é caracterizada pelas interações entre: a concentração de adsorvato na fase líquida, C_e; a concentração do adsorvato na fase sólida, q_e; e a temperatura, T. Representando graficamente C_e e q_e a uma temperatura constante, obtém-se uma isotérmica de adsorção. A forma da isotérmica oferece informações sobre a homogeneidade/heterogeneidade da superfície do adsorvente, sendo importante para o desenho dos sistemas de adsorção (Qada, Allen e Walker 2006).

É possível agrupar a maioria das isotérmicas de fisiossorção em seis tipos, exemplificados na Figura 9 (Sing 1982). Atualmente, esta classificação é conhecida como “classificação IUPAC”.

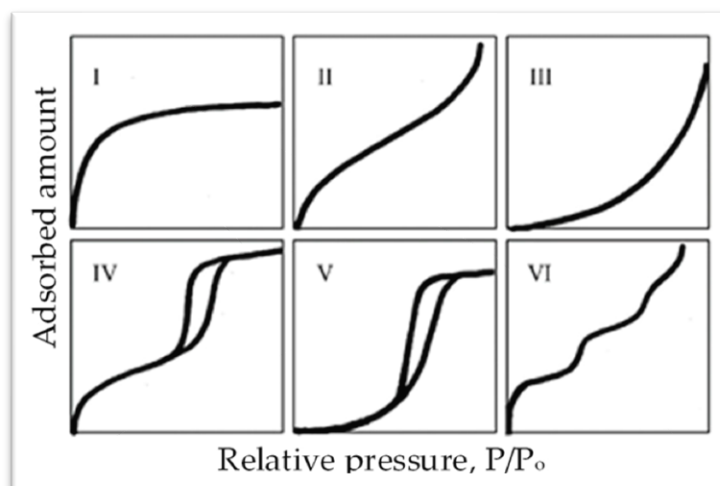


Figura 9 - Classificação IUPAC para isotérmicas de adsorção. Fonte: (Bedia, et al. 2018) .

Tabela 8 - Descrição dos tipos de isotérmicas. Adaptado de: (Sing 1982) .

Tipo de Isotérmica	Descrição
I	Isotérmica reversível. Resulta de adsorventes microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como carvões ativados. O passo limitante é o volume de microporos acessíveis, e não a sua área superficial específica.
II	Isotérmica reversível. Resulta de adsorventes não porosos ou macroporosos. Representa tanto adsorção em monocamada como em multicamada. A localização do ponto de inflexão indica o estado em que a adsorção em monocamada fica completa e começa a adsorção em multicamadas.

Tipo de Isotérmica	Descrição
III	Isotérmica reversível. Não é obtida normalmente. Representa, por exemplo, adsorção de vapor de água por carvões puros e não-porosos. Indica que a interação adsorvente-adsorvato é mais fraca que a relação adsorvato-adsorvato.
IV	Resulta de adsorventes industriais mesoporosos. Está associada à condensação capilar que ocorre nos mesoporos. A parte inicial está associada à adsorção em monocamada e multicamada, como acontece no tipo II.
V	Não é obtida normalmente. Resulta de alguns adsorventes porosos. Relaciona-se com o tipo III devido às fracas interações adsorvente-adsorvato.
VI	Representa a adsorção multicamada passo a passo em superfícies uniformes e não porosas. Cada “degrau” representa a capacidade de monocamada para cada camada. Resulta, por exemplo, da adsorção de árgon em grafite a uma temperatura específica.

De forma a correlacionar o equilíbrio na adsorção na fase líquida de um componente, utilizam-se principalmente as isotérmicas de Langmuir e Freundlich. Os dados necessários devem ser medidos experimentalmente, usando modelos de adsorção ou correlações empíricas (Roque-Malherbe 2018).

2.3.4.1.1 ISOTÉRMICA DE LANGMUIR

Em 1918, Langmuir criou um modelo com os seguintes pressupostos (Langmuir 1918) (Keller e Staudt 2005):

1. A adsorção ocorre num número definido de locais;
2. Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula de adsorvato (adsorção em monocamada);
3. Todos os locais são energeticamente equivalentes;
4. Considera-se que não há interações entre moléculas adsorvidas.

A expressão resultante é:

$$q_e = \frac{q_{max} K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}}$$

Equação 37

onde: q_e (mg/g) é a quantidade de soluto adsorvida por g de adsorvente; q_{max} (mg/g) é a quantidade de adsorvato adsorvido em equilíbrio; C_{eq} (mg/L) é a concentração em equilíbrio; e K_{ads} (L/g) é a constante de adsorção de Langmuir. A sua forma linearizada é:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_{ads} q_{max}} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}}$$

Equação 38

Representando graficamente $\frac{1}{q_e}$ versus $\frac{1}{C_{eq}}$, é possível obter os coeficientes q_{max} e K_{ads} . O coeficiente angular da reta informa sobre a energia de ligação e a capacidade máxima de adsorção, que é o inverso do coeficiente linear (Carvalho 2014).

Nesse modelo é possível calcular o valor do fator de separação, R_L , obtido a partir da seguinte equação (Nascimento, et al. 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{ads} * C_{inicial}}$$

Equação 39

Este valor, calculado a partir da concentração inicial e da constante de adsorção de Langmuir, indica o grau de desenvolvimento do processo e pode ser interpretado como um coeficiente de partilha dos iões/moléculas entre a solução e o carvão ativado. A Tabela 9 indica a relação entre este fator e a possibilidade de adsorção:

Tabela 9 - Relação entre o fator de separação e o tipo de isotérmica. Adaptado de: (Nascimento, et al. 2014).

Fator de Separação	Tipo de Isotérmica
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Analisando os valores de R_L , podemos concluir que:

- Se R_L está compreendido entre 0 e 1, isso significa que o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável;
- Se $R_L > 1$ o soluto prefere a fase líquida à sólida;
- Se $R_L = 1$ a isotérmica é linear.

2.3.4.1.2 ISOTÉRMICA DE FREUNDLICH

Freundlich, aplicando trabalhos de outros autores, divulgou um modelo adaptado a adsorções não ideais em superfícies heterogéneas:

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/k_{esp}}$$

Equação 40

onde: K_F é a constante de adsorção de Freundlich, relacionada com a capacidade do adsorvente adsorver o adsorvato, e k_{esp} uma constante relacionada com a heterogeneidade da superfície. K_F e k_{esp} podem ser determinadas a partir da linearização da expressão anterior (Nascimento, et al. 2014):

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{k_{esp}} \ln(C_{eq})$$

Equação 41

Este modelo é empírico, e apesar de não ser linear a isotérmica pode assumir uma forma linear quando $k_{esp}=1$. Uma vez que contempla a formação de multicamadas de adsorvato, a quantidade adsorvida tende para infinito (Carvalho 2014).

Dado que o valor de k_{esp} fornece informações sobre a interação entre o adsorvato e o adsorvente, é possível ligá-lo à possibilidade de adsorção:

Tabela 10 - Relação entre o valor da constante de afinidade entre espécies e o tipo de isotérmica. Adaptado de: (Nascimento, et al. 2014).

Valor de k_{esp}	Tipo de isotérmica
$1 < k_{esp} < 10$	Favorável
$k_{esp} = 1$	Linear
$k_{esp} < 1$	Desfavorável

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de k_{esp} a variar entre 1 e 10. Assim sendo:

- Quanto maior o valor de k_{esp} (menor valor de $1/k_{esp}$), mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente;
- Quando $1/k_{esp} = 1$, as energias são idênticas para todos os locais de adsorção, ou seja, a isotérmica de adsorção é linear;
- Quando $1/k_{esp} > 1$, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre ambos.

2.3.4.1.3 DETERMINAÇÃO DA ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO

Um dos métodos para determinar experimentalmente a isotérmica de adsorção consiste em colocar, em vários gobelés, diferentes massas de adsorvente e seguidamente perfazer o volume com uma solução de concentração em adsorvato conhecida. Fatores como a agitação, temperatura e tempo de contacto entre adsorvato e adsorvente devem ser constantes. Terminado o tempo de contacto, que deve ser superior ao tempo de equilíbrio determina-se a concentração de adsorvato em cada gobelé. Esses valores devem ser passados para um gráfico que relacione a concentração de adsorvato em cada fase, de onde se pode retirar a capacidade máxima de adsorção e a relação do sistema com a temperatura (Nascimento, et al. 2014).

2.3.4.2 MODELO CINÉTICO PARA ADSORÇÃO

De forma a modelar os dados cinéticos, utiliza-se o modelo matemático apresentado na equação 42, que relaciona a recuperação em metal (avaliada pela percentagem de adsorvato removido da solução) com a capacidade de carga do carvão ativado nos vários locais de adsorção.

$$\eta = (1 - e^{-k_h t}) * (R_{\infty} - F_l) + (1 - e^{-k_l t}) * F_l$$

Equação 42

Onde: k_h representa uma capacidade de adsorção mais alta e por isso mais rápida, que ocorre quando ainda há muitos locais disponíveis; k_l representa uma capacidade de adsorção mais baixa e por isso mais lenta, que ocorre quando o carvão começa a ficar carregado; R_∞ representa a recuperação limite e F_l representa a percentagem de locais disponíveis no carvão ativado para adsorção do adsorvato, mas de menor capacidade de adsorção, ou seja, de velocidade de adsorção mais lenta.

2.3.4.2.1 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

De forma a descobrir experimentalmente este parâmetro, preparam-se vários gobelés que contêm uma massa fixa de adsorvente e um volume de solução fixo de concentração em adsorvato conhecida. Fatores como pH e agitação devem ser otimizados e mantidos constantes. Como a experiência envolve a recolha de uma amostra para posterior análise, de forma a garantir que as condições se mantêm semelhantes, devem ser preparados tantos gobelés como o número de amostras que é suposto recolher. As amostras são recolhidas em intervalos de tempo pré-determinados (Nascimento, et al. 2014).

Conhecendo a cinética de adsorção, obtém-se informações sobre a percentagem de adsorção pelo tempo, o tempo de equilíbrio, a velocidade da reação, a energia de ativação e vários parâmetros termodinâmicos (Nascimento, et al. 2014).

2.4 TRABALHOS PRELIMINARES

Devido ao interesse económico e ambiental em encontrar reagentes alternativos à lixiviação do ouro, este é um tema amplamente estudado.

Em 2014, Vicente realizou uma dissertação do MEMG, na FEUP com o tema “Ensaio exploratório de lixiviação de minérios de ouro”. O principal objetivo era investigar a resposta de dois minérios auríferos do jazigo de Castromil à lixiviação com cianeto de potássio, comparar os resultados com os obtidos utilizando malononitrilo, perceber a cinética das reações de dissolução, determinar os principais fatores condicionantes do processo, e compreender a variabilidade e influência de métodos de análise química através de vários equipamentos de fluorescência de raios-X. Os principais resultados são (Vicente 2014):

- Para a amostra A (elevado teor em ferro e enxofre):
 - Os rendimentos obtidos foram considerados demasiado baixos para um minério de alto teor.
- Para a amostra B (elevado teor em sulfuretos de ferro e arsénio):
 - Rendimento de 22,8 % ao final de 12 horas e 36,8 % ao final de 24 horas, com as condições iniciais:
 - KCN 0,2 % (w/w);
 - Relação S/L de 2:1;
 - Temperatura entre 60 e 95°C.
- O malononitrilo não é considerado um reagente alternativo viável, uma vez que não é eficiente, apresenta um alto perigo de manuseamento, é tóxico e instável em condições de pH extremas.

Em 2015, Duarte realizou uma dissertação no MEMG com o tema “Alternative Reagents To Cyanide in Gold Leaching – A Case Study: Application of the Ammoniacal-Thiosulphate System on Castromil Ores”. O principal objetivo deste trabalho era determinar e otimizar o rendimento da lixiviação com tiosulfato de sódio de duas amostras de minério proveniente da mina de Castromil, para posterior comparação com os valores obtidos na cianetação (Duarte 2015).

Após vários ensaios com variações na concentração de tiosulfato de sódio, cobre e amónia, temperatura e agitação, obtiveram-se os seguintes resultados (Duarte 2015):

- Para a amostra de minério sulfuretado:
 - Concentração de:
 - Tiosulfato de sódio: 1 M;
 - Cobre: 0,01 M;
 - Amónia: 2 M;
 - Velocidade de agitação: nível 0;
 - Temperatura: 40 a 45°C.
- Para a amostra de minério oxidado:
 - Concentração de:
 - Tiosulfato de sódio: 0,5 M;
 - Cobre: 0,01 M;
 - Amónia: 3 M;
 - Velocidade de agitação: nível 0;
 - Temperatura: 40 a 25 °C.

Em 2018, Lahtinen et al. publicaram um relatório denominado “Tools for Sustainable Gold Mining in Europe – Final Report of SUSMIN – project”, que, entre outros, incluía dois capítulos da responsabilidade da UP: Sistemas de informação geográfica e métodos geofísicos para prospeção de jazigos de ouro (FCUP); Reagentes alternativos à lixiviação do ouro com cianeto (FEUP) (Lahtinen, et al. 2018). No âmbito do referido projeto foram publicados dois artigos:

1. Em 2016, um artigo sobre “Thiosulfate Leaching of the Auriferous Ore from Castromil Deposit: A Case Study”, com o objetivo de contribuir para o estudo de reagentes alternativos ao cianeto e também analisar o processo de lixiviação do minério de Castromil. Os resultados indicam que:
 - a. Utilizando uma solução de lixiviação com 1 M de tiosulfato de sódio, 2 M de amónia e 0,01 M de sulfato de cobre, à temperatura ambiente e com uma relação sólido/líquido de 0,4 obtém-se uma recuperação em ouro de 44,7 %;
 - b. Aplicando um pré-tratamento ao minério, que permite a oxidação de alguns minerais sulfuretados, a recuperação em ouro sobe até aos 85,5 %;
 - c. Para o minério de Castromil, com pré-tratamento, a lixiviação com tiosulfato de sódio é uma alternativa à cianetação (Sousa, Futuro e Fiúza, Thiosulfate Leaching of the Auriferous Ore from Castromil Deposit: A Case Study 2016).
2. Em 2017, um artigo sobre “Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution”, com o mesmo objetivo que o ponto anterior. Os resultados são:
 - a. Utilizando uma solução de lixiviação com 4,4 g de NaBr, 30 mL de NaOCl, 42 mL de HCl e 2 8mL de H₂O por 100 mL de solução, a 95 °C, uma relação

sólido/líquido de 1, e agitação de 450 rpm a pH natural obtém-se uma recuperação em ouro de 73 %;

- b. Aplicando um pré-tratamento ao minério, oxidando os sulfuretos, a recuperação sobe até aos 89 %;
- c. Adicionando oxidantes, a recuperação sobe até aos 80 %;
- d. A cinética de dissolução para o bromo é muito superior à obtida com o cianeto: para obter recuperações na ordem dos 80 % são necessárias 4 horas para o bromo e 24 horas para o cianeto.
- e. Para o minério de Castromil, a lixiviação com bromo é uma boa alternativa à cianetação (Sousa, Futuro, et al., Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution 2017).

3. MATERIAIS E METODOLOGIAS

3.1 O JAZIGO DE CASTROMIL

Há 2000 anos, no jazigo de ouro onde se encontram as Minas de Ouro de Castromil, o povo romano desenvolveu atividades de extração aurífera. Devido às técnicas de extração usadas, que envolviam desmontes a céu aberto de grandes quantidades de rocha, este local recebeu a designação popular de “Covas de Castromil”. Uma vez que possui características mineralógicas, litológicas, paleontológicas e geomorfológicas com relevância evidente, este local é considerado como Património Geomineiro (Minas de Castomil:Paredes s.d.).

3.1.1 ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO

As Minas de Ouro de Castromil localizam-se a cerca de 20 km da cidade do Porto, na freguesia de Sobreira, no Concelho de Paredes.



Figura 10 - Distrito do Porto, com destaque a vermelho para o Concelho de Paredes. Adaptado de: <http://irmaos.net/recursos/porto.html>.

O conhecido “jazigo de Covas de Castromil” estende-se para SE, alcançando a Serra da Quinta: por isso, é também conhecido como “Depósito de Castromil-Serra da Quinta”. A divisão entre estas zonas é realizada pelo Rio Sousa e também pelo caminho de ferro (Lima, Mendonça e Félix 2008).

3.1.2 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A área em estudo localiza-se na Zona Centro Ibérica, apresentando unidades metassedimentares do Silúrico incluindo xistos (negros grafitosos, cinzentos e negros, e mosqueados), lilitos e grauvaques pertencentes ao Anticlinal de Valongo, intruídas por gratinóides orogénicos de grão grosseiro, porfiróides (essencialmente biotíticos) dispostos

numa larga faixa lateralmente ao cisalhamento correspondente ao sulco do Carbonífero Dúrico-Beirão. Os metassedimentos contactam com as rochas graníticas aflorantes através de uma falha de orientação NW-SE de movimento inverso, ao longo da qual se instalou um aplito. A origem das corneanas, que passam gradualmente aos xistos mosqueados aflorantes, resulta da intrusão dos granitóides que provocou um metamorfismo térmico nos grauvaques do Silúrico. Existem várias deformações correspondentes à formação do Anticlinal de Valongo, dobramento de terrenos, intrusão de massas graníticas e a instalação de granitóides pós-orogénicos não aflorantes. A preencher as fraturas de direcção NW-SE e NE-SW, encontram-se massas e filões aplíticos, pegmatíticos e aplito-pegmatíticos. Também sobre estas direcções, encontram-se massas e filões de quartzo leitoso e de origem hidrotermal, frequentes tanto no aplito como no granito, ricos em óxidos de ferro resultantes da alteração dos sulfuretos (Mendonça, et al. 2006, Medeiros, Pereira e Moreira 1980).

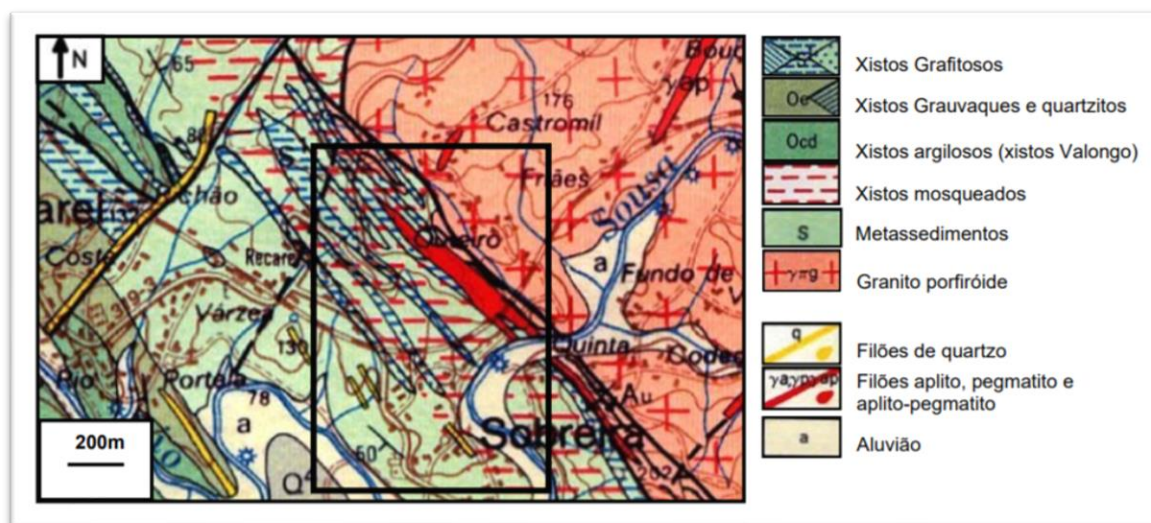


Figura 11-Extracto da folha 9-D (Penafiel), da Carta Geológica de Portugal. Fonte: (Lima, et al. 2006).

3.1.2.1 MINERALIZAÇÃO E PARAGÉNESE

Em 2003, estudos levaram à proposta de um modelo genético, apresentado na Figura 12. Este modelo indica que depois da formação do granito mais antigo, ocorreu uma segunda intrusão granítica nos metassedimentos. A massa de granito mais recente resulta da solidificação da maioria do magma da intrusão granítica. A parte que não solidificou originou magmas graníticos, que após a sua movimentação deram origem aos aplitos. Os fluídos magmáticos, em conjunto com os fluídos aquosos provenientes da superfície, permaneceram em movimento até que ficaram aprisionados na zona de falha entre o granito mais antigo e os metassedimentos. Foi este movimento, que provocou a remobilização das partículas de ouro dos metassedimentos, que levou à sua precipitação e acumulação na zona de falha (Lima, et al. 2006, Vallance, Cathelineau e Boiron, et al. 2003).

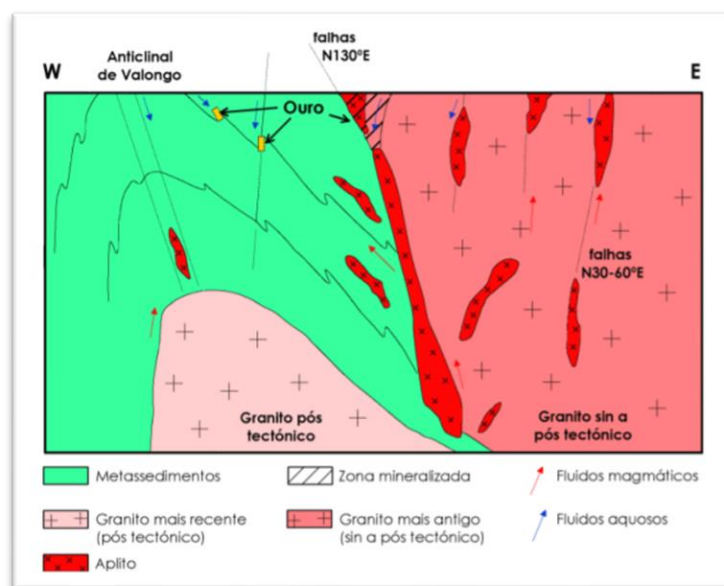


Figura 12 - Modelo genético adaptado de (Vallance, Cathelineau e Boiron, et al. 2003) .

Recentemente, estudos de prospeção nas Minas de Castromil determinaram um teor médio de mineralização de, aproximadamente, 2 g/t em Au, principalmente disseminado ao longo de veios nas rochas ígneas. O ouro surge na forma de *electrum* (liga de ouro com alguma prata) em partículas microscópicas. Encontra-se, principalmente, em microfraturas, ou na superfície dos grãos de pirite ou englobados em óxidos secundários (Priberam s.d., Lima, et al. 2006, Vallance, Cathelineau e Shepherd, et al. 2001).

No que diz respeito à amostra utilizada neste estudo, foram observados vários modos de ocorrência de *electrum*: acolhido em óxidos de ferro; hospedado em sulfuretos; incluídos no quartzo e nos sulfuretos que preenchem as fraturas mais recentes, ou na superfície dos grãos (Lahtinen, et al. 2018).

3.2 CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

3.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A amostra em estudo, identificada como CSQ19, foi recolhida para estudos de processamento mineral para o projeto SUSMIN, de um afloramento granítico macroscopicamente identificado como um “óxido”. A sua mineralogia inclui escorodite e goethite associados a pirite, arsenopirite, bismuto e quartzo, sendo que alguns cristais de pirite incluem calcopirite, pirrotite, galena e esfalerita (Lahtinen, et al. 2018).

A composição química da amostra encontra-se na Tabela 11:

Tabela 11 - Composição química do CSQ19, adaptado de (Lahtinen, et al. 2018) .

ELEMENTO	CSQ19	ELEMENTO	CSQ19
Al (%)	0,86	Na (%)	0,01
B (ppm)	<10	Ni (ppm)	10
Ba (ppm)	220	P (ppm)	2950
Be (ppm)	4,4	Pb (ppm)	5620
Bi (ppm)	175	S (%)	0,41
Ca (%)	0,01	Sb (ppm)	112
Cd (ppm)	3.2	Sc (ppm)	1
Co (ppm)	3	Sr (ppm)	19
Cr (ppm)	18	Th (ppm)	<20
Cu (ppm)	379	Ti (%)	<0,01
Fe (%)	20,4	Tl (ppm)	<10
Ga (ppm)	<10	U (ppm)	40
Hg (ppm)	2	V (ppm)	97
K (%)	0,15	W (ppm)	<10
La (ppm)	10	Zn (ppm)	90
Mg (%)	0,01	As (%)	3,4
Mn (ppm)	32	Ag (ppm)	38,1
Mo (ppm)	28	Au (ppm)	15,75

Dada a elevada concentração em Au, que atinge os 15,75 ppm, considera-se que a amostra é indicada para este estudo.

3.2.2 COMINUIÇÃO

A primeira etapa do trabalho laboratorial consistiu em moer a amostra inicial: como é possível de observar no esquema da Figura 13, a amostra original encontrava-se em sacos de 1 kg, moídos primariamente no moinho de discos do laboratório do DEM.

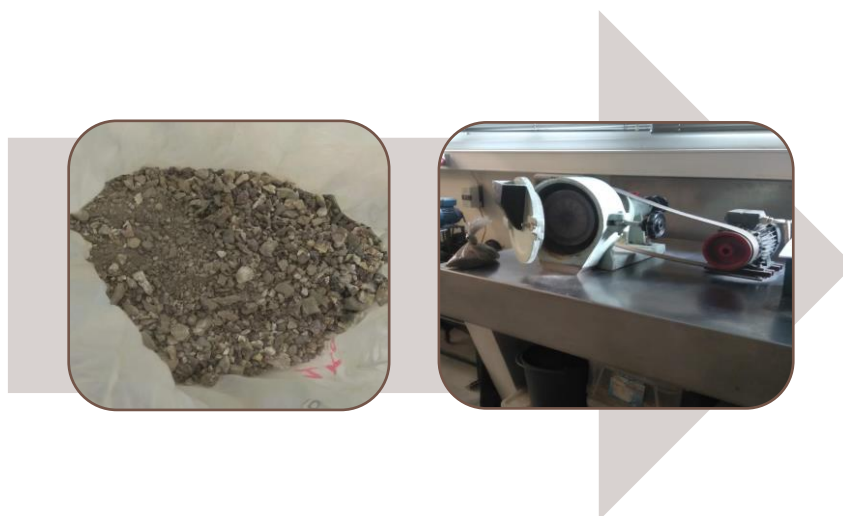


Figura 13 - Amostra original de Castromil (esquerda) e Moinho de Discos do DEM (direita).

Após a moagem primária, o material foi sujeito a uma nova cominuição: como mostra a Figura 14, foi utilizado o moinho de anéis do laboratório do DEM. O tempo de residência foi de cerca de 20 segundos.



Figura 14-Amostra antes (esquerda) e depois (direita) de ser reduzida no Moinho de Anéis do DEM (centro).

3.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Finalizado o processo de cominuição, o material foi misturado de forma a retirar uma amostra representativa para realizar uma análise granulométrica. Esta foi feita em duas partes: em primeiro lugar por crivagem usando uma série de crivos (série de Tyler) com malhas de 800 μm , 600 μm , 425 μm , 300 μm , 212 μm e 150 μm , e um agitador de peneiros, com um tempo de residência de 20 minutos; o passante foi analisado usando o granulômetro laser, Mastersizer2000 da Malvern, do laboratório de Hidromineralurgia do DEM. Estas etapas estão ilustradas na Figura 15.



Figura 15-Amostra moída (esquerda); Série de crivos utilizado na caracterização granulométrica (centro); Mastersizer 2000 do DEM (direita).

Os resultados encontram-se nas seguintes Tabelas e Figuras:

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO

Tabela 12 - Análise granulométrica acima dos 150 μm .

MALHA (μm)	MINÉRIO (g)	MINÉRIO (%)	CUMULANTE INFERIOR (%)
	0	0	100
850	0,47	0,09	99,90
600	4,26	0,84	99,06
425	20,44	4,05	95,01
300	34,3	6,80	88,21
212	52,47	10,40	77,81
150	60,22	11,93	65,88
BASE	332,49	65,89	0
SOMA	504,65	100	

Tabela 13 - Análise granulométrica abaixo dos 150 μm .

MALHA (μm)	MINÉRIO (% TOTAL)	MINÉRIO (g)	CUMULANTE INFERIOR (%)
	0	0	100
125	0,61	3,06	97,41
106	0,86	4,32	96,11
90	1,34	6,78	94,07
75	1,71	8,64	91,47
63	2,15	10,87	88,2
53	2,46	12,44	84,46
45	2,96	14,93	79,97
38	52,70	265,93	0
SOMA	65,90	332,52	

A curva granulométrica obtida com os valores das Tabelas 12 e 13 resulta de análises em 2 aparelhos distintos e, por isso, apresenta uma forma pouco usual para este tipo de representação. Uma vez que não existem partículas com granulometria superior a 1 mm, o material foi novamente uniformizado com o objetivo de retirar uma amostra representativa para ser analisada no Mastersizer2000. A curva granulométrica obtida está representada na Figura 17, onde se pode observar que assume o formato em “S” previsto. Analisando os valores, conclui-se que cerca de 60% do material de encontra abaixo dos 200 μm , que é a gama granulométrica ideal para o processo de lixiviação.

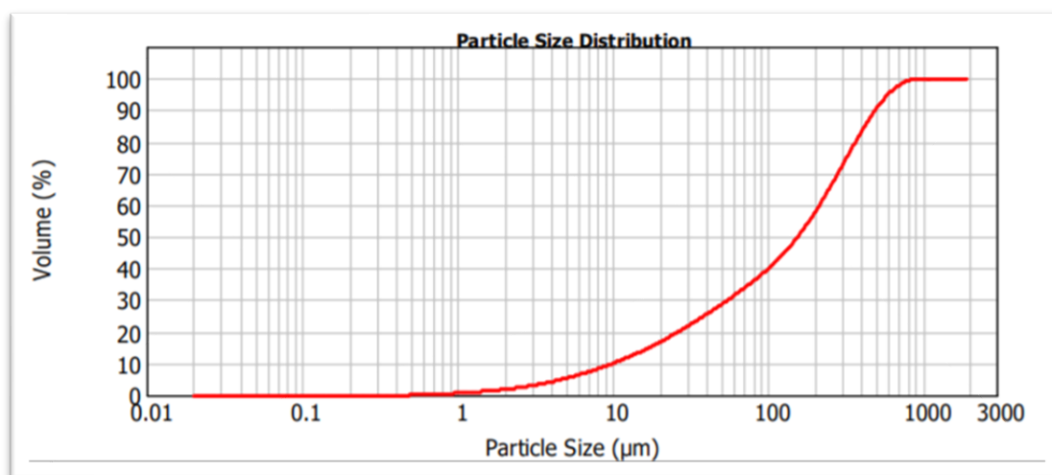


Figura 16-Curva granulométrica do material, obtida no Mastersizer2000 do DEM.

3.3 PROCEDIMENTO GERAL DOS ENSAIOS

3.3.1 LIXIVIAÇÃO

3.3.1.1 LIXIVIAÇÃO COM BROMO

Finalizada a etapa de preparação do material, foi iniciada a lixiviação. Repetiram-se as condições operatórias otimizadas num estudo anterior, mencionado no capítulo 2.4 (Sousa, Futuro, et al., Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution 2017).

Procedeu-se ao ensaio de lixiviação da seguinte forma:

1. Num reator de 500 mL, pousado numa manta de aquecimento, colocou-se:
 - a. 300 g de amostra;
 - b. 13,2 g de NaBr;
 - c. 126 mL de HCl;
 - d. 84 mL de H₂O.
2. Após fechar o reator, colocou-se um tubo de condensação, um agitador e um termómetro;
3. Deixou-se a lixiviação ocorrer durante 6h, a 95°C com uma agitação de aproximadamente 450 rpm;

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO



Figura 17 – Preparação do minério e do reagente para iniciar a lixiviação com bromo.

4. Desligaram-se todos os componentes e deixou-se o reator arrefecer até uma temperatura que possibilitou o seu manuseamento (cerca de 45 minutos);
5. Colocou-se um funil de Buchner dentro de um balão Kitasato, ligado a uma bomba de vácuo, de forma a filtrar a polpa de lixiviação;



Figura 18 – Filtração da polpa de lixiviação com bromo e soluções resultantes.

6. Mediu-se e reservou-se o lixiviado;
7. Realizaram-se duas lavagens com volumes conhecidos de água destilada, que foram armazenados e identificados, à semelhança do que aconteceu com o bolo húmido.

3.3.1.2 LIXIVIAÇÃO COM TIOSSULFATO DE SÓDIO

De forma a realizar uma lixiviação utilizando tiosulfato de sódio, repetiram-se as condições operatórias otimizadas num estudo anterior, mencionado no capítulo 2.4 (Sousa, Futuro e Fiúza, Thiosulfate Leaching of the Auriferous Ore from Castromil Deposit: A Case Study 2016):

1. Num reator de 500 mL com agitador, colocou-se:
 - a) 200 g de amostra;
 - b) 150 mL de H_2O ;
 - c) 250 mL de solução:
 - i. 99,3 g de Tiosulfato de sódio pentahidratado;
 - ii. 1 g de Sulfato de Cobre;
 - iii. 15 mL de NH_3 ;
 - iv. Perfaz-se o restante volume com água destilada.
2. Deixou-se a lixiviação ocorrer durante 8h em reator aberto, sem alteração de temperatura e com uma velocidade de agitação de cerca de 450 rpm;



Figura 19 – Reagentes sólidos utilizados (tiosulfato de sódio pentahidratado e sulfato de cobre) no balão volumétrico.

3. Colocou-se um funil de Buchner dentro de um balão Kitasato, ligado a uma bomba de vácuo, de forma a filtrar a polpa de lixiviação;
4. Mediu-se e reservou-se o lixiviado;



Figura 20 -Filtração da polpa de lixiviação com tiosulfato de sódio e soluções resultantes.

5. Realizou-se uma lavagem com água destilada, cuja solução resultante foi armazenada e identificada, à semelhança do que aconteceu com o bolo húmido.

3.3.2 ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção foi utilizado carvão ativado comercial proveniente de cascas de coco.

3.3.2.1 DETERMINAÇÃO DA ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO

De forma a determinar a isotérmica de adsorção para o carvão ativado de cascas de coco, realizou-se o seguinte ensaio:

1. Com uma solução padrão de ouro, produziu-se 500 mL de solução com concentração em $\text{Au}=20 \text{ mg/L}$;
2. Distribuiu-se a solução por 8 gobelés devidamente identificados;
 - a. Colocaram-se diferentes volumes de solução e massas de carvão em cada um:
 - i. 25 mL de solução com 2 g; 1,5 g; 1 g; 0,5 g; 0,13 g e 0,07 g de carvão ativado;
 - ii. 0,07 g de carvão em 50 mL e 75 mL de solução;
3. Armazenaram-se os gobelés, agitando-os sempre que possível;



Figura 21 - Preparação para ensaio de isotérmica de adsorção.

4. Passadas 24 horas, filtrou-se o conteúdo de cada gobelé utilizando um filtro de Buchner e um balão Kitasato ligado a uma bomba de vácuo;
5. Identificaram-se e armazenaram-se todas as soluções resultantes;
6. Analisaram-se todas as amostras no espectrofotómetro de absorção atómica, determinando-se a concentração de adsorvato na solução;
7. Realizou-se um balanço de massa, de forma a determinar a quantidade de Au adsorvida pelo carvão ativado em cada gobelé;

8. Calculou-se a capacidade de carga do carvão ativado (massa de Au adsorvida por cada grama de carvão ativado);
9. Desenhou-se o gráfico com os dados experimentais e realizaram-se os ajustes para as isotérmicas de Freundlich e Langmuir, escolhendo a de melhor ajuste.



Figura 22 - Filtragem e armazenamento das amostras para cálculo da isotérmica de adsorção na solução padrão.

De forma a determinar a isotérmica de adsorção para as diferentes soluções de lixiviação, mimizou-se o procedimento anterior, alterando apenas alguns pontos:

- No ensaio com o lixiviado com bromo:
 - a. O volume de solução em cada gobelé foi de 25 mL;
 - b. A massa de carvão ativado foi de 0,04 g; 0,07 g; 0,13 g; 0,26 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g; 2,0 g; 2,5 g; 3,75 g e 5,0 g.
- No ensaio com o lixiviado com tiosulfato de sódio:
 - a. O volume de solução em cada gobelé foi de 20 mL;
 - b. A massa de carvão ativado foi de 0,01 g; 0,03 g; 0,05 g; 0,1 g; 0,21 g; 0,4 g; 0,8 g e 2,0 g.



Figura 23 - Filtragem e armazenamento das amostras para cálculo da isotérmica de adsorção na solução de lixiviação de Bromo.

3.3.2.2 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de determinar a cinética de adsorção, realizou-se o seguinte procedimento:

1. Preparam-se 5 gobelés identificados, colocando em cada um 15 mL de solução padrão com 20 mg/L de Au:
 - a) Preparam-se 5 amostras de 0,6 g de carvão ativado;
2. Colocaram-se os gobelés em agitadores, mantendo constante a temperatura e a agitação;
3. Promoveu-se o contacto entre o carvão ativado e a solução, alterando o tempo de contacto:
 - a) 1 minuto, 3 minutos, 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos.
4. Finalizado o tempo de contacto, a solução foi filtrada e armazenada.
5. Os ensaios foram feitos em triplicado

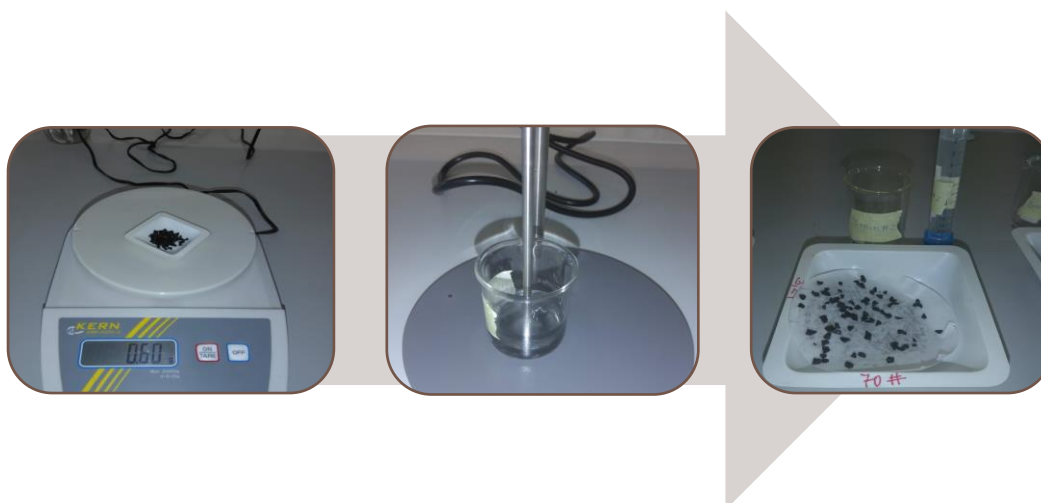


Figura 24 – Preparação e realização do ensaio cinético para a adsorção com solução padrão.

6. Analisou-se, no espectrofotómetro de absorção atómica, a concentração de adsorvato em todas as amostras.
7. Calculou-se a percentagem de Au adsorvido para os diferentes tempos, utilizando uma média dos valores obtidos;
8. Desenhou-se o gráfico com a percentagem de Au adsorvida (% de remoção) *versus* tempo. Posteriormente ajustaram-se os valores a um modelo cinético de adsorção.

De forma a calcular a cinética de adsorção para as diferentes soluções de lixiviação, mimicou-se o procedimento anterior, alterando a solução padrão para as soluções reais. No caso do lixiviado com tiosulfato de sódio, devido à escassez de solução, alteraram-se alguns parâmetros:

- Foi realizado apenas um ensaio;
- O volume de solução foi de 10 mL e a massa de carvão ativado de 0,4 g;
- Adicionou-se um novo tempo de contacto: 30 segundos.

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO

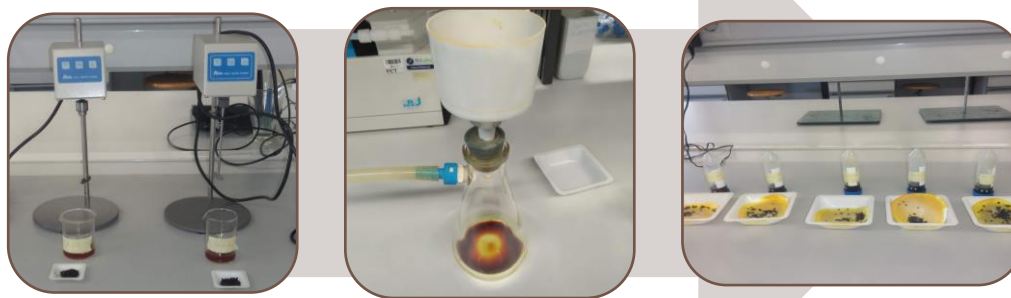


Figura 25 - Preparação e realização do ensaio cinético para a adsorção com solução de lixiviação com bromo.

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DAS LIXIVIAÇÕES

4.1.1 LIXIVIAÇÃO COM BROMO

Com o objetivo de obter um volume de alguns litros de solução de lixiviação com ouro, foram realizados 5 ensaios de lixiviação. Os primeiros três foram realizados em Março e apenas analisados no final de Maio. A análise visual dos lixiviados que tinham sido acondicionados em frascos fechados, mostrou que existia um depósito sólido (Figura 27), indicando a probabilidade de precipitação do ouro.



Figura 26 - Depósito encontrado nos lixiviados com bromo.

Após a análise no espectrofotômetro, confirmou-se o esperado: as soluções já não tinham quantidades interessantes de Au em solução: as concentrações dos lixiviados rondavam os 10 mg/L e as lavagens 5 mg/L, por isso essas soluções foram descartadas. Realizaram-se dois novos ensaios, cujos resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados das lixiviações com bromo.

Amostra	Tempo lix (h)	Volume (L)	Concentração (mg/L)	Concentração final (mg/L)
LIX #4	4	0,209	22,81	20,04
LAV 1 #4		0,100	11,13	
LIX #5	4	0,200	23,49	
LAV 1 #5		0,086	15,68	

Analisando os resultados, decidiu-se misturar os licores com as soluções das primeiras lavagens, obtendo cerca de 0,595 L com uma concentração em Au de 20,04 mg/L. Todos os ensaios de adsorção com este reagente foram realizados utilizando esta solução.

4.1.2 LIXIVIAÇÃO COM TIOSSULFATO DE SÓDIO

Foi realizada apenas uma lixiviação utilizando este reagente, cujo resultado se apresenta na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultado da lixiviação com tiossulfato de sódio.

Amostra	Tempo ensaio (h)	Volume (L)	Concentração total (mg/L)	Massa ouro (mg)
LIX T #1	7,00	0,24	15,00	3,60
LAV 1 T #1		0,23	5,20	1,19

Uma vez que os teores obtidos são baixos, optou-se por utilizar apenas a solução de lixiviado. Todos os ensaios de adsorção com este reagente foram realizados com os 0,24 L com concentração em Au de 15 mg/L.

4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 ADSORÇÃO DO OURO LIXIVIADO COM BROMO

4.2.1.1 ENSAIO CINÉTICO

A Tabela 16 contém os resultados obtidos no ensaio cinético utilizando o lixiviado com bromo. O volume de solução e a quantidade de carvão foram os mesmos para todos os ensaios, variando apenas o tempo de contacto. Com a intenção de obter os resultados mais reais possíveis, foram realizados 3 ensaios para cada tempo de contacto, utilizando a sua média aritmética para construir o modelo cinético.

Para calcular a percentagem de remoção do Au da solução (% remoção) foi utilizada a seguinte equação:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{\text{Quantidade de Au adsorvido pelo carvão (mg)}}{\text{Quantidade de Au na solução inicial (mg)}} \times 100$$

Equação 43

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO

Tabela 16 - Resultados do ensaio cinético para lixiviado com bromo.

Tempo (min)	Concentração (mg/L)	Ouro na solução (mg)	Ouro adsorvido (mg)	Remoção (%)	Remoção (média) (%)
1	6,26	0,09	0,21	68,76	72,59
1	3,16	0,05	0,25	84,24	
1	4,73	0,07	0,23	76,42	
3	4,13	0,06	0,24	79,41	78,67
3	4,07	0,06	0,24	79,69	
3	4,63	0,07	0,23	76,92	
5	5,16	0,08	0,22	74,25	86,47
5	2,38	0,04	0,26	88,11	
5	3,04	0,05	0,25	84,82	
10	1,84	0,03	0,27	90,81	92,2
10	1,3	0,02	0,28	93,51	
10	1,55	0,02	0,28	92,26	
15	1,12	0,02	0,28	94,4	93,37
15	1,25	0,02	0,28	93,75	
15	1,61	0,02	0,28	91,96	

Por serem considerados *outliers*, foram descartados dois valores: o primeiro ensaio dos 5 minutos (74,25 %) e o segundo ensaio do minuto 1 (84,24 %). A Figura 28 representa o gráfico obtido com os restantes valores da % de remoção de ouro da solução para diferentes tempos.

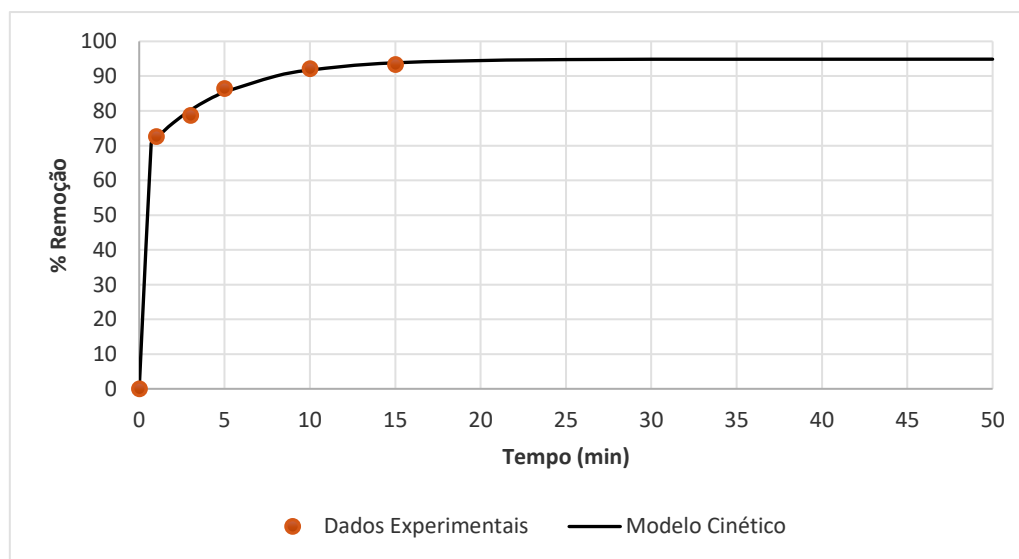


Figura 27 - Gráfico da cinética de adsorção da solução de bromo.

Aos dados experimentais foi feita uma tentativa de ajuste a um modelo de combinatórias de cinéticas de primeira ordem. Se a adsorção seguisse uma cinética de 1ª ordem seria de esperar que a variação do rendimento, em escala logarítmica, com o tempo se ajustasse a uma reta, o que não acontece. Por isso, por analogia com alguns processos característicos do processamento de minérios, supôs-se que o formato não linear da curva se poderia decompor

num conjunto de retas, representando cada uma delas uma cinética de primeira ordem, em que a cada uma corresponderia uma diferente velocidade de adsorção. Essa combinação de cinéticas pode ser traduzida pela equação 42, anteriormente apresentada.

Utilizando a ferramenta *Solver* do Excel, ajustaram-se os dados experimentais ao referido modelo cinético, obtendo os parâmetros apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros obtidos para ajuste a modelo cinético com solução de bromo.

R_{∞}	F_l	k_l	k_h
0,949	0,284	0,220	34,241

Com a substituição dos parâmetros na equação mencionada, obtém-se a equação 44:

$$\eta = -0,665e^{-32,241t} - 0,284e^{-0,22t} + 0,949$$

Equação 44

que permite determinar o rendimento da operação de adsorção ao longo do tempo.

Observando a Figura 28, é possível concluir que a cinética de adsorção do carvão para esta solução é bastante rápida, uma vez que pouco depois dos 15 minutos o equilíbrio já foi atingido. No que toca aos parâmetros obtidos pelo modelo matemático, é possível retirar várias informações sobre a adsorção nesta solução: a remoção máxima de Au neste tipo de carvão ativado é de cerca de 95 %; a velocidade com que a adsorção ocorre varia entre os 34,241 e 0,22, sendo que 28,4 % do material recuperado foi adsorvido na fase em que a adsorção se fazia com maior dificuldade.

4.2.1.2 ISOTÉRMICA

A Tabela 18 indica os valores obtidos para o ensaio de determinação de isotérmica utilizando o lixiviado com bromo com concentração inicial de 20,04 mg/L de Au. O volume de solução (25 mL) e tempo de contacto (24 h) são iguais para todos os ensaios, variando apenas a quantidade de carvão ativado.

Tabela 18 - Resultados do ensaio de isotérmica de adsorção para lixiviado com bromo.

Carvão ativado (g)	Concentração (mg/L)	Ouro na solução (mg)	Ouro adsorvido (mg)	Remoção (%)	qe (mg Au / g carvão)
0,04	10,11	0,25	0,25	49,58	6,09
0,07	10,12	0,25	0,25	49,52	3,54
0,13	3,23	0,08	0,42	83,88	3,23
0,26	3,73	0,09	0,41	81,40	1,57
0,50	0,47	0,01	0,49	97,64	0,98
1,00	0,04	0,00	0,50	99,82	0,50
1,50	0,00	0,00	0,50	100,00	0,33
2,00	0,00	0,00	0,50	100,00	0,25
2,50	0,00	0,00	0,50	100,00	0,20
3,75	0,00	0,00	0,50	100,00	0,13
5,00	0,00	0,00	0,50	100,00	0,10

Por serem considerados *outliers*, foram ignorados os valores obtidos para 0,04 g e 0,26 g. Descartaram-se também todos os ensaios em que a massa de carvão era superior a 1,5 g, uma vez que acima desse valor o carvão ativado já estaria saturado. A Figura 29 representa os pontos obtidos e o seu ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich.

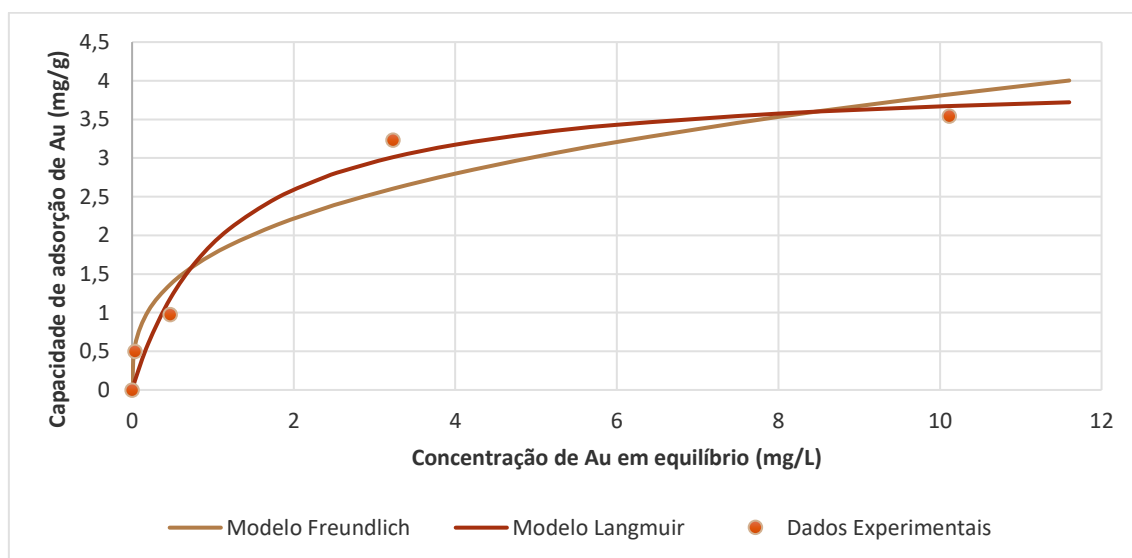


Figura 28 - Isotérmica de adsorção para lixiviação com bromo.

Tabela 19 - Parâmetros para ajuste a modelos de isotérmicas de adsorção com bromo.

LANGMUIR			FREUNDLICH		
$q_{\max}$ (mg/g)	k_{ads} (L/g)	R^2	k_F	k_{esp}	R^2
4,094	0,861	0,995	1,755	2,974	0,987

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotérmica utilizando a ferramenta *Solver* do Excel. Analisando as isotérmicas da Figura 29 verifica-se que, quer os dados experimentais, quer os ajustes às isotérmicas de Langmuir de Freundlich se ajustam a isotérmicas do tipo I (Figura 9), o que significa que a adsorção é reversível e extremamente favorável, uma vez que permite a extração de quantidades relativamente altas mesmo em baixos valores de adsorvato em solução.

É também possível concluir que o melhor ajuste dos dados experimentais é conseguido com o modelo de Langmuir com $R^2=0,995$ (Tabela 19), indicando que a adsorção ocorre em monocamada, sem interações adsorvato-adsorvato. O passo limitante deste processo é o volume de microporos disponíveis no carvão ativado, que são energeticamente equivalentes. Quanto aos parâmetros, obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de 4,094 mg Au / g de carvão, e uma constante de adsorção de 0,861 L/g.

Com o valor dos parâmetros obtidos da isotérmica de Langmuir, é possível calcular o coeficiente de partilha, R_L , habitualmente designado por fator de separação.

$$R_L = \frac{1}{k_{ads} \times c_{inicial}} = \frac{1}{0,861 \times 20,04} = 0,0548$$

Equação 45

O valor obtido, $R_L = 0,0548$, confirma que a isotérmica é de tipo I – isotérmica favorável – e que o soluto prefere a fase sólida.

Para construir estes modelos foram utilizados apenas 5 pontos experimentais, o que é francamente insuficiente, no entanto foi difícil conseguir condições experimentais para a obtenção de outros pontos. Um dos problemas encontrados foi a granulometria do carvão ativado (Figura 30), que dificultava a pesagem de massas com valores pequenos. As alternativas para resolver o problema da elevada granulometria do carvão seriam:

1. Aumentar o volume de solução de lixiviação;
2. Diminuir a granulometria do carvão.

Das duas soluções possíveis, a única que não alteraria as condições experimentais da adsorção seria a primeira, mas não foi realizada porque o volume de lixiviado não o permitiu. A segunda alternativa não é viável porque a diminuição da granulometria implicaria um aumento na superfície de adsorção, uma vez que a diminuição dos grãos traduzir-se-ia numa maior área superficial e consequentemente num aumento da capacidade de carga do carvão. Por isso, a isotérmica foi construída apenas com 4 dados experimentais.



Figura 29 – Partículas de carvão ativado e quantidade utilizada nos ensaios isotérmicos.

4.2.2 ADSORÇÃO DO OURO LIXIVADO COM TIOSSULFATO DE SÓDIO

4.2.2.1 ENSAIO CINÉTICO

A Tabela 20 contém os resultados obtidos no ensaio cinético utilizando o lixiviado com tiosulfato de sódio. O volume de solução e a quantidade de carvão foram os mesmos para todos os ensaios, variando apenas o tempo de contacto. Dada a escassez de lixiviado e a impossibilidade temporal de produzir mais solução, foi realizado apenas um ensaio.

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO

Tabela 20 - Resultados do ensaio cinético para lixiviado com tiosulfato de sódio.

Tempo (min)	Concentração (mg/L)	Ouro na solução (mg)	Ouro adsorvido (mg)	Remoção (%)
15,00	11,23	0,11	0,04	25,12
10,00	9,75	0,10	0,05	35,01
5,00	11,52	0,12	0,03	23,17
3,00	10,72	0,11	0,04	28,53
1,00	11,43	0,11	0,04	23,81
0,50	11,72	0,12	0,03	21,89

Por serem considerados *outliers*, foram descartados 2 valores: o de 15 minutos (25,12 %) e o de 5 minutos (23,17 %). A Figura 31 representa o gráfico obtido com os restantes valores da percentagem de remoção pelo tempo.

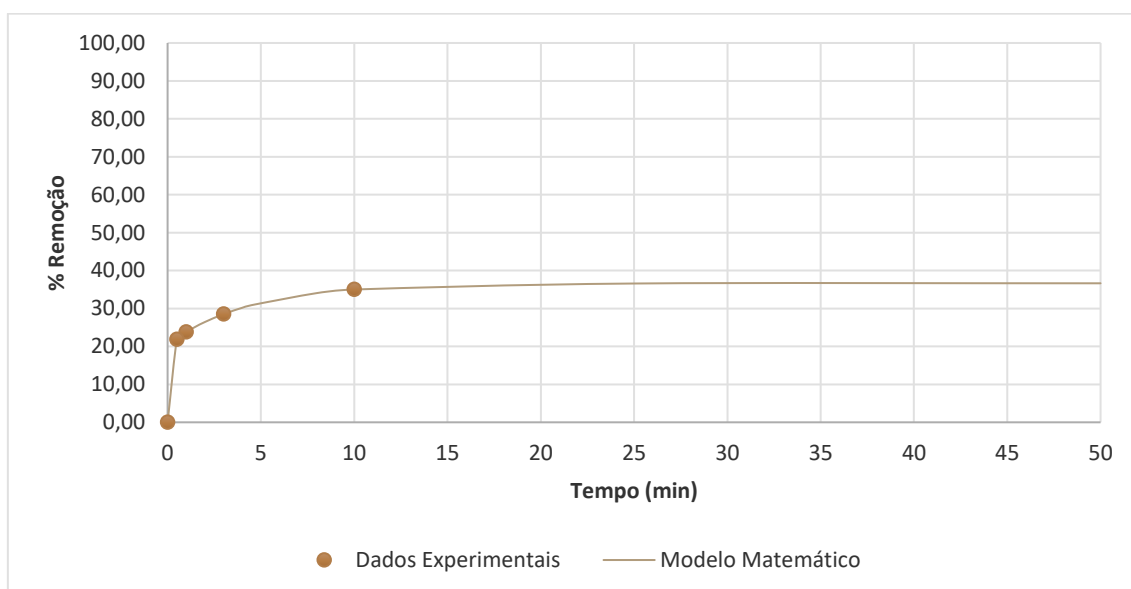


Figura 30 - Gráfico da cinética de adsorção da solução de tiosulfato de sódio.

Utilizando a ferramenta *Solver* do Excel, realizou-se o ajuste dos resultados experimentais ao modelo cinético, obtendo os parâmetros apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros obtidos para ajuste a modelo cinético com solução de tiosulfato de sódio.

R_{∞}	F_l	k_l	k_h
0,367	0,161	0,229	8,028

Com a substituição dos parâmetros no modelo obteve-se a equação 46, que permite a determinação do rendimento da operação de adsorção ao longo do tempo.

$$\eta = -0,665e^{-32,241t} - 0,284e^{-0,22t} + 0,367$$

Equação 46

O ensaio cinético utilizando o lixiviado com tiosulfato de sódio foi o último a ser realizado e, por isso, os tempos escolhidos foram os mesmos que nos outros ensaios.

Como pode ser observado, e comparando com o ensaio feito com o lixiviante de bromo, a percentagem de remoção de ouro pelo carvão foi muito menor. Por exemplo, ao fim de 10 minutos de remoção era 92,2 % e neste atingiu apenas os 35,01 %.

Estas diferenças poderão ter duas interpretações possíveis:

- A cinética de adsorção, no caso dos licores de lixiviação com tiosulfato é mais lenta, e por isso deveriam ser recolhidos dados em tempos de contacto muito superiores;
- O carvão ativado tem mais afinidade com os compostos de enxofre presentes na solução, sendo eles a ganhar a competição pelos locais de adsorção disponíveis.

4.2.2.2 ISOTÉRMICA

A Tabela 22 indica os valores obtidos para o ensaio de determinação de isotérmica utilizando a lixiviação com tiosulfato de sódio com concentração em Au de 15 mg/L. O volume de solução (20 mL) e tempo de contacto (24 h) são idênticos para todos os ensaios, variando a quantidade de carvão ativado.

Tabela 22 - Resultados do ensaio de isotérmica de adsorção para lixiviado com tiosulfato de sódio.

Carvão ativado (g)	Concentração (mg/L)	Ouro na solução (mg)	Ouro adsorvido (mg)	Remoção (%)	qe (mg Au / g carvão)
0,01	15,00	0,30	0,00	0,00	0,00
0,03	15,00	0,30	0,00	0,00	0,00
0,05	15,00	0,30	0,00	0,00	0,00
0,10	15,00	0,30	0,00	0,00	0,00
0,21	12,87	0,26	0,04	14,20	0,20
0,40	13,49	0,27	0,03	10,07	0,07
0,80	10,76	0,22	0,08	28,27	0,11
2,00	8,98	0,18	0,12	40,17	0,06

Em consequência de ser um *outlier*, foi descartado o valor obtido para 0,4 g de carvão. Eliminaram-se também os valores abaixo de 0,21 g de carvão, uma vez que não adsorveram qualquer quantidade de Au. A Figura 32 representa os restantes pontos obtidos e o seu ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich.

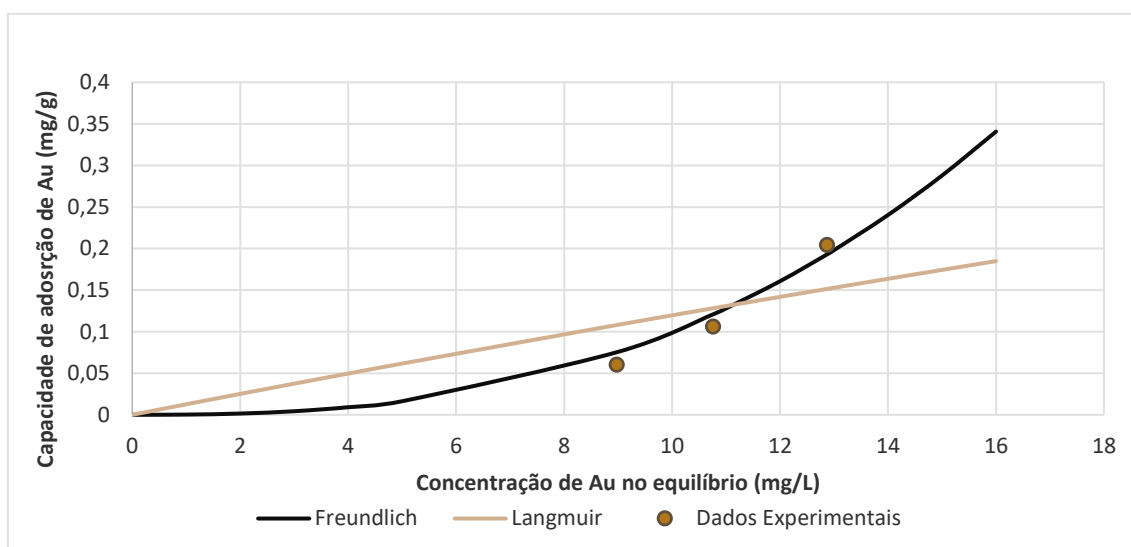


Figura 31 - Isotérmica de adsorção para lixiviado com tiosulfato de sódio.

Tabela 23 - Parâmetros para ajuste a modelos de isotérmicas de adsorção com tiosulfato de sódio.

LANGMUIR			FREUNDLICH		
$q_{\max}$ (mg/g)	k_{ads} (L/g)	R^2	k_F	k_{esp}	R^2
2,027	0,0063	0,952	0,00024	0,383	0,995

Observando o gráfico e a Tabela 23 é possível concluir que o modelo com melhor ajuste é o de Freundlich com $R^2=0,995$ e que a isotérmica é de tipo III, indicando que a interação adsorvente-adsorvato é mais fraca que a interação adsorvato-adsorvato. Este formato é característico da eluição, sendo por isso desfavorável à adsorção.

Analisando os parâmetros, rapidamente se conclui que praticamente não existiu adsorção: todas as constantes relacionadas com a capacidade de adsorção estão extremamente perto de zero.

Avaliando o valor de $k_{\text{esp}} = 0,383$, reforça-se que a isotérmica é desfavorável uma vez que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente, existindo uma forte atração intermolecular entre os dois.

À semelhança do ensaio com lixiviado com bromo, as isotérmicas foram construídas por pouquíssimos pontos experimentais. A solução para este problema seria alterar as condições experimentais da adsorção, utilizando quantidades superiores de carvão ativado e assim aumentar a percentagem de remoção obtida. No entanto, por falta de volume de lixiviado, foi impossível realizar um novo ensaio.

4.2.3 ADSORÇÃO DO OURO UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO PADRÃO

Com o objetivo de estudar o processo de adsorção do ouro sem este ter qualquer “competição” na conquista dos locais disponíveis, repetiram-se os ensaios anteriores, nas mesmas condições, utilizando uma solução padrão com concentração em Au de 20 mg/L (semelhante à do lixiviado com bromo (20,04 mg/L)).

4.2.3.1 ENSAIO CINÉTICO

A Tabela 24 contém os resultados obtidos no ensaio cinético utilizando a solução padrão. O volume de solução e a quantidade de carvão foram os mesmos para todos os ensaios, variando apenas o tempo de contacto. Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, foram realizados 3 ensaios para cada tempo de contacto, utilizando a sua média aritmética para construir o modelo cinético. A Figura 32 representa o gráfico obtido com os valores da percentagem de ouro removido da solução para diferentes tempos.

Tabela 24 - Resultados do ensaio cinético usando uma solução padrão.

Tempo (min)	Concentração (mg/L)	Ouro na solução (mg)	Ouro adsorvido (mg)	Remoção (%)	Remoção (média) (%)
1	5,11	0,08	0,22	74,47	76,98
1	4,01	0,06	0,24	79,96	
1	4,7	0,07	0,23	76,5	
3	0,67	0,01	0,29	96,67	96,67
3	0,56	0,01	0,29	97,2	
3	0,77	0,01	0,29	96,15	
5	0,4	0,01	0,29	98,02	97,73
5	0,27	0	0,3	98,63	
5	0,51	0,01	0,29	97,45	
10	0,22	0	0,3	98,89	98,89
10	0,22	0	0,3	98,9	
10	0,22	0	0,3	98,88	
15	0	0	0,3	100	100
15	0	0	0,3	100	
15	0	0	0,3	100	

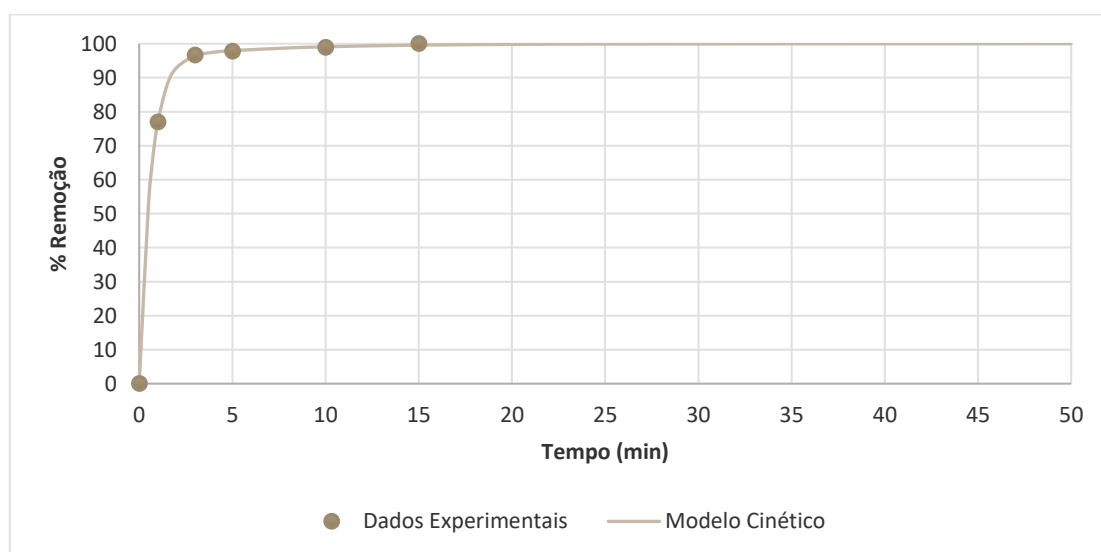


Figura 32 - Gráfico da cinética de adsorção da solução padrão.

Fazendo o ajuste dos resultados experimentais ao modelo cinético, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Parâmetros obtidos para ajuste a modelo cinético com solução padrão.

R_{∞}	F_l	k_l	k_h
1	0,040	0,158	1,603

Com a substituição dos parâmetros no modelo obteve-se a equação 47, que permite a determinação do rendimento da operação de adsorção ao longo do tempo.

$$\eta = -0,96e^{-1,603t} - 0,04e^{-0,158t} + 1$$

Equação 47

Observando a Figura 33, deduz-se que a cinética de adsorção é extremamente rápida, alcançando valores superiores a 96 % ao fim de 3 minutos. Sobre os valores dos parâmetros obtidos depreende-se que: a remoção máxima em Au desta solução é de 100 %; os valores de taxa de adsorção são extremamente próximos, indicando uma adsorção praticamente imediata.

4.2.3.2 ISOTÉRMICA

A Tabela 26 apresenta os valores obtidos para o ensaio de determinação de isotérmica utilizando a solução padrão. O tempo de contacto (24 h) é idêntico para todos os ensaios.

Tabela 26 - Resultados do ensaio de isotérmica de adsorção com solução padrão.

Volume solução (L)	Carvão ativado (g)	Concentração (real) (mg/L)	Ouro na solução (mg)	Ouro adsorvido (mg)	Remoção (%)	qe = mg Au / g carvão
0,025	2,00	0,00	0,00	0,50	99,99	0,25
0,025	1,50	0,05	0,00	0,50	99,77	0,33
0,025	1,00	0,06	0,00	0,50	99,72	0,50
0,025	0,50	0,11	0,00	0,50	99,44	0,99
0,025	0,13	0,94	0,02	0,48	95,32	3,67
0,025	0,07	3,16	0,08	0,42	84,20	6,01
0,050	0,07	10,44	0,52	0,48	47,83	6,83
0,025	0,03	11,60	0,29	0,21	42,00	6,91
0,025	0,02	13,16	0,33	0,17	34,20	10,00
0,075	0,07	11,08	0,83	0,67	44,63	9,56

Por serem considerados *outliers*, foram descartados os valores obtidos para a solução de 75 mL e 0,07 g de carvão e 25 mL com 0,02 g de carvão. A Figura 34 representa os restantes pontos obtidos e o seu ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich.

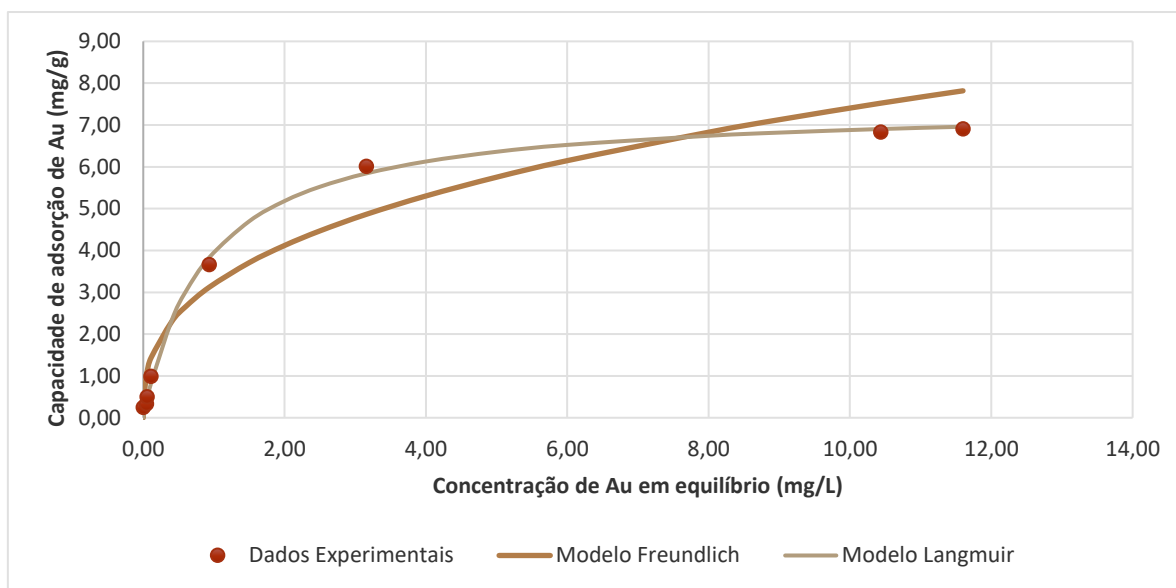


Figura 33 - Isotérmica de adsorção para solução padrão.

Tabela 27 - Parâmetros para ajuste a modelos de isotérmicas de adsorção com solução padrão.

LANGMUIR			FREUNDLICH		
$q_{\max}$ (mg/g)	k_{ads} (L/g)	R^2	k_F	k_{esp}	R^2
7,494	1,121	0,999	3,200	2,744	0,983

Analisando as isotérmicas da Figura 34, verifica-se que tanto os dados experimentais como os ajustes a ambas as isotérmicas se assemelham a isotérmicas do tipo I, mostrando que a adsorção é favorável e reversível, permitindo a extração de quantidades relativamente altas mesmo em baixos valores de adsorvato em solução.

É também possível depreender que o melhor ajuste dos dados experimentais é conseguido pelo modelo de Langmuir ($R^2=0,999$), indicando que a adsorção ocorre em monocamada, sem interações entre partículas adsorvidas. O passo limitante é o volume de microporos disponíveis no carvão ativado, que são energeticamente equivalentes. No que toca aos parâmetros, obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de 7,494 mg Au/ g carvão, e uma constante de adsorção de 1,121 L/g.

Utilizando os valores dos parâmetros da isotérmica de Langmuir, é possível determinar o valor do coeficiente de partilha, R_L .

$$R_L = \frac{1}{k_{\text{ads}} \times c_{\text{inicial}}} = \frac{1}{1,121 \times 20} = 0,043$$

Equação 48

O valor obtido $R_L = 0,043$ sublinhando que a isotérmica é do tipo I, uma isotérmica favorável e que o soluto prefere a fase sólida.

4.2.4 COMPARAÇÃO DOS ENSAIOS CINÉTICOS

De forma a comparar o desempenho do carvão ao longo do tempo para a adsorção de ouro dissolvido em diferentes soluções de lixiviação e uma solução sintética de um padrão de Au, desenhou-se o gráfico da Figura 35.

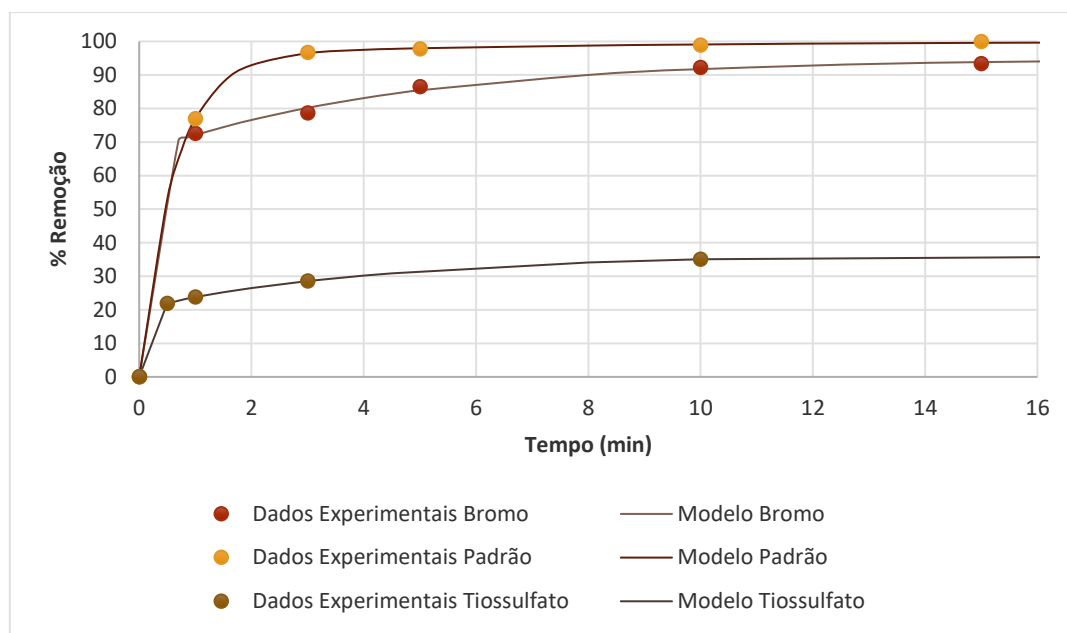


Figura 34 - Comparação dos modelos cinéticos obtidos.

Tabela 28 - Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos.

Soluções	R_{∞}	F_l	k_l	k_h
BROMO	0,949	0,284	0,220	34,241
TIOSULFATO DE SÓDIO	0,367	0,161	0,229	8,028
PADRÃO	1	0,040	0,158	1,603

Uma vez que no ensaio realizado com a solução padrão o único metal que será adsorvido é o ouro, é interessante comparar os resultados obtidos com os licores de lixiviação com o bromo e o tiossulfato de sódio. Assim, poder-se-á concluir se existirão outros elementos, além do Au, a competir pelos locais ativos de adsorção do carvão. É importante relembrar que as concentrações de Au iniciais eram diferentes: 20 mg/L Au na solução de bromo e na solução padrão; 15 mg/L Au na solução de tiossulfato de sódio.

Apreciando a análise comparativa feita a partir do gráfico da Figura 35, pode concluir-se que a velocidade com que se processa a extração do Au da fase líquida é elevada para ambos os reagentes, atingindo-se a recuperação máxima pouco depois dos 10 minutos. No entanto, esses valores são muito distintos: 94,9 % para o lixiviado com bromo e apenas 36,7 % para o lixiviado com tiossulfato de sódio.

Uma vez que no ensaio com a solução padrão a totalidade de ouro na solução foi adsorvida pelo carvão ao fim de 10 minutos, seria importante repetir o ensaio utilizando um volume de solução superior, mantendo a sua concentração, de maneira a estudar o tempo de rutura do carvão para as condições em análise.

O baixo valor para a extração do ouro no licor da lixiviação com tiossulfato de sódio pode, eventualmente, ser justificado pela:

- Baixa afinidade do adsorvato pelo carvão ativado;
- Afinidade adsorvato-adsorvato superior à adsorvato-adsorvente, facto confirmado no ensaio isotérmico.

Idealmente, todos os ensaios deveriam ser realizados com soluções com concentrações em Au idênticas. Mas, como apenas foi realizado um ensaio de lixiviação do minério com tiossulfato de sódio e a concentração em Au do licor obtido foi inferior a 20 mg/L, foi com essa solução que os ensaios cinéticos foram realizados.

Se o trabalho experimental desta dissertação tivesse ocorrido como inicialmente delineado, estes incidentes não teriam ocorrido. Isto porque, facilmente se teriam realizado novos ensaios de lixiviação, variando as condições operatórias (por exemplo a quantidade de reagentes ou fazendo um pré-tratamento do minério), de forma a aumentar a concentração do licor.

Outra alternativa à realização de novas lixiviações seria diluir a solução de bromo e produzir uma solução de menor concentração a partir do padrão. Mas, também esta hipótese não se mostrou viável, pois a lixiviação com tiossulfato de sódio foi feita posteriormente à realização dos ensaios de adsorção das outras soluções.

Dado o acesso condicionado aos laboratórios, devido à atual situação de pandemia pelo COVID 19, o tempo disponível para o trabalho laboratorial foi muito limitado, daí não ser possível realizar novos ensaios.

4.2.5 COMPARAÇÃO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

De forma a comparar as isotérmicas de adsorção, desenhou-se o gráfico da Figura 36. Desta análise conjunta foi excluído o caso do tiossulfato de sódio, pois foi estudado com concentração inicial diferente e como referido anteriormente, a isotérmica obtida mostrou que o processo de sorção era desfavorável. Os dois ensaios que serão comparados foram realizados com soluções com concentrações em Au idênticas, o mesmo tempo de contacto e a mesma massa de carvão ativado.

REAGENTES ALTERNATIVOS À LIXIVIAÇÃO DO OURO: ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OURO EM CARVÃO ATIVADO

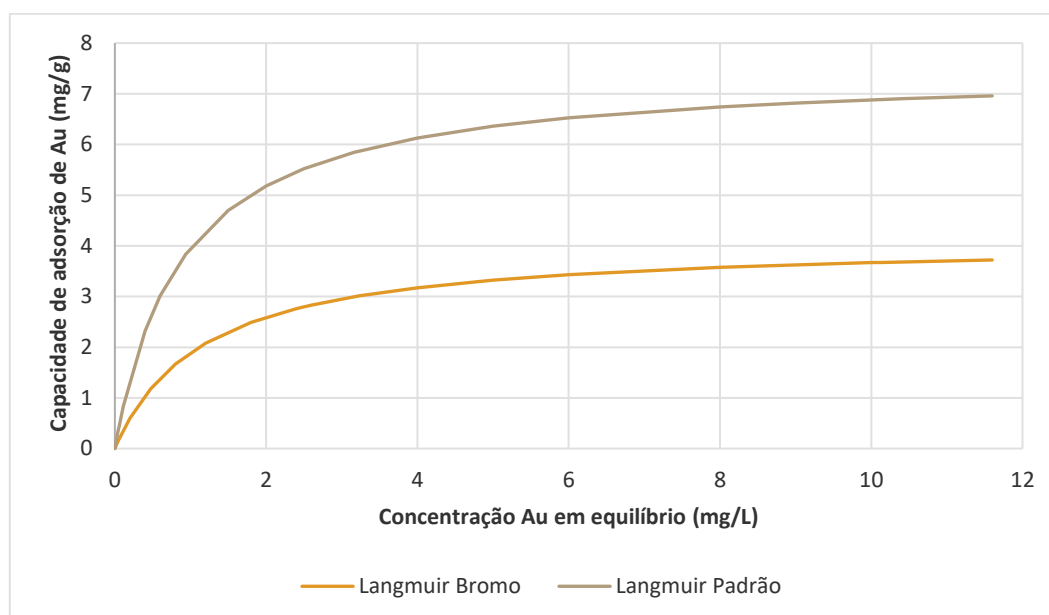


Figura 35 - Comparação das isotérmicas obtidas com o lixiviado com bromo e a solução padrão.

Tabela 29 - Parâmetros obtidos para as isotérmicas de Langmuir.

Soluções	LANGMUIR		
	$q_{\max}$ (mg/g)	k_{ads} (L/g)	R_L
BROMO	4,094	0,861	0,055
PADRÃO	7,494	1,121	0,043

Como referido anteriormente, é a isotérmica de Langmuir que melhor se ajusta aos dados experimentais. Comparando-as, é facilmente perceptível que o carvão ativado tem um comportamento muito diferente quando em contacto com o licor de lixiviação com bromo e a solução padrão:

1. Para qualquer massa de carvão utilizada, a capacidade de carga no ensaio padrão praticamente duplica em relação à de bromo;
2. A capacidade máxima de adsorção, $q_{\max}$, para a solução de bromo é de 4,094 mg Au / g carvão enquanto que para a solução padrão este valor atinge os 7,494 mg Au / g carvão, tendência que era visível pela simples análise da isotérmica.
3. Os valores do fator de separação, R_L , calculados a partir do k_{ads} , são da mesma ordem de grandeza. No entanto, é sabido que quanto menor for R_L mais favorável será a adsorção.

Tentando nomear alguns motivos para o diferente comportamento da capacidade de carga do carvão ativado na presença de soluções auríferas com composições químicas diferentes, pode-se referir:

- A escolha do reagente de lixiviação deverá ser um processo cuidadoso, de forma a garantir que ele seja suficientemente seletivo: mas, essa seletividade nunca será perfeita, e por isso ocorrerá a lixiviação de outros elementos que não o ouro.

- Considerando que a isotérmica de Langmuir é a que obtém melhor ajuste aos dados experimentais, pode-se mencionar que a adsorção do adsorvato será em monocamada.

A serem verdadeiros os dois pontos anteriores, pode-se concluir que:

- Quando o ensaio de adsorção é feito com o licor de lixiviação do bromo, outros compostos iónicos estarão em condições de disputar, paralelamente ao ouro, os locais disponíveis para adsorção na superfície do carvão ativado.
- A baixa capacidade de carga do carvão pode ser justificada pelo excesso de iões em competição pela mesma área, e consequente adsorção dos outros iões à superfície, impedindo, devido à adsorção em monocamada, a ligação do ouro ao carvão ativado.
- Quando o ensaio de sorção se realiza com uma solução sintética, a partir de um padrão, o único elemento em solução é o ouro (não tendo qualquer competição), aumentando assim a capacidade de carga para este ensaio.
- Considerando o parâmetro q_{max} , obtido no ajuste da isotérmica de Langmuir para o ensaio com a solução padrão, como sendo a capacidade de carga máxima do carvão ativado usado, poder-se-á concluir que 45,5 % da adsorção acontece para os metais não auríferos.
- Outra explicação possível poderá estar relacionada com a afinidade entre o carvão e as diferentes espécies iónicas em que o ouro se encontra na solução: Au^{2+} para a solução padrão e AuBr_4^- para o licor de lixiviação com bromo. Poder-se-á presumir que, em comparação ao AuBr_4^- , o carvão tem mais afinidade para o Au^{2+} .

5. CONCLUSÕES

5.1 OBJETIVOS REALIZADOS, DIFICULDADES ENCONTRADAS E TRABALHO FUTURO

A realização desta dissertação tinha como propósito contribuir para o estudo de reagentes alternativos para a lixiviação do ouro, sendo que já muitos os trabalhos feitos neste âmbito, testando vários reagentes. Para este projeto foram selecionados dois reagentes promissores, o bromo e o tiossulfato de sódio, sendo proposto estudar o passo seguinte: a concentração/purificação dos licores de lixiviação utilizando o carvão ativado. Assim, pretendia-se testar e otimizar o processo de adsorção e dessorção do ouro usando como adsorvente um carvão ativado produzido a partir de cascas de coco.

Infelizmente, após poucos dias no laboratório foi decretada quarentena devido à pandemia causada pelo COVID-19. Isso resultou em mais de dois meses sem qualquer acesso aos laboratórios, inviabilizando a utilização de várias soluções de lixiviação, que entretanto, já tinham sido preparadas, cujo ouro precipitou. O regresso às instalações da FEUP foi breve e altamente condicionado, o que levou a que todo o trabalho laboratorial deste projeto fosse realizado em alguns dias. Ainda assim, foram cumpridos alguns dos objetivos:

- Caracterizou-se e preparou-se a amostra de minério proveniente da mina de Castromil;
- Lixiviou-se o minério em soluções de bromo e tiossulfato de sódio;
- Procedeu-se ao estudo da adsorção do ouro para ambos os reagentes e também para uma solução padrão.

Os objetivos não atingidos foram:

- Estudar a influência da temperatura e do pH do licor de lixiviação na adsorção do ouro;
- Realizar o estudo da dessorção, comprovando a viabilidade da mesma.

Sobre as dificuldades encontradas ao longo dos ensaios laboratoriais destacam-se:

1. A impossibilidade de repetir e fazer novos ensaios e lixiviações por falta de tempo;
2. A granulometria do carvão ativado, que pelo facto de ser demasiado grosseira, tornava praticamente impossível a pesagem das quantidades desejadas;
3. A instabilidade na concentração de ouro na solução de bromo, pois ia diminuindo com o passar do tempo.

Fazendo uma análise global à forma como o trabalho experimental condicionou o cumprimento dos objetivos, pode-se ainda referir que, provavelmente, a estratégia mais correta passaria por alterar a ordem com que os ensaios de adsorção foram realizados. Em primeiro lugar dever-se-ia ter estudado a solução de lixiviação com tiossulfato, que possuía um teor em Au demasiado baixo. Só posteriormente se fariam os ensaios com a solução de bromo, uma vez

que esta poderia ser diluída de forma a igualar a concentração em Au obtida na solução de tiosulfato de sódio.

Mas, apesar de todas as condicionantes descritas, considera-se que foram obtidos bons resultados obtidos para a adsorção de Au a partir da solução com bromo, por isso considera-se que trabalhos posteriores devem ser conduzidos de forma complementar e cumprir os objetivos inicialmente propostos. Assim, deveriam ser realizados:

- Novos ensaios de lixiviação com tiosulfato de sódio, alterando as condições experimentais;
- Novos ensaios de adsorção:
 - A temperaturas diferentes, verificando se a temperatura será um parâmetro condicionante para o processo de adsorção;
 - Variando o pH da solução, analisando a influência deste parâmetro no coeficiente de distribuição do Au.

Para além dos trabalhos futuros propostos, poder-se-ia também ponderar testar a adsorção para novas soluções obtidas a partir da lixiviação do minério de Castromil, mas com outros reagentes alternativos ao método de cianetação, mais seletivos, diminuindo o número de iões em solução a competir com o ouro pelos locais de adsorção.

Outra vertente que também poderia ser estudada seria a determinação e quantificação de todos os elementos presentes nos licores de lixiviação antes dos ensaios de adsorção, bem como no efluente, para determinar e analisar os possíveis iões competidores e, eventualmente, considerar a necessidade da sua remoção antes do contacto entre a solução com ouro e o carvão ativado.

5.2 RESULTADOS FINAIS

Relacionando todos os resultados apresentados e analisados no capítulo anterior, pode concluir-se que o bromo é uma boa opção para substituir o cianeto na lixiviação do ouro do minério de Castromil: a sua cinética é bastante rápida, com altos valores de recuperação, e a sua isotérmica de adsorção para o carvão ativado é favorável e reversível, tendo por isso bastante potencial para ser utilizada industrialmente. Era relevante continuar o estudo e testar a fase de dessorção, confirmando, ou não, a viabilidade global do processo de lixiviação do ouro e adsorção por carvão ativado.

Relativamente ao tiosulfato de sódio, para as condições experimentais testadas, exclui-se a possibilidade de ser utilizado como alternativa ao cianeto: a sua cinética é rápida, mas com baixos valores de recuperação e a sua isotérmica de adsorção é desfavorável. No entanto, esta conclusão é retirada a partir de um ensaio, sem garantia de ter sido realizado nas melhores condições operatórias, por isso esta conclusão é apenas provisória.

6. REFERÊNCIAS

- About Gold Jewellery*. s.d. <https://www.gold.org/about-gold/about-gold-jewellery> (acedido em 27 de Março de 2020).
- Adlim, Muhammad, Fitri Zarlaida, Ibnu Khaldun, Nurul Agustia Fadila, Sofyatuddin Karina, e Noor Hana Hanif Abu Bakar. "Stabilizing method for mercury vapo release from burning amalgam mimicking the practice of artisanal small scale gold mining." *ELSEVIER: Environmental Tecnology & Innovation*, 2018.
- Almeida, M. F. d. *Hidrometalurgia dos minérios auríferos*. Tese de Doutoramento. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1987.
- Alsehli, Bandar R. M. "A Simple Approach for Determining the Maximum Sorption Capacity of Chlorpropham from Aqueous Solution onto Granular Activated Charcoal." *Processes*, 29 de Março de 2020.
- Amy Tikkanen. "Aqua regia." s.d.
- Anderson, Corby. "Alkaline Sulfide Gold Leaching Kinetics." Maio de 2015.
- Arrhenius, Svante. 1889.
- "As joias de ouro de mais de 3 mil anos encontradas em tumbas na Grécia." *BBC News*. 18 de Dezembro de 2019. <https://www.bbc.com/portuguese/internacional-50841784>.
- Aylmore, M.G., e D.M. Muir. "Thermodynamic analysis of gold leaching by ammoniacal thiosulfate using Eh/pH and speciation diagrams." *Minerals & Metalurgical Processing*, Novembro de 2001: 221-227.
- Banini, G., e W. Stange. "Modelling of the AARL Elution Process." *Minerals Engineering*, 1994.
- Bansal, Roop Chand, e Meenakshi Goyal. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, 2005.
- Barbalace, Kenneth. "Periodic Table of Elements. Element Gold - Au." 1995-2020.
- Barnes, Richard. *Gilding and the making of gold leaf*. 1962.
- Bartel, Hans-Georg , e Rudolf P. Huebener. *WALTHER NERNST Pionner of Physics and of Chemistry*. World Scientific Publishing Co. Ptc. Ltd., 2007.
- Bedia, Jorge, Manuel Peñas-Garzón, Almudena Gómez-Avilés, Juan J. Rodriguez, e Carolina Belver. "A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water." 2018.
- Biringucci, Vannoccio. *De la pirotechnia*. 1540.
- Bulatovic, Srdjan M. *Handbook of Flotation Reagents*. Vol. II. ELSEVIER B.V., 2010.
- Carvalho, Maria Manuela Martins de. *Análise Fenomenológica da Bio-Remediação de Solos Contaminados com Compostos Orgânicos - Perspectiva Multidisciplinar*. Tese de Doutoramento. Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. , 2014.

- Chang, Raymond. *CHEMISTRY*. 10ª. McGraw-Hill, 2010.
- Chen, Luming, Xiaogang Yang, Guang Li, Conghua Wen, Xia Li, e Colin E. Snape. "An Improved Form of Shrinking Core Model for Prediction of the Conversion During Reduction Processo in Chemical Looping Combustion." *Energy&Fuels*, 4 de Janeiro de 2017.
- Choi, Y., e S.R. La Brooy. "Water an Lixiviant Recycle for Gold Recovery Using Non-Cyadine Lixiviants." 1 de Janeiro de 2014.
- Coelho, Alexandra Prado. "A mulher que faz o ouro crescer." *Público*, Fevereiro 2014.
- Dadgar, A. "Refractory Concentrate Gold Leaching: Cyadine vs. Bromine." *JOM*, Dezembro de 1989.
- Duarte, Joana Alexandra Silva. *Alternative Reagents to Cyanide in Gold Leaching - a Case Study : Application of the Ammoniacal - Thisulphate System on Castromil Ores*. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2015.
- Falahati, Mojtaba, et al. "Gold nanomaterials as key suppliers in biological and chemical sensing, catalysis, and medicine." *BBA General Subjects*, 11 de Setembro de 2019.
- Falkner, K. Kenison, e J.M. Edmond. "Gold in seawater." *Earth and Planetary Science Letters*, Maio de 1990.
- Fink, C.G., e G.L. Putnam. *Bromine process for gold ores*. Estados Unidos, 1942.
- Fiúza, António Manuel Antunes. *HIDROMINERALURGIA: Texto base para uma disciplina do 4º ano do Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente*. Porto: Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2007.
- Fogler, H. Scott. *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. Pearson Education, 2018.
- Free, Michael L. *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. 1ª. John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- Freitas, Lino Rodrigues, e Renato de Souza Costa. "Recuperação do ouro dissolvido." Em *Extração de Ouro - Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente.*, de Roberto Trindade e Olavo Barbosa Filho, 87-125. Rio de Janeiro: CETEM e PUC/RIO, 2002.
- Gantang, C. *Chemical Reaction Engineering*. Chemical Industry Press, 1990.
- Garside, M. "World mine reserves of gold by country 2019." *Statista*. 10 de Fevereiro de 2020. <https://www.statista.com/statistics/248991/world-mine-reserves-of-gold-by-country/> (acedido em 24 de Março de 2020).
- Gupta, C.K., e T.K. Mukherjee. *Hidrometallurgy in Extraction Processes*. Vol. I. II vols. Nova Iorque: Taylor & Francis Group, L.L.C., 1990.
- Ha, Vinh Hung, Jae-chun Lee, Trung Hai Huynh, Jinki Jeong, e B.D. Pandey. "Optimizing the Thiosulphate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone." *Hydrometallurgy*, Julho de 2014.
- Havlík, Tomás. *Hydrometallurgy: Principles and application*. Cambridge International Science Publishing Ltd, 2008.

- Hilson, Gavin, e A.J Monhemius. "Alternatives do Cyadine in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future?" *Journal of Cleaner Production*, Dezembro de 2006.
- House, James E. *Principles of Chemical Kinetics*. 2ª. Elsevier, 2007.
- Inverno, C.M.C. "Comparação entre os jazigos de ouro do tipo orogénico (ou mesotermiais) e os jazigos de ouro associados a intrusão. Algumas extrapolações para Portugal." *Cadernos Lab. Xeológico de Laxe*, 1 de Março de 2011: 99-156.
- J. Logsdon, Mark, Karen Hagelstein, e Terry I. Mudder. "The Management of Cyadine in Gold Extraction." Abril de 1999.
- Jeffrey, M.I., P.L. Breuer, e W.L Choo . "A Kinetic Study that Compares the Leaching of Gold in the Cyadine, Thiosulfate, and Chloride Systems." *Metallurgical and Materials Transactions*, Dezembro de 2001.
- Jiang, Wen, Xianjun Xing, Li Shan, Xianwen Zhang, e Wenquan Wang. "Synthesis, characterization and machine learnig based performance prediction of straw activated carbon." *Journal of Cleaner Production*, 2018.
- Keller, Jurgen, e Reiner Staudt. *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Asorption Isotherms*. Alemanha: Springer Science + Business Media, Inc, 2005.
- Kipling, J. J. *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*. Londres: Academic Press Inc, 1965.
- Knosp, Helmut, Richard J Holliday, e Cristopher W Corti. "Gold in Dentistry : Alloys, Uses and Performance." *Gold Bulletin*, 2003.
- Lahtinen, T., et al. "Tools for Sustainable Gold Mining in Europe - Final report of SUSMIN-project." 2018.
- Langmuir, Irving. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." *Journal of the American Chemical Society*, 1918.
- Lefrou, Christine, Fabry Pierre, e Jean-Claude Poignet. *Electrochemistry: The Basics, With Examples*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 2012.
- Leite, M.R. Machado. *Tratamento de Matérias Primas e Resíduos*. Porto: Departamento de Minas, FEUP, 1989.
- Levenspiel, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, 1999.
- Li, Xiaogang, et al. "A modified shrinking core model for the reaction between acid and hetero-granular rough mineral particles." *ELSEVIER: Hydrometallurgy*, Outubro de 2014.
- Lima, A., A. Mendonça, e N. Félix. "As Minas de Ouro de Castromil (Norte de Portugal)." V *Congresso Internacional de Património Geológico y Minero. SEDPGYM*, 2008.
- Lima, Alexandre, Clara Vasconcelos, Alexandra Mendonça, e Tânia Martins. "Livro guia de campo: Minas de Ouro de Castromil: Dos Romanos à Actualidade." *Simpósio Ibérico do Ensino da Geologia*, Julho de 2006.
- Maccora, Daria, et al. "Gold Nanoparticles and Nanorods in Nuclear Medicine : A Mini Review." *Applied Sciences*, 8 de Agosto de 2019.

- Manzi, M.S., E.J. Hunt, e R.J. Durrheim. "3D Reflection Seismic Imaging for Gold and Platinum Exploration Mine Development, and Safety: Case Studies from the Witwatersrand Basin and Bushveld Complex (South Africa)." *Geophysical Monograph Series: Ore Deposits (Origin, Exploration and Exploitation)*, 2019.
- Marsden, John O., e C. Iain House. *The Chemistry of Gold Extraction*. Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, 2006.
- Medeiros, A. Cândido, Eurico Pereira, e Armando Moreira. "Notícia Explicativa da Folha 9-D PENAFIEL." *Carta Geológica de Portugal: Na escala 1/50000*, 1980.
- Mendonça, A., T. Martins, C. Vasconcelos, e A. Lima. "Divulgação Científica sobre as Minas de Ouro de Castromil." *VII Congresso Nacional de Geologia*, 2006.
- Messaâdi, Aymen, et al. "A New Equation Relating the Viscosity Arrhenius Temperature and the Activation Energy for Some Newtonian Classical Solvents." *Journal of Chemistry*, 2015.
- "Minas de Castomil:Paredes." *Roteiro das Minas e Pontos de Interesse Mineiro e Geológico em Portugal*. s.d. <http://www.roteirodeminas.pt/local.aspx?v=0ee660f6-a9f4-44b9-8676-ed61b088cf1d> (acedido em 10 de Abril de 2020).
- Morcali, Mehmet Hakan, Bihter Zeytuncu, Eda Ozlem, e Serdar Aktas. "Materials Research." *Studies of Gold Adsorption from Chloride Media*, Maio de 2015.
- Nascimento, Ronaldo Ferreira, Ari Clecius Alves Lima, Carla Bastos Vidal, Diego de Quadros Melo, e Giselle Santiago Cabral Raulino. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza, 2014.
- National Mining Association. *The History of Gold*, s.d.
- Poole, Colin F., Michael Cooke, e Ian D. Wilson. *Encyclopedia of Separation Science*. 1ª. Academic Press, 2000.
- Presidência do Conselho de Ministros. "Decreto-Lei 101/2019." *Diário da República*. Ambiente e Transição Energética, 5 de Agosto de 2019.
- Priberam. *Electro*. s.d. <https://dicionario.priberam.org/Eleto> (acedido em 10 de Abril de 2020).
- Qada, Emad, Stephen Allen, e Gavin Walker. "Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm." *ELSEVIER*, 2006.
- Richardson, J. F., J. H. Harker, e J. R. Backhurst. *Chemical Engineering*. 5ª. Vol. II. Butterworth-Heinemann, 2002.
- Rockrush. s.d. <https://www.rockrush.com/jewellery/gold-mens-bracelets/plain-gold-jewellery/gold-pendants/wild-violet-gold-pendant> (acedido em 27 de Março de 2020).
- Rogans, John. "Activated Carbon in Gold Recovery." 2012.
- Roque-Malherbe, Rolando M.A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. 2ª. Taylor & Francis Group, 2018.
- Safari, Vida, Gilnaz Arzpeyma, Fereshteh Rashchi, e Navid Mostoufi. "A shrinking particle - shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica." *ELSEVIER*, 2009.

- Santos, Jonnatan Julival dos. "Ouro: Um metal multifuncional. Estudo das propriedades eletrônicas e espectroscópicas de suspensões e filmes de nanopartículas de ouro aplicados a sensoriamento." *Tese de Doutorado.*, 6 de Agosto de 2013.
- Schaeffer, C.A. *Process of extracting gold and silver from their ores*. Estado Unidos, 1882.
- Sing, K. S. W. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems." *Pure & Appl. Chem* (Pergamon Press Ltd) 54 (1982): 2201-2218.
- Sousa, Rui, Aurora Futuro, António Fiúza, M.C. Vila, e M.L. Dinis. "Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution." *Elsevier*, 2017.
- Sousa, Rui, Aurora Futuro, e António Fiúza. "Thiosulfate Leaching of the Auriferous Ore from Castromil Deposit: A Case Study." *International Journal of Geological and Environmental Engineering*, 2016.
- Teixeira, João Batista Guimarães. *Ouro na Bahia : Metalogênese e Potencial Exploratório*. Salvador Bahia, Brasil: Governo do Estado da Bahia, Secretaria de Desenvolvimento Económico, Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, 2019.
- Tien, Chi. *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis and Applications*. Elsevier Inc, 2019.
- Vallance, J., M. Cathelineau, M.C. Boiron, S. Fourcade, T.J. Shepherd, e J. Naden. "Fluid-rock interactions and the role of late Hercynian aplite intrusion in the genesis of the Castromil gold deposit, northern Portugal." *ELSEVIER*, 2003.
- Vallance, J., M. Cathelineau, T. Shepherd, e J. Naden. "Role of the Aplitic Magmatism and C-rich Rocks in the Castromil Gold Deposit (North of Portugal)." *XVI European Current Research on the Fluid Inclusions*, 2001.
- Van Deventer, J.S.J., e P.F. Van Der Merwe. "The Mechanism of Elution of Gold Cyanide from Activated Carbon ." *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29 de Novembro de 1993.
- Vicente, Carina Marcos. *Ensaio Exploratório de Lixiviação de Minérios de Ouro*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2014.
- W.C., Butterman, e Amey III Earle B. *Mineral Commodity Profiles - Gold*. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2005.
- Wills, Barry A., e Tim Napier-Munn. *Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. 7ª. Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- Yannopoulos, J.C. *The Extractive Metallurgy of Gold*. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- Zadra, J.B., Abraham L. Engel, e H. J. Heinen. "Process for Recovering Gold and Silver From Activated Carbon by Leaching and Electrolysis." Fevereiro de 1952.
- Zhang, X.M., e G. Senanayake. "A review of ammoniacal thiosulfate leaching of gold - an update useful for further research in non-cyanide gold lixiviants." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2016.

ANEXOS

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A Figura 37 apresenta a análise completa, realizada pelo Mastersizer2000, ao minério utilizado nesta dissertação.

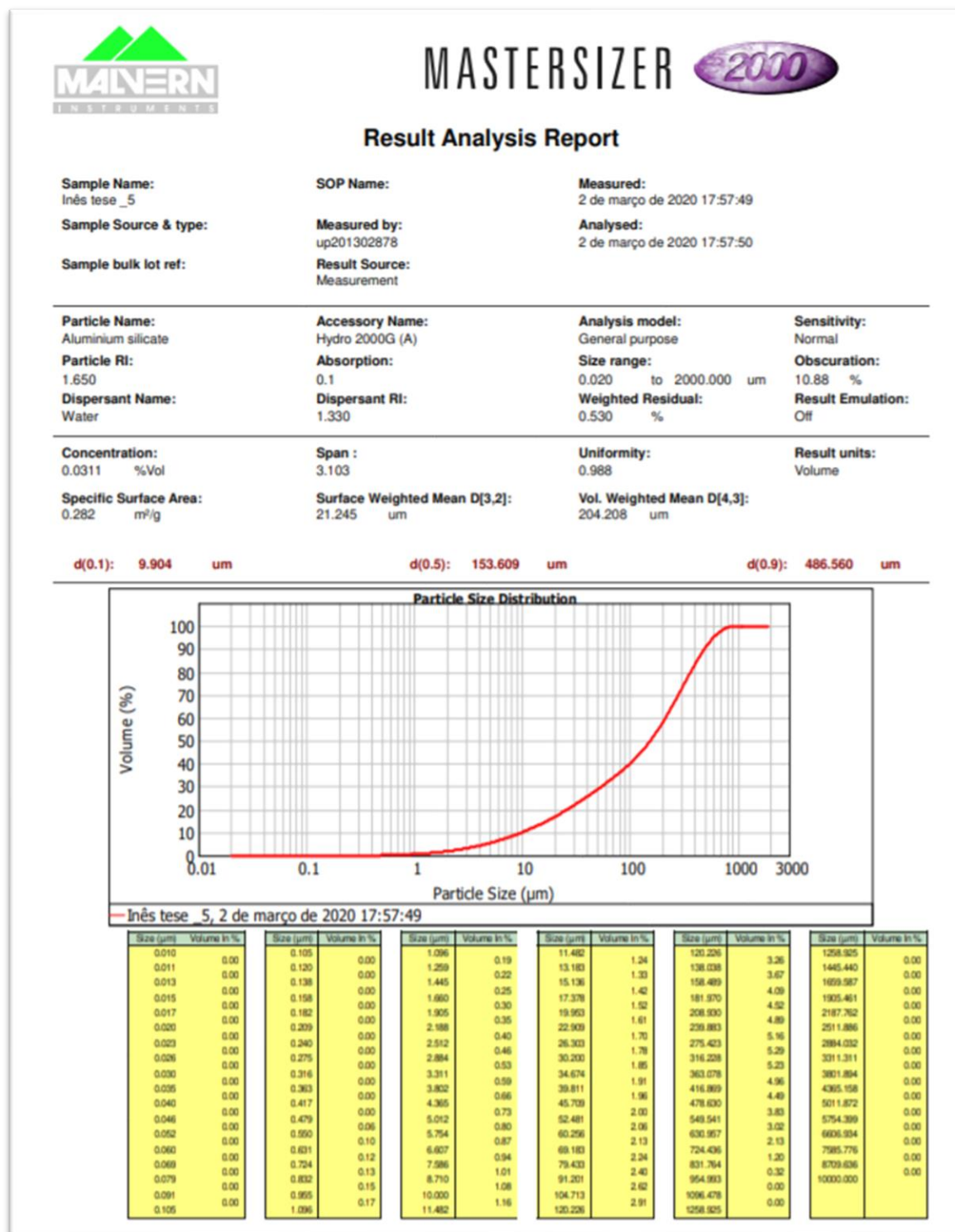


Figura 36 - Análise granulométrica completa ao minério utilizado.

ANÁLISE NO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Todas as concentrações utilizadas para o cálculo dos resultados foram obtidas a partir da análise de soluções no espectrofotômetro de absorção atômica do DEM. Este aparelho tem a capacidade de ler concentrações de Au entre 0,7 a 2,6 mg/L, e por isso, algumas amostras tiveram de ser diluídas 2, 4, 5, 10 ou 25 vezes.

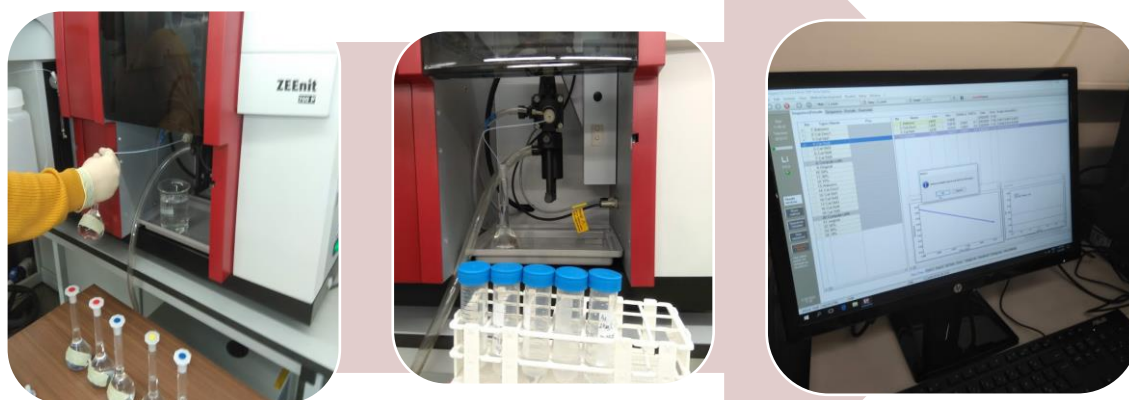


Figura 37 - Leitura das amostras no espectrofotômetro de absorção atômico do DEM.