

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Ensaio exploratório de lixiviação de minérios de ouro

Carina Marcos Vicente



Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente

Orientador: António Manuel Antunes Fiuza

Co-Orientadora: Aurora Magalhães Futuro da Silva

21 de julho de 2014

Ensaio exploratório de lixiviação de minérios de ouro

Carina Marcos Vicente

Mestrado em Engenharia de Minas e Geoambiente

21 de julho de 2014

Resumo

O ouro desempenhou um papel fundamental na História, levando à destruição e à riqueza muitos homens, tendo sido sempre objeto de cobiça. Essa fome de ouro, "*auri sacra fames*"¹, levou a inúmeras corridas pelo ouro ao longo dos tempos, tendo em alguns casos provocado um dano ambiental notável, veja-se por exemplo, o caso de Serra Pelada, no coração da Amazônia.

Estes efeitos gravosos fizeram-se notar no passado, sendo que hoje em dia, o conceito de mineração ambientalmente e socialmente sustentável está cada vez mais presente na nossa sociedade, tendo esses exemplos ficado como ensinamentos do que não poderá ocorrer novamente. Entretanto, essas corridas por este metal precioso levaram também a um desenvolvimento dos métodos de extração e ao seu aperfeiçoamento até aos nossos dias.

Nas civilizações mais antigas este metal era essencialmente um objeto de adorno ou símbolo de riqueza, tendo também desempenhado um papel fundamental em transações económicas; hoje em dia, pelo conhecimento que se tem das suas propriedades, as suas aplicações multiplicaram-se e o tratamento do ouro proveniente de jazigos atualmente existentes exige métodos cada vez mais eficazes.

Os processos de tratamento do ouro, sejam estes químicos ou físicos, existem há muitos séculos. No entanto, a descoberta do processo de cianetação, há cerca de pouco mais de cem anos, numa altura em que os jazigos de mais fácil extração escasseavam, veio revolucionar a indústria mineira, permitindo a recuperação de ouro onde este ocorria a baixos calibres de libertação e para os quais os métodos de concentração gravíticos não eram eficazes.

A cianetação, tem vindo a sofrer restrições ambientais severas em alguns países, devido a desastres envolvendo os efluentes deste processo². O Código Internacional de Gestão de Cianeto para a Manufatura, Transporte e Uso de Cianeto na Produção de Ouro³, criado pelo Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), em conjunto com o Conselho Internacional de Metais e Ambiente (ICME), foi estabelecido com vista a melhorar a gestão e o manuseio deste reagente na indústria mineira, reforçando a proteção da saúde humana e ambiental.

Apesar dos incansáveis estudos e da sua variedade, desenvolvidos durante as últimas décadas e visando a substituição do cianeto por um reagente alternativo, o cianeto continua a ser o reagente "dominante" no mercado, para lixiviação de minérios de ouro.

Este trabalho, essencialmente experimental, tem como objetivos gerais: (1) a investigação da resposta de dois minérios auríferos portugueses (amostra A e amostra B proveniente do jazigo de Castromil) à lixiviação com cianeto de potássio; (2) comparação do efeito de outro reagente, o malonitrilo, na lixiviação destes minérios; (3) estabelecer a cinética a que as reações de dissolução ocorrem, determinando os fatores mais influentes no processo; (4) compreender a variabilidade dos métodos de análise química através de distintos equipamentos de fluorescência de raios X e a sua influência no estudo destes minérios.

¹ *in Eneida*, Virgílio.

² Por exemplo, a mina de ouro de Baia Mare (Roménia), em 2000.

³ International Cyanide Management Code For the Manufacture, Transport, and Use of Cyanide In the Production of Gold.

Abstract

Gold has played a key role in History, leading to destruction and weath many men and has always been an object of desire and lust. This hunger for gold, "auri sacra fames"⁴, led to numerous gold rushes over the time, in some cases causing a remarkable environmental damage, see for example the case of "Serra Pelada", located in the heart of Amazon.

These onerous effects were noted in the past; nowadays, the concept of environmentally and socially sustainable mining is increasingly present in our society, so these examples became like teachings of what should not happen again. However, these rushes for this precious metal had also led to the development of extractive methods and its improvement until these days.

In the most ancient civilizations, this metal was essentially an object of adornment or symbol of wealth, also playing an important role in economic transactions; nowadays, through the knowledge of its properties, its applications had multiplied, meanwhile the gold treatment process from existing ore deposits requires more effective methods.

The gold treatment processes, whether chemical or physical, existed for many centuries, however the discovery of the cyanidation process about more than one hundred years, in a time where the alluvial deposits and easiest ones to extract where scarce, revolutionize the mining industry allowing the recovery of gold in which liberation ocured at low grain size and for the ones the gravity concentration methods were not effective.

The cyanidation has suffered severe environmental restrictions in some countries due to disasters involving effluents of this process⁵. The International Cyanide Management Code for the Manufacture, Transport and Use of Cyanide in the Production of Gold, created by the United Nations Environment Programme (UNEP) and the International Council on Metals and the Environment (ICME), was established with the purpose of improving the management and handling of this reagent in the mining industry, reforcing human health and environmental protection.

Despite the tireless studies and their variety, developed during the last decades, aiming the replacement of cyanide by another alternative reagent, cyanide remains as the "dominant" reagent in the market for gold ores leaching.

This work, essentially experimental, has the following general objectives: (1) to investigate the effect of potassium cyanide leaching in two portuguese gold ores (sample A and sample B, from the Castromil deposit); (2) comparing the effect of another reagent, malononitrile, in leaching these ores; (3) establish the kinetic of dissolution, determining the most influential factors in this process; (4) understanding the variability of chemical analysis troughout different X-Ray Fluorescence equipments and its influence on the study of these ores.

⁴in *Aeneid*, Virgil.

⁵For example, a gold mine in Baia Mare (Romania), in 2000.

Agradecimentos

A realização deste trabalho pelo qual, desde o início, demonstrei todo o meu entusiasmo, ser-me-ia impossível sem a contribuição do professor António Fiuza, pela sugestão do tema, otimismo constante e ajuda imprescindível em todos os momentos e da professora Aurora Futuro, cuja atenção e disponibilidade, marcou toda a realização do mesmo.

Ao engenheiro Rogério, pelo apoio e disponibilidade demonstrada, durante os ensaios realizados no Laboratório de Geotecnia do Instituto Superior de Engenharia.

Ao Sr. Ramiro, pela ajuda prestada, em inúmeras vezes, durante a execução deste trabalho, bem como durante o meu percurso nesta faculdade, a ele agradeço ainda todo o carinho e as palavras de apoio.

Durante o meu percurso académico, fragmentado em três países distintos, existem inúmeras pessoas que cruzaram o meu caminho, deixando uma marca indelével no meu coração, sendo-me, infelizmente, impossível mencionar todos.

Saliento, no entanto, o companheirismo vivido neste curso e para o qual contribuíram todos os meus colegas e amigos, com os quais muito cresci, pessoalmente e profissionalmente.

Existem ainda aqueles, que marcaram particularmente este percurso na FEUP e que não poderia deixar de mencionar, pela forte ligação que se mantém ao longo destes anos e pela ajuda em tantos momentos, mas acima de tudo pela forte amizade: Cláudia, Dinis, Marina, Nuno, Alex e Ana Jorge.

Não poderia esquecer ainda pessoas como o Jonás e a Raquel, companheiros na ETSI de Minas de Madrid, amigos de tantas ocasiões e tão valiosos. De lá, trouxe ainda, o exemplo de professores como o Prof. José Luis Parra y Alfaro, cuja dedicação às matérias lecionadas e aos alunos, sempre me surpreendeu.

À Diana, Rúben e Daniela, por toda a força e apoio nesta fase final, tornando fácil o que inicialmente se pensaria difícil. Jamais esquecerei o exemplo de amizade e altruísmo, o carinho e os "miminhos".

À minha família brasileira, Solange, Rui, Daniela e Bruno, por quem eu nutro um amor indescritível, obrigado pelo apoio, carinho e pelos conselhos essenciais em tantos momentos.

Deixo a minha homenagem ainda às minhas origens, "o povo do nordeste transmontano: sendo rude na aparência, é lhano e leal no trato e esconde dentro de si tesouros de sensibilidade"⁶.

À minha tia Catarina, ao meu padrinho Manuel e à minha tia Isabel, porque sem eles teria sido impossível chegar a esta fase, sendo indescritível a gratidão que sinto para com eles.

Ao meu primo Pedro, o irmão que nunca tive, pelo carinho e amizade que superam a ligação sanguínea.

Ao meu avô Adriano, ao qual dedico o presente trabalho, sabendo a alegria imensa que este momento lhe causaria.

E para o fim deixo, simplesmente, as pessoas mais importantes da minha vida: os meus pais, exemplo exímio de amor, altruísmo e luta diária. A eles devo apenas TUDO...

⁶Abílio Fernandes

"O mais tolo de todos os erros ocorre quando jovens inteligentes acreditam perder a originalidade ao reconhecer a verdade já reconhecida por outros".

Johann Wolfgang von Goethe, *Máximas e Reflexões*.⁷

⁷Guimarães Editores. Lisboa, 1992

Conteúdo

Resumo	i
Abstract	iii
Agradecimentos	v
1 Ouro	1
1.1 História	1
1.2 Propriedades físicas, químicas e mineralógicas	2
1.3 Ocorrências	3
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Introdução	7
2.2 Cianetação	11
2.2.1 Cinética da reação de dissolução do ouro	12
2.2.2 Estabilidade das formas de ouro	14
2.2.3 Influência das variáveis na reação de dissolução	15
2.2.3.1 Concentração de oxigênio	15
2.2.3.2 Temperatura	15
2.2.3.3 pH	16
2.2.3.4 Agitação	17
2.2.3.5 Calibre de cominuição	18
2.2.3.6 Concentração de cianeto	18
2.2.3.7 Área superficial	19
2.2.3.8 Presença de outros íons na solução	19
2.2.3.9 Outras variáveis	22
2.2.4 Estabilidade dos cianetos	22
2.3 Alternativas à cianetação	25
2.3.1 Tiureia	26
2.3.1.1 Aspectos químicos da dissolução	26
2.3.1.2 Estudos efetuados	27
2.3.2 Bromo	28
2.3.3 Cloro	29
2.3.4 Tiocianato	30
2.3.5 Tiosulfato	31
2.3.6 Malononitrilo	31
2.3.7 Iodo	32
2.3.8 Biolixiviação	33

2.3.9	Outros reagentes	34
2.3.9.1	Água-régia	34
2.3.9.2	Ácido selénico	35
2.3.9.3	Mercurio	35
3	Caraterização dos minérios	37
3.1	Caso de estudo: minério de Castromil	37
3.1.1	Introdução	37
3.1.2	Enquadramento geográfico	37
3.1.3	Geologia e mineralizações	38
3.2	Amostragem	40
3.2.1	Erros da amostragem	41
3.2.2	Determinação da massa de amostra	42
3.2.3	Descrição do processo	43
3.2.3.1	Homogeneização e Quartejamento	44
3.2.3.2	Descrição do processo de cominuição, classificação e concentração	45
3.2.3.3	Amostras para análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X	48
3.2.3.4	Preparação das amostras para análise química	48
3.3	Caso de estudo: minério A	51
3.4	Caraterização mineralógica das amostras	51
3.5	Preparação das amostras A e B para as lixiviações	52
4	Procedimento experimental	55
4.1	Introdução	55
4.2	Materiais	55
4.3	Metodologia	56
4.3.1	Preparação da solução de KCN	56
4.3.2	Preparação da solução de NaOH	56
4.3.3	1º Ensaio de lixiviação padrão das amostras A e B	56
4.3.4	2º Ensaio de lixiviação da amostra A	58
4.3.5	2º Ensaio de lixiviação da amostra B	60
4.3.6	3º Ensaio de lixiviação da amostra A	60
4.3.7	4º Ensaio de lixiviação da amostra A - complexação de ouro	62
4.3.8	5º Ensaio de lixiviação da amostra A	63
5	Resultados e discussão	65
5.1	Análise de FRX	65
5.1.1	Amostra A	66
5.1.2	Amostra B - Castromil	66
5.2	Perdas por volatilização	67
5.3	Eficácia das lixiviações	69
5.3.1	Rendimentos obtidos	69
5.3.2	Rendimentos esperados	72
5.4	Influência das variáveis no processo de cianetação	74
5.4.1	Tipo de minério	74
5.4.2	Cinética e tempo de lixiviação	74
5.4.3	Reagente utilizado	75

5.4.4	Temperatura	75
5.4.5	pH	75
5.5	Considerações gerais	77
6	Conclusões e Trabalho Futuro	79
6.1	Principais conclusões e considerações finais	79
6.2	Trabalho futuro	80
A	Fluxograma de amostragem da amostra B	87
B	Análises granulométricas ao longo do processo de amostragem (amostra B)	89
C	Análise granulométrica das amostras, A e B, para lixiviação	91
D	Análise de FRX da amostra B	95
E	Análise de FRX da amostra A	97

Lista de Figuras

1.1	Solubilidades sólidas dos elementos de transição no ouro (Ferro et al., 2003). . .	3
1.2	Fotografia ilustrativa de partículas de ouro (Au) disseminadas em pirite - Py - e arsenopirite - As (Natarajan, 1993).	6
1.3	Relação entre a distribuição do ouro incluído e o tamanho dos sulfuretos portadores de ouro (Zhou e Cabri, 2004).	6
2.1	Tamanho médio das partículas de ouro, mostrando as faixas granulométricas para a obtenção de uma amalgamação e cianetação eficaz (Harris, 1990).	8
2.2	Fluxograma convencional de cianetação de minérios de ouro (Trindade e Filho, 2002a).	13
2.3	Diagrama Eh-pH para o sistema Au-H ₂ O a 25 C (Fiúza, 2010)	14
2.4	Diagrama Eh-pH para o sistema Au-CN-H ₂ O a 25 C (Fiúza, 2010)	14
2.5	Efeito da temperatura na dissolução de ouro numa solução aerada de KCN 0,25% (Srithammavut, 2008).	16
2.6	Efeito do pH na extração de ouro. Condições: 20% sólidos, 0,6 MPa, 300 min ⁻¹ , 80°C, 1% NaCN, 1h (Srithammavut, 2008).	16
2.7	Diminuição da taxa de dissolução de ouro para elevadas velocidades de agitação, em distintas concentrações de KCN (Habashi, 1967).	17
2.8	Rendimentos de extração de ouro através de soluções cianetadas para distintas moagens. Condições de lixiviação: NaCN 1% (w/w), pH = 12,3 e relação S:L = 25% (Anaya et al., 2012).	18
2.9	Efeito da concentração de NaCN. Pré-lixiviação: pH 11,2, 8 ppm O ₂ , 100 g/t Pb(NO ₃) ₂ , 12 h; Cianetação: pH 11,2, 10 ppm O ₂ (Srithammavut, 2008).	19
2.10	Efeito dos íons de cálcio e sódio em soluções muito alcalinas (Habashi, 1967). . .	21
2.11	Efeito da adição de nitrato de chumbo na lixiviação de ouro de pirite, pirrotite e calcopirite (Srithammavut, 2008).	21
2.12	Diagrama Eh/pH para o sistema CN-H ₂ O a 25 °C (Miltzarek, 2000).	23
2.13	Degradação das diferentes formas de cianeto no ambiente (Miltzarek, 2000). . . .	24
2.14	Diagrama Eh vs pH para o sistema Au Br em solução aquosa a 25 °C (Trindade, 1994).	29
2.15	Fluxograma do processo de lixiviação in-situ de minério de ouro de aluvião, usando solução de iodo-iodeto (Trindade e Filho, 2002b).	32
2.16	Biolixiviação direta de partículas de ouro através das bactérias <i>Bacillus subtilis</i> (Natarajan, 1993).	34
3.1	Localização do jazigo de Castromil, no mapa de Portugal (A. G. e Sousa, 2000). .	38
3.2	Extracto da carta geológica, à escala 1/50000, folha 9-D (Barros, 2005).	39

3.3	Pormenor do filão mineralizado, no qual foram recolhidas amostras para o presente trabalho.	40
3.4	Quarteamento do material através de pilha cônica.	44
3.5	Separador Jones usado nos quarteamentos.	45
3.6	Amostra primária para fragmentação em britador de maxilas.	45
3.7	Britador de maxilas do tipo Blake.	46
3.8	Peneiramento através de uma série de peneiras Tyler.	46
3.9	Crivo vibratório no qual se usou uma rede de 1,7 mm.	47
3.10	Esquema da alimentação e da jiga em funcionamento.	47
3.11	Mesa Wilfley em funcionamento com alimentador vibratório (direita).	48
3.12	Moinho de anéis.	49
3.13	Material para preparação das amostras para análise química.	49
3.14	Espectrofotómetro de fluorescência de raios X da marca e modelo Thermo Scientific Niton XL3t.	50
3.15	Amostras dos produtos finais da jiga. Da esquerda para a direita: sólidos decantados (fração fina e fração grosseira), rejeitados, mistos, hutch e concentrado.	50
3.16	Amostras dos produtos finais do hutch da jiga submetido à mesa Wilfley. Da esquerda para a direita: rejeitado, mistos e concentrado.	50
3.17	Amostras do material de granulometria inferior a 1,7 mm, desenlameado na jiga e submetido à mesa Wilfley. Da esquerda para a direita: rejeitado, mistos e concentrado.	50
3.18	Distribuição granulométrica da amostra A.	52
3.19	Distribuição granulométrica da amostra B.	52
3.20	Curva granulométrica das amostras A e B que irão ser submetidas a testes de lixiviação	53
4.1	Sistema isomanta-reator-agitador mecânico em funcionamento.	57
4.2	Amostras resultantes do ensaio-padrão de lixiviação das amostras A e B, para análise química.	58
4.3	Sistema de filtração a vácuo, usando filtros de 0,44 μm e 0,22 μm	59
4.4	Amostras resultantes do teste de cinética da amostra A para análise química.	59
4.5	Filtração a vácuo da fração líquida da lixiviação, com Malononitrilo 0,05%.	61
4.6	Amostras resultantes do teste de cinética das amostras 3A ₁ e 3A ₂ para análise química.	61
4.7	Bolo resultante da filtração das amostras 3A ₁ e 3A ₂ , respetivamente.	61
4.8	Solução padrão de Au com uma concentração de 1000 mg/l em 2M de HCl.	62
4.9	Bolo de filtração do ensaio LIX4A ₁	62
5.1	Espectrofotómetro da marca e modelo Innov-X Alpha 4000 S.	65
5.2	Perdas por volatilização em distintas condições de lixiviação.	67
5.3	Cinética da reação no 2º ensaio de lixiviação do minério A e respetivas linhas de tendência ¹	69
5.4	Lixiviação da amostra A, com KCN 0,2% (w/w), com 150 g de minério, % S = 15 %, durante 12 horas.	70
5.5	Lixiviação da amostra B, com KCN 0,2% (w/w), com 200 g de minério, % S = 33 %, durante 12 horas (LIX2B) e para 24 horas (LIX1B).	71
5.6	Lixiviação da amostra A, com Malononitrilo 0,05% (w/w), com 200 g de minério, % S = 33 %, durante 24 horas (LIX3A ₁ - 70 °C e sua repetição LIX3A _{1,1}) e (LIX3A _{2,1} - 23 °C).	71

5.7	Cinética da reação no 5ºensaio de lixiviação do minério A, para 6 horas.	72
5.8	Variação do pH e adição de NaOH ao longo do ensaio LIX1A.	76
5.9	Variação do pH e adição de NaOH ao longo do ensaio LIX2A.	76
5.10	Variação do pH e adição de NaOH ao longo do ensaio LIX1B	76
A.1	Fluxograma de amostragem da amostra B.	88
B.1	Análises granulométricas durante as etapas de britagem, fragmentação e classificação, do minério B de Castromil.	90

Lista de Tabelas

1.1	Dissolução dos minerais de ouro em soluções de cianeto (Coetzee et al., 2011)	3
1.2	Principais espécies minerais auríferas e respectivas características (Almeida, 1987)	4
2.1	Lixivantes de ouro, condições e referências (Zhang, 2008)	10
2.2	Valores de toxicidade de alguns reagentes de lixiviação do ouro (Rosia Montana Gold Corporation)	11
2.3	Solubilidade relativa de alguns sulfuretos numa solução cianetada (Ciminelli e Gomes, 2002)	20
2.4	Estabilidade relativa dos cianetos (Miltzarek, 2000)	23
2.5	Propriedades dos principais reagentes de lixiviação do ouro (Rezai et al., 2003)	25
2.6	Comparação entre as taxas de lixiviação de ouro obtidas na literatura e no trabalho de Geoffroy e Cardarelli (Geoffroy e Cardarelli, 2005)	26
2.7	Alguns lixivantes de ouro e respectivas condições de pH e Eh para os complexos estáveis (Fairley, 1998).	33
3.1	Determinação da massa mínima de amostra, em kg (Luz et al.).	43
3.2	Análise química das amostras A e B, através do espectrofotómetro Innov-X Alpha 4000 S. Valores em ppm.	51
4.1	Condições iniciais do ensaio padrão das amostras A (LIX1A) e B (LIX1B)	57
4.2	Volumes de água destilada adicionados a cada uma das amostras.	58
4.3	Condições iniciais do ensaio de cinética da amostra A (LIX2A)	58
4.4	Condições iniciais do 2º ensaio de lixiviação da amostra B (LIX2B)	60
4.5	Condições iniciais do 3º ensaio de lixiviação da amostra A (LIX3A ₁ e LIX3A ₂)	60
4.6	Ensaio para determinação da complexação de ouro através do KCN (LIX4A ₁ e LIX4A ₂)	63
4.7	Condições iniciais do 5º ensaio de lixiviação da amostra A (LIX5A).	63
5.1	Caraterísticas das lixiviações efetuadas.	73
C.1	Valores resultantes da análise granulométrica da amostra A, destinada a ensaios de lixiviação.	92
C.2	Valores resultantes da análise granulométrica da amostra B, de Castromil, destinada a ensaios de lixiviação.	93
D.1	Resultado da análise química por FRX, para a amostra B, ao longo do processo de amostragem. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.	96

E.1	Resultado da análise química por FRX, para a amostra A com o equipamento Thermo Scientific Niton XL3t. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.	98
E.2	Resultado da análise química por FRX, para a amostra A com o equipamento Innov-X Alpha 4000 S. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.	98
E.3	Cálculo do desvio-padrão (s) para as análises químicas efetuadas com o equipamento Innov-X Alpha 4000 S, anteriores e respetiva repetição. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.	99

Abreviaturas e Símbolos

Lista de abreviaturas

D₈₀	Diâmetro de partícula abaixo do qual se encontra 80% da amostra
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Eh	Potencial Redox
EMPA	Electron Microprobe Analysis
EP	Espectrometria de Plasma
FRX	Fluorescência de Raios X
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
MEV	Microscópio Eletrónico de Varredura
pH	Potencial de Hidrogénio
REQCM	Microbalança Eletroquímica Rotativa de Quartzo
T_r	Tempo de residência

Lista de símbolos

° C	Graus Celcius
KCN	Cianeto de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
g	Grama
g/t	Grama por tonelada
mg	Miligrama
mg/l	Miligrama por litro
ppm	Partes por milhão
μm	Micrómetro
η	Rendimento

Ag Prata	Co Cobalto	Mo Molibdénio	Sr Estrôncio
Al Alumínio	Cr Crómio	Ni Níquel	Ti Titânio
As Arsénio	Cu Cobre	Pb Chumbo	Zn Zinco
Au Ouro	Fe Ferro	Rb Rubídio	Zr Zircónio
Ba Bário	Hg Mercúrio	S Enxofre	
Ca Cálcio	K Potássio	Sb Antimónio	
Cd Cádmio	Mn Manganês	Sn Estanho	

Capítulo 1

Ouro

O ouro foi usado pelas principais civilizações ao longo do tempo e teve um papel preponderante em cada uma delas, tendo sido objeto de admiração e cobiça, despertou os melhores e os piores sentimentos na mente humana, tal como Virgílio refere na sua obra *Eneida*. De salientar a sua importância na Suméria, no antigo Egito, nas civilizações pré-colombianas, na Idade Média, com a sua busca pela pedra filosofal e na época dos descobrimentos para países como Portugal, Espanha e Inglaterra, de modo que será apresentada um pouco da sua história (Miltzarek, 2000).

Este capítulo apresenta as principais propriedades que o tornam no metal, maioritariamente, mais valorizado ao longo da história e que permitiram o uso de novas técnicas de tratamento, bem como a sua aplicação em diferentes indústrias.

O ouro detém um conjunto de características, para além da raridade, que o distingue dos restantes metais e que o revestiram de uma importância que nenhum dos outros metais teve.

A forma como este metal ocorre na natureza e as associações deste com outros metais determinam, muitas vezes, os processos de tratamento que posteriormente lhe serão aplicados.

1.1 História

Existem indícios do uso deste metal, desde há 7000 a.C. ainda que o Homem só o tenha aprendido a fundir há 3000 a.C., como o provam objetos encontrados nos túmulos egípcios pré-dinásticos (Almeida, 1987).

O minério, usado pelas civilizações anteriores à nossa, era de origem aluvionar o que facilitava a sua extração e tratamento. O processo de amalgamação já se utilizava no ano 1000 a.C., tendo sido Plínio, governador romano da Ibéria, a descrevê-lo. Os romanos tiveram um papel fundamental na exploração do ouro na Europa mas, com o declínio do Império Romano e o nascimento da alquimia na Idade Média, foram pouco a pouco escrevendo-se tratados que estabeleceram as bases da química.

Os principais depósitos antigos de ouro situavam-se a sudeste no Egito e Núbia (Sudão) enquanto que, durante a Idade Média, as principais minas eram as da Saxónia e Áustria. Metade

das reservas conhecidas de ouro encontram-se na África do Sul, no jazigo de Witwatersrand, no entanto, também existem importantes depósitos na Rússia, Brasil, Canadá, Austrália e USA.

Quando os povos europeus, nomeadamente os portugueses e os espanhóis, procuravam novas rotas comerciais e novas terras, houve novamente uma busca sagaz por ouro. Com a descoberta e exploração dos jazigos existentes no Brasil (tendo o seu auge ocorrido por volta de 1753 e 1763), América do Norte (1848), Canadá, Austrália e África do Sul surgem novas corridas ao ouro, constante desenvolvimento tecnológico e conseqüentemente, um aumento demográfico aliado a uma profunda alteração dos indicadores económicos desses países.

1.2 Propriedades físicas, químicas e mineralógicas

O ouro, cujo símbolo químico é Au, pertence ao grupo dos metais nobres, tal como a prata, encontrando-se geralmente associado a este metal nos minérios auríferos. A concentração média de ouro na crosta terrestre é de 0,005 g/t (Marsden e House, 1992).

Este metal caracteriza-se por apresentar grande condutividade elétrica e térmica, sendo que a propriedade física de maior relevância para o seu tratamento está relacionada com a utilização de processos gravíticos, isto é, a sua massa específica. Esta pode variar entre 15,5 e 19,3 g/cm³ dependendo da composição da liga (Trindade e Filho, 2002b).

Quanto às restantes propriedades físicas, refere-se o facto de se apresentar como um metal extremamente dúctil e como tal não se fragmenta, podendo formar ligas com outros metais, tais como, prata, cobre, platina, níquel entre outros, de forma a aumentar a sua resistência. A dureza deste metal vai desde 2,5 a 3,0, na escala Mohs (Rojas, 2010).

Quanto às propriedades químicas mais importantes salienta-se, essencialmente, o facto de ser praticamente inerte a pressões e temperaturas elevadas, não sendo afetado nem pelo ar, nem pela maioria dos reagentes químicos. É portanto um elemento pouco ativo quimicamente, ainda que forme compostos que apresentam dois estágios de oxidação, o auroso (Au⁺) e o áurico (Au³⁺), constituindo complexos solúveis, tais como [Au(CN)₂]⁻, [AuCl₂]⁻, [Au(OH)₄]⁻ e [AuCl₄]⁻. Apesar da sua natureza inerte, o ouro apresenta elevada solubilidade em determinadas soluções, nomeadamente, água-régia (meio ácido muito oxidante) e em soluções aquosas de cianetos de metais alcalinos, funcionando como meio complexante (Figura 1.1), um dos motivos do uso industrial da cianetação. Em fase líquida é miscível com a prata, o cádmio, o cobre e o chumbo (Almeida, 1987).

O ouro é facilmente amalgamado pelo mercúrio, sendo que esta solubilidade aumenta com a temperatura. A formação de compostos intermetálicos possibilitou a amalgamação como forma de recuperação de partículas grosseiras de ouro (Granato, 1986). O ouro é também propício ao uso da flutuação, devido à sua hidrofobicidade natural (Trindade e Filho, 2002b).

A forma como o ouro ocorre nos minérios auríferos determina o tratamento a que este poderá ser submetido, determinando se este se irá restringir a uma simples adequação granulométrica às etapas hidromineralúrgicas subsequentes ou se necessitará de etapas de concentração posteriores (flutuação e/ou cianetação, por exemplo) ou ainda de um pré-tratamento, prévio à cianetação.

1.3 Ocorrências

O ouro ocorre geralmente no seu estado nativo sendo que as variedades de minérios auríferos existentes na natureza resultam de substituições com outros metais, das quais se realça a sua substituição pela prata. A solução sólida contínua que forma com este metal e que contém percentagens desta entre 20% e 40% é vulgarmente apelidada de eletrum e geralmente encontrada em depósitos epitermais e mesotermais (Harris, 1990).

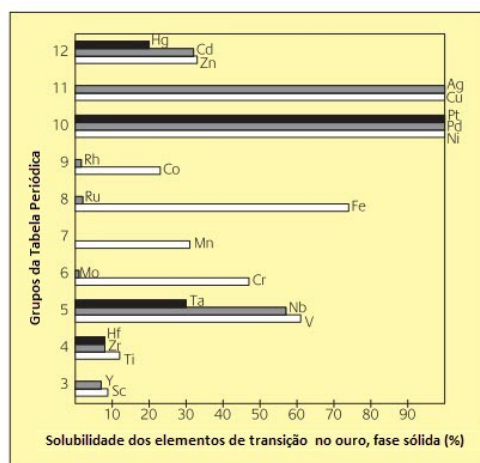


Figura 1.1: Solubilidades sólidas dos elementos de transição no ouro (Ferro et al., 2003).

Pode também formar ligas com outros elementos (cobre, zinco, alumínio, chumbo, ferro, platina, mercúrio, ruténio, irídio, urânio e paládio), apesar de apresentar maior afinidade para o telúrio (teluretos), bismuto, arsénio e menos com o antimónio e o selénio, como mostra a figura 1.1. Note-se que para Cu, Ag, Pt e Pd soluções sólidas contínuas ocorrem geralmente a elevada temperatura (Ferro et al., 2003).

Tabela 1.1: Dissolução dos minerais de ouro em soluções de cianeto (Coetzee et al., 2011)

Mineral	Fórmula	Massa específica	Taxa de dissolução	Dissolução
Ouro nativo	Au± Ag (<25% Ag)	16,0 - 19,3	Rápida	Muito elevada
Eletrum	Au± Ag (25-55% Ag)	13,0-16,0	Rápida	Muito elevada
Aurocuprite	AuCu	11,5	Rápida	Muito elevada
Silvanite	AuAgTe ₄	8,2	Lenta	Variável, elevada
Petzite	Ag ₃ AuTe ₂	9,1	Lenta	Variável, elevada
Hessite	Ag ₂ Te	8,4	Lenta	Variável, elevada
Calaverite	AuTe ₂	9,2	Lenta	Moderada a baixa
Maldonite	Au ₂ Bi	15,5	Lenta	Baixa mas variável
Aurostibite	AuSb ₂	9,9	Zero a muito lenta	Inexistente a muito baixa

A aurostibite (AuSb₂) e os teluretos contendo ouro, como a calaverite (AuTe₂), krennerite ((Au, Ag)Te₂) e petzite (Ag₃AuTe₂), são os minerais mais comuns. A aurostibite, por exemplo, não é

afetada pela cianetação (Tabela 1.1), sendo portanto um minério aurífero refratário. A dissolução dos teluretos auríferos é lenta em soluções de cianeto, implicando geralmente uma moagem fina, aeração intensa e uma longa agitação (Harris, 1990).

A tabela seguinte contém os principais minérios auríferos e suas características; esta contudo não é uma lista exaustiva de todas as espécies conhecidas.

Tabela 1.2: Principais espécies minerais auríferas e respectivas características (Almeida, 1987)

Espécie	Composição	Au (%)	Densidade	Dureza	Cor
Ouro nativo	Au	>75	16 - 19,3	2,5 - 3	Amarela
Eletrum	(Au,Ag)	45 - 75	13 - 16	2 - 2,5	Amarelo pálido
Calaverite	AuTe ₂	39,2 - 42,8	9,2	2,5 - 3	B./creme
Krennerite	Au ₄ AgTe ₁₀	30,7 - 43,9	8,6	2,5	B. creme
Silvanite	AuAgTe ₄	24,2 - 29,9	8,2	1,5 - 2	"
Montebraite	Au ₂ Te ₃	38,6 - 44,3	9,9	2,5	"
Petzite	Ag ₃ AuTe ₂	19,9 - 25,2	9,1	2,5	B. acinz.
Hessite	Ag ₂ Te	< 4,7	8,4	2,5 - 3	"
Nagiagite	Au(Pb,Sb,Fe) ₈ (S,Te) ₁₁	7,4 - 10,2	7,5	1,5	"
Kostovite	CuAuTe ₄	25,2	—	2 - 2,5	B. creme
Aurostibite	AuSb ₂	435 - 50,9	9,9	3	B. rosado
Maldonite	Au ₂ Bi	64,5 - 65,1	15,5	1,5 - 2	Cinz. esb

O ouro nativo pode encontrar-se em aluviões e filões de quartzo, associado às rochas intrusivas ácidas, podendo estar também associado à pirite, bem como a outros sulfuretos. Geralmente, quando ocorre associado a sulfuretos, estes com o tempo sofrem oxidação. O ouro, por outro lado, mantém-se intacto devido à sua elevada ductibilidade, o que facilita a sua lavra e extração. Estes minérios são chamados "livres" ou em inglês "free milling", pois são facilmente recuperados através de almagamação com mercúrio. O ouro de aluvião pode então recuperar-se através de bateia e lavagem posterior para concentração dos minerais pesados, dos quais é fácil separar ouro devido à sua elevada densidade.

O conhecimento das condições e processos de formação dos depósitos auríferos tem um caráter fundamental na eventual exploração destes, transformando-os em jazigos e possibilitando o melhor aproveitamento dos mesmos.

De acordo com Zhou et al. (2004), os jazigos auríferos podem ser agrupados em onze tipos, considerando as suas características físicas e o processo mineral que requerem:

1. Paleoplacers e placers de ouro, onde este metal é facilmente libertado ou se encontra livre, com tamanhos que variam entre 50 e 100 μm . Exemplos: Witwatersrand (África do Sul), Jacobina (Brasil) e Tarkwa (Gana);
2. Tipo orogénico ("*lode ore*" e veios de quartzo) ou mesotermiais, sendo os principais do Arcaico. O ouro encontra-se, essencialmente, em estado nativo nos veios de quartzo, *lodes* ou *stockworks*, podendo ser encontrados alguns teluretos e ocasionalmente aurostibite e mal-

- donite. Exemplos: Timmins Camp: Hollinger - McIntyre (Canadá), Homestake (USA), Bendigo (Austrália), Shandong Camp: Linglong (China) e Muruntau (Uzbequistão);
3. Minérios oxidados, onde o ouro está livre ou nos produtos de alteração dos sulfuretos sendo que o grau de libertação do ouro aumenta com o grau de oxidação. Exemplos: Pierina (Perú), Yanacocha (Perú) e Yilgarn (Austrália);
 4. Minérios ricos em prata, nos quais existe sob a forma de electrum, podendo existir kustelite e prata nativa. Exemplos: Rochester, Candelaria e Tombstone (USA) e La Coipa (Chile);
 5. Minérios de sulfuretos de cobre, nos quais as partículas de ouro de tamanho grosseiro se encontram livres ou na forma de inclusões, na pirite e nos sulfuretos de cobre. Exemplos: Grasberg e Batu Hijau (Indonésia), Bulyanhulu (Tanzânia) e Oyu Tolgoi (Mongólia);
 6. Minérios de sulfuretos de ferro, nos quais o ouro ocorre nas seguintes formas: partículas livres, inclusões nos sulfuretos (frequentemente na pirite e por vezes na pirrotite e marcassite) e de forma submicroscópica. Exemplos: jazigos do tipo Carlin entre outros;
 7. Minérios de sulfuretos de arsénio, nos quais o metal se pode encontrar livre, em inclusões ou submicroscópico, na arsenopirite e nos minérios oxidados. Exemplos: Giant Yellowknife, Campbell Mine (Canadá), São Bento (Brasil) e os jazigos do tipo Carlin;
 8. Minérios de sulfuretos de antimónio, apresentando o ouro na sua forma nativa e na forma de aurostibite, livre ou inclusa nos sulfuretos. Big Bell (Austrália), Hechi (China), Manhattan (USA);
 9. Minérios de sulfuretos de bismuto, onde se encontra no estado nativo e em menor escala na forma de maldonite, podendo ocorrer de forma submicroscópica nos sulfuretos. Exemplos: Maldon (Austrália), Tongguan (China) e Pogo (USA);
 10. Minérios de teluretos, onde o ouro ocorre na sua forma nativa e sob a forma de teluretos de ouro, livre, incluso ou submicroscópico nos sulfuretos. Exemplos: Cripple Creek (USA), Emperor (Fiji), Kalgoorlie (Austrália), Kumtor (Quirguistão);
 11. Minérios sulfídricos (carboníferos), nos quais as partículas de ouro são geralmente de tamanho fino e no caso dos sulfuretos, de tamanho submicroscópico. Note-se a adsorção do ouro pela matéria carbonífera e pelos óxidos de ferro. Exemplos: Carlin, Cortez, Getchell, Betze e Meikle (USA), Jinya, Gaolong, Lannigou e Donbeizhai (China).

Para além dos minérios de ouro livre, por exemplo os que estão relacionados com a oxidação dos minérios (goethite, hematite, magnetite e limonite), temos ainda os sulfuretos, de ferro (pirite, pirrotite e marcassite), de arsénio, sendo a arsenopirite o mais frequente e os sulfuretos de cobre, calcopirite e calcosite (Keskinen, 2013).

Os sulfuretos que mais frequentemente se encontram associados ao ouro são a arsenopirite e a pirite (Figura 1.2), podendo este estar em contacto ou em inclusões ou até preencher fraturas

e o tratamento associado a estes requer uma boa adequação granulométrica, que passa por uma moagem fina e uma cianetação direta ou uma flutuação seletiva, mas geralmente é necessário uma pré-oxidação (Habashi, 1999).

Quando o ouro se deposita simultaneamente com os minérios que o contém ou que ganga, este ocorre de forma muito disseminada nestes, enquanto que em casos de deposição posterior aos minérios associados, este tem tendência a ocupar as fissuras existentes, originando grãos de maior granulometria, verificando-se assim uma relação entre o teor em ouro e a granulometria. Em minérios de baixo teor, este aparece então sob a forma de inclusões microscópicas a submicroscópicas, o denominado "ouro invisível" (Harris, 1990).

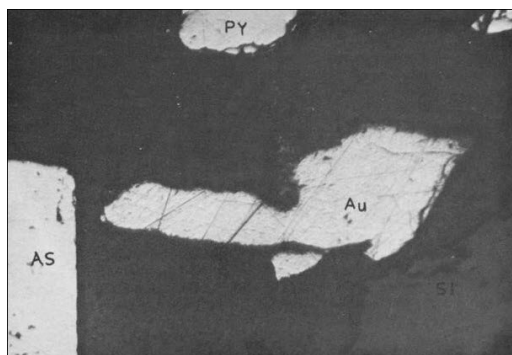


Figura 1.2: Fotografia ilustrativa de partículas de ouro (Au) disseminadas em pirite - Py - e arsenopirite - As (Natarajan, 1993).

O gráfico abaixo mostra que para, aproximadamente 90% dos sulfuretos aos quais o ouro está associado, este ocorre num tamanho entre 20 e 100 μm , o que mostra a necessidade de uma moagem adequada até uma granulometria média de 20 μm para a libertação do ouro que se encontra em inclusões.

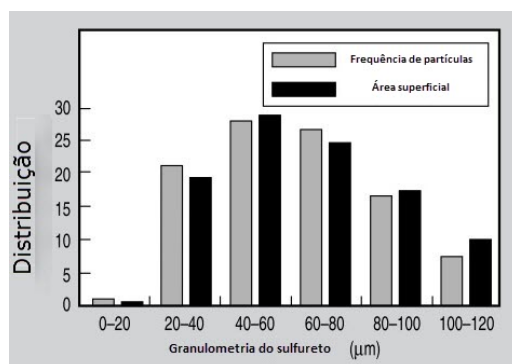


Figura 1.3: Relação entre a distribuição do ouro incluído e o tamanho dos sulfuretos portadores de ouro (Zhou e Cabri, 2004).

O ouro quando se encontra disseminado na rede cristalina dos sulfuretos, por exemplo o ouro submicroscópico na arsenopirite, não é suscetível de libertação através da cominuição nem de recuperação através de cianetação direta, necessitando sofrer antes uma pré-oxidação, seguida de uma cianetação, associada ou não, a uma concentração por flutuação (Zhou e Cabri, 2004).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Desde o século XVIII até próximo do século XX, grande parte do ouro tratado era ouro aluvionar, podendo ser tratado por amalgamação. É no fim do século XIX até meio do século XX que a cianetação começa a ser usada industrialmente devido a um desaparecimento do ouro de mais fácil extração e tratamento, o ouro aluvionar, restando apenas a lavra em rocha dura.

Desde meados do século XX até ao presente que se usa a cianetação, quer dinâmica, em reatores agitados, quer estática em eiras ("heap leaching"), tendo-se mantido a preocupação com o desenvolvimento de novas tecnologias para os minérios refratários. Existe também um desaparecimento do uso da amalgamação, essencialmente devido a restrições ambientais e ao desenvolvimento de concentradores gravíticos centrífugos (por exemplo, a jiga Knelson).

O processo de beneficiação de ouro teve uma evolução tecnológica grande desde que este metal foi descoberto. Antes da descoberta da cianetação e durante o desenvolvimento desta técnica, a extração do ouro baseava-se num processo de separação gravítica, associado a operações de cominuição e classificação seguido de um processo de amalgamação. Estas eram as técnicas de extração de ouro usadas pelos espanhóis e pelos portugueses, no século XVI, quando chegaram às Américas.

Importa, ainda salientar que, as características mais importantes que determinavam o uso desses procedimentos eram:

- a elevada densidade do ouro, sendo facilmente separado de minerais de ganga (ex: silicatos) por separação gravítica, uma vez que estes apresentam uma densidade muito baixa, comparativamente ao ouro;
- a hidrofobicidade natural das partículas de ouro, bem como a dos minérios sulfuretados aos quais se associa, facilitando o uso da flutuação (essencialmente no caso de partículas de baixa granulometria);
- a ligação das partículas de ouro com o mercúrio, permitindo o uso da amalgamação, devido à formação de uma liga metálica líquida entre o ouro e o mercúrio.

O processo hidromineralúrgico de cianetação surgiu num cenário em que se previa o esgotamento dos minérios de extração mais fácil, restando apenas os jazigos em que o ouro livre ocorre numa granulometria fina e/ou associado a sulfuretos e onde os processos que usavam o cloro eram dispendiosos e inadequados.

Este processo fica ainda sujeito a duas características inerentes ao minério, sendo elas a granulometria de ocorrência e as características da ganga.

A granulometria de ocorrência influencia a intensidade de cominuição necessária para se atingir o grau de libertação e seguir para tratamento posterior, sendo que para a amalgamação e cianetação as granulometrias são sensivelmente inferiores às que são necessárias para os processos de concentração hidrogravíticos. O grau de libertação tem ainda, uma íntima relação com a forma de ocorrência, isto é, se este ocorre sob a forma de ouro incluso (e/ou nas fissuras) nos minerais de ganga ou ainda no contacto entre grãos.

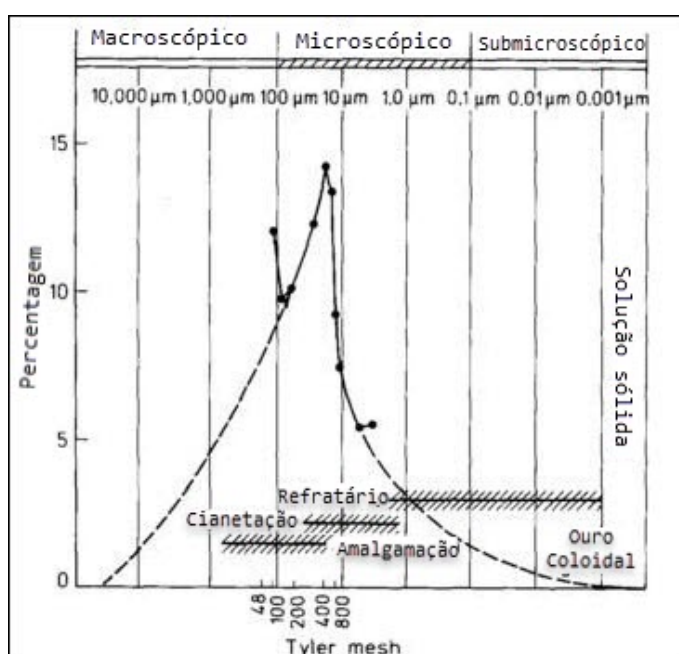


Figura 2.1: Tamanho médio das partículas de ouro, mostrando as faixas granulométricas para a obtenção de uma amalgamação e cianetação eficaz (Harris, 1990).

As características da ganga são igualmente importantes, uma vez que determinam a eficácia da cianetação; por exemplo, os minérios carboníferos causam um elevado consumo e dificultam a cianetação. A grafite e a matéria orgânica representam um problema para a cianetação, uma vez que adsorvem o ouro dissolvido na solução de cianeto e no caso do processo usar o zinco para extrair o ouro da solução de cianeto (cementação), a matéria orgânica irá causar importantes perdas de ouro. Minérios silicatados ou do tipo cherte¹ também resultam em baixas recuperações uma vez que se caracterizam por encerrarem o ouro ou pirite aurífera numa matriz fechada e inacessível para as soluções de lixiviação (Harris, 1990).

¹Rocha sedimentar silicosa composta por cristais de quartzo microcristalino (0,005 a 0,020 mm), de origem orgânica ou inorgânica.

Os carbonatos, devido à sua reação com o ácido sulfúrico formando sulfatos, geralmente conduzem a um consumo excessivo de ácido e os produtos da sua decomposição causam problemas nos efluentes, devido ao aumento da viscosidade das lamas presentes (Zhou et al., 2004).

De acordo com o critério de tratamento mineralúrgico a que são suscetíveis, os minérios de ouro geralmente podem dividir-se em dois grupos: minérios onde o ouro se encontra livre e os minérios refratários. Geralmente 90% dos minérios de ouro livre podem ser recuperados através de cianetação enquanto que, os refratários, pelo seu baixo teor, necessitam do uso de mais reagentes ou de serem submetidos a um pré-tratamento (Zhou e Cabri, 2004). Os minérios onde o ouro se encontra “livre” geralmente provêm de aluviões ou são minérios associados a veios de quartzo, minérios oxidados ou minérios associados a prata.

Os minérios refratários designam-se assim devido à dificuldade em serem lixiviados, quer pelo facto das partículas de ouro se encontrarem disseminadas na matriz dos sulfuretos, ocorrendo a nível microscópico (sulfuretos com inclusões de ouro de tamanho aproximado de 10 μm) ou inclusões submicroscópicas, tornando-o desta forma, de difícil libertação.

Os minérios carboníferos ou contendo matéria carbonácea, também causam problemas no processo de cianetação, adsorvendo o complexo ouro-cianeto da solução lixiviante, fenómeno denominado de "preg-robbing", reduzindo a extração de ouro. Na cianetação, os hidrocarbonetos pesados não interferem com o ouro, enquanto que os ácidos húmicos podem formar quelatos muito estáveis diminuindo a recuperação de ouro na solução (Almeida, 1987).

Temos ainda os minérios designados por complexos, nos quais a ganga interfere com o processo de lixiviação devido à presença de cianeticidas, isto é, metais ou minérios associados que causam um elevado consumo de cianeto, tornando o processo de cianetação antieconómico e por isso, inviável (Zhou e Cabri, 2004). Os cianeticidas mais comuns são: a pirrotite (oxida facilmente consumindo o oxigénio na solução), o cobre, o zinco, o arsénio e os minérios de antimónio.

Os minérios refratários não respondem bem às técnicas de cianetação direta, uma vez que o ouro geralmente se encontra disseminado na matriz dos sulfuretos (pirite, arsenopirite e pirrotite) ou associado a teluretos ou na base metálica de sulfuretos de Fe, Cu, Zn ou ainda contido em carbonatos.

De acordo com Souza e Lins (1989), os processos mais conhecidos e mais usados ao longo dos tempos para a dissolução de ouro foram:

- Lixiviação com gás cloro em meio aquoso, tendo sido completamente substituído pela flutuação e cianetação, na década de 40;
- Cianetação, baseada nos processos de solubilização do ouro em soluções de cianeto de potássio ou sódio;
- Amalgamação, muito usada ao longo dos tempos e que se baseia na reação do ouro com o mercúrio;

- Utilização de tiureia, que tem vindo a ser investigada desde a década de 40 e que na década de 70 se tentou um uso industrial, ainda que este reagente apresente alguns benefícios relativamente ao cianeto, o custo do reagente por tonelada de minério é superior ao de cianeto.

Na tabela seguinte, é apresentado um resumo, feito por Zhang (2008), dos estudos relativos aos principais lixiviantes usados em minérios auríferos e as respetivas condições de atuação.

Tabela 2.1: Lixiviantes de ouro, condições e referências (Zhang, 2008)

Ligando/oxidante	Condições	Referências
Tiosulfato $S_2O_3^{2-}/Cu(NH_3)_4^{2+}/O_2$	pH > 9,0	Wan, 1997
Bromocianeto $CN^-/BrCN$	pH = 7	Dorr e Bosqui, 1950
Bromo Br_2/Br^-		Pesic et al., 1992
Iodo I^-/I_2	pH < 11	Qui e Hiskey, 1991
Sulfito SO_3^{2-}	pH > 7	Touro e Wiewiorowski, 1992
Bactérias/Aminoácidos naturais	pH = 9,5, 30°C	Rapson, 1982
Cianeto CN^-/O_2	pH > 10 e aeração	Nagy et al., 1966
Amónio/Cianeto $O_2/Cu(CN)_3(NH_3)_2^{2-}$	Alcalinas	Zheng et al., 1995
Cobre(II)/Amónio $Cu(NH_3)_4^{2+}$	t > 150°C	Meng e Han, 1993
Nitrilos/Malononitrilo $O_2/CH_2(CN)_2$	pH = 9,5-12	Sandgren e Murphy, 1993 Groenewald
Tiureia $NH_2CSNH_2/Fe(III)$	pH = 1-2	Groenewald, 1977; Hiskey, 1981, 1988; Lan et al., 1993
Tiocianato $SCN^-/Fe(III)$	pH = 1-3	Barbosa-Filho e Monhemius, 1994
Cloro (aquoso) Cl^-/Cl_2		Putnam, 1944
Água régia HCl/HNO_3		Hiskey e Atluri, 1988

Vários têm sido os estudos desenvolvidos nas últimas décadas no sentido do desenvolvimento de um método alternativo que substitua a cianetação, com perspetivas económicas viáveis e ambientalmente menos prejudicial.

No trabalho da Rosia Montana Gold Corporation S.A., (2007), é apresentada a seguinte tabela (2.2) mostrando os valores de toxicidade dos principais reagentes de lixiviação do ouro.

De forma a comparar os níveis de toxicidade dos distintos lixiviantes é necessário perceber a distinção entre os indicadores de toxicidade apresentados. Sendo assim temos que:

- *LD50* é a dose letal mediana da população em teste, representada em mg/kg de massa corporal;

- *TLV* é o valor limite alvo, representando a concentração da substância na atmosfera, à qual os trabalhadores podem estar expostos, sem que se verifiquem efeitos adversos para a saúde, sendo um indicador de exposição ocupacional;
- *LC50* é a concentração letal mediana existente na atmosfera em teste, numa única exposição, geralmente, entre 1 e 4 h e expressa em ppm ou miligrama de lixiviante por m³ de ar;
- *WGK* determina a categoria de poluente na água medindo o impacto negativo deste nas características físicas, químicas e biológicas da água. Existem quatro categorias, sendo que 0 representa não poluente, 1 pouco poluente, 2 poluente, 3 poluente forte de águas.

Tabela 2.2: Valores de toxicidade de alguns reagentes de lixiviação do ouro (Rosia Montana Gold Corporation)

Lixiviante	Toxicidade (Dose, mg/kg) LD50	TLV (mg/m ³)	Toxicidade (Concentração) LC50	WGK
Tiureia	125	-	> 100 g/L	2
Tiocianato	764	-	-	1
Tiosulfato de amónio	2890	-	0,53 mg/L/96h	1
Amónio	350	14	0,53 mg/L/96h	2
Bromo	LD10 14	0,6	LC100 10 mg/L/10h	3
Cloro	293 ppm/h	1,5	LC10 0,05 mg/L/96h	2
Iodo	14000	1,1	0,16	1
Cianeto de sódio	64	10	0,083 mg/L/96h	3
Ácido cianídrico	3,7	5	2,29 mg/L/96h	3

Neste trabalho é salientado o tiosulfato de amónio, uma vez que não apresenta TLV facilitando assim o seu manuseio, o facto de ser pouco poluente do meio aquático tornando o tratamento dos resíduos mais fácil e dos lixiviantes apresentados é o que apresenta o maior LD50, sendo portanto menos tóxico.

2.2 Cianetação

O processo de cianetação é frequentemente usado em conjunto com a flutuação uma vez que esta é particularmente eficaz para sulfuretos. No entanto, os minérios muito oxidados ou altamente refratários não respondem bem à flutuação (Eugene e Mujumdar, 2009).

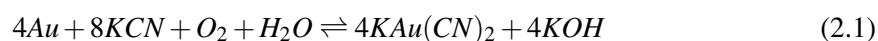
A cianetação será revista com particular ênfase de seguida, bem como as alternativas em vigor. Atualmente, cerca de 90% das operações de produção de ouro a nível mundial, utilizam a cianetação como o processo extrativo (Mudder e Botz, 2004).

2.2.1 Cinética da reação de dissolução do ouro

O ião ferrocianeto foi descoberto, em 1704, por Dippel e Diesbach; os estudos mais documentados sobre as soluções de cianeto são de Scheele (1783) e posteriormente a descoberta do ferrocianeto de potássio por P. J. Macquer, levando à produção industrial de cianeto de potássio (Logsdon et al., 1999).

Em 1840, Elkington obtém a patente do uso de soluções de cianeto de potássio para a eletro-recuperação de ouro e prata.

Em 1846, Elsner constata a importância da presença de oxigênio na dissolução de ouro e prata através de uma solução de cianeto de potássio e descreve a seguinte equação de extração de ouro através de cianeto, ficando conhecida como “Equação de Elsner”:

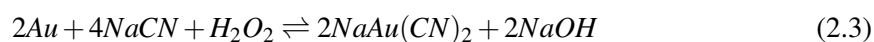
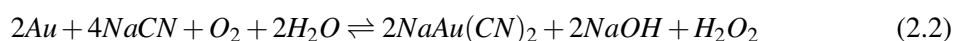


O processo de cianetação atualmente usado foi provado e patenteado em 1887 por McArthur com os irmãos Robert e William Forrest, bem como a sua precipitação usando o zinco. Existem patentes, no entanto anteriores a esta; Rae em 1869, usando a cianetação e a recuperação de soluções cloretadas através de carvão usada por Davis, em 1980.

Os primeiros usos industriais de cianetação verificaram-se na Mina de Crown, na Nova Zelândia (1889) e em 1904, a cianetação era já usada em países como: África do Sul, Austrália, Estados Unidos, México e França.

No fim do século, já o processo se tinha espalhado e convertido no mais usado processo mineralúrgico de extração de ouro proveniente de minérios de baixo teor que não podem ser tratados apenas por processos físicos, tais como a cominuição e separação gravítica (Logsdon et al., 1999).

Em 1896, Bodlander explica que esta dissolução se realiza em duas etapas, eq. 2.3 e eq. 2.4, com a formação intermediária do peróxido de hidrogênio.



Em 1934, Barksy, Swainson e Hedley, através do cálculo das energias livres de formação (energia de Gibbs) dos complexos iônicos auro-cianetados corroboraram as teorias de Elsner e Bodlander. Boonstra, em 1943, explicou que o processo de dissolução do ouro em soluções cianetadas é semelhante aos processos de corrosão, onde o oxigênio dissolvido na solução é reduzido a peróxido de hidrogênio e ião hidróxido (Fiúza, 2010):

Assim, a equação de Bodlander deve dividir-se nas seguintes etapas:





Em 1954, Kudryk e Kellog estabeleceram a concentração mínima crítica para a reação de cianetação e demonstraram que o processo de cianetação é um processo eletroquímico (Jeffrey et al., 2001). Habashi constatou que o processo de dissolução do ouro, bem como o da prata, é uma reação heterogênea controlada pela difusão de ambas as espécies a reagir (CN^- e oxigênio dissolvido) através da camada limite de Nernst.

A figura 2.2 representa o fluxograma geral do processo de cianetação de minérios auríferos. O processo é iniciado com a cominuição do minério até uma granulometria adequada às etapas seguintes.

A concentração em mesas hidrogravíticas e vibratórias e em jigas, é utilizada para a remoção de grãos de ouro livre. A etapa de pré-oxidação inclui desde a agitação da polpa em pH alcalino (pré-aeração), visando a passivação de sulfuretos solúveis na cianetação até à oxidação completa de sulfuretos auríferos (Granato, 1986). Esses minérios geralmente são submetidos a um pré-tratamento envolvendo flutuação, ustulação oxidante e lixiviação bacteriana ou sob pressão, em autoclave, a fim de tornar o ouro acessível à cianetação.

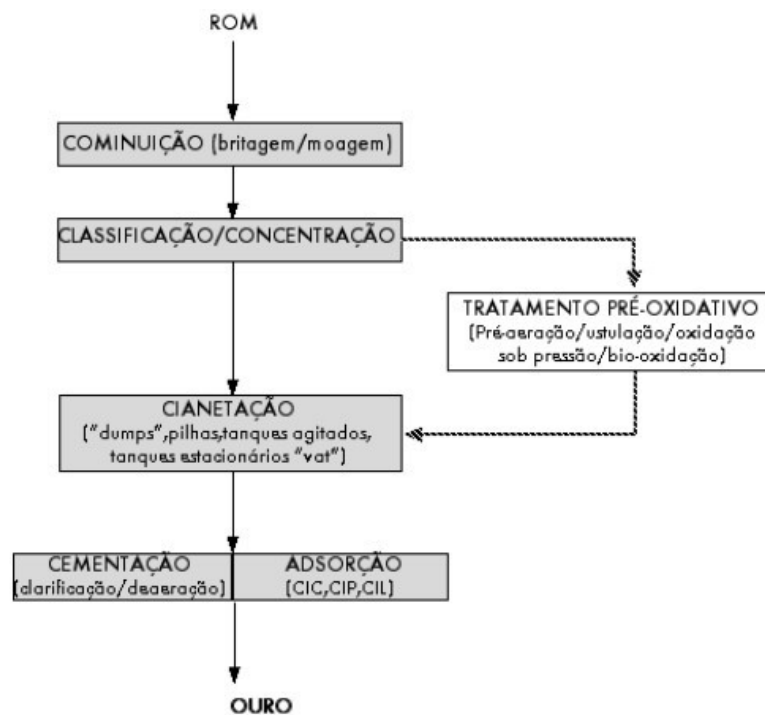


Figura 2.2: Fluxograma convencional de cianetação de minérios de ouro (Trindade e Filho, 2002a).

2.2.2 Estabilidade das formas de ouro

Nas figuras seguintes podemos observar o sistema Au-H₂O e a complexação deste metal através do sistema ouro-cianeto no diagrama Au-CN-H₂O.

O ouro, na sua forma metálica, ocupa grande parte deste diagrama, incluindo o domínio de estabilidade da água. No caso do ião auroso (Au⁺), este transforma-se espontaneamente em Au (III) e em ouro metálico, daí não aparecer no gráfico (Fiúza, 2010).

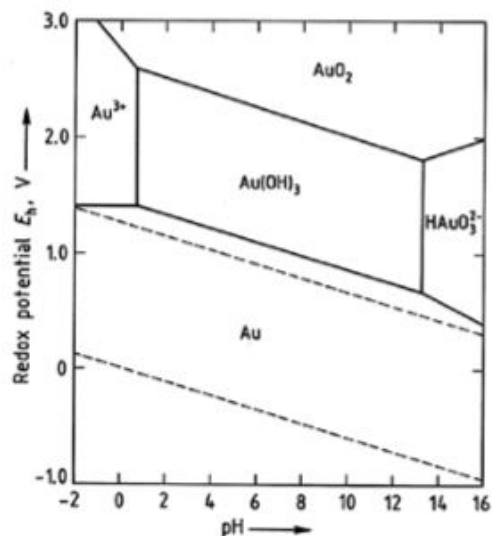


Figura 2.3: Diagrama Eh-pH para o sistema Au-H₂O a 25 C (Fiúza, 2010)

O ouro, ainda que não seja oxidado por ácidos ou bases fortes, na presença de complexos como o cianeto, pode dissolver-se na presença de um oxidante. Veja-se a figura seguinte que representa o o sistema Au-CN-H₂O.

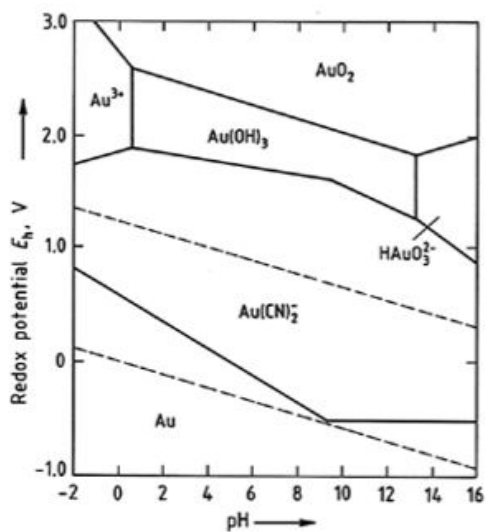


Figura 2.4: Diagrama Eh-pH para o sistema Au-CN-H₂O a 25 C (Fiúza, 2010)

2.2.3 Influência das variáveis na reação de dissolução

Existem diversos fatores mineralógicos que determinam o processo de tratamento que os minérios de ouro irão sofrer, tais como a natureza dos minérios auríferos e da ganga, o tamanho das partículas de ouro, a associação deste com outros minerais, a presença de cianeticidas (também denominados cianeticidas), a presença de minerais refratários de ouro entre outros (Zhou e Cabri, 2004).

Os parâmetros de lixiviação, tais como o pH, a temperatura, o oxigênio dissolvido, a concentração de cianeto, são igualmente importantes e afetam a taxa de dissolução do ouro, a sua extração e o consumo de cianeto (Srithammavut, 2008).

Desde a descoberta do processo de cianetação têm sido desenvolvidos diversos estudos investigando a influência destas variáveis no processo. De seguida, é apresentada uma síntese do efeito de algumas destas variáveis na dissolução de ouro na cianetação.

2.2.3.1 Concentração de oxigênio

Tal como Elsner salientou, o oxigênio tem um caráter fundamental na cianetação dos minérios auríferos, sendo esta favorecida por uma boa aeração da polpa.

Para soluções cianetadas diluídas e em condições ideais de aeração e agitação, a concentração de O₂ em equilíbrio é de 8,2 mg/l (Habashi, 1967). Isto verifica-se quando na ganga não existem minérios que consomem oxigênio, por exemplo a pirrotite e a marcassite, que provocam uma diminuição na velocidade a que a reação de cianetação ocorre. Uma das possíveis soluções passa por uma pré-oxidação prévia à cianetação ou pela adição de ar ou oxigênio puro à polpa (Coetzee et al., 2011).

Em soluções concentradas de cianeto (superiores a 0,1% NaCN), a taxa de dissolução é diretamente proporcional à pressão parcial de oxigênio até atingir um limite, acima do qual o aumento de pressão não afeta a dissolução. A razão ideal entre a concentração do ião cianeto e a concentração de oxigênio na solução deve situar-se entre 4,62 e 7,65 (Habashi, 1967).

Quanto à solubilidade do oxigênio, sabe-se que esta é afetada por fatores como a temperatura e a pressão da seguinte forma: aumenta com o um aumento da pressão parcial do gás e diminui com o aumento da temperatura (Srithammavut, 2008).

2.2.3.2 Temperatura

O aumento da temperatura favorece a taxa de dissolução, mas como anteriormente se viu, a partir de determinado valor, diminui a quantidade de oxigênio na solução, além de que conduz à lixiviação de minerais indesejáveis e à decomposição do cianeto (Srithammavut, 2008).

A dissolução de ouro obtém um máximo para uma temperatura de 85 °C (Figura 2.5).

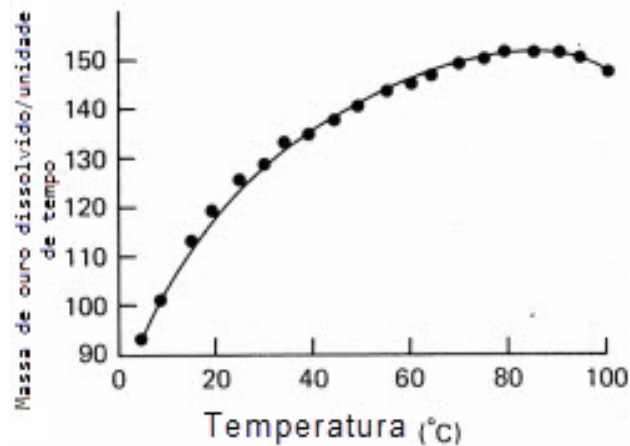


Figura 2.5: Efeito da temperatura na dissolução de ouro numa solução aerada de KCN 0,25% (Srithammavut, 2008).

2.2.3.3 pH

Dado que este processo ocorre a pH alcalino, nos casos em que o minério sofreu anteriormente um tratamento prévio ácido, necessita de ser submetido a uma neutralização através da adição de cal ou hidróxido de sódio, até um valor de pH desejável.

O gráfico da figura 2.6 mostra que para elevadas pressões (0,6 MPa), a extração de ouro diminui à medida que o pH aumenta.

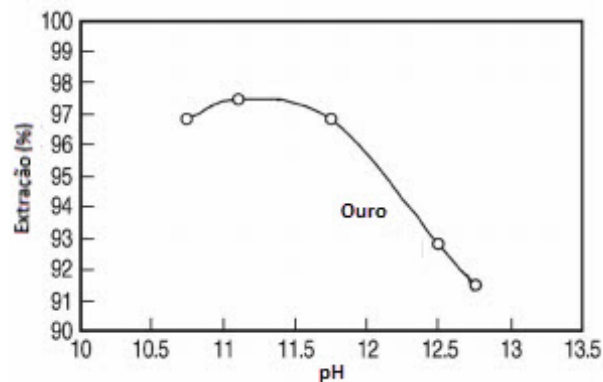


Figura 2.6: Efeito do pH na extração de ouro. Condições: 20% sólidos, 0,6 MPa, 300 min⁻¹, 80°C, 1% NaCN, 1h (Srithammavut, 2008).

Segundo Hedley & Tabachnick (1958), a decomposição de minérios de arsénio e antimónio depende fortemente do pH e conseqüentemente, forma-se uma camada de óxido de arsénio ou antimónio, respetivamente, à superfície do ouro.

No caso de minérios não refratários, para uma fase inicial a dissolução de ouro ocorre mais rapidamente para valores de pH inferiores ao contrário do que se verifica em minérios refratários, onde se necessita de uma maior adição de hidróxido de sódio ou cal. Altos valores de pH para

estes, têm um duplo efeito: evitam a hidrólise do cianeto, que ocorre a pH mais baixos e dissolvem os sulfuretos que encerram o ouro (Anaya et al., 2012).

O pH deve portanto ser ajustado para cada tipo de minério e condições de lixiviação, sendo dependente de diversos fatores, tais como (Azizi, 2011):

- a velocidade de dissolução das distintas fases minerais na solução;
- os custos associados ao ajuste de pH;
- a precipitação das espécies em solução (CaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, etc).

Dada a relação que existe entre o cianeto livre em solução e o pH da solução (Figura 2.12), este deve manter-se acima de 10,2, evitando a formação do gás cianídrico (HCN) e deve ser cuidadosamente controlado durante o processo, principalmente no caso de minérios de sulfuretos que tendem a baixar o pH da solução (Ciminelli e Gomes, 2002).

2.2.3.4 Agitação

Dada a lixiviação do ouro ser um fenómeno superficial, controlado por difusão através da camada limite de Nernst formada nas partículas de ouro, a espessura desta camada vai diminuir com um aumento da velocidade de agitação da amostra e conseqüentemente a dissolução irá ocorrer mais rapidamente (Azizi, 2011).

Habashi (1967) referiu que, para o ouro, a taxa de dissolução aumentava à medida que a velocidade de agitação aumentava até uma velocidade de agitação equivalente a 150 rpm, a partir da qual se verifica uma diminuição da taxa de dissolução abrupta. Para velocidades de agitação muito elevadas (superiores a 840 rpm), a taxa de dissolução deixa de ser afetada pela velocidade de agitação, mantendo-se constante (Figura 2.7).

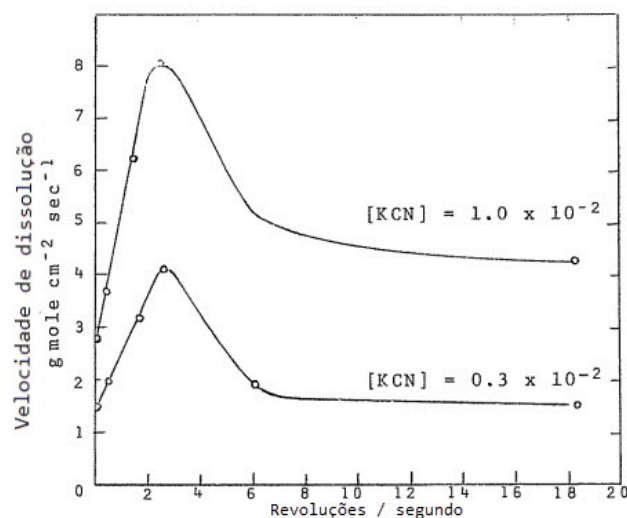


Figura 2.7: Diminuição da taxa de dissolução de ouro para elevadas velocidades de agitação, em distintas concentrações de KCN (Habashi, 1967).

Nos casos em que ocorre passivação do ouro, a velocidade de agitação pode não conseguir compensar a diminuição na taxa de dissolução do ouro devido à presença e competição com outras espécies na solução e a dissolução passa assim a ser descrita apenas parcialmente pelo fenómeno de difusão (Azizi, 2011).

2.2.3.5 Calibre de cominuição

Segundo o estudo realizado por Anaya et al. (2012), testando a eficácia da moagem fina enquanto etapa de pré-processamento da amostra para fins de lixiviação, demonstrou-se que num concentrado altamente refratário, com um $D_{80} = 46 \mu\text{m}$, se obteria uma recuperação de 4% em condições normais de cianetação. Quando se efetua uma moagem deste minério até um $D_{80} = 4,6 \mu\text{m}$ a extração aumenta para 67%, ou seja, a moagem consegue libertar grande parte dos grãos de ouro oclusos na matriz de sulfuretos. A figura seguinte (2.8), mostra os resultados desse estudo.

Este aumento do rendimento de extração de ouro, à medida que os calibres a que minério é cominuído são sucessivamente menores, apresenta a desvantagem de provocar um aumento do consumo de cianeto devido ao aumento da área superficial das partículas, como consequência da moagem (Anaya et al., 2012).

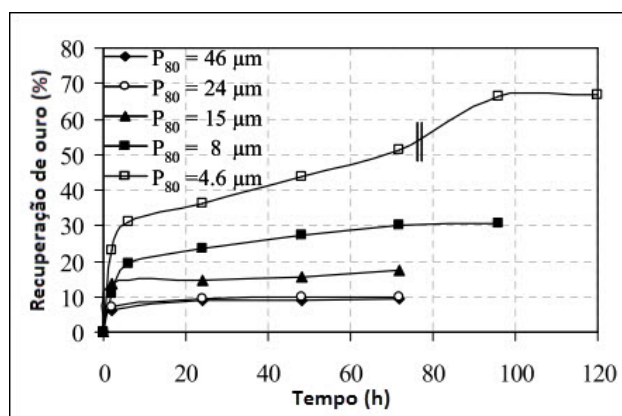


Figura 2.8: Rendimentos de extração de ouro através de soluções cianetadas para distintas moagens. Condições de lixiviação: NaCN 1% (w/w), pH = 12,3 e relação S:L = 25% (Anaya et al., 2012).

2.2.3.6 Concentração de cianeto

Se considerarmos testes de lixiviação com quatro tipos de cianeto (de potássio, de sódio, de amónio e de cálcio), temos por ordem crescente de solubilização do ouro: $\text{NH}_4\text{CN} > \text{Ca}(\text{CN})_2 > \text{NaCN} > \text{KCN}$. O KCN foi usado no início da cianetação, no entanto é o NaCN que tem sido amplamente usado até aos nossos dias devido sobretudo à sua capacidade de dissolução, estabilidade e custo (Wang, 2007).

Segundo Habashi (1967), a taxa de dissolução aumenta linearmente com a concentração de cianeto até um máximo a partir do qual este tem um efeito ligeiramente adverso, o qual se atribui ao aumento de pH da solução.

O estudo de Deschênes et al. (2003), representado na figura 2.9, mostra que para elevadas concentrações de cianeto de sódio, 400 e 500 ppm, a extração de ouro não varia.

Ainda que Ellis and Senanayake (2004) refiram que a concentração de cianeto deixe de afetar a dissolução quando se encontra em concentrações superiores a 0,075% KCN e 0,06% NaCN, é também verdade que o excesso de cianeto irá ser consumido em reações com outros metais presentes na dissolução (Srithammavut, 2008).

A concentração de cianeto deve também ajustar-se ao tipo de minério que se irá lixiviar.

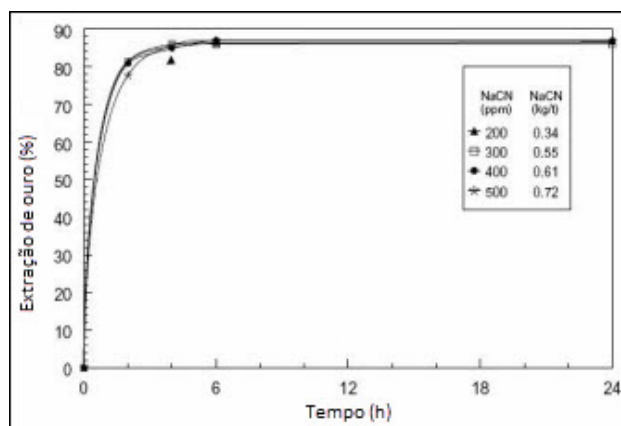


Figura 2.9: Efeito da concentração de NaCN. Pré-lixiviação: pH 11,2, 8 ppm O₂, 100 g/t Pb(NO₃)₂, 12 h; Cianetação: pH 11,2, 10 ppm O₂ (Srithammavut, 2008).

2.2.3.7 Área superficial

A taxa de dissolução do ouro é diretamente proporcional à área superficial das partículas e a velocidade da dissolução é inversamente proporcional ao tamanho das partículas.

Existe assim uma relação entre o tamanho das partículas de ouro e o tempo necessário para a sua dissolução na solução cianetada, de modo que uma moagem excessiva além da libertação, aumenta a área superficial das partículas de ouro, bem como a superfície dos cianetocidas, conduzindo conseqüentemente, a um excessivo consumo de cianeto (Azizi, 2011).

É também necessário prevenir o fenómeno de passivação do ouro, provocado pela presença de antimônio/sulfureto de arsénio e pirrotite, uma vez que este impede o contacto da solução cianetada com as partículas de ouro (Coetzee et al., 2011).

2.2.3.8 Presença de outros iões na solução

A associação do ouro a alguns minérios, dos quais os mais relevantes são os sulfuretos, bem como a presença de matéria carbonífera, causa na reação de dissolução um efeito indesejável, provocando um consumo excessivo de reagente ou de oxigénio ou até uma reabsorção do ouro dissolvido na solução.

E ainda que a ganga não seja solúvel na solução cianetada, os metais nela contidos dissolvem facilmente sendo que, alguns deles, formam cianocomplexos mais estáveis que o ouro, por exemplo os complexos formados pelo Fe (III) e o Co (II).

Tabela 2.3: Solubilidade relativa de alguns sulfuretos numa solução cianetada (Ciminelli e Gomes, 2002)

Mineral	% dissolvida
Calcocite ¹	90,2
Bornite ¹	70,0
Cobre nativo ¹	90,0
Calcopirite ¹	5,6
Pirrotite ¹	Totalmente solúvel
Arsenopirite ²	0,9
Pirite ²	0,5
Ouro-pigmento ³	73,0
Realgar ³	9,4
Estibnite	21,0

¹ 0,1% NaCN, 24h a 23 °C (Hedley e Tabachnick, 1958)

² Sólidos 200 + 270#, 0,05% NaCN, 10h, pH 10,5 (Ciminelli)

³ Sólidos 200 + 325#, 0,05% NaCN, 6h, pH 12,2 (Hedley e Tabachnick, 1958)

A velocidade da reação de dissolução geralmente diminui na presença de cátions metálicos, tais como Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e no caso de um elevado pH, dos cátions Ca^{2+} e Ba^{2+} . Esta diminuição pode ocorrer devido às seguintes razões (Habashi, 1967):

- *Consumo do oxigénio da solução :*

Nos casos em que a pirrotite está presente, esta facilmente se dissolve originando reações que consomem o oxigénio da reação e levam ao aumento do consumo de cianeto;

- *Consumo do cianeto livre da solução, que pode ocorrer devido aos seguintes fatores:*

- formação de cianocomplexos de outros metais associados ao ouro, por exemplo cobre, zinco e ferro;
- formação de tiocianato devido à reação do ião sulfureto com o cianeto;
- fenómeno de adsorção de ouro pela ganga;
- formação de um filme na superfície das partículas de ouro, devido à presença de sulfuretos, que libertam o ião sulfureto ou devido à formação de peróxidos de cálcio ou bário na superfície do ouro para valores de pH elevados;
- presença de coletores usados na flutuação de sulfuretos, essencialmente xantatos e diti-
ofosfatos, sendo necessário uma lavagem posterior de forma a permitir a complexação do CN^- e um controlo da relação CN^- /concentração de xantato, mantendo-a num valor crítico abaixo do qual o efeito do xantato é pouco relevante (Fiúza, 2010).

O gráfico da figura 2.10 permite observar que a taxa de dissolução de ouro na presença de cátions Ca^{2+} diminui abruptamente para um pH superior a 10,5.

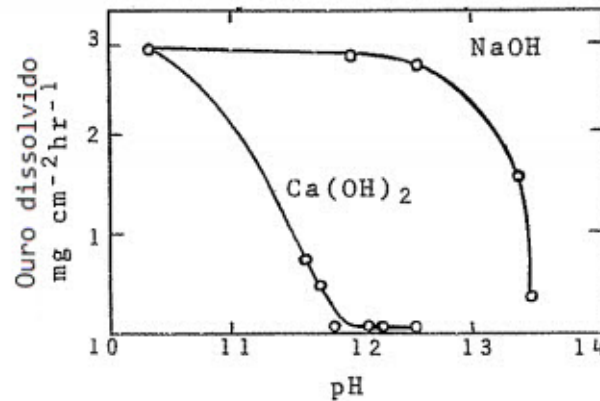


Figura 2.10: Efeito dos íons de cálcio e sódio em soluções muito alcalinas (Habashi, 1967).

A presença de sulfuretos e óxidos de ferro, devido à formação de complexos com o cianeto, causam um elevado consumo de cianeto, uma vez que para cada mole de ferro se gastam seis moles de cianeto (Ciminelli e Gomes, 2002).

O minérios de cobre (calcocite, calcopirite, covelite, etc.) atuam como cianeticidas também. O cobre forma complexos mais fortes com o cianeto que o ouro, de modo que quando este está presente em solução pode consumir o cianeto livre da solução, mesmo quando se encontra em concentrações baixas de 100 ppm (Coetzee et al., 2011).

Existem, no entanto, alguns metais que em concentrações baixas na solução aumentam a velocidade de dissolução e reduzem o efeito de passivação do ouro, tais como o chumbo, o mercúrio, o tálio e o bismuto (Azizi, 2011).

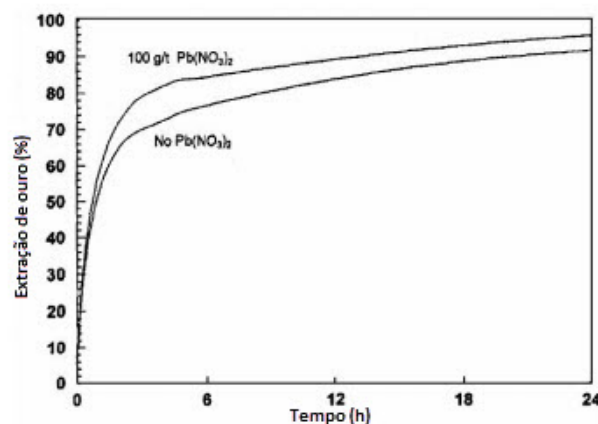


Figura 2.11: Efeito da adição de nitrato de chumbo na lixiviação de ouro de pirite, pirrotite e calcopirite (Srithammavut, 2008).

Têm sido feitos vários estudos nos quais se adiciona nitrato de chumbo à solução, tendo-se verificado a vantagem do seu uso, quer devido à precipitação dos sulfuretos solúveis como também devido à prevenção da passivação das partículas de ouro (Srithammavut, 2008).

A figura 2.11 ilustra o resultado do estudo feito por Deschênes et al. (2000), retratando o efeito da adição de nitrato de chumbo na lixiviação de ouro de minérios refratários (pirite, pirrotite e calcopirite).

2.2.3.9 Outras variáveis

A percentagem de sólidos é também importante, verificando-se uma maior taxa de dissolução de ouro para menores quantidades de minério em solução, isto é maiores diluições, dado que há um maior contacto entre as partículas de ouro e o cianeto. As percentagens de sólidos em soluções cianetadas, geralmente, variam entre 45 e 52%, uma vez que polpas muito diluídas implicam elevados custos de operação, implicando tanques de agitação, bombas, filtros e clarificadores de maiores dimensões (Ciminelli e Gomes, 2002).

O tempo de residência deve ser o necessário para que ocorra a dissolução do ouro e está relacionado com: a percentagem de sólidos, a concentração de cianeto, a agitação e o tamanho das partículas de ouro entre outros fatores (Ciminelli e Gomes, 2002).

No caso dos minérios refratários, estes devem ser submetidos a um pré-processamento, antes de passarem ao processo de cianetação, sendo os mais comuns apresentados de seguida (Souza e Lins, 1989):

- Oxidação sob pressão;
- Oxidação bacteriana;
- Oxidação por lixiviação ácida;
- Ustulação entre outras.

Pode também considerar-se a flutuação seletiva das espécies refratárias à cianetação, por exemplo a estibina, os sulfuretos de cobre e a matéria carbonácea, sendo neste caso necessário que seja seguida de um processo oxidativo antes da cianetação, por forma a eliminar os efeitos nocivos de passivação do ouro pelos coletores da flutuação (Almeida, 1987).

2.2.4 Estabilidade dos cianetos

A toxicidade do cianeto é elevada (LD50 de 6,4 mg/kg para NaCN, por exemplo), provocando a inibição do metabolismo do oxigénio através do bloqueio da utilização do oxigénio livre, causando anóxia citotóxica que pode levar à morte devido à depressão do sistema nervoso central, por ser mais sensível à anóxia. O principal problema do uso do cianeto na indústria mineira está relacionado com os efluentes, dado que é muito poluente em ambiente aquático (WGK = 3).

A classificação dos compostos de cianeto é descrita na tabela seguinte.

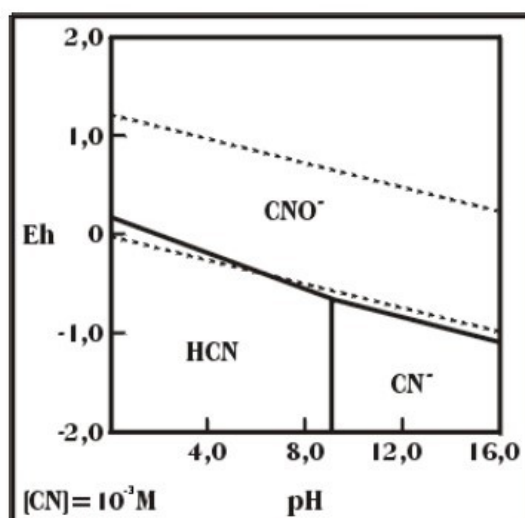
Tabela 2.4: Estabilidade relativa dos cianetos (Miltzarek, 2000)

Cianetos livres	CN^- , HCN
Compostos simples prontamente solúveis	NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Compostos simples relativamente insolúveis	$\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, CuCN, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN
Complexos fracos	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$
Complexos moderadamente fortes	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-2}$
Complexos fortes	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$

O pH, a concentração da espécie em questão e de metais no efluente determinarão a razão entre as formas em que o cianeto ocorre. Os complexos têm limites de estabilidade, sendo que o ferrocianato, por exemplo, se decompõe por ação da luz solar ou de radiação U.V. (Souza e Lins, 1989).

É o HCN, isto é, o ácido cianídrico, que causa mais preocupação, sendo mais letal do que o íon cianeto CN^- .

Como mostra a figura 2.12, os íons cianeto hidrolisam-se na água, formando HCN (ácido cianídrico) e íons hidróxido, causando consequentemente um aumento de pH.

**Figura 2.12:** Diagrama Eh/pH para o sistema CN-H₂O a 25 °C (Miltzarek, 2000).

O HCN, sendo um ácido fraco, dissocia-se em meio aquoso de forma incompleta e tanto este como CN^- podem ser oxidados a cianato (CNO^-), na presença de oxigênio. Esta oxidação de cianeto a cianato, contribui para a redução da concentração de cianeto livre e como tal não é

desejável na lixiviação, uma vez que é o cianeto livre que forma complexos com o ouro e a prata, bem como com diversos metais de transição (Miltzarek, 2000).

Existem perdas significativas de cianeto devido à volatilização na forma de ácido cianídrico (HCN) para valores de pH inferiores a 8,4, sendo que 90% do cianeto total existe nesta forma; a um pH de 9,3 metade 50% do cianeto total existe na forma de HCN e para um pH de 10,2 apenas 10% se apresenta como HCN. Importa assim manter o pH em valores para os quais esta espécie se apresenta de forma reduzida (Anaya et al., 2012).

Os processos de tratamento efluentes com cianetos passam por um processo de degradação, convertendo-os em compostos menos tóxicos ou por um processo de recuperação, retirando os cianetos e fazendo recirculação dos efluentes (Botz, 2001).

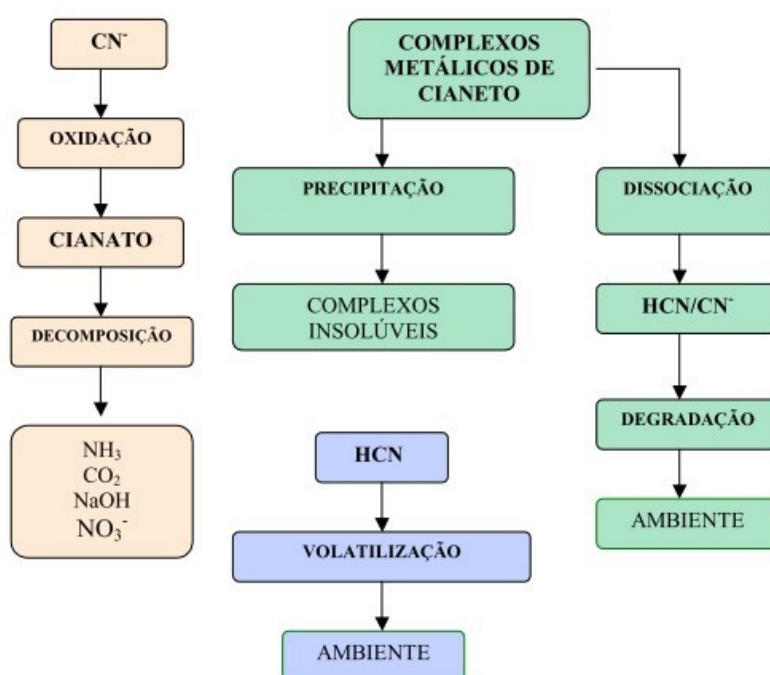


Figura 2.13: Degradação das diferentes formas de cianeto no ambiente (Miltzarek, 2000).

De acordo com este autor, existem mais de dez processos de tratamento de cianetos usados a nível mundial, de entre eles salientam-se os seguintes:

- dióxido de enxofre/ar (processo INCO);
- oxidação com peróxido de hidrogénio;
- tratamento com ácido de Caro;
- cloretação alcalina;
- precipitação do cianeto através do sulfato de ferro (II);
- carvão ativado;
- tratamento biológico (biodegradação).

2.3 Alternativas à cianetação

Apesar da cianetação ser de longe a técnica mais desenvolvida e usada na hidromineralurgia de minérios auríferos, existe um grande interesse desta técnica ser substituída por outra ambientalmente menos prejudicial. O uso do cianeto ao longo destes anos originou grandes preocupações ambientais além de legislação mais restrita em diversos países. Daí a investigação e desenvolvimento de reagentes alternativos na solubilização do ouro, dos quais se pode realçar a tiureia, o bromo, o cloro, o iodo, o tiocianato e o tiosulfato. Veremos de seguida os mais comuns.

Tabela 2.5: Propriedades dos principais reagentes de lixiviação do ouro (Rezai et al., 2003)

Reagente	Tipo de oxidante	Tipo de complexo de ouro em solução	pH ótimo
Sistema alcalino			
Cianeto	O ₂	Au(CN) ₂ ⁻	> 10
Cianeto de amónio	O ₂	Au(CN) ₂ ²⁻	> 10
Nitrilos orgânicos	O ₂	Au[CH(CN) ₂] ₂ ⁻	> 7
Cianoformato de cálcio	O ₂	Au[C(CH ₃) ₃] ₂	> 10
Sistema neutro			
Tiosulfato	O ₂	Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	> 7
Bromocianeto	Br, CN	Au(CN) ₂	7
Bromo	Br ₂	AuBr ₄	7
Sistema ácido			
Cloro	Cl ₂	AuCl ₄ ⁻	< 2
Cloreto de ferro (III)	Fe ³⁺	AuCl ₄ ⁻	< 2
Tiocianato	Fe ³⁺ , H ₂ O ₂	Au(SCN) ₄ ⁻	< 3
Tiureia	Fe ³⁺ , H ₂ O ₂	Au(CS(NH ₂) ₂) ₂ ⁺	2 - 3

É sabido que, o cianeto não é a melhor opção no que toca a minérios refratários, existindo assim um interesse significativo em se obter um substituto economicamente viável e que de alguma forma, apresente menores inconvenientes ambientais que o cianeto. Nas últimas décadas têm-se multiplicado os estudos de lixiviantes alternativos ao cianeto, exemplos disso são a tiureia (SC(NH₂)₂), os halogéneos (cloro, bromo e iodo), tiosulfato (S₂O₃²⁻) e tiocianato, ainda que em menor escala. O bromo, cloro e iodo possuem características químicas e termodinâmicas semelhantes, sendo que na presença de um oxidante, estes formam um complexo com os iões cloreto, brometo ou iodeto, respetivamente.

A tiureia tem sido comercialmente usada para minérios de antimónio (Sb), por exemplo a estibina, também designada de antimonite. O uso não só do bromo, mas também dos demais halogéneos e pseudo-halogéneos (tiocianato e tiosulfato), parece oferecer uma interessante área de desenvolvimento para lixiviação do ouro, pois são reagentes razoavelmente solúveis em água, além de formarem complexos bastante estáveis.

As taxas de lixiviação obtidas na tabela 2.6 foram obtidas de forma similar ao processo de cianetação (Jeffrey et al., 2001). Na ausência de um agente complexante, o ouro não pode ser colocado em solução, mesmo sob condições severas de oxidação, seja em pH ácido ou alcalino.

Tabela 2.6: Comparação entre as taxas de lixiviação de ouro obtidas na literatura e no trabalho de Geoffroy e Cardarelli (Geoffroy e Cardarelli, 2005)

Reagentes ou misturas	Condições Operatórias	Taxa de Dissolução (g cm ⁻² h ⁻¹)
HCl 32 wt.% + MnO ₂ (s)	100 °C, atm	0,137
HCl 32 wt.% + MnO ₂ (s)	90 °C, 639 kPa	0,250
NaCN 0.0006 M + Ca(OH) ₂ 0.004 M + ar	30 °C, atm	0,700
NaCN 0.45 M + NaOH 0.2 M + ar	30 °C, atm	1,50
HCl 6M + H ₂ O ₂ 0.22M	50 °C	4,0
HCl 6 M + Cl ₂ (sat.)	40 °C, atm	180
3 HCl + HNO ₃ (6M)	80 °C, atm	1,800

2.3.1 Tiureia

A lixiviação com tiureia foi desenvolvida em 1960, com o objetivo de ser um substituto à cianetação. Desde então tem-se verificado um aumento dos estudos de investigação envolvendo este reagente no processo de lixiviação do ouro (Souza e Lins, 1989).

A baixa toxicidade da tiureia, bem como a sua elevada cinética de dissolução de ouro comparativamente ao cianeto, 10 a 12 vezes superior, colocaram-na em vantagem em relação a outros reagentes alternativos (Eugene e Mujumdar, 2009).

Os estudos revelaram uma alta taxa de dissolução de ouro e prata em comparação com o cianeto, além de ser pouco ativa para os metais básicos como o As, Pb, Zn, Cu, Sb, bem como para o enxofre e outras impurezas. Esta é uma importante característica quando se considera o seu uso em minerais refratários e carboníferos. O seu uso em materiais pré-ustulados, pirite e arsenopirite, com um tempo de lixiviação menor de 30 minutos resultou numa extração de 99% enquanto que, em concentrados de pirite e calcopirite, a recuperação foi na ordem dos 96%. Existem na literatura dados que indicam extrações de 90% para minérios carboníferos usando a tiureia (Souza e Lins, 1989).

Comercialmente, esta foi aplicada na extração de ouro na Austrália em concentrados de antimônio, em concentrados carboníferos na China e em minérios de zinco ustulados em França (Eugene e Mujumdar, 2009).

2.3.1.1 Aspetos químicos da dissolução

A tiureia, de fórmula química CS(NH₂)₂, é um composto branco, solúvel em água e álcool, com um ponto de fusão à volta dos 180 a 182 °C e cuja concentração é de 140 g/l em solução

saturada, à temperatura ambiente (Trindade, 1994).

Esta é usada em pH ácido, entre 1,5 e 3,0, usando-se Fe^{3+} ou peróxido de hidrogénio como agente oxidante, ainda que o ião Fe^{3+} tenha provado ser o oxidante mais eficaz, formando um complexo catiónico (dissulfureto de formamidina) que serve como oxidante seletivo para ouro ou prata (Fairley, 1998).

A obtenção da tiureia é feita através do aquecimento do tiocianato de amónio concentrado (NH_4SCN) na presença de dissulfureto de carbono (CS_2) tendo a alumina como catalisador da reação.

A dissolução do ouro através deste reagente forma um complexo catiónico, distinguindo-se da cianetação que origina um complexo aniónico ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$).

Os principais fatores que afetam a dissolução de ouro neste caso são o pH, a concentração de tiureia e de oxidante na solução.

A grande vantagem deste reagente é o facto de atuar em pH ácido, podendo ser usado para tratar as polpas pré-oxidadas sem necessidade de neutralização ou de uma separação sólido-líquido. A aplicação comercial é limitada, essencialmente, devido à dificuldade em prevenir a oxidação do dissulfureto de formamidina em enxofre, causando um elevado consumo de reagente, bem como a “passivação do ouro”, isto é a cobertura das partículas de ouro pelo enxofre impedindo a sua lixiviação (Eugene e Mujumdar, 2009) (Fairley, 1998).

Esta apresenta, no entanto, diversas desvantagens na extração de ouro tais como a dissolução de metais pesados junto com o ouro, criando problemas relacionados com o tratamento de efluentes e o elevado consumo de reagente, uma vez que se oxida facilmente. Ainda que apresente baixa toxicidade, a tiureia não é considerada um reagente seguro uma vez que apresenta risco potencialmente cancerígeno e causa problemas na tiróide em humanos (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

2.3.1.2 Estudos efetuados

Existem diversos estudos efetuados ao longo das últimas décadas usando a tiureia em diversos tipos de minérios e com distintos oxidantes, comparando-a com o processo de cianetação e esclarecendo as características deste processo de dissolução de ouro.

O consumo excessivo da tiureia durante o processo de dissolução obriga a um controlo do potencial redox que, segundo Groenewald (1975), não deverá ultrapassar 430 mV. Este controlo pode ser efetuado através da adição de SO_2 , controlando também a formação de dissulfureto de formamidina (produto da decomposição oxidativa irreversível), como foi demonstrado por Shulze, em 1984.

Outros agentes oxidantes foram estudados além do SO_2 , por exemplo o sulfato férrico, o ar, o peróxido de oxigénio e o ácido sulfúrico (Deschênes e Ghali), bem como o dissulfureto de formamidina (Li e Miller, 1999) e sulfito de sódio Na_2SO_3 . Deng *et al.* observou que a adição de sulfito de sódio controlava a decomposição da tiureia e a formação de enxofre elementar, responsável pela formação de filme nas partículas de ouro, denominada de passivação, dificultando o processo (Trindade e Filho, 2002b).

Uma das vantagens do uso deste reagente, reconhecida por Chen et al. (1980), é a sua aplicação em minérios contendo o cobre como cianetizada, onde portanto o consumo de cianeto seria elevado.

A conclusão transversal a diversos estudos, por exemplo Eisele *et al.*, Van Staden e Laxen, entre muitos outros, é a de que a tiureia deve ser usada particularmente em situações específicas (minérios refratários ou na presença de cianeticidas), para as quais o cianeto não se apresenta como um bom reagente, quer devido à eficiência (baixas recuperações) ou devido ao custo do processo, causado pelo elevado consumo de cianeto.

Um exemplo desse uso específico foi a sua aplicação no minério de antimônio da New England Antimony Mines, em Hillgrove (Inglaterra) para qual o cianeto não era eficaz (Trindade e Filho, 2002b).

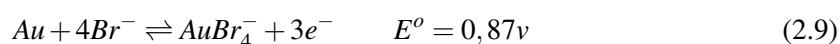
2.3.2 Bromo

O bromo é um elemento não metálico, apresentando-se como um líquido avermelhado à temperatura ambiente (Trindade e Filho, 2002b).

O processo de lixiviação de ouro através do bromo foi inventado por Charles A. Shaeffer, em Nova Iorque, tendo sido patenteado em 1882 e introduzido pela primeira vez como reagente em minérios de ouro no ano de 1846. Em 1893, Ernest C. Engelhardt no Dakota do Sul patenteou o “método Engelhart”, que usa ácido clorídrico para lixiviar ouro com o brometo de ouro em solução. Esta adição de ácido faz com que a solubilidade do brometo aumente de 2-3% vol. para 13-15% vol.

Em 1889, John S. MacArthur na Escócia patenteou o “método MacArthur” e em 1942, Louis Putman em Nova Iorque, patenteou a descoberta de que a lixiviação do ouro em soluções aquosas de brometo é acelerada pelos íons cloreto e brometo (Grayson, 2007).

A dissolução de ouro no bromo ocorre de acordo com o seguinte processo eletroquímico, sendo o ouro complexado pelos íons de brometo numa faixa de pH ácido a quase neutro:



O complexo é bastante estável e o uso de oxidantes, como o íon férrico e o peróxido de hidrogénio, pode viabilizar o processo em alguns casos, diminuindo o grau de toxicidade.

Os principais fatores que afetam esta dissolução são essencialmente a concentração do bromo e do ouro, o pH e o potencial eletroquímico dos processos aniônicos e catiónicos.

O bromo é comercialmente inviável uma vez que é um produto corrosivo e possui uma elevada pressão de vapor, o que facilita a exaustão de vapores lacrimojantes (à pressão atmosférica, o ponto de ebulição do bromo encontra-se pouco acima de 50°C). Salientam-se ainda outros inconvenientes tais como, as elevadas taxas de consumo e o maior custo em comparação com a cianetação.

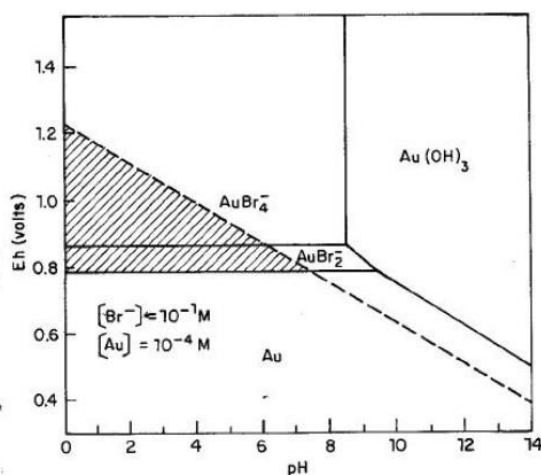


Figura 2.14: Diagrama Eh vs pH para o sistema Au Br em solução aquosa a 25 °C (Trindade, 1994).

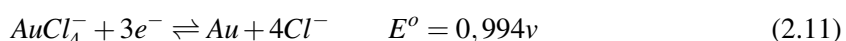
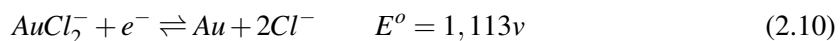
Apresenta, no entanto, a vantagem perante a cianetação de não necessitar de pH alcalino para atuar e de poder ainda ser considerado em situações alternativas como por exemplo em sucata da indústria eletrônica ou em minérios refratários, ainda que seja necessário um maior conhecimento das técnicas de recuperação do ouro em soluções com este reagente.

2.3.3 Cloro

Este reagente foi amplamente usado antes da introdução da cianetação em minérios auríferos contendo sulfuretos, uma vez que estes não eram apropriados para serem submetidos a concentração gravítica e amalgamação. Foi em 1774 que C.W. Scheele descobriu que o cloro dissolvia metais, entre eles o ouro, tendo sido aplicado para fins de recuperação de ouro só em 1851, por K. F. Plattner (Kongolo e Mwema, 1998). O cloro foi o primeiro reagente comercial de extração de ouro, tendo sido introduzido no mercado por “DuPont Mining Salts”. O método era aplicado num tanque (pachuca), onde o minério era colocado em contacto com cloro, sofrendo agitação. O ouro é dissolvido na solução de cloro formando complexos de Au(I) e Au(II). A reação dá-se em duas etapas, a primeira é a formação de cloreto de Au(I) na superfície do ouro e a segunda corresponde à formação de $AuCl_2^-$.

A reação com o cloro é mais intensa no intervalo dos 140 aos 300 °C, obtendo-se $AuCl_3$ a temperaturas inferiores e $AuCl$ próximo dos 300 °C (Almeida, 1987).

Este processo necessita de condições oxidantes que permitam a dissolução do ouro, seguida da precipitação de ouro metálico. Dependendo do potencial de oxidação da solução, temos a presença de $AuCl_2^-$ ou a sua oxidação e formação de $AuCl_4^-$.



A lixiviação a pressão com hipoclorito numa solução cloretada é seguida pela extração a quente de ácido clorídrico, com uma extração de ouro entre 75-98% de ouro num minério cuja cianetação apenas recupera 20%, no entanto, o consumo de hipoclorito é excessivamente elevado nesta recuperação (Fairley, 1998).

De acordo com os testes realizados por Filmer *et al.*, medindo a taxa de dissolução de reagentes como a tiureia, o cianeto de potássio e o cloro, os melhores resultados foram obtidos para cloro, enquanto a quantidade de ouro extraído foi similar para os três.

A cianetação em comparação com este método apresenta notáveis vantagens, tais como a simplicidade, baixo custo e disponibilidade dos reagentes (Wang, 2007). Além disso, este processo por si só apresenta alguns inconvenientes, uma vez que na presença de material oxidável o consumo de reagente é muito elevado. Os sulfuretos (por exemplo, a pirite) dissolvem-se mais rapidamente que o ouro e este processo requer níveis de pH bastante baixos. Existem ainda dificuldades a nível de transporte, armazenamento e uso deste gás, podendo existir riscos para a saúde (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

Em minérios contendo cobre e zinco, existe um elevado consumo de cloro na reação devido à elevada solubilidade destes metais, o que poderá ser resolvido com uma lixiviação prévia com ácido para remover estes metais (Trindade e Filho, 2002b).

2.3.4 Tiocianato

O tiocianato, quando em solução ácida, dissolve o ouro formando os complexos áurico e auroso, tendo sido inventado por volta de 1890, ainda que na altura não tivesse tido tanta repercussão quanto o iodo e o bromo.

As reações deste processo com o ouro são apresentadas de seguida:



O ião tiocianato é consideravelmente menos prejudicial que o ião cianeto; no entanto, o facto de atuar numa faixa de pH entre 1 e 3 e necessitar de uma temperatura de aproximadamente 85 °C, acaba por não ser muito conveniente por questões de segurança e estabilidade dos reagentes.

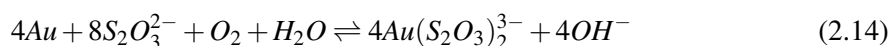
O tiocianato é particularmente eficaz em sulfuretos refratários, devido ao facto deste reagente necessitar de um meio extremamente ácido, no entanto o ataque aos sulfuretos origina soluções extremamente ácidas (Grayson, 2007).

O estudo de Jeffrey *et al.* (2001), ficou demonstrou que para o sistema cianeto a taxa de lixiviação ouro/prata é substancialmente superior ao do ouro puro, sendo esta uma reação de difusão controlada. Para o sistema tiocianato, a cinética é substancialmente superior ao do sistema cianeto em soluções contendo cobre (II), ainda que à medida que o cobre (II) reage com o tiocianato, a taxa decresça.

2.3.5 Tiosulfato

O tiosulfato, de composição química $S_2O_3^{2-}$, é frequentemente referido na literatura como sendo um reagente que permite a solubilização do ouro, sendo a mesma catalisada na presença de íons de cobre.

O ouro é dissolvido em soluções alcalinas de tiosulfato, nas quais o oxigénio dissolvido é usado como oxidante para a formação do complexo de Au.



Foi estabelecido que para a lixiviação de ouro através do tiosulfato, é necessário a adição de cobre (II) bem como de amónio. O cobre (II) funciona como oxidante e o amónio é usado para estabilizar o cobre (II) enquanto o cobre (I) é estabilizado no complexo tiosulfato (Jeffrey et al., 2001).

Os fatores mais importantes nesta reação são: a temperatura e as concentrações de oxigénio dissolvido e tiosulfato. O uso comercial deste reagente é inviável devido ao seu elevado consumo na reação, a taxa de lixiviação lenta bem como a influência de outros metais em solução produzindo maus resultados (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

Em estudos comparativos efetuados em minérios auríferos carboníferos, o tiosulfato apresenta uma recuperação de ouro superior ao cianeto (Wang, 2007).

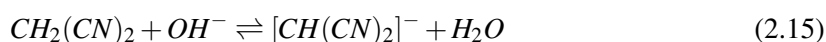
Dada a baixa eficiência de soluções cianetadas para minérios refratários, a solução amoniacal de tiosulfato de sódio pode ser interessante enquanto agente lixivante alternativo, principalmente para os minérios de ouro que contêm cobre (Santos e Pinheiro, 2000).

2.3.6 Malononitrilo

O malononitrilo, $CH_2(CN)_2$ pode ser usado como reagente na lixiviação de ouro, sob condições alcalinas, sendo que a reação é favorecida por uma boa agitação e influenciada pela temperatura. O que o torna inviável para este uso é o facto de ser tóxico e instável em condições extremas, sejam ácidas ou básicas, formando aminas não substituídas. Este pode complexar o ouro de maneira análoga à tiureia sem haver, no entanto, o problema da oxidação do reagente formando enxofre elementar como acontece com a tiureia (Fairley, 1998).

Os produtos resultantes da decomposição hidrolítica, como por exemplo, a acetamina e a cianetoacetamina, são considerados cancerígenos (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

O malononitrilo é um oxidante mais complexante que o cianeto e a dissolução de ouro é, portanto, mais eficaz. Vejamos a sua reação, em solução aquosa alcalina, com formação do carbanião que origina um complexo auroso (Fiúza, 2010):



2.3.7 Iodo

O iodo é considerado um bom lixiviante para o ouro sendo necessária uma pequena concentração, atuando como agente oxidante e o iodeto como complexante (Grayson, 2007).

As primeiras aplicações desse sistema estão relacionadas com a recuperação de ouro de equipamentos eletrônicos descartados ou de sucata (Trindade, 1994).

O processo de lixiviação in-situ de minério de ouro de aluvião, usando solução de iodo-iodeto foi proposto por Jacobson e Murphy (1989) e pode ver-se, na figura 2.15, o fluxograma deste processo.

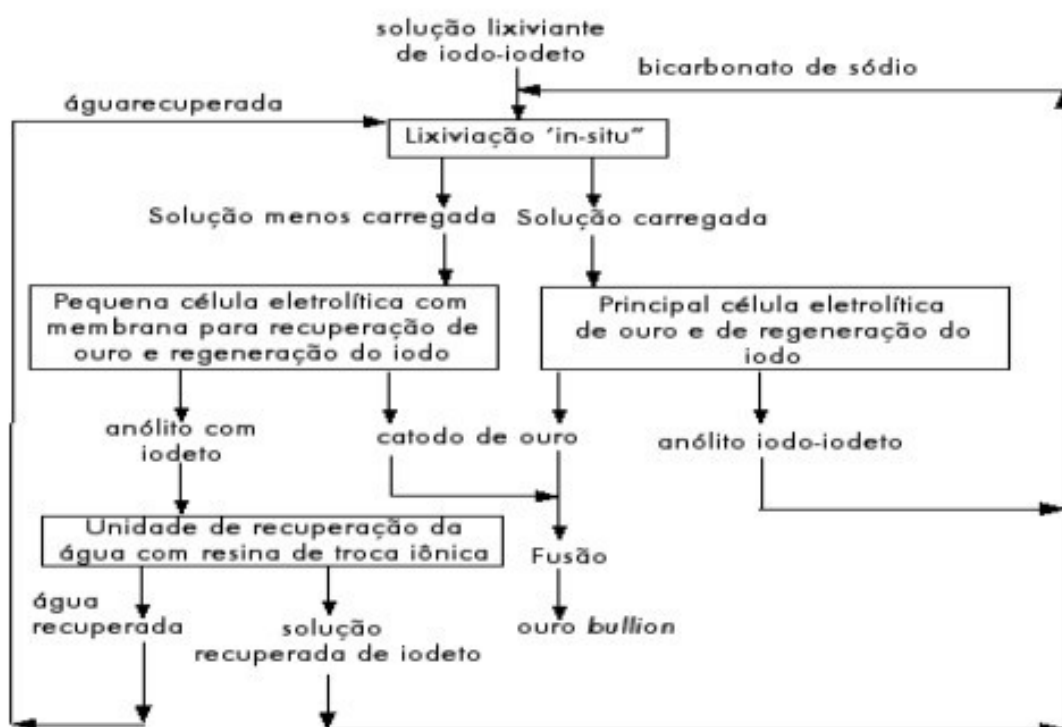


Figura 2.15: Fluxograma do processo de lixiviação in-situ de minério de ouro de aluvião, usando solução de iodo-iodeto (Trindade e Filho, 2002b).

O “método Prichard” de lixiviação com iodo foi inventado por Loius M. Pritchard, no Idaho e patenteado em 1907, no entanto este processo não era satisfatório nos casos de ouro coloidal e os valores de recuperação eram muito baixos (25%). O “método Harrison” foi inventado pelo D. Harrison em Detroit e patenteado em 1942, sendo particularmente eficaz em concentrados provenientes de placers e minérios refratários, tais como teluretos e minérios de platina. Em 1985, Kent McGrew and Jack Murphy patentearam o processo de lixiviação in-situ de minérios auríferos usando este reagente, considerando-o uma alternativa mais segura comparativamente à lixiviação in-situ através de soluções cianetadas (Grayson, 2007).

Os estudos de Angelidis e Kydos em pirite e arsenopirite demonstraram um consumo excessivo deste reagente devido às reações paralelas com a prata, cobre e chumbo, que parece ser comum ao cloro e ao bromo, apresentando características químicas e termodinâmicas semelhantes. De acordo com Barbosa-Filho e Monhemius (1994), esse consumo pode ser reduzido através do sistema iodo-tiocianato (Trindade e Filho, 2002b).

De acordo com Fairley (1998), o complexo formado pelo par iodo-iodeto numa concentração de 10^{-3} M (potencial 0,71 V) é suficiente para a oxidação de ouro; comparando o complexo formado por este halogéneo com os complexos formados, por exemplo, pelo cloro e bromo, verifica-se que este é o mais estável, existindo para valores de pH mais elevados e potenciais redox menores (Tabela 2.7).

Tabela 2.7: Alguns lixiviantes de ouro e respetivas condições de pH e Eh para os complexos estáveis (Fairley, 1998).

Lixiviantes	Complexo	pH	Eh V_{SHE}
Cianeto	$Au(CN)_2^-$	10 - 11	- 0,6
Tiureia	$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$	2	0,4
Cloro	$AuCl_4^-$	< 3	1,0 - 1,2
Bromo	$AuBr_4^-$	4 - 6	0,7 - 0,9
Iodo	AuI_4^-	4 - 10	0,7
Tiosulfato	$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	> 10	0,1
Polissulfureto	AuS^-	> 10	0,5

2.3.8 Biolixiviação

Existem diversos métodos passíveis de libertar o ouro de sulfuretos onde o ouro se encontra disseminado na matriz, antes destes serem submetidos à lixiviação. A biolixiviação traz diversas vantagens económicas e ambientais, tendo a sua aplicação nas seguintes situações de acordo com Natarajan (1993):

- bio-oxidação de minérios auríferos refratários (essencialmente sulfuretos) usando bactérias quimiolitotróficas de forma a libertar o ouro contido, antes de se proceder à cianetação;
- solubilização direta de ouro através de organismos heterotróficos;
- recuperação de ouro de soluções de lixiviação, através de biossorção;
- biodegradação de efluentes com cianeto.

No pré-tratamento de minérios refratários, nomeadamente dos seguintes sulfuretos, pirite, arsenopirite, pirrotite e calcopirite, a biolixiviação prévia para a libertação das partículas de ouro inclusas pode fazer-se com aos seguintes tipos de bactérias: *Thiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Thiobacillus ferrooxidans*, sendo esta última a mais comum para este processo.

À medida que estas bactérias aderem aos sulfuretos, ajudando na dissolução destes, as partículas de ouro são libertadas, estando assim o minério pronto para a cianetação.

A solubilização direta de minérios auríferos, é feita ao contrário da biolixiviação anterior enquanto pré-tratamento, com bactérias heterótroficas, *Aeromonas*.

A dissolução de ouro em bactérias heterótroficas inicia-se após um tempo de indução, que pode variar entre 3 e 5 semanas, prosseguindo a uma velocidade constante durante alguns meses, sendo que o pH se deve manter ligeiramente alcalino, entre 7,8 e 8,4 (Fiúza, 2010).

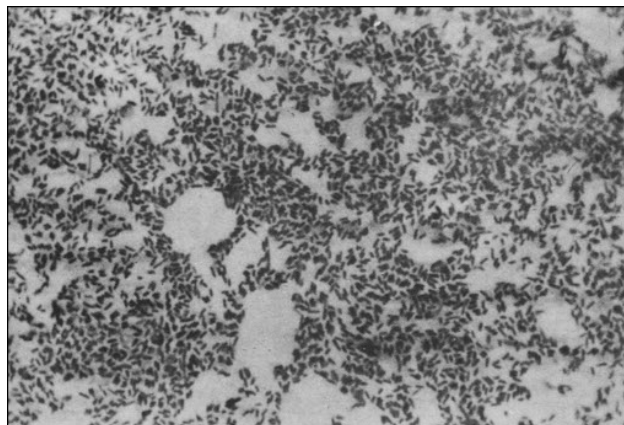


Figura 2.16: Biolixiviação direta de partículas de ouro através das bactérias *Bacillus subtilis* (Natarajan, 1993).

Existem além das *Aeromonas* outras bactérias capazes de solubilizar o ouro, tais como a *Bacillus subtilis* (Figura 2.16), *Aspergillus niger* e *Bacillus mesentericus* (Natarajan, 1993).

Quanto às aplicações industriais, ainda que tenham vindo a aumentar, salientam-se em termos de bioreatores, o seu uso na mina de Fairview (África do Sul) e na mina de prata Equity (Canadá), alguns casos na Austrália e no Gana, pela Ashanti. A lixiviação de pilhas em bacias de rejeitados, onde o teor de ouro é baixo, tem sido tentado em vários lugares, por exemplo na África do Sul (Natarajan, 1993).

2.3.9 Outros reagentes

Existem, no entanto, outros reagentes alternativos que são mais tóxicos que o cianeto, por exemplo: o mercúrio, ácido selénico e a água-régia (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

O ácido clorídrico (HCl) foi amplamente usado em lixiviações devido à sua não seletividade no que toca à lixiviação de metais. Quando dissolvido em água, o cloro forma ácido clorídrico e ácido hipocloroso, que, em seguida, se decompõe gradualmente em ácido clorídrico e oxigénio. Esta oxidação é usada na lixiviação de sulfuretos e de minérios auríferos (Wang, 2007).

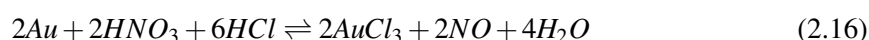
2.3.9.1 Água-régia

Água-régia é o nome que se dá à mistura, de coloração amarela, dos ácidos nítrico e clorídrico na proporção de um para três, respetivamente (Wang, 2007).

Esta foi inventada por um alquimista iraniano, Jabir Ibn Hayyan, aproximadamente em 800 A.D. e apresenta capacidade de solubilização do ouro, tendo sido frequentemente usado para atacar

as ligas de ouro onde o ácido clorídrico (HCl) e o ácido nítrico (HNO₃) não são eficazes por si só. Ainda que o ouro forme complexos estáveis com o ião cloreto, o ácido clorídrico, individualmente, não é suficientemente oxidante para dissolver ouro. A sua toxicidade e o facto de ser altamente corrosivo não permitem o uso generalizado deste produto (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

A reação com o ouro é a seguinte:



2.3.9.2 Ácido selénico

O ácido selénico, H₂SeO₄ pode ser usado na lixiviação do ouro ainda que este seja extremamente corrosivo, dispendioso e tóxico, o que inviabiliza o seu uso comercial, além de que a solubilidade deste reagente ocorre a 225 °C (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

2.3.9.3 Mercúrio

O processo de amalgamação do ouro é conhecido há muito e foi longamente usado na história. O mercúrio combina-se com o ouro, podendo ser removido e libertado através de vapor, no entanto, este processo provoca uma contaminação ambiental grande. Além disso é extremamente tóxico e facilmente absorvido pela pele, bem como inalado, causando danos cerebrais de fígado e rins, tendo assim sido banido no processo de extração do ouro (Kuzugüdenli e Kantar, 1999).

A amalgamação foi essencialmente aplicada a minérios de placers e minérios de ouro livre (Souza e Lins, 1989). Como alternativa à amalgamação registam-se dois processos mais conhecidos são, a flutuação e a cianetação. A cianetação de concentrados gravíticos, através de elevadas temperaturas e elevadas concentrações de cianeto, revelou ser o melhor substituto da amalgamação.

A amalgamação aplicada a estes minérios traduzia-se numa recuperação de 90% do ouro contido; no entanto, apenas é efetiva para partículas livres de ouro, com dimensões superiores a 60 ou 70 μm e expostas diretamente ao mercúrio (Grayson, 2007).

Capítulo 3

Caraterização dos minérios

Existem inúmeros jazigos auríferos no nosso país, que anteriormente foram explorados desde os tempos romanos. Um desses exemplos são as minas de ouro de Castromil, situadas na freguesia de Sobreira (concelho de Paredes) e que apresenta evidências arqueológicas que testemunham a existência de trabalhos mineiros romanos, há cerca de 2000 anos.

Existem aí, inúmeros aspetos geológicos (estruturais, mineralógicos e litológicos) e mineiros, por exemplo os desmontes a céu aberto, bem como trabalhos subterrâneos antigos, que revestem esta zona de uma profunda importância, onde perdura uma ligação inegável entre o olhar que se faz para o passado, presente e o futuro da mineração neste lugar.

3.1 Caso de estudo: minério de Castromil

3.1.1 Introdução

Em 1940, as minas de Castromil foram alvo de prospeção, iniciada um ano mais tarde pela companhia Minas do Ouro do Douro, cessando em 1946.

Sucederam-se diversos trabalhos de prospeção, salientando-se em 1964 os trabalhos efetuados pela Noranda of Canada, terminando em 1966 devido à queda dos preços do ouro, bem como os da Anglo American, em 1973. Em 1988, a Billiton efetuou um levantamento completo do jazigo. A Connary Minerals, iniciou em 1994, um profundo estudo de prospeção numa área de 82 km², tendo a empresa concluído que os teores do jazigo tornavam a sua exploração viável. A sua exploração por parte da empresa foi, no entanto, recusada pelo Ministério do Ambiente, em 2000 (Barros, 2005).

3.1.2 Enquadramento geográfico

As minas de Castromil situam-se no concelho de Paredes, na região do Vale do Sousa, como se pode observar na figura 3.1. Os principais trabalhos mineiros situam-se nas freguesias de Sobreira, Recarei e Aguiar de Sousa. Uma vez que estão confinadas numa área cortada a meio pelo rio Sousa

e pela linha férrea do Douro, a área mais a norte é apelidada de Covas de Castromil e a que se encontra mais a sul é designada Serra da Quinta (A. G. e Sousa, 2000).

Existem inúmeros acessos, nomeadamente o acesso pela A42 (Ermida – Lousada) ou pela auto-estrada A4 (Porto – Vila Real), seguindo depois pela N319 ou ainda a linha do caminho-de-ferro do Douro, com saída na estação de Recarei-Sobreira (Silva e Félix, 2008).

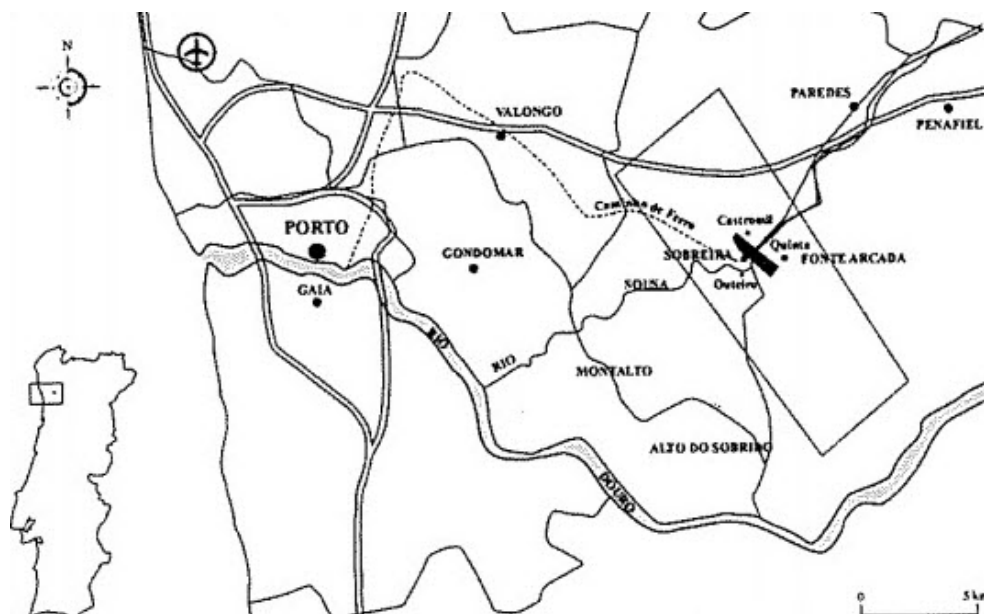


Figura 3.1: Localização do jazigo de Castromil, no mapa de Portugal (A. G. e Sousa, 2000).

3.1.3 Geologia e mineralizações

A área onde estas minas se encontram está incluída nas folhas 9-D (Penafiel) e 13-B (Castelo de Paiva), da carta geológica nacional, cujo extrato se apresenta na figura seguinte.

No estudo feito por Ferreira da Silva et al. (2004) foram analisadas amostras de solo, água e plantas de forma a caraterizar a região quanto a diversos elementos. Os resultados mostraram elevadas concentrações de As e Pb em áreas agrícolas, sendo que as folhas (alface por exemplo) e os tubérculos (batatas) mostraram conter uma elevada concentração de As, tratando-se de uma região que apresenta algumas anomalias geoquímicas.

Esta área situa-se na Zona Centro-Ibérica, numa zona de contacto de distintas litologias, nomeadamente os granitos hercínicos e os metassedimentos silúricos, constituintes do Anticlinal de Valongo.

Existem dois sistemas de falhas (NW-SE e NE-SW), sendo que estas minas se caraterizam pela ocorrência de depósitos de ouro e antimónio.

A falha NE-SW é mais recente e tem relevante importância metalogénica atuando como condutor de fluidos hidrotermais, facilmente observável no corte da linha de caminho-de-ferro, que

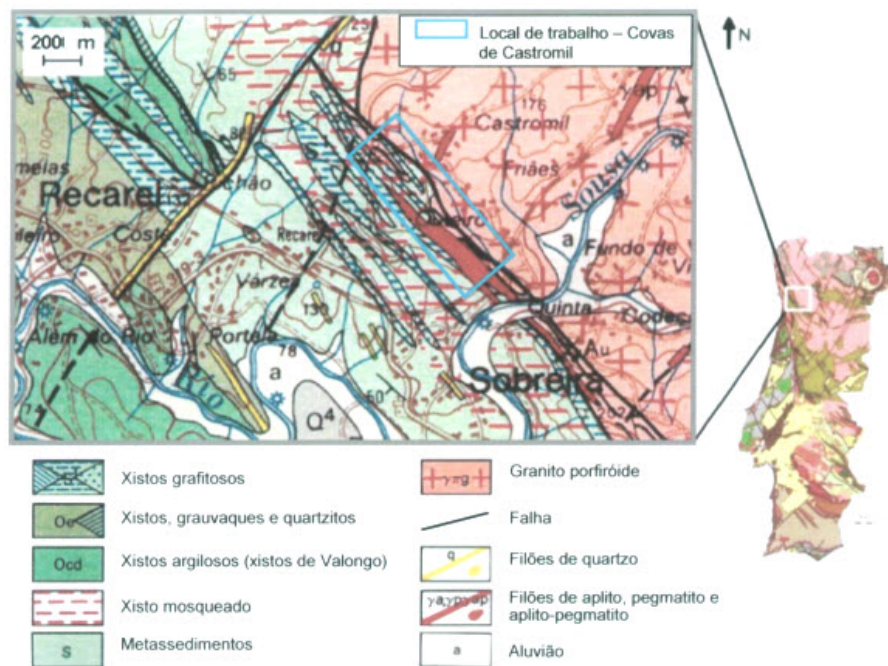


Figura 3.2: Extracto da carta geológica, à escala 1/50000, folha 9-D (Barros, 2005).

juntamente com o Rio Sousa divide o depósito de ouro em duas partes: a massa de Covas de Castromil a NW e a massa de Serra de Quinta a SE.

O ouro nos jazigos portugueses ocorre, essencialmente, em sulfuretos, sendo o mais importante a arsenopirite. Os exemplos mais evidentes de minas de ouro, no nosso país são: as minas de Jales, Penedono, Latadas e Serra da Lousã (Cerveira, 1952).

O ouro de Castromil está no entanto disseminado nos silicatos, com direção NW-SE, paralelamente ao mais antigo sistema de falhas e frequentemente associada a sulfuretos, tais como arsenopirite e pirite. A espessura e forma da mineralização é variável, com orientação subparalela ao contacto entre as rochas graníticas hercínicas e os metassedimentos silúricos “e ocorre numa posição aflorante no interior de uma zona de cisalhamento, que funcionou como um dreno para a circulação dos fluidos mineralizados” (A. G. e Sousa, 2000).

O ouro ocorre sob a forma de grãos microscópicos na superfície, no interior de microfraturas dos grãos de pirite ou incluído em óxidos secundários (Ferreira da Silva et al., 2004). Os granitos são de grão grosseiro, porfiríticos e essencialmente biotíticos, tendo metamorfizado os metassedimentos numa faixa de 2 km, ao longo do contacto por cavalgamento dos granitos nos xistos do Silúrico, realizado por falha numa extensão de 5 km, dos quais três são zona de cisalhamento. A mineralização de ouro parece estar associada às diaclases do granito onde os sulfuretos se depositaram (A. G. e Sousa, 2000).

Existem dois tipos de minério a considerar neste jazigo, o primeiro é constituído pelos sulfuretos atrás referidos e mais abundantes na região, a pirite e a arsenopirite (sãos e/ou oxidados), aparecendo no quartzo sob a forma de bandas ou pequenas massas. No segundo, estes mesmos

sulfuretos aparecem disseminados no quartzo leitoso (A. G. e Sousa, 2000).

A recolha de material utilizado neste trabalho situou-se na região junto à linha de caminho de ferro, seguindo a mineralização cujo pormenor se pode observar na figura seguinte.



Figura 3.3: Pormenor do filão mineralizado, no qual foram recolhidas amostras para o presente trabalho.

Esta é uma zona de contacto entre diferentes litologias, sendo a falha NE-SW a estabelecer a separação entre o granito e os metassedimentos.

De acordo com o trabalho de A. G. e Sousa (2000), tendo por base um estudo de 300 sondagens, os teores mínimos de ouro foram de 0,01 g/t e os máximos de 43 g/t enquanto que para a prata os teores mínimos e máximos foram de 0,01 g/t e 215,10 g/t, respetivamente.

3.2 Amostragem

A amostragem representa um processo fundamental que permite conhecer as características mais importantes de um subsistema geológico (densidade, teor, distribuição granulométrica), sendo necessário um rigor no controlo deste processo, de forma que as amostras analisadas sejam representativas do universo que pretendem caraterizar. Trata-se de um processo de seleção e de inferência, uma vez que a partir do conhecimento de uma parte se pretende retirar informação sobre todo o universo a amostrar.

O processo de amostragem deve, assim, ser metuculoso e deve utilizar toda a informação disponível, de forma a considerar todas as variáveis intervenientes neste processo, contabilizando os erros e interpretando, posteriormente, os resultados. Para a obtenção de uma “boa amostragem” é fundamental o uso da teoria da amostragem, isto é, o estudo dos erros que podem ocorrer durante a sua execução, não devendo ser apenas fundamentada com base na experiência do operador ou de juízos de valor (Luz et al.).

3.2.1 Erros da amostragem

Existem diversos erros associados a este processo e segundo Pierre Gy, o erro total de amostragem (ET) é definido pelo conjunto de dois erros, um relacionado com a preparação da amostra primária (EZ), para obtenção da amostra final e o outro relacionado com o erro da amostragem (EE) (Gy, 1976).

$$ET = EE + EZ \quad (3.1)$$

Quanto ao erro de preparação da amostra (EZ), este é o somatório de cinco erros independentes, que têm a sua origem em operações realizadas pelo operador, sendo elas a homogeneização e quartejamento da amostra inicial. Ainda que não possam ser medidos experimentalmente, podem ser identificados qualitativamente e minimizados.

$$EZ = EZ1 + EZ2 + EZ3 + EZ4 + EZ5 \quad (3.2)$$

onde:

EZ 1 - perda de partículas pertencentes à amostra (por exemplo, o material que permanece nos amostradores após a operação);

EZ 2 - contaminação da amostra por material estranho, (material existente no circuito antes que seja efetuada a amostragem ou até material proveniente da corrosão ou desgaste dos equipamentos que estão em contacto com a amostra ou não limpeza dos mesmos);

EZ 3 - alteração não intencional da característica de interesse a ser medida na amostra final, (perda de humidade da amostra ou fragmentação não intencional, causada pelo manuseio, por exemplo);

EZ 4 - erros não intencionais do operador (como a mistura de subamostras provenientes de diferentes amostras, erros de rotulagem);

EZ 5 - alteração intencional da característica de interesse a ser medida na amostra final (com vista à alteração desonesta das características da amostra, por exemplo o teor).

Quanto ao erro da amostragem (EE), é o resultado de sete erros independentes que resultam da seleção da amostra e da variabilidade do material em questão.

$$EE = ED + EI1 + EI3 + EF + ES + EC + EP \quad (3.3)$$

onde:

ED - erro de ponderação, resultante da não uniformidade da densidade ou da vazão do material;

EI1 - erro de integração, resultante da heterogeneidade de distribuição das partículas, a longo prazo, no material;

EI3 - erro de periodicidade, resultante de eventuais variações periódicas da característica de interesse no material;

EF - erro fundamental, o erro que se incorre ao tomar uma amostra de um determinado universo, está portanto associado à massa da amostra, teoricamente a massa ideal seria a que englobasse o universo inteiro;

ES - erro de segregação, resultante da heterogeneidade de distribuição localizada do material, causada pela diferença de densidades do minério e da ganga;

EC - erro de delimitação, resultante da eventual configuração incorreta da delimitação da dimensão dos incrementos;

EP - erro de extração, resultante da operação de tomada dos incrementos.

Estes últimos dois erros, EC e EP, também não são passíveis de determinação quantitativa, ainda que possam ser minimizados pelo operador. Quanto aos restantes, ED, EI1, EI3, EF e ES, pode ser determinada a sua média e variância (Gy, 1976).

O erro fundamental pode ser minimizado se, ao tomarmos a amostra, tivermos em conta uma série de fatores, tais como o teor do mineral minério, granulometria, tipo de mineralização e grau de libertação do mineral (Possa e Luz)).

3.2.2 Determinação da massa de amostra

Quanto ao tipo de amostragem realizada, esta pode ser classificada como aleatória uma vez que foram retirados pequenos incrementos do mesmo local. A amostra primária obtida no trabalho de campo carece de informações, além de que se trata de um minério em que o ouro se pensa estar incluso nos sulfuretos, de modo que a aplicação da fórmula da Teoria de Pierre Gy não seria adequada, dada a dificuldade do cálculo do fator de libertação (l) nessa fórmula. Além que a busca de informações para aplicação da fórmula de Pierre Gy poderia resultar numa variabilidade não gaussiana da amostra, de modo que resultaria igualmente na impossibilidade da aplicação desta teoria.

Existem diversas teorias que visam a determinação da massa mínima de amostra necessária para constituição da amostra primária, no entanto, grande parte delas implica uma amostra desnecessariamente grande (Luz et al.), vejamos a aplicação da Tabela de Richards sugerida para minérios com poucas informações a respeito.

Tabela 3.1: Determinação da massa mínima de amostra, em kg (Luz et al.).

Diâmetro da Maior Partícula	Caracterização do Minério					
	Muito Pobre ou Muito Uniforme	Pobre ou Uniforme	Médios	Rico ou Spotty	Muito Rico ou Exclusivamente Spotty	Ouro
8"	9.600	32.000	-	-	-	-
5"	3.800	12.500	-	-	-	-
4"	2.400	8.000	40.000	-	-	-
2"	600	2.000	10.000	26.000	-	5.000
1 1/2"	350	1.150	5.000	14.000	-	2.500
1"	150	500	2.500	6.500	-	1.000
3/4"	85	300	1.400	3.600	-	500
1/2"	35	125	600	1.600	-	200
1/4"	10	30	150	400	14.000	100
6 M	2,5	8,5	43	110	3.800	38
10 M	0,5	2,0	11	30	900	-
14 M	0,4	1,0	5	14	500	13
20 M	0,2	0,5	3	7	250	5
28 M	0,08	0,3	1,5	3,5	120	2
35 M	0,04	0,2	0,7	1,7	60	0,5
48 M	0,02	0,1	0,3	0,9	30	-
65 M	0,01	0,03	0,2	0,4	15	-
100 M	0,005	0,02	0,1	0,2	7,5	-
150 M	0,003	0,01	0,05	0,1	4	-
200 M	0,002	0,005	0,02	0,05	-	-

Obs.: Spotty = grande concentração do mineral em pontos preferenciais no minério.
Muito Pobre, Pobre, Médio, Rico e Muito Rico = relativo ao teor do elemento ou do composto no minério;
Muito Uniforme e Uniforme = relativo à forma de concentração do mineral no minério.

Não havendo disponibilidade de meios para a obtenção de uma massa de amostra suficientemente grande e considerando a falta de informação inicial relativamente ao minério recolhido, trabalhou-se com uma amostra primária de massa equivalente a 52,34 kg.

3.2.3 Descrição do processo

Amostra B – Castromil

A amostra primária, recolhida em Castromil é seguidamente denominada amostra B e submetida a algumas etapas de preparação que compreendem as operações de redução de granulometria, homogeneização e quartejamento, classificação até se obterem concentrados finais que apresentavam massa e granulometria adequada à realização dos ensaios de lixiviação.

O fluxograma do processo encontra-se no Anexo A. A figura A.1 apresenta além de todas as etapas que serão descritas de seguida, as frações mássicas ao longo do processo bem como as perdas de massa.

A cominuição da amostra tentou evitar a produção de finos através da combinação do britador de maxilas seguido do britador de rolos, retirando o material passante na peneira selecionada entre as operações unitárias.

Sucessivas análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X, foram efetuadas por forma a identificar os elementos presentes na amostra e para identificação do elemento desejado, o ouro (Au).

3.2.3.1 Homogeneização e Quartejamento

Para a redução da massa da amostra primária é necessária a realização da homogeneização da amostra seguida de quartejamento. Neste caso, procedeu-se ao uso de dois tipos de quartejamento, manual (através de pilhas cónicas) e mecânico (através do amostrador tipo Jones).

A pilha cónica, usada para casos em que não se tem um volume de material elevado, consiste na disposição do material de forma a formar uma pilha de forma cónica, após a homogeneização do material previamente, como se pode verificar na figura 3.4.



Figura 3.4: Quartejamento do material através de pilha cónica.

Esta pilha é dividida em quatro partes iguais, sendo que se procede à junção de duas das partes opostas e exclusão das restantes. O processo é repetido até obtenção da massa necessária à etapa seguinte.

Este processo usou-se para obtenção de amostras para posterior análise química, uma vez que neste caso a amostra é bastante reduzida, este era o melhor método disponível. O separador Jones é constituído por calhas com descarga oposta alternada, cada uma com uma inclinação de 45° , como se pode observar na figura 3.5.



Figura 3.5: Separador Jones usado nos quartejamentos.

O material é colocado na parte superior e na parte inferior é recolhido por dois recipientes colocados na saída das calhas, resultando numa redução da massa em metade, a qual se tentou que fosse o mais homogénea possível.

A amostra inicial de minério B, proveniente de Castromil era de granulometria grosseira (Figura 3.6), possuindo uma parte constituída por partículas finas de solo, de modo que foi necessário proceder-se às etapas de fragmentação grosseira e classificação.



Figura 3.6: Amostra primária para fragmentação em britador de maxilas.

3.2.3.2 Descrição do processo de cominuição, classificação e concentração

A amostra primária foi inicialmente submetida a uma etapa de fragmentação primária, feita através de um britador de maxilas de dois eixos, do tipo Blake (Figura 3.7), procedeu-se à homogeneização da amostra resultante efetuando-se um quartejamento através do separador Jones. Metade dessa amostra resultante constituiu o stock inicial de amostra e o restante material seguiu o processo, nesta fase foi recolhida uma fração de material para se efetuar a análise granulométrica e também para análise química por FRX.

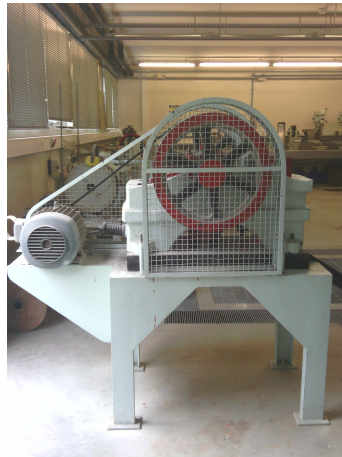


Figura 3.7: Britador de maxilas do tipo Blake.

A classificação do material foi feita por um crivo vibratório (Figura 3.9) com calibre de corte de 1,7 mm, sendo que as partículas que constituem o *oversize*, isto é, o material retido na rede, passam por uma fragmentação secundária no moinho de rolos.

O material que foi submetido a esta fragmentação secundária e o *undersize*, isto é, o material que passa a rede do crivo vibratório é junto e homogeneizado, sendo retirada, mais uma vez, uma fração para análise granulométrica (Figura 3.8) e outra que constitui a amostra que será submetida à análise química.

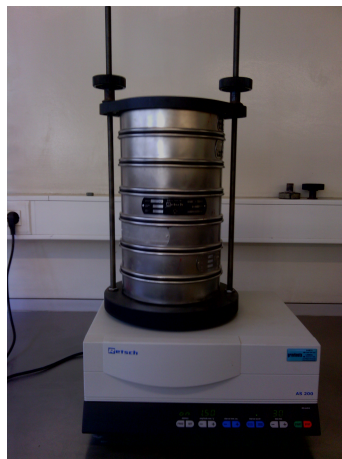


Figura 3.8: Peneiramento através de uma série de peneiras Tyler.

O restante material passa por uma segunda classificação, através do crivo vibratório com peneira de 1,7 mm, sendo efetuada uma análise granulométrica ao *oversize* e ao *undersize* resultante desta operação.



Figura 3.9: Crivo vibratório no qual se usou uma rede de 1,7 mm.

A etapa subsequente foi a de concentração gravítica através de jiga (Figura 3.10) e mesa Wilfley (Figura 3.11). A fração grosseira (acima de 1,7 mm) foi levada à jiga e após a secagem dos produtos finais (mistos, concentrado, hutch¹, decantado² e rejeitado), em estufa a 110 °C, é preparada uma amostra de cada material, para serem submetidas a análise química.

Quanto ao *undersize* da classificação sofreu uma jigagem com o intuito de se proceder a um desengrossamento e de uma redução da quantidade de produto a submeter à mesa Wilfley, uma vez que as partículas não permitiam a constituição de um leito fluido na jiga.



Figura 3.10: Esquema da alimentação e da jiga em funcionamento.

Este material seguiu para concentração em mesa gravítica Wilfley, de onde foram recolhidos os mistos, o rejeitado e o concentrado, que após a secagem em estufa, foi retirada uma fração de cada um destes e preparada para análise química.

¹Refere-se ao concentrado da jiga, de granulometria inferior à da rede desta, sendo retirado inferiormente.

²Partículas em solução, muito finas, que saem junto com o rejeitado da jiga e que seguem para outro recipiente, onde sofrem decantação.

O hutch da jiga é também submetido ao processo de concentração gravítica pela mesa Wilfley e o mesmo procedimento é feito para com o material resultante desta etapa.

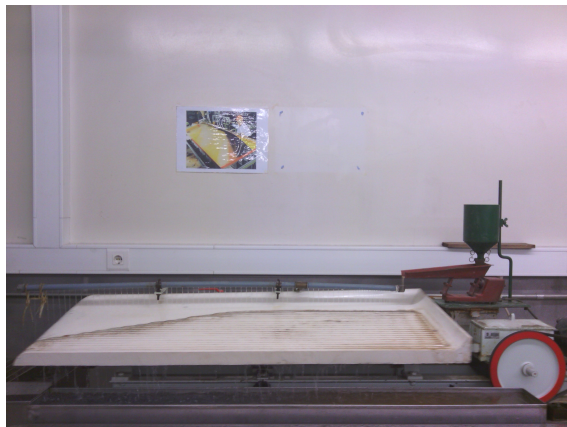


Figura 3.11: Mesa Wilfley em funcionamento com alimentador vibratório (direita).

3.2.3.3 Amostras para análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica de análise qualitativa bastante versátil, uma vez que permite a análise de amostras líquidas ou sólidas, baseando-se na comparação das alturas dos picos obtidos pela análise da amostra com os espectros-padrão dos elementos procurados na matriz dessa amostra (Luz et al.).

No caso de análises químicas usam-se amostras com uma granulometria menor que $125 \mu\text{m}$, pois estatisticamente, amostras situadas nas faixas granulométricas, de 147 a $75 \mu\text{m}$, apresentam a maioria dos elementos homogeneamente distribuídos, correspondendo a uma massa de 50 a 60 g.

3.2.3.4 Preparação das amostras para análise química

A preparação das amostras para análise química foi feita através da secagem das amostras em estufa a 110°C , homogeneização do material e quartejamento através do separador Jones para redução das amostras seguindo-se uma moagem através do moinho de anéis (Figura 3.12).



Figura 3.12: Moinho de anéis.

As amostras foram submetidas a um quartejamento através de pilha cônica e secagem em estufa a 80 °C, durante 6 horas. Antes de serem analisadas no equipamento Thermo Scientific Niton XL3t (Figura 3.14) foi ainda necessário a preparação final das amostras, recorrendo ao material da figura seguinte (Figura 3.13).



Figura 3.13: Material para preparação das amostras para análise química.

A amostra final a submeter à análise química por FRX foi moída de forma a que todas as partículas fossem inferiores a 250 μm , separando-se em três frações distintas, com o auxílio do material da figura 3.13, sendo elas: material de granulometria superior a 250 μm , entre 250 μm e inferior a 125 μm . Esta última é a fração selecionada para análise.

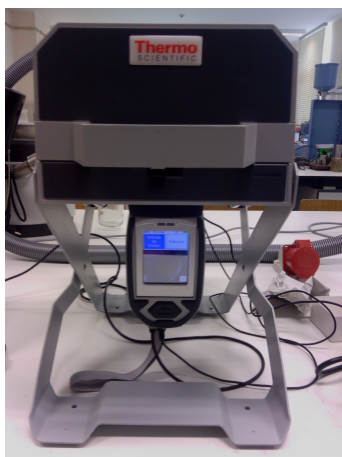


Figura 3.14: Espectrofotômetro de fluorescência de raios X da marca e modelo Thermo Scientific Niton XL3t.

As figuras seguintes correspondem às amostras preparadas para a análise por FRX no equipamento acima descrito (Figura 3.14).



Figura 3.15: Amostras dos produtos finais da jiga. Da esquerda para a direita: sólidos decantados (fração fina e fração grosseira), rejeitados, mistos, hutch e concentrado.

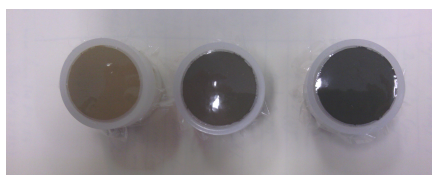


Figura 3.16: Amostras dos produtos finais do hutch da jiga submetido à mesa Wilfley. Da esquerda para a direita: rejeitado, mistos e concentrado.



Figura 3.17: Amostras do material de granulometria inferior a 1,7 mm, desenlameado na jiga e submetido à mesa Wilfley. Da esquerda para a direita: rejeitado, mistos e concentrado.

3.3 Caso de estudo: minério A

O minério denominado A é proveniente de um jazigo nacional e cuja amostra tem um teor de 19 g/t. Por razões de confidencialidade não será divulgada a proveniência destas amostras.

No entanto, poder-se-á fazer algumas considerações em relação à metalogenia deste tipo de jazigos de ouro, de forma a melhor se compreender a sua mineralogia.

A paragénese dos jazigos hidrotermais é caracterizada por uma etapa inicial com sulfuretos de ferro e arsénio e posteriormente sulfuretos de metais base, chumbo e zinco, bem como prata e ouro.

O ouro ocorre na mineralização principal no estado nativo e sob a forma de eletrum, existindo ainda sulfossais de prata e antimónio. As mineralizações secundárias estão associadas a sulfuretos, tais como: a arsenopirite, galena, esfarelite, pirite, calcopirite e pirrotite. As gangas são constituídas essencialmente por carbonatos, quartzo e feldspatos.

3.4 Caracterização mineralógica das amostras

Quanto à análise mineralógica das amostras, foi efetuada macroscopicamente, através da identificação a olho nu das espécies minerais e o ensaio microscópico detalhado foi obtido através de FRX, ainda que com muitas limitações.

No minério B, era possível a identificação macroscópica das espécies minerais presentes, sendo este, essencialmente, constituído por sulfuretos, maioritariamente de arsénio (arsenopirite) e de ferro (pirite), contendo ainda algum sulfureto de chumbo (galena).

Não se efetuou uma análise macroscópica da amostra A, uma vez que esta se apresentava cominuída, não sendo possível a distinção das espécies minerais.

Analisando a tabela seguinte, resultante da análise química através do espectrofotómetro, da marca e modelo, Innov-X Alpha 4000 S, é possível compreender a natureza mineralógica distinta dos minérios A e B.

Tabela 3.2: Análise química das amostras A e B, através do espectrofotómetro Innov-X Alpha 4000 S. Valores em ppm.

Innov-X Alpha 4000 S																		
Amostra	Ca	K	S	Ti	Ba	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Ag	Cd	Sb
A	2477	>10%	97413	10601	957	799	>10%	166	339	8872	27966	11602	179	87	142	389	161	186
B			>10%	2168			>10%		990		>10%	2011	34		26	901		

Deve ainda ter-se atenção à análise com este equipamento, uma vez que existem elementos que este não deteta e que são de relevância significativa. Vejamos ainda as tabelas E.1 e E.2 do Anexo E, que nos mostra importantes quantidades de sílica (Si) e alumínio (Al) e sugere que esta é formada essencialmente por aluminossilicatos contendo essencialmente, ferro, potássio, arsénio, enxofre e cálcio.

3.5 Preparação das amostras A e B para as lixiviações

A amostra B considerada para fins de lixiviação, é constituída pela mistura dos concentrados da jiga e da mesa Wilfley, homogeneizados e submetidos a uma cominuição no moinho de anéis, após a qual se obtêm partículas de top size 0,850 mm (20 #). A amostra A é também cominuída no moinho de anéis de forma a obter partículas de top size com a mesma granulometria.

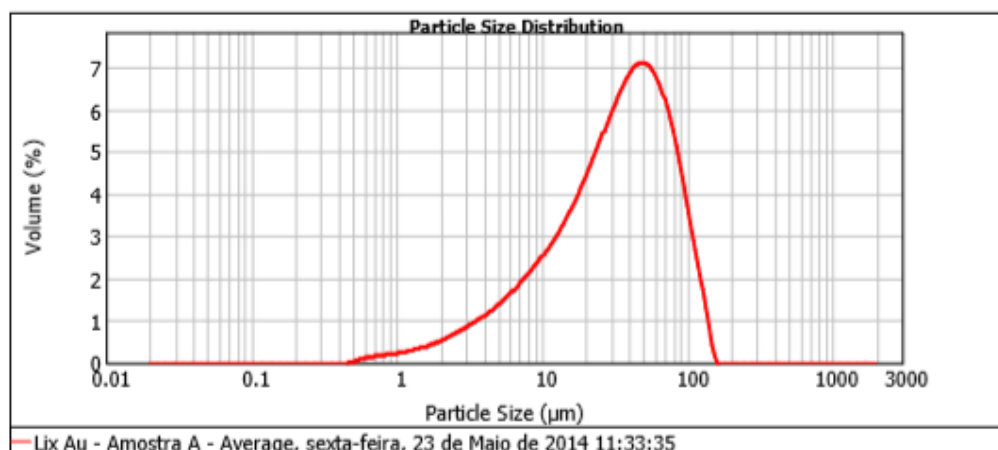


Figura 3.18: Distribuição granulométrica da amostra A.

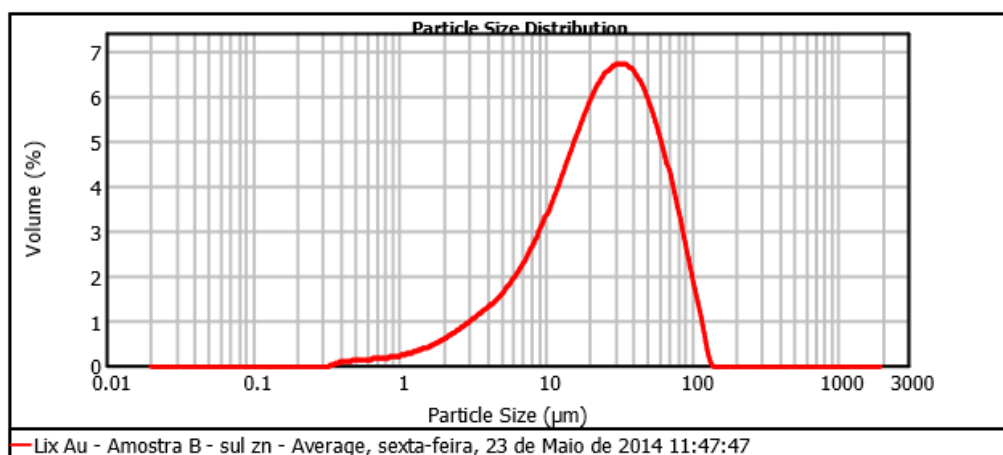


Figura 3.19: Distribuição granulométrica da amostra B.

A análise granulométrica desta amostra é feita recorrendo às peneiras da série Tyler, 20#, 28#, 35#, 48#, 65#, 100#, 150# e 200#. As frações de granulometria inferior a 200# são submetidas à análise microgranulométrica através do granulômetro de difração de raios laser Malvern Mastersizer 2000. O equipamento usado possui uma amplitude de 0,01 a 10 000 μm e o meio de suspensão usado foi a água. O resultado é obtido sob a forma de uma curva de distribuição granulométrica mostrada na figura seguinte e cujos detalhes se encontram no Anexo C.

O tempo de moagem das amostras, A e B, no moinho de anéis foi estabelecido de forma à obtenção de granulometrias idênticas de dois materiais mineralogicamente distintos, para assim se poder proceder de seguida a um ensaio padrão de lixiviação, sob as mesmas condições iniciais,

de forma a se poder estabelecer uma comparação entre a resposta de cada uma das amostras à cianetação.

O resultado da análise granulométrica das amostras pode ser observado na figura seguinte. O Anexo C, apresenta as tabelas (C.1 e C.2) com os dados relativos à construção das curvas granulométricas A e B representada na figura 3.20.

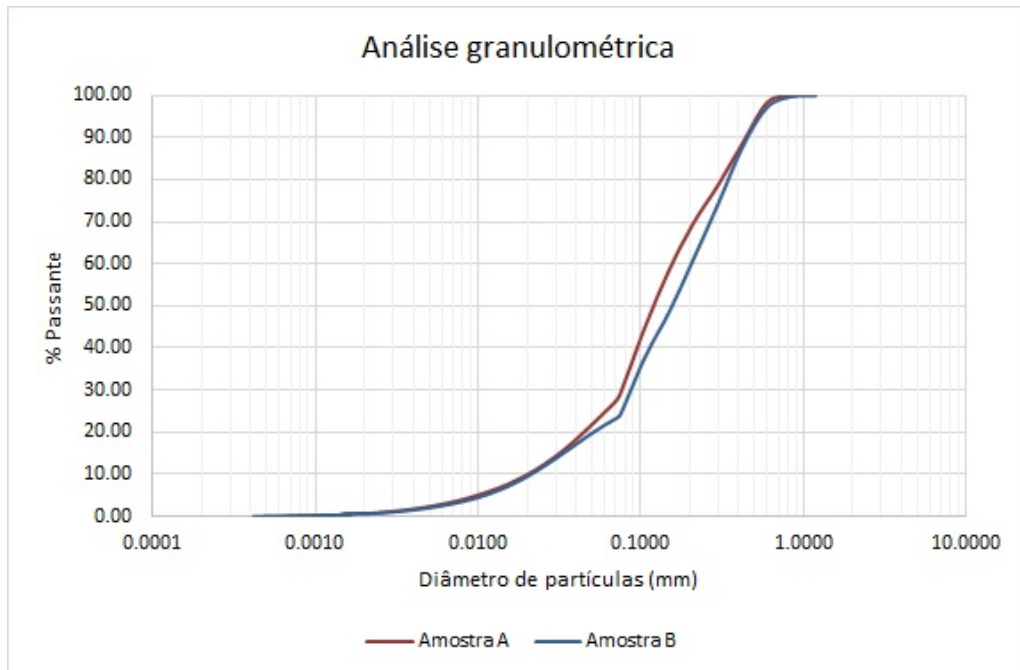


Figura 3.20: Curva granulométrica das amostras A e B que irão ser submetidas a testes de lixiviação

Produziram-se duas amostras, A e B, com uma distribuição granulométrica bastante semelhante. Para a amostra A, o D_{80} , isto é, calibre abaixo do qual se encontra 80% da população é de $310 \mu\text{m}$ enquanto que o D_{80} da amostra B é de $350 \mu\text{m}$.

Capítulo 4

Procedimento experimental

4.1 Introdução

A fase experimental desta dissertação consiste em diversos testes de lixiviação dinâmica a dois minérios auríferos, um cuja origem não pode ser revelada (designado por amostra A) e outra proveniente de Castromil (designado por amostra B), com distintos reagentes e variando os parâmetros de lixiviação. A granulometria destas amostras foi previamente adequada e a composição química determinada através de análise de FRX.

A lixiviação direta é feita, essencialmente, com cianeto de potássio, efetuando-se ainda alguns ensaios com outro reagente de menor importância a nível industrial, o malononitrilo.

4.2 Materiais

- Agitador mecânico
- Água destilada
- Balança digital
- Balões volumétricos de 1l
- Balões volumétricos de 250ml
- Balão volumétrico de 100ml
- Bomba de vácuo
- Erlenmeyers de 1l
- Erlenmeyers de 250ml
- Espátulas
- Funis
- Isomantas
- Kitasatos
- Medidor de pH
- Papéis de filtro
- Pipetas de 2 ml

- Pipetas de 10 ml
- Pipetas de 25 ml
- Provetas graduadas de 250ml
- Termómetro
- Vidro de relógio

4.3 Metodologia

De seguida, é explicitada a metodologia de preparação das soluções de reagentes bem como a preparação dos ensaios.

Nas lixiviações quer com o cianeto de potássio (KCN), quer com o malononitrilo o ajuste de pH foi sempre efetuado através da adição de NaOH.

4.3.1 Preparação da solução de KCN

Para todos os ensaios envolvendo o cianeto de potássio este se apresentava com uma concentração de 0,2%.

Foi inicialmente preparada solução de 1l de KCN 0,2% (w/w) num balão volumétrico com a mesma capacidade. Para tal, foram pesadas 2 g de KCN (*s*), num vidro de relógio, que foram adicionadas ao balão volumétrico e o qual se perpez com água destilada. Posteriormente, foi necessário a preparação de mais solução, tendo sido preparada da mesma forma, num balão volumétrico de 250 ml, tendo-se usado 0,5 g de KCN (*s*).

4.3.2 Preparação da solução de NaOH

Para o ajuste de pH foi sempre usada uma solução de NaOH 1M. Para tal pesaram-se 10 g de NaOH(*s*) que foram adicionados a um balão volumétrico de 250 ml, que se perpez com água destilada. Repetiu-se este procedimento para a preparação de mais uma solução de NaOH. O pH é sempre ajustado pela adição de NaOH no início de cada ensaio de lixiviação, sendo que adições posteriores são efetuadas caso se verifique um abaixamento de pH.

4.3.3 1º Ensaio de lixiviação padrão das amostras A e B

No ensaio padrão de lixiviação, as amostras A e B foram submetidas a uma lixiviação dinâmica nas mesmas condições iniciais, ambas em reatores de quatro cabeças com uma capacidade de 500 ml, respetivamente (Figura 4.1). Em cada reator foi introduzido 100 g de amostra e 200 ml de reagente, KCN 0,2%. O ajuste de pH foi feito através da adição de NaOH, sendo que a quantidade adicionada dependia da amostra, tendo sido bastante superior na amostra B. A amostra B, sendo constituída essencialmente por sulfuretos, necessita uma maior adição de NaOH, uma vez que a dissolução de sulfuretos pode diminuir a alcalinidade da polpa devido à formação de iões sulfato.

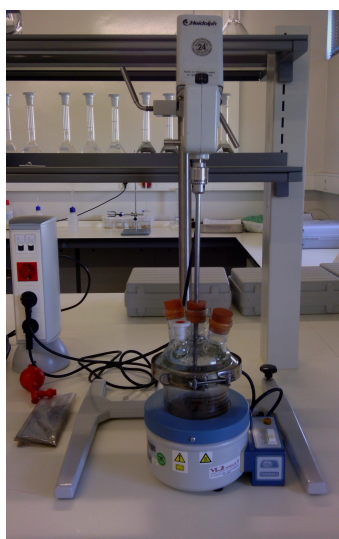


Figura 4.1: Sistema isomanta-reator-agitador mecânico em funcionamento.

As condições iniciais do ensaio padrão de lixiviação padrão estão abaixo discriminadas na tabela 4.1. Durante o ensaio foi mantida uma velocidade de agitação baixa, de forma a manter estável o sistema reator - isomanta - agitador mecânico.

De duas em duas horas, foi feito um registo do potencial redox, da temperatura e do valor de pH, ajustando-o se necessário (através da adição de NaOH¹).

Após as 24 h, a polpa foi transferida para um kitasato e ligado ao sistema de filtração por vácuo. A fase sólida foi transferida para um vidro de relógio e colocada em estufa durante um período de 6 h, a uma temperatura de 80 °C. A fase líquida foi recolhida e novamente filtrada.

Quanto à temperatura, uma vez que nas isomantas usadas não era possível a regulação da temperatura abaixo de 100 °C de forma automática, o controlo teve de ser feito de forma manual, com o auxílio de um termómetro e de uma constante vigilância, mantendo a temperatura num intervalo entre 60 e 95 °C.

Tabela 4.1: Condições iniciais do ensaio padrão das amostras A (LIX1A) e B (LIX1B)

Amostra	Massa de amostra (g)	Reagente usado	S:L (massa)	T (°C)	pH	Reagente	T _r (h)
A	100	KCN 0,2 %	1 : 2	60 - 95	> 10,5 (11)	NaOH	24
B	100	KCN 0,2 %	1 : 2	60 - 95	> 10,5 (11)	NaOH	24

Dada a baixa granulometria das partículas das duas amostras, a filtração revelou ser complicada, principalmente para a amostra B. No caso da amostra A, ainda que a filtração não se revelasse satisfatória, a amostra respondia bem ao processo de decantação o que permitiu obter-se uma amostra clarificada para análise. A amostra B necessitou da adição de algumas gotas do floculante, Superfloc 16 (c=1 g/l), uma vez que a quantidade de partículas em suspensão e cujo papel

¹Neste ensaio, o volume de NaOH não foi quantificado.

de filtro não conseguia reter, era demasiado elevada. Deixou-se repousar alguns dias e posteriormente removeu-se a parte "clarificada". Verificou-se que capacidade de decantação desta amostra não era tão boa quanto a da amostra A, daí ter-se recorrido a um floculante.

Para efeitos de análise química, mediram-se exatamente 100 ml de cada solução num balão volumétrico de 100 ml, sendo posteriormente transferidos para um recipiente adequado ao seu transporte até ao LNEG (Figura 4.2).



Figura 4.2: Amostras resultantes do ensaio-padrão de lixiviação das amostras A e B, para análise química.

Nesta lixiviação verificou-se ainda que devido a perdas ao longo do processo não foi possível recolher fração líquida suficiente para perfazer 100 ml. Assim procedeu-se à adição de água destilada até perfazer esse volume (Tabela 4.2). Posteriormente, para estas análises é ajustada a concentração de Au tendo em conta esta diluição.

Tabela 4.2: Volumes de água destilada adicionados a cada uma das amostras.

Amostra	Volume H ₂ O adicionado (ml)
A	22
B	17,5

4.3.4 2º Ensaio de lixiviação da amostra A

O segundo ensaio de lixiviação da amostra A foi um ensaio de cinética da reação, num período de 12 horas, sendo que a cada 2 horas era recolhida uma amostra de aproximadamente 125 ml, com a ajuda de uma pipeta graduada. Este ensaio decorreu nas condições iniciais descritas na seguinte tabela.

Tabela 4.3: Condições iniciais do ensaio de cinética da amostra A (LIX2A)

Amostra	Massa de amostra (g)	Reagente usado	% Sólidos	T (°C)	pH	Reagente	T _r (h)
A	150	KCN 0,2 %	15 %	60 - 95	11	NaOH	12

Após cada lixiviação, as amostras foram submetidas a um processo de filtração a vácuo (Figura 4.3), sendo que a massa sólida obtida, denominada bolo de filtração, era submetida a uma secagem em estufa durante 6 horas, a uma temperatura de 80°C. A fração líquida, passava por uma nova filtração e deixava-se a decantar em recipiente apropriado.

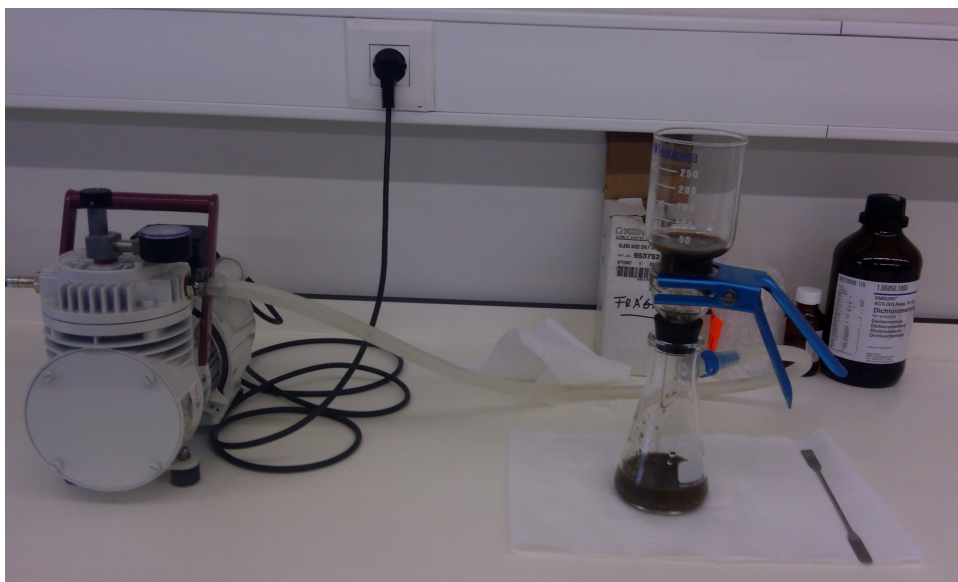


Figura 4.3: Sistema de filtração a vácuo, usando filtros de 0,44 μm e 0,22 μm .

Dada a granulometria das partículas, os poros deixavam passar algumas partículas, de modo que, após decantação das amostras, a fase líquida decantada foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml e após a medição da quantidade exata de 100 ml, as amostras foram colocadas em recipientes apropriados, para a sua análise química no LNEG (Figura 4.4). As amostras, retiradas a cada duas horas, para análise química no LNEG foram colocadas em recipientes onde se efetuou uma decantação e após esta, se mediu um volume de exatamente 100 ml através de um balão volumétrico e transferidas, separadamente, para recipientes fechados.



Figura 4.4: Amostras resultantes do teste de cinética da amostra A para análise química.

4.3.5 2º Ensaio de lixiviação da amostra B

Este ensaio foi realizado nas mesmas condições iniciais que a 1ª lixiviação para a amostra B, variando apenas o tempo de residência que foi reduzido para metade, 12 h.

Tabela 4.4: Condições iniciais do 2º ensaio de lixiviação da amostra B (LIX2B)

Amostra	Massa de amostra (g)	Reagente usado	S:L (massa)	T (°C)	pH	Reagente	T _r (h)
B	100	KCN 0,2 %	1 : 2	60 - 95	> 10,5 (11)	NaOH	12

A fração líquida do primeiro ensaio de lixiviação à amostra B (proveniente de Castromil) demonstrou ser de difícil filtração, tendo sido filtrado várias vezes com filtros de granulometria sucessivamente inferior, sendo que o último era de 0,22 μm . Ainda assim observava-se que havia uma grande quantidade de finos que davam à amostra um tom castanho (turvo).

Preparou-se então uma solução de floculante Boze Flocc (com uma concentração de 5 g/l) e acrescentaram-se algumas gotas à solução, agitando ligeiramente, deixando-se repousar durante alguns dias.

Posteriormente prepararam-se 100 ml desta solução, já clarificada.

4.3.6 3º Ensaio de lixiviação da amostra A

O terceiro ensaio de lixiviação da amostra A pretende ser um ensaio padrão de lixiviação com o reagente malononitrilo. As condições de lixiviação estão especificadas na tabela abaixo, sendo que no caso 1, a lixiviação se processa a uma temperatura de 70°C enquanto que no caso 2, a lixiviação se realiza à temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$).

Tabela 4.5: Condições iniciais do 3º ensaio de lixiviação da amostra A (LIX3A₁ e LIX3A₂)

Amostra	Massa de amostra (g)	Reagente usado	S:L (massa)	T (°C)	pH	Reagente	T _r (h)
3A ₁	100	Malononitrilo 0,05 %	1 : 2	70	8 - 9 (11)	NaOH	24
3A ₂	100	Malononitrilo 0,05 %	1 : 3	23	8 - 9 (11)	NaOH	24

A filtração no caso da lixiviação com este reagente provou ser bastante mais rápida e fácil que as anteriores (Figura 4.5), e as soluções finais apresentavam uma coloração amarelada intensa, no caso da amostra 3A₁ e amarelo ligeiramente escuro, no caso de 3A₂ (Figura 4.6).



Figura 4.5: Filtração a vácuo da fração líquida da lixiviação, com Malononitrilo 0,05%.



Figura 4.6: Amostras resultantes do teste de cinética das amostras 3A₁ e 3A₂ para análise química.

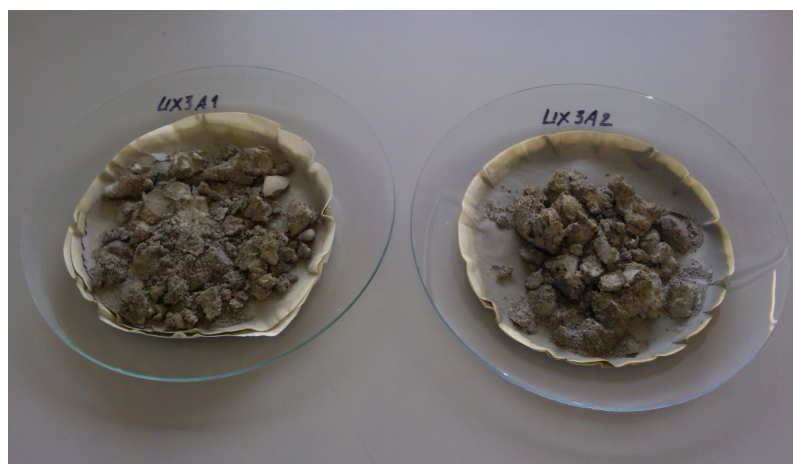


Figura 4.7: Bolo resultante da filtração das amostras 3A₁ e 3A₂, respectivamente.

4.3.7 4º Ensaio de lixiviação da amostra A - complexação de ouro

De forma a melhor compreender a forma de complexação do ouro através do cianeto de potássio e ajustar o método analítico usado pelo LNEG para estas soluções cianetadas (extração por solventes), efetuaram-se os seguintes ensaios, LIX4A₁ e LIX4A₂.

Nos ensaios 4A₁ e 4A₂ são adicionados 15 e 7,5 ml da solução padrão de ouro, respetivamente, possuindo uma concentração de 1000 mg/l de Au em 2M de HCl, de forma a obter uma solução final com uma concentração de 50 ppm de Au, em cada um dos ensaios.



Figura 4.8: Solução padrão de Au com uma concentração de 1000 mg/l em 2M de HCl.

São ainda adicionadas 100 g de minério A ao no ensaio 4A₁ e este prossegue por 12 horas, em agitação lenta, tendo-se feito o ajuste de pH através da adição de NaOH. Após esse tempo, a amostra é filtrada a vácuo e levada à estufa por um período total de 6h, a uma temperatura de 80°C.



Figura 4.9: Bolo de filtração do ensaio LIX4A₁.

No caso do ensaio 4A₂, não se usa amostra de minério e portanto resulta da mistura da amostra padrão de ouro, com o cianeto de potássio, tendo-se condicionado devidamente o pH, através da adição de hidróxido de sódio, prolongando-se a lixiviação apenas por uma hora, com agitação. As amostras resultantes de 4A₁ e 4A₂ prosseguem para análise química no LNEG.

Tabela 4.6: Ensaio para determinação da complexação de ouro através do KCN (LIX4A₁ e LIX4A₂)

Ensaio	Massa de amostra (g)	Reagente usado	Vol. de reagente (ml)	Solução padrão	Vol. de solução padrão (ml)	T (°C)	pH	Vol. de NaOH (ml)	T _r (h)
4A ₁	100	KCN 0,2 %	285	Au (1000 mg/l em 2M de HCl)	15	70	11,56	60	12
4A ₂	-	KCN 0,2 %	142,5	Au (1000 mg/l em 2M de HCl)	7,5	70	11,50	25	1

4.3.8 5º Ensaio de lixiviação da amostra A

Este ensaio de lixiviação é efetuado exatamente nas mesmas condições que o ensaio de cinética (LIX2A), para um tempo total de 6 horas, sendo retirada a cada hora, uma amostra de 125 ml. Estas seis amostras são deixadas a decantar e depois transferidas para recipiente próprio (100 ml) após a medição, para envio posterior ao LNEG.

A fração líquida final é filtrada a vácuo e medida a sua quantidade, sendo retirados 100 ml para um recipiente próprio e enviado também para análise.

Tabela 4.7: Condições iniciais do 5º ensaio de lixiviação da amostra A (LIX5A).

Amostra	Massa de amostra (g)	Reagente usado	% Sólidos	T (°C)	pH	Reagente	T _r (h)
A	150	KCN 0,2 %	15 %	60 - 95	11	NaOH	6

Pretendeu-se com esta lixiviação, uma maior fiabilidade de resultados obtidos anteriormente bem como a melhor compreensão da cinética da reação de dissolução do ouro neste minério, através do cianeto de potássio.

Capítulo 5

Resultados e discussão

Os resultados dos procedimentos experimentais descritos anteriormente apresentam-se de seguida, aos quais se junta uma análise crítica e a sua interpretação.

5.1 Análise de FRX

A análise de fluorescência de raios X foi efetuada com recurso a dois distintos espectrofotómetros, com limites de deteção diferentes. Pretendeu-se além da comparação da sensibilidade do método e da variabilidade das medições, a obtenção de uma análise base ainda que estes aparelhos não possam ser usados para a deteção de ouro.

Os espectrofotómetros usados para as análises de FRX foram, segundo a marca e modelo os seguintes: o Thermo Scientific Niton XL3t (ver Figura 3.14) e o Innov-X Alpha 4000 S (Figura 5.1), sendo que este último não apresenta dados para a deteção de ouro, no modo "Soil". Os elementos que este equipamento identifica e quantifica, ainda que com um erro associado considerável, são: Ca, K, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Hg, As, Pb, Mo, Sn, I, P, Ba, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Zr, Ag, Cd, Sb.



Figura 5.1: Espectrofotómetro da marca e modelo Innov-X Alpha 4000 S.

5.1.1 Amostra A

No caso da amostra A, realizaram-se análises de FRX às seguintes frações, através dos dois espectrofotómetros previamente referidos:

1. Amostra inicial antes da lixiviação (efetuam-se duas leituras);
2. Bolo filtrado resultante do ensaio padrão de lixiviação, com KCN a 0,2% (LIX1A);
3. Bolo filtrado resultante do ensaio de cinética de lixiviação, com KCN a 0,2% (LIX2A);
4. Bolo filtrado resultante de lixiviação, com Malononitrilo a 0,05% a uma temperatura de aproximadamente 70°C (LIX3A₁);
5. Bolo filtrado resultante de lixiviação, com Malononitrilo a 0,05% a uma temperatura ambiente de aproximadamente 23°C (LIX3A₂).

Quanto à amostra A, os resultados apresentam-se no Anexo E, sendo que as tabelas E.1 e E.2 apresentam os valores da análise química para cada elemento (em ppm), segundo os equipamentos Thermo Scientific Niton XL3t e Innov-X Alpha 4000 S e a tabela E.3, mostra a variabilidade de resultados obtidos com este último equipamento.

Como se pode observar através do desvio-padrão (s) e pela comparação das três tabelas, a variabilidade de valores para a mesma amostra é elevada, o que dificulta a interpretação de resultados, tornando-se difícil determinar se uma variação da concentração de um metal minoritário se deve ao efeito de lixiviação na amostra ou se deve ao efeito da variabilidade da amostra.

5.1.2 Amostra B - Castromil

As frações da amostra B, para as quais se realizaram análises químicas por FRX numa fase prévia às lixiviações, foram as seguintes:

1. Amostra inicial cominuída em britador de maxilas (AM4, AM5 e AM6);
2. Amostra classificada no crivo de 1,7 mm (AM1, AM2 e AM3);
3. Produtos da jigagem (rejeitado, mistos, hutch, decantado e concentrado);
4. Produtos da mesa oscilatória (hutch da jigagem, com o material com granulometria superior a 1,7 mm e o material desenlameado previamente na jiga, com granulometria inferior a 1,7 mm).

Os resultados não foram satisfatórios, sendo que o espectrofotómetro de fluorescência de raios X, o Thermo Scientific Niton XL3t, não conseguiu detetar o elemento Au em nenhum dos concentrados (ver Anexo D). Sendo assim não se realizaram novos testes de FRX à fração sólida da amostra B, uma vez que esta resulta da mistura dos concentrados da jiga e da mesa, para os quais os resultados se apresentam nesse mesmo anexo.

Posteriormente verificou-se que este tipo de análise parece ser totalmente inapropriada para a deteção de ouro nestes minérios, nos quais os grãos de ouro se encontram dispersos na matriz dos sulfuretos e o teor deste minério é baixo.

Ainda que os resultados não se apresentem fiáveis e apesar da não deteção dos elemento desejado, o ouro, existem elementos para os quais a análise foi sensível e para os quais as principais observações quanto aos resultados obtidos se apresentam de seguida.

Verifica-se que as concentrações gravíticas permitiram uma separação eficaz dos silicatos que estavam presentes na amostra inicial, sendo que nos concentrados finais os elementos Si e Al, sofrem grande redução, principalmente, no concentrado do hutch que se levou à mesa, estando presentes nas amostras de rejeitados.

Os concentrados finais, tanto da jiga como da mesa, são maioritariamente constituídos pelos elementos: S, Fe, As, verificando-se assim que os concentrados são compostos maioritariamente por pirite (FeS_2), apresentando também alguma arsenopirite (FeAsS).

Quanto aos elementos minoritários mais relevantes, nota-se uma concentração da prata (Ag) nos concentrados finais, o chumbo (Pb) presente na galena (PbS) está associado aos mistos e portanto nos concentrados sofre uma redução de praticamente 1/3 da percentagem inicial. Esta associação pode dever-se à pequena quantidade de galena e ao grau de cominuição, que deveria ter sido superior para conseguir libertar este mineral.

A análise das várias frações granulométricas da amostra B forneceu os resultados mostrados no Anexo D, verificando-se ainda um enriquecimento dos calibres mais finos em praticamente todos os elementos analisados.

5.2 Perdas por volatilização

Ainda que os ensaios de lixiviação tenham sido efetuados a temperaturas compreendidas entre os 60 e os 95 °C, existem perdas significativas de solução através da volatilização¹ dos reagentes, o que produz uma influência significativa nos resultados de recuperação quando calculados a partir da fase líquida. Em condições distintas das ensaiadas o pH/Eh pode afetar diretamente a taxa de volatilização da cianetação, pois controla as espécies de cianetos totais presentes em solução.

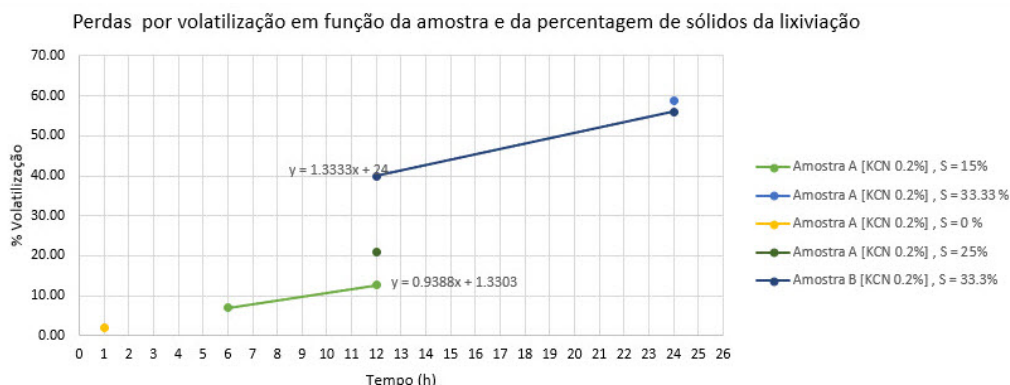


Figura 5.2: Perdas por volatilização em distintas condições de lixiviação.

¹As perdas por volatilização ocorrem mesmo com as aberturas do reator tapadas, nos espaços livres de penetração do agitador

A partir do gráfico da figura 5.2, é possível estabelecer algumas relações relativamente à taxa de volatilização obtida.

Dado que as lixiviações se efetuaram em condições de lixiviação distintas e para dois tipos de minério, mineralogicamente diferentes, não é possível a construção da evolução da volatilização completa.

Assim, para as lixiviações em que o reagente usado foi o KCN 0,2 % é possível observar uma taxa de volatilização ao fim de uma hora, de 2% não tendo sido adicionados sólidos a esta lixiviação, LIX4A₂.

No ensaio de lixiviação da amostra A, com uma percentagem de sólidos de 15% ao fim de 6 e 12 horas, obtiveram-se as seguintes taxas de lixiviação, 6,96% e 12,60%, respetivamente, correspondendo às LIX5A e LIX2A. A equação que ilustra a volatilização para estas condições é:

$$\%Vol. = 0,9388t + 1,3303 \quad (5.1)$$

Para a mesma amostra, ao fim de 12 horas e para uma percentagem de sólidos de 25%, temos que a taxa de volatilização é de 20,83% (LIX4A₁). Esta diferença mostra a influência da percentagem de sólidos na taxa de volatilização da amostra, que mostra aumentar à medida que a percentagem de sólidos na solução aumenta. Vejamos ainda que para uma % S = 33,3% ao fim de 24 horas, se obtém uma volatilização de aproximadamente, 58,75%, superior à obtida para a amostra B, nas mesmas condições de lixiviação.

Para a amostra B, verifica-se que para uma percentagem de sólidos de 33,33% temos uma taxa de volatilização de 40% ao fim de 12 horas e ao fim de 24 horas, um valor de 56%, sendo descrita pela seguinte equação, sendo *t* o tempo de reação:

$$\%Vol. = 1,3333t + 24 \quad (5.2)$$

Esta volatilização elevada deveu-se também ao facto de que o controlo da temperatura não pode ser efetuado com a mesma frequência do que para tempos inferiores

É necessário ainda perceber a influência da temperatura nestas taxas de volatilização, uma vez que não foi possível estabilizá-la para um determinado valor, tendo assim um determinado patamar de variação.

O tempo de residência da lixiviação é também outra variável fundamental a considerar no cálculo desta taxa.

A taxa de volatilização é assim o resultado conjunto de diversas variáveis intervenientes no processo, algumas das quais não foi possível controlar ou medir e é um fator a ter em conta na lixiviação de minérios de ouro, influenciando diretamente a eficácia deste processo e a fiabilidade dos valores obtidos na análise química da fração líquida.

Na solução obtida após filtração deve ainda ter-se em conta que além da volatilização registada, uma parte da fase líquida fica retida no bolo formado, fração sólida, não tendo no entanto, sido calculado o teor em humidade das amostras.

5.3 Eficácia das lixiviações

5.3.1 Rendimentos obtidos

O ensaio de cinética para 12 horas, cujo gráfico ilustrativo (Figura 5.3) se encontra de seguida, foi repetido para 6 horas, nas mesmas condições de lixiviação, de forma a conseguir uma relação que consiga ser o mais fidedigna possível. Este gráfico obteve-se não considerando as análises suspeitas (para 6 horas e considerando a amostra final da fração líquida como sendo a amostra para 12 horas), não incorrendo em nenhum erro grave.

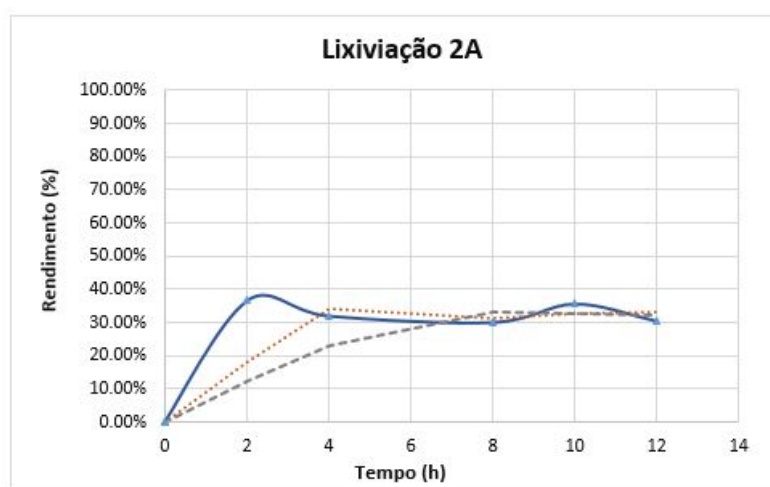


Figura 5.3: Cinética da reação no 2º ensaio de lixiviação do minério A e respetivas linhas de tendência¹.

Analisando a cinética de reação, tendo em conta as considerações anteriores relativamente às análises consideradas suspeitas e aceitando o teor de minério que inicialmente foi referido temos que:

- a reação de dissolução atinge um máximo ao fim de duas horas de cianetação, obtendo-se no máximo um rendimento de 36,67%, sendo que após esta fase inicial se verifica uma ligeira diminuição na extração do ouro;
- acontece também para este período inicial, um maior consumo de hidróxido de sódio e um franco decréscimo de pH (Figura 5.9), decrescendo mais lentamente a partir de 8 horas;
- este valor poderá refletir a interferência de algumas das variáveis da cianetação, nomeadamente a influência de outros iões em solução bem como a incerteza relativamente ao calibre de libertação e à forma de ocorrência das partículas de ouro no minério;

¹A linha de tendência de cor alaranjada representa a média móvel para dois períodos e a de cor acinzentada representa a média móvel para três períodos.

- em conclusão, verifica-se que o rendimento global da extração é bastante baixo, ainda que o minério tenha um alto teor em ouro. Esta cianetação é feita considerando uma elevada concentração de KCN (2 g) e uma baixa percentagem de sólidos na polpa (% S = 15%), fatores que favorecem a cianetação.

Na figura seguinte é perceptível tanto a rápida dissolução e o facto desta ser parcial, não conseguindo colocar em solução o ouro presente no minério.

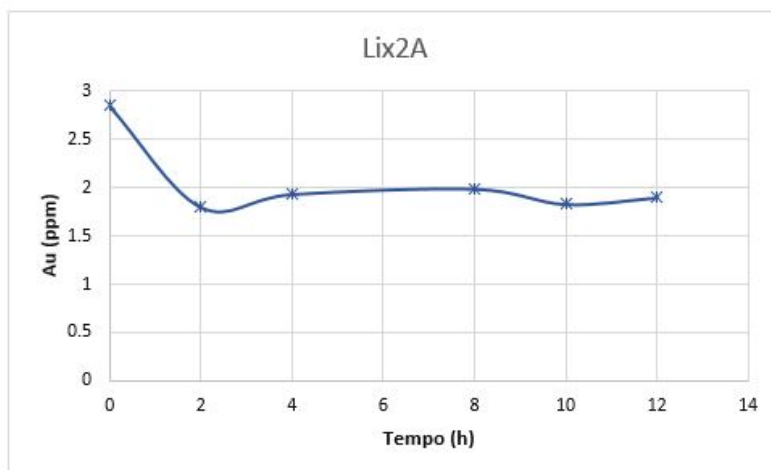


Figura 5.4: Lixiviação da amostra A, com KCN 0,2% (w/w), com 150 g de minério, % S = 15 %, durante 12 horas.

A ineficácia da cianetação na amostra B, para as condições explicitadas na seguinte figura é notável, sendo que o rendimento ainda que tenha aumentado ao longo do tempo, esse aumento foi muito gradual para as últimas doze horas.

Seria interessante uma comparação com a cianetação do minério B, nas mesmas condições (LIX1A), no entanto devido à ineficácia do primeiro método de análise do ouro, no LNEG, a amostra "perdeu-se" e por questões de falta de tempo, não foi realizada novamente nestas condições.

A percentagem de sólidos nestes dois testes, sendo aproximadamente 33%, (superior ao dobro da lixiviação anterior), apresenta uma relação com a eficácia do processo, ainda que não seja possível defini-la, quantitativamente, através dos ensaios efetuados e dos dados obtidos.

Destes dois testes de lixiviação ao minério B, salientam-se os seguintes aspetos, não esquecendo a necessidade de mais ensaios para se poder obter uma análise mais correta e detalhada da resposta deste minério ao processo de cianetação:

- a cinética da reação de dissolução para a cianetação deste minério mostra-se muito lenta, nos dois ensaios, tendo-se obtido um rendimento muito baixo;
- face a estes resultados existem inúmeros factores que podem ter interferido neste processo e os quais serão abordados nos pontos seguintes;

- existem ainda incertezas associadas a este minério que afetam o valor relativo ao rendimento da cianetação, entre as quais deve-se salientar, o teor do minério, que não era conhecido em pormenor, bem como o calibre de libertação do ouro neste minério sulfuretado.



Figura 5.5: Lixiviação da amostra B, com KCN 0,2% (w/w), com 200 g de minério, % S = 33 %, durante 12 horas (LIX2B) e para 24 horas (LIX1B).

O malononitrilo revelou ser pouco eficaz para este minério, apesar deste ser citado como reagente mais oxidante que o cianeto. Verifica-se ainda uma ligeira diferença entre os valores de rendimento obtidos a 70°C e os que se obtiveram à temperatura ambiente, o que confirma a afirmação anterior de que a eficácia deste reagente era favorecida com um aumento da temperatura.

Importa ainda referir para este ensaio que, os valores de LIX3A₁ e LIX3A_{1,1} correspondem exatamente ao mesmo ensaio, sendo que o valor de LIX3A₁ se pode considerar uma análise suspeita.

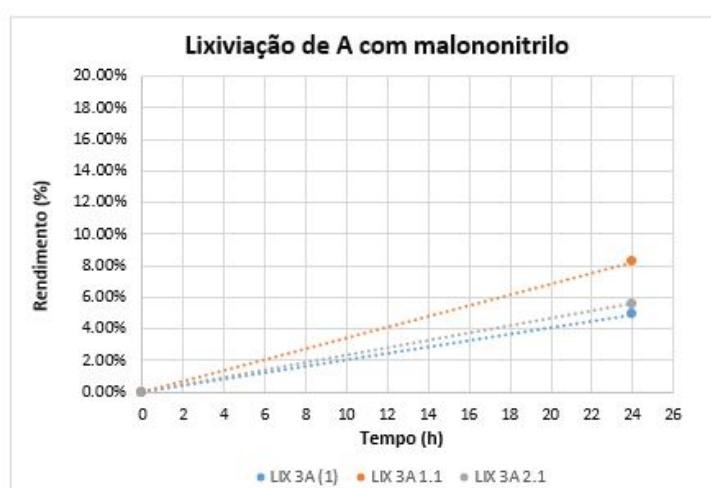


Figura 5.6: Lixiviação da amostra A, com Malononitrilo 0,05% (w/w), com 200 g de minério, % S = 33 %, durante 24 horas (LIX3A₁ - 70°C e sua repetição LIX3A_{1,1}) e (LIX3A_{2,1} - 23 °C).

Tal como acontece para a cianetação LIX2A, para 12 horas, o ensaio de cianetação para 6 horas, nas mesmas condições denota esta tendência de se atingir a dissolução máxima ao fim de duas horas, sendo que existe tendência para um decréscimo acentuado. Este efeito pode ter-se devido ao facto de se ter parado a agitação durante aproximadamente uma hora, após quatro horas de cianetação. O abaixamento deve portanto ocorrer, mas a uma taxa bastante inferior à que o gráfico seguinte (Figura 5.7) sugere.

Note-se ainda o efeito de uma velocidade de agitação superior à da cianetação para 12 horas, tendo-se atingido neste caso e como se poderá verificar pelo gráfico da figura 5.7, um rendimento máximo de 61,86% após duas horas.

Quanto ao consumo de NaOH durante esta cianetação foi de 1,36 g no total, tendo sido adicionados nas três primeiras horas, sendo que a partir desse momento o pH estabilizou em 11.



Figura 5.7: Cinética da reação no 5º ensaio de lixiviação do minério A, para 6 horas.

5.3.2 Rendimentos esperados

Os baixos rendimentos de lixiviação, ainda que fosse possível prevê-los para a amostra B, no caso da amostra A, dado que se trata de um minério de alto teor, não se previa que o minerais da ganga tivessem um efeito tão prejudicial ao rendimento da cianetação.

Existem, contudo, considerações a fazer relativamente ao efeito de algumas das variáveis nas lixiviações efetuados, como veremos de seguida.

A tabela 5.1 contém os principais dados relativos às lixiviações efetuadas e rendimentos obtidos.

Tabela 5.1: Características das lixiviações efetuadas.

AMOSTRA	ppm Au (mg/L)	Massa minério (g)	Concentração Minério g/t	Massa Inicial Au na amostra (mg)	Volume inicial de solução (mL)	Adições para correção de pH (mL)	Volume final de solução medido (mL)	Volume de solução inferido (mL)	Ouro Lixiviado (mg)	Rendimento (η)
LIX 1A	-	100	19	-	-	*	-	-	-	-
LIX 1B	0.33	100	1	0.1	200	*	110	-	0.036	36.3%
LIX 2A2	1.9	150	19	2.85	1000	*	-	550	1.045	37%
LIX 2A4	1.9	150	19	2.85	875	*	-	481.25	0.914	32%
LIX 2A6	3	150	19	2.85	750	*	-	412.5	1.238	43%
LIX 2A8	2.5	150	19	2.85	625	*	-	343.75	0.859	30%
LIX 2A10	3.7	150	19	2.85	500	*	-	275	1.018	36%
LIX 2A12	2.4	150	19	2.85	375	*	-	206.25	0.495	17%
LIX 2AF	4.6	150	19	2.85	250	*	189	-	0.869	31%
LIX 2B12	0.19	100	1	0.1	-	*	120	-	0.023	22.8%
LIX 3A (1)	0.49	100	19	1.9	-	*	191	-	0.094	5%
LIX 3A (2)	-	100	19	-	-	-	-	-	-	-
LIX 3A 1.1	0.82	100	19	1.9	200	*	191	-	0.157	8%
LIX 3A 2.1	0.97	100	19	1.9	200	*	110	-	0.107	6%
LIX 4A (1)	45	100	19	16.9	300	60	285	-	12.825	76%
LIX 4A (2)	44	0	50	7.5	150	25	171	-	7.524	100%
LIX 5A1	1.95	150	19	2.85	1000	14	-	862	1.681	59%
LIX 5A2	2.36	150	19	2.85	875	5	-	747	1.763	62%
LIX 5A3	2.63	150	19	2.85	750	15	-	651	1.712	60%
LIX 5A4	2.72	150	19	2.85	625	-	-	530	1.442	51%
LIX 5A5	2.98	150	19	2.85	500	-	-	424	1.264	44%
LIX 5A6	2.88	150	19	2.85	375	-	-	318	0.916	32%
LIX 5AF	2.97	150	19	2.85	250	-	212	-	0.630	22%

* Não foi efetuada a medição do volume de NaOH adicionado.

5.4 Influência das variáveis no processo de cianetação

5.4.1 Tipo de minério

Os minérios em estudo são visivelmente distintos em termos mineralógicos, ainda que apresentem uma resposta semelhante relativamente ao processo de cianetação.

De notar ainda a que as soluções cianetadas de ambos os minérios apresentam uma grave dificuldade de filtrabilidade, sendo necessária uma decantação em ambos os casos. A solução final de lixiviação da amostra A com malononitrilo apresenta condições de filtrabilidade consideravelmente melhores.

Considerando que a amostra B é essencialmente constituída por sulfuretos de ferro e arsénio, o baixo rendimento obtido ao fim do ensaio de 24 horas (36,3%) pode ser explicado pelos níveis elevados de ferro na solução que podem justificar o consumo do cianeto, devido à formação de cianocomplexos de ferro que, ao oxidarem-se competem com a reação de oxidação anódica de ouro, consumindo o oxigénio da solução.

Outro cianicida (ou cianeticida) a considerar nesta reação e cuja percentagem em ambas as amostras é considerável, ainda que apresente um valor bastante superior na amostra B, é o enxofre. Este apresenta um efeito duplamente nocivo à cianetação; uma vez que ao dissolver-se forma iões sulfato, consumindo assim o oxigénio da reação, além disso, o ião sulfureto pode ser adsorvido pelo ouro levando conseqüentemente a uma passivação do mesmo.

A amostra A, apesar de ser mineralogicamente distinta é importante realçar que apresenta elevados teores em elementos cianicidas. Veja-se o exemplo dos teores em ferro e enxofre, superiores a 10%. Aliado a estes, temos ainda valores elevados de potássio, sílica e alumínio, correspondendo à ganga associada a este minério parece ser a resposta para a justificação de um rendimento de cianetação tão baixo para um minério aurífero de alto teor.

Estes elementos não tendo sido eliminados numa etapa anterior à cianetação, ao serem finalmente cominuídos e colocados em contacto com a solução de cianeto de potássio, formam sílica e alumina coloidais, que têm um poder de adsorção muito grande para o cianeto de potássio Habashi (1967). Esta adsorção provoca o consumo do cianeto livre da solução, inibindo o processo de cianetação.

Esta hipótese é ainda corroborada pelos resultados do último ensaio de cianetação, para 6 horas, em esta se efetua em condições de elevada velocidade de agitação e onde de facto se verifica um aumento do rendimento do processo.

5.4.2 Cinética e tempo de lixiviação

São visíveis as diferenças de cinética para os dois minérios, A e B, ainda que em distintas condições de lixiviação.

Se por um lado a reação para a amostra A é particularmente rápida ao fim algumas horas, ainda que pouco eficaz, a amostra B revela ter uma cinética de reação bastante mais lenta e gradual.

O gráfico 5.5 sugere que caso se aumente o tempo de residência da amostra, a reação de dissolução continue a ocorrer até um determinado limite, para o qual poderá eventualmente estabilizar.

5.4.3 Reagente utilizado

Apesar de não se terem efetuado ensaios de lixiviação com malononitrilo para o minério B, os rendimentos obtidos para a amostra A revelaram ser extremamente baixos, sendo aproximadamente, 5,62% para a lixiviação à temperatura ambiente e 8,24% a uma temperatura de 70°C (Figura 5.6).

Este reagente não se apresenta portanto como uma alternativa viável para a lixiviação deste minério, quer por questões de eficiência do processo quer pelo manuseio perigoso, uma vez que como referido anteriormente, é um reagente tóxico e instável em condições de pH extremas.

5.4.4 Temperatura

A temperatura enquanto variável deste processo teve um intervalo de variação considerável para ambas as amostras, sendo que na maioria delas este se manteve no intervalo entre os 60 e os 95°C não sendo possível mantê-lo no valor fixo de 85°C, como seria desejado para o cianeto de potássio.

O terceiro ensaio de lixiviação, utilizando o malononitrilo como reagente fez variar a temperatura, sendo que LIX3A₁ é efetuado a uma temperatura de 70°C, tendo-se obtido um rendimento 8,24% enquanto que LIX3A₂ ocorreu à temperatura ambiente, com um rendimento de 5,62%. Estes valores, apesar de extremamente baixos, sugerem que a reação de lixiviação com o malononitrilo é favorecida quando efetuada a temperaturas superiores, ainda que sejam necessários ensaios mais detalhados por forma a perceber as condições ótimas para a aplicação deste na amostra A.

5.4.5 pH

É nítido o abaixamento de pH na cianetação destes minérios, sendo particularmente rápida no início do processo, com tendência para uma diminuição mais gradual ao longo do ensaio. Este abaixamento é mais notável para o minério B (Figura 5.10), onde se verifica um consumo de hidróxido de sódio substancialmente superior ao do minério A (Figuras 5.8 e 5.9).

Nos primeiros ensaios de lixiviação não se procedeu ao registo do volume de hidróxido de sódio adicionado, apenas do valor de pH após a adição.

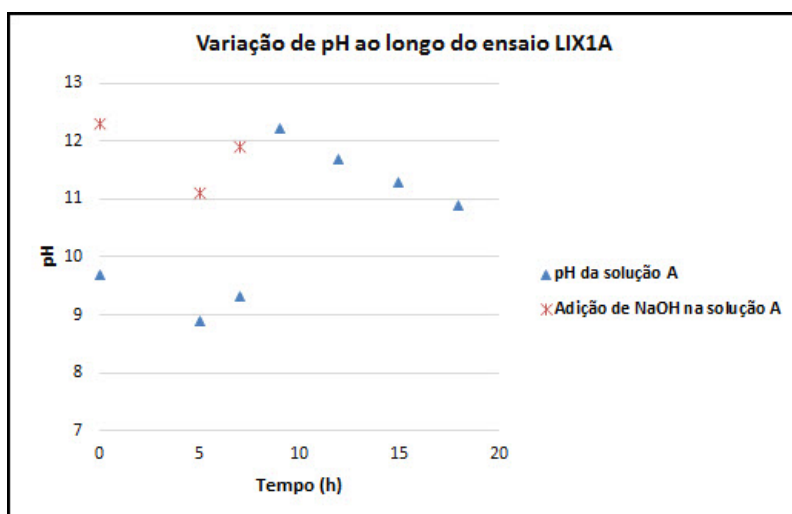


Figura 5.8: Variação do pH e adição de NaOH ao longo do ensaio LIX1A.

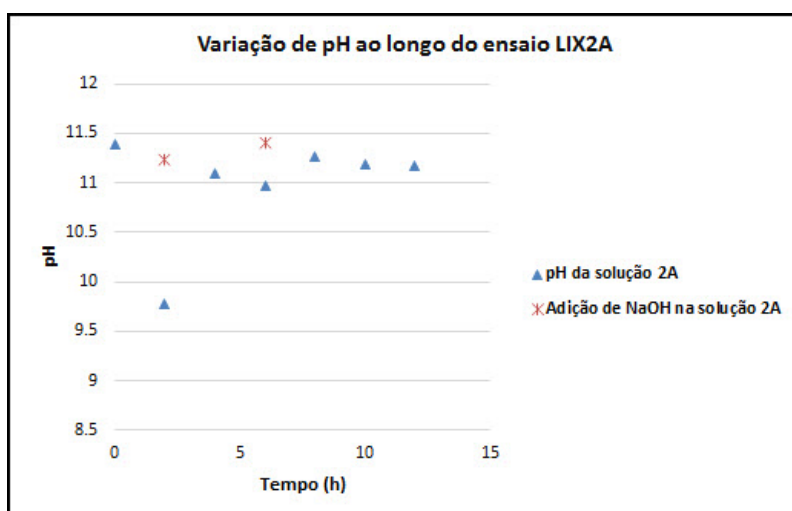


Figura 5.9: Variação do pH e adição de NaOH ao longo do ensaio LIX2A.

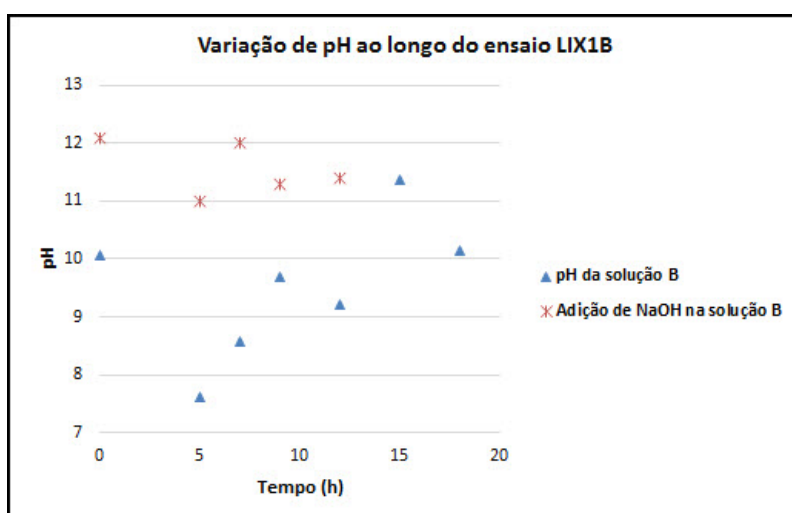


Figura 5.10: Variação do pH e adição de NaOH ao longo do ensaio LIX1B

Na amostra A verifica-se uma estabilização do valor de pH, ao fim de algumas adições de NaOH, no caso do ensaio de cinética da reação para 12h (Figura 5.9). Já no caso do ensaio de cianetação padrão, para esta mesma amostra, o decréscimo de pH verificou-se durante todo o ensaio, com particular ênfase no início.

Considerando que a amostra B é essencialmente constituída por sulfuretos de ferro e arsénio, os níveis elevados de ferro na solução conduzem a um consumo do cianeto devido à formação de cianocomplexos de ferro que ao oxidarem-se competem com a reação de oxidação e a uma diminuição mais brusca de pH.

5.5 Considerações gerais

É visível a ineficácia da cianetação do minério B, numa solução de 2 g/L de KCN tendo-se obtidos rendimentos muito baixos, aproximadamente 36,3% para 24 horas e 22,8%, ao fim de 12 horas. Estes resultados sugerem a necessidade de um pré-tratamento antes da cianetação.

O primeiro método de análise deste metal em solução, usado no LNEG não foi eficaz e como tal, necessitou-se recorrer a outro, tendo-se "perdido" algumas amostras durante este processo (note-se o caso da LIX1A e LIX3A₂). Esse método de análise continha no entanto, resultados suspeitos quanto ao segundo ensaio de lixiviação da amostra A (ensaio de cinética da reação), evidenciando também um teor superior ao que inicialmente se pensava, para o minério.

De forma a clarificar os resultados e verificar de facto a eficácia deste segundo método de análise, realizam-se os testes de complexação, LIX5A, com e sem minério.

Os ensaios de complexação do ouro, através do KCN 0,2 %, numa solução contendo 50 ppm de ouro, revelaram que ao fim de uma hora, em condições de agitação lenta, o KCN conseguiu complexar 100% do ouro contido nessa solução. Quando se adiciona o minério aurífero A, a uma solução de cianeto de potássio, contendo uma concentração prévia de 50 ppm também, resulta um rendimento de 75,89%, ao fim de 12 horas de cianetação, em condições de agitação baixas. Este resultado garante que o método usado pelo LNEG para a análise de ouro na solução é fidedigno.

Isto reflete a boa capacidade de complexação do ouro puro, no entanto quando se adiciona a amostra A não se verifica a complexação de 100 % do ouro puro adicionado à amostra. Dado que os minerais de ganga não adsorvem o ouro, o que possivelmente terá acontecido será um desvio do consumo de cianeto, adsorvido pelas gangas, impossibilitando a reação completa de complexação do ouro em solução.

Quando não é adicionado ouro puro à solução e temos apenas a cianetação do minério, aliado a uma velocidade de agitação baixa, tem-se um rendimento final, ao fim de 12 horas, de 30,51%.

Não é também conhecido o calibre de libertação das partículas de ouro, quer no minério A quer no minério B, de modo que a granulometria a que os minérios foram cominuídos pode não ser suficiente para o processo de cianetação. Há ainda a considerar os efeitos nocivos de uma sobremagem dos minerais de ganga.

Capítulo 6

Conclusões e Trabalho Futuro

Dada a natureza exploratória deste trabalho, o operador e o leitor devem ter um cuidado redobrado na análise e interpretação dos resultados, partindo sempre do pressuposto que este trabalho é apenas uma contribuição para o estudo da lixiviação de minérios auríferos.

Há sempre um risco inerente à análise de um pequeno número de ensaios, nos quais devido a inúmeras variáveis intrínsecas a trabalhos laboratoriais, não é possível o estudo detalhado de todos os fatores intervenientes no processo de lixiviação destes minérios auríferos como se desejaria.

6.1 Principais conclusões e considerações finais

Dada a fraca resposta relativamente ao processo de cianetação, as amostras são inseridas na classificação de minérios refratários.

O minério de Castromil, designado de amostra B, respondeu de maneira pouco eficaz ao processo de cianetação nas seguintes condições iniciais: KCN 0,2% (w/w), uma relação sólido/líquido de 2:1 e uma temperatura variando no intervalo de 60 a 95 °C e um $D_{80}=350\mu\text{m}$. O rendimento da cianetação, a 12 e 24 horas, é respetivamente, 22,8% e 36,3%.

Estes resultados apresentam-se bem diferentes daqueles obtidos para uma amostra de sulfuretos do mesmo depósito, efetuados pela Anamet Services a pedido da Connary Minerals. Os ensaios de lixiviação direta para as seguintes granulometrias, $D_{80}=104\mu\text{m}$, $D_{80}=80\mu\text{m}$ e $D_{80}=53\mu\text{m}$, resultaram em rendimentos de cianetação de 94,5%, 95,9% e 97,2%, respetivamente. Este estudo sugere ainda uma baixa dissolução de arsénio na solução, abaixo de 0,1% (Anamet Services, 1994).

A cianetação nestes testes efetuou-se nas seguintes condições iniciais: NaCN 1% (w/w) e uma relação sólido/líquido de 1:1, durante 24 horas.

Existem algumas considerações a fazer em relação a estes resultados relativamente ao teor e composição mineralógica, uma vez que o minério sulfuretado analisado nestes ensaios apresentava um teor em ouro de 6,48 g/t e de prata de 13 g/t, muito abaixo do que se prevê para a amostra B e as percentagens de As e S, nesse minério, são extremamente baixas quando comparados com a amostra B.

As partículas de ouro nessa amostra encontravam-se com uma granulometria inferior a $50\mu\text{m}$, sendo que a sua maioria era de calibre inferior a $25\mu\text{m}$ até tamanhos submicroscópicos, estes em menor proporção.

O estudo sugere ainda que para $D_{80} < 75\mu\text{m}$, 95% do ouro é potencialmente recuperável, estando o restante sob a forma de inclusões na arsenopirite, pirite e possivelmente no quartzo.

É necessário ainda realçar para a amostra B, a reduzida filtrabilidade que poderá ter implicações no processo de separação sólido/líquido, após a cianetação.

Quanto à amostra A, esta denota um rendimento de lixiviação similar ao que se verifica para a amostra B, ainda que isto seja verdade para um tempo de residência da cianetação de B duas vezes superior ao de A.

6.2 Trabalho futuro

Os fatores de ordem externa ainda que inerentes ao trabalho laboratorial, na maioria das vezes são de difícil previsão e não permitiram um trabalho mais detalhado, ficando no entanto, o desejo de prosseguir com os estudos de lixiviação nestes minérios.

De salientar a necessidade de se efetuar um rigoroso controlo dos cianetos totais e do cianeto livre, no início e durante a duração de cada lixiviação, de forma a verificar se existe complexação de outros elementos na amostra e fiquem assim investigadas as causas destes baixos rendimentos.

Dada a impossibilidade desta continuação nesta dissertação de mestrado, encontram-se de seguida algumas recomendações em relação ao estudo destes minérios de forma a auxiliar futuros estudos que se possam vir a efetuar.

Considerando os baixos rendimentos das lixiviações com o minério B, evidencia a necessidade de uma cominuição a menor calibre e a concentrações mais elevadas de KCN. Este deverá portanto ser o ponto de partida para novos ensaios com este minério.

Para esta amostra importa então a investigação mais aprofundada em relação ao efeito de adsorção do cianeto de potássio por parte das gangas, bem como o efeito dos teores em S e Fe e em menor proporção o As.

Este minério exige também um pré-tratamento que poderá passar por uma concentração das espécies de sulfuretos que contém, pirite e alguma arsenopirite, esfarelite e galena, através de uma flutuação. Pode ainda considerar-se, após a flutuação, a aplicação de uma pré-oxidação.

Em futuros ensaios de cianetação devem ainda ter-se em consideração a importância das seguintes variáveis:

- temperatura, uma vez que nos ensaios realizados, a temperatura foi sem dúvida a variável de mais difícil controlo;
- a percentagem de sólidos em solução, tendo-se verificado uma cinética rápida para uma percentagem de 15%, seria necessário testes para percentagens de sólidos superiores, até possivelmente relações sólidos/líquidos pouco superiores a 1:1;

- consumo de reagente, dado que este parâmetro não foi avaliado nestes testes, é importante saber a quantidade de cianeto livre em solução, de forma a avaliar também o efeito de possíveis cianidas em reação e para uma escala industrial, interessam os custos associados a este processo;
- consumo de hidróxido de sódio, ainda para se poder avaliar a aplicação a uma escala industrial e por razões económicas. Em grande parte dos ensaios realizados não foi tida em conta a quantidade adicionada, de modo que em futuros trabalhos deve ter sido em conta;
- o tempo de residência, ainda que a extração se faça essencialmente nas primeiras horas (amostra A), importa para distintas condições perceber se a resposta é idêntica;
- concentração de cianeto de potássio, estabelecendo a concentração mínima para a qual se verifica uma taxa e extração elevada;
- número de ensaios efetuados, uma vez que não se pode descurar o facto do material de trabalho serem minérios auríferos cuja variabilidade em termos de teor poderá levar a erros graves;
- potencial de oxidação-redução, uma vez que é um fator importante de controlo das reações na solução;
- a agitação, que como é possível observar na última cianetação foi a variável que determinou um aumento do rendimento deste processo.

Para terminar, seria interessante observar a resposta deste minérios a outros lixiviantes para além do cianeto de potássio e do malononitrilo, comparando-a com estes ensaios e determinando se, para estes minérios, algum dos lixiviantes apresentados na revisão bibliográfica se apresenta mais eficaz.

Bibliografia

- A. G., L. e Sousa, A. J. Utilização de informação auxiliar (qualitativa e quantitativa) na estimação de variáveis regionalizadas. Aplicação ao jazigo aurífero de Castromil. *Comunicação Instituto Geológico e Mineiro*, 87, 2000.
- Almeida, M. F. d. *Hidrometalurgia dos minérios auríferos*. Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1987.
- Anamet Services. Characterisation of two gold ore samples from the Castromil deposit, Portugal. Relatório técnico, 1994.
- Anaya, J. A. G., Nava-Alonso, F. e Pecina-Treviño, E. T. Ultrafine grinding as pretreatment before cyanidation of refractory gold ores. In Pech-Canul, M. I., Cruz, A. L. L., Angeles, J. C. R. e Carlos A. Gutiérrez, editors, *Recent developments in metallurgy, materials and environment*, capítulo 3. Cinvestav IPN, 1ª edição, 2012.
- Azizi, A. *Gold cyanidation revisited—Kinetic & electrochemical studies of gold–Sulfidic ore mixed/multilayer fixed beds*. Tese de doutoramento, Laval University, 2011.
- Barros, J. A. A. *Rentabilização didáctica das minas de ouro de Castromil*. Dissertação de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2005.
- Botz, M. M. "Overview of cyanide treatment methods", Mining Environmental Management. *Mining Journal Ltd.*, páginas 28–30, 2001.
- Cerveira, A. M. d. Relações entre os jazigos hipogénicos portugueses de ouro e de tungsténio. *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, X:133–144, 1952.
- Ciminelli, V. S. T. e Gomes, A. D. Princípios da cianetação. In *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*, capítulo 3. Rio de Janeiro, 2002.
- Coetzee, L., Theron, S. e Martin, G. Modern gold departments and its application to industry. *SGS Minerals Services*, 2011.
- Eugene, W. W. L. e Mujumdar, A. S. Gold Extraction and Recovery Processes. Relatório técnico, Singapura, 2009.

- Fairley, L. M. *A survey of conventional and novel processes for the treatment of refractory gold*. Dissertação de mestrado, University of British Columbia, 1998.
- Ferreira da Silva, E., Serrano Pinto, L., Patinha, C. e Cardoso Fonseca, E. Site-specific characterization of Castromil Brownfield area related to gold mining activities. *Environmental Geochemistry and Health*, 26(1):13–25, 2004.
- Ferro, R., Saccone, A., Macciò, D. e Delfino, S. A survey of gold intermetallic chemistry. *Gold Bulletin*, 36(2):39–50, 2003.
- Fiúza, A. M. A. Hidromineralurgia. 2010.
- Geoffroy, N. e Cardarelli, F. A method for leaching or dissolving gold from ores or precious metal scrap. *JOM*, 57(8):47–50, 2005.
- Granato, M. Metalurgia extrativa do ouro. *Tecnologia Mineral, Secção Metalurgia Extrativa*, 14, 37, 1986.
- Grayson, R. The gold miners book - Best available techniques for placer gold mine. *World Placer Journal*, 7:66–161, 2007.
- Gy, P. M. The sampling of particulate materials - a general theory. *International Journal of Mineral Processing*, 3:289–312, 1976.
- Habashi, F. *Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution*. Bureau of Mines and Geology, Butte, Montana, 1967.
- Habashi, F. *A Textbook of Hydrometallurgy*. Métallurgie Extractive Québec, 1999.
- Harris, D. C. The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. *Mineralium Deposita*, 25:S3–S7, 1990.
- Jeffrey, M. I., Breuer, P. L. e Choo, W. L. A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate and chloride systems. *Metallurgical and Materials Transactions*, 32B (December):979–986, 2001.
- Keskinen, S. *Comparison of cyanide and thiosulphate leaching (a literature review)*. Tese de bacharelato, Lappeenranta University of Technology, 2013.
- Kongolo, K. e Mwema, M. The extractive metallurgy of gold. *Hyperfine interactions*, 111:281–289, 1998.
- Kuzugüdenli, O. E. e Kantar, c. Alternates to gold recovery by cyanide leaching. 1999.
- Laboratório Nacional de Energia e Geologia. SIORMINP - Sistema de Informação de Ocorrências e Recursos Minerais Portugueses, Julho 2014. URL <http://geoportal.lneg.pt>.

- Logsdon, M. J., Hagelstein, K. e Mudder, T. I. *The management of cyanide in gold extraction*. International Council on Metals and the Environment (ICME), 1999.
- Luz, A. a. B. d., Sampaio, J. a. A. e França, S. C. A. CETEM, Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 5 edição.
- Marsden, J. e House, I. *The chemistry of gold extraction*. Ellis Horwood series in metals and associated materials. Ellis Horwood, 1992.
- Miltzarek, G. L. *Estudo sobre reutilização dos cianetos empregados no tratamento de minério aurífero por meio de soluções sintéticas e efluentes da cianetação*. Tese de doutoramento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais., 2000.
- Mudder, T. I. e Botz, M. M. Cyanide and society: a critical review. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4(1):62–74, 2004.
- Natarajan, K. A. Biotechnology in gold processing. *Bulletin of Materials Science*, 16(6):501–508, 1993.
- Nicol, M. J., Fleming, C. A. e Paul, R. L. The Chemistry of the Extraction of Gold. In *The extractive metallurgy of gold*, capítulo 15, páginas 831–905. 1992.
- Possa, M. V. e Luz, A. a. d. B. Amostragem para processamento mineral. *Tecnologia Mineral, Secção Beneficiamento*, 19, 30.
- Rezai, B., Peikary, F., Mos'hefi, Z. e Amini, A. Comparative cyanide and thiourea extraction of gold based on characterizations studies. 2003.
- Rojas, C. E. B. *Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Minas. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas., 2010.
- Rosia Montana Gold Corporation. Flowsheet and leaching alternatives for the rosia montana project.
- Santos, C. D. d. e Pinheiro, A. C. Reextração de ouro de lixívia de tiosulfato de sódio. Relatório técnico, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2000.
- Silva, M. A. e Félix, N. Mineração Romana no concelho de Paredes. *Oppidum*, 2008.
- Souza, V. P. d. e Lins, F. A. F. Recuperação do ouro por amalgamação e cianetação: problemas ambientais e possíveis alternativas. *Tecnologia Mineral - CETEM*, 44, 1989.
- Srithammavut, W. *Modeling of gold cyanidation*. Dissertação de mestrado, Lappeenranta University of Technology, 2008.

- Trindade, R. d. B. E. e Filho, O. B. Reagentes alternativos ao cianeto. In *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*, number 1, capítulo 9. Rio de Janeiro, 2002a.
- Trindade, R. d. B. E. T. Tiouréia e bromo como lixiviantes alternativos à cianetação de ouro. *Tecnologia Mineral - CETEM*, 67, 1994.
- Trindade, T. d. B. E. e Filho, O. B. *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro, 2002b.
- Wang, S. Aqueous lixivants: principle, types, and applications. *JOM*, páginas 37–42, 2007.
- Zhang, X. *The dissolution of gold colloids in aqueous thiosulfate solutions*. Tese de doutoramento, East China University of Technology, 2008.
- Zhou, J., Jago, B. e Martin, C. Establishing the process mineralogy of gold ores. *SGS Minerals - Technical Bulletin*, 2004.
- Zhou, J. Y. e Cabri, L. J. Gold process mineralogy: Objectives, techniques, and applications. *JOM*, 56(7):49–52, 2004.

Anexo A

Fluxograma de amostragem da amostra B

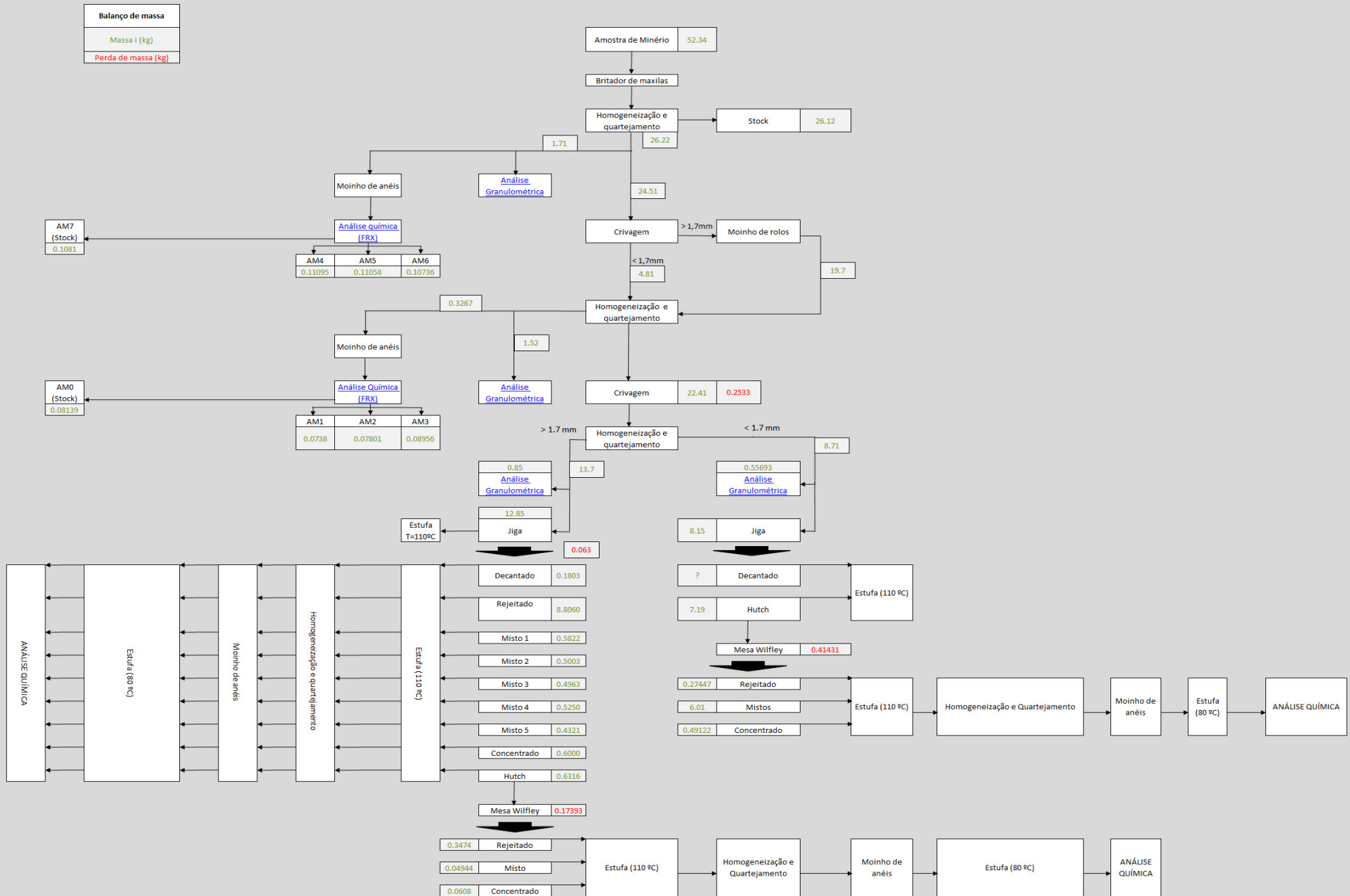


Figura A.1: Fluxograma de amostragem da amostra B.

Anexo B

Análises granulométricas ao longo do processo de amostragem (amostra B)

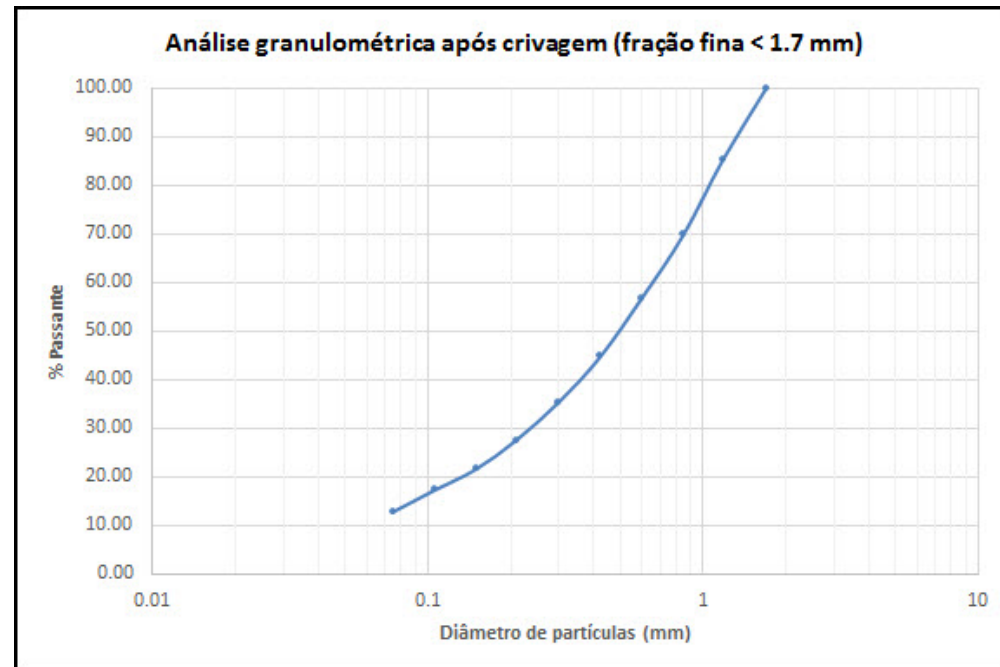
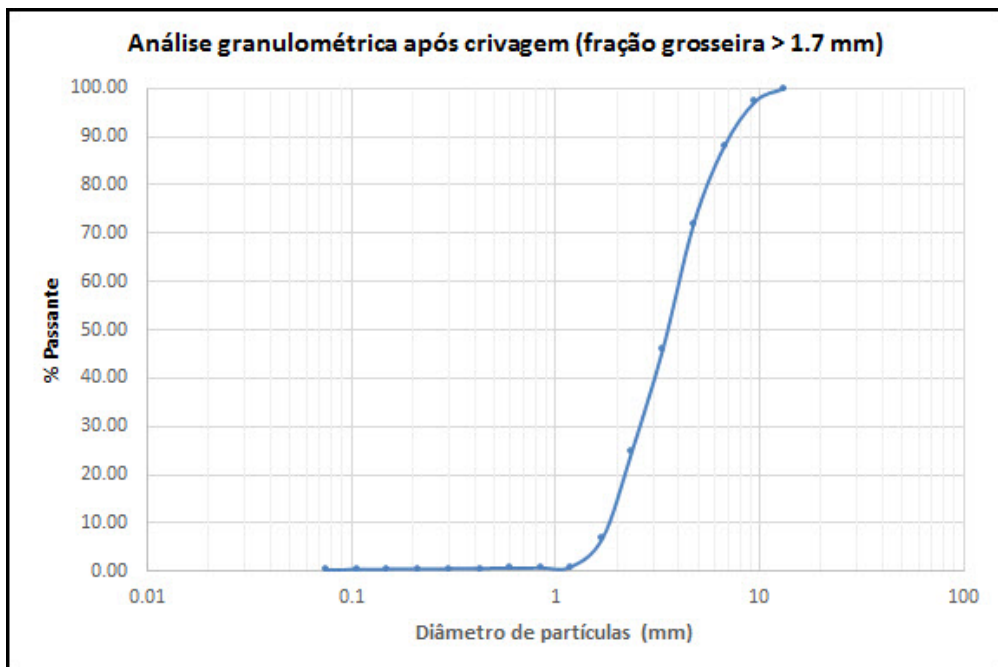
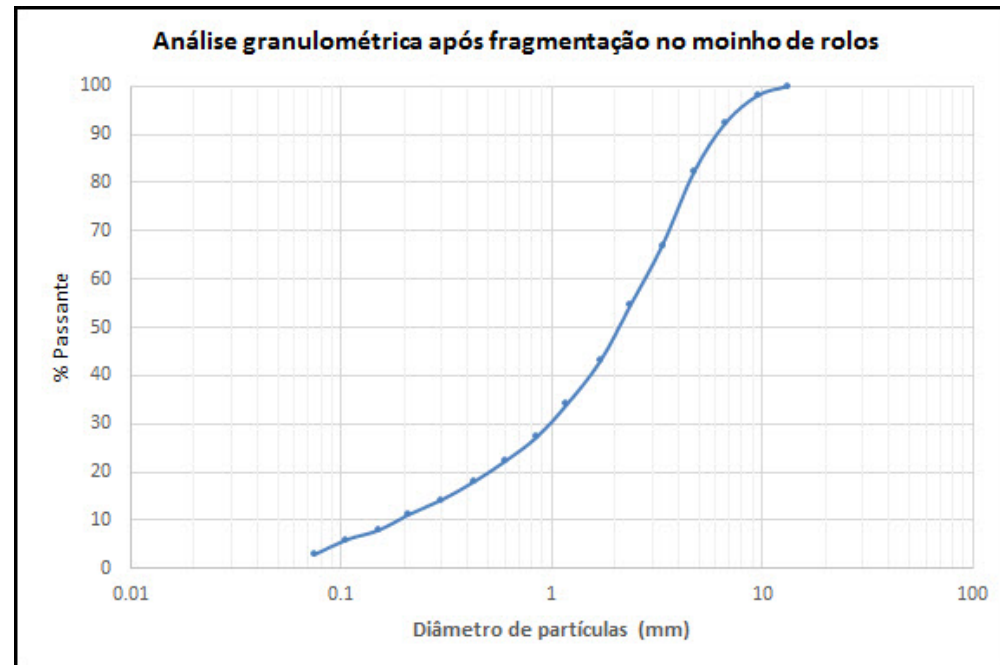
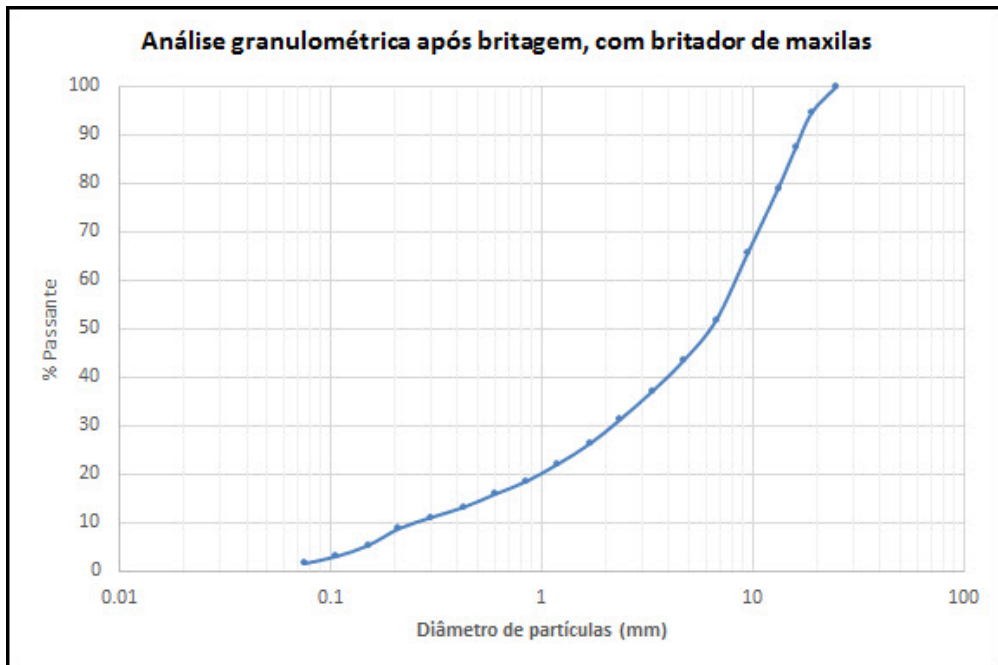


Figura B.1: Análises granulométricas durante as etapas de britagem, fragmentação e classificação, do minério B de Castromil.

Anexo C

Análise granulométrica das amostras, A e B, para lixiviação

Tabela C.1: Valores resultantes da análise granulométrica da amostra A, destinada a ensaios de lixiviação.

Análise Granulométrica da amostra A				
Abertura (mm)	Massa (g)	Retido (%)	Retido Ac. (%)	Passante Ac. (%)
1,1800	0,00000	0,00	0,00	100,00
0,8500	0,99000	0,10	0,10	99,90
0,6000	15,21000	1,51	1,60	98,40
0,4250	95,65000	9,47	11,07	88,93
0,3000	101,76000	10,07	21,14	78,86
0,2100	93,24000	9,23	30,37	69,63
0,1500	110,37793	10,92	41,29	58,71
0,1060	139,11939	13,77	55,06	44,94
0,0750	158,67870	15,70	70,77	29,23
0,0692	21,36229	2,11	72,88	27,12
0,0603	22,65479	2,24	75,12	24,88
0,0525	23,08563	2,28	77,41	22,59
0,0457	22,65479	2,24	79,65	20,35
0,0398	21,64951	2,14	81,79	18,21
0,0347	20,21339	2,00	83,79	16,21
0,0302	18,52595	1,83	85,63	14,37
0,0263	16,76670	1,66	87,29	12,71
0,0229	15,07926	1,49	88,78	11,22
0,0200	13,49953	1,34	90,11	9,89
0,0174	12,06341	1,19	91,31	8,69
0,0152	10,80680	1,07	92,38	7,62
0,0132	9,65791	0,96	93,33	6,67
0,0115	8,65262	0,86	94,19	5,81
0,0100	7,71915	0,76	94,95	5,05
0,0087	6,89338	0,68	95,64	4,36
0,0076	6,13941	0,61	96,24	3,76
0,0066	5,42135	0,54	96,78	3,22
0,0058	4,81100	0,48	97,26	2,74
0,0050	4,23655	0,42	97,68	2,32
0,0044	3,69801	0,37	98,04	1,96
0,0038	3,23127	0,32	98,36	1,64
0,0033	2,80043	0,28	98,64	1,36
0,0029	2,40550	0,24	98,88	1,12
0,0025	2,08237	0,21	99,08	0,92
0,0022	1,75925	0,17	99,26	0,74
0,0015	1,47202	0,15	99,40	0,60
0,0017	1,22070	0,12	99,52	0,48
0,0014	1,04119	0,10	99,63	0,37
0,0013	0,89758	0,09	99,72	0,28
0,0011	0,75396	0,07	99,79	0,21
0,0010	0,68216	0,07	99,86	0,14
0,0008	0,53855	0,05	99,91	0,09
0,0007	0,46674	0,05	99,96	0,04
0,0006	0,32313	0,03	99,99	0,01
0,0006	0,10771	0,01	100,00	0,00
Total	1010,40000			

Tabela C.2: Valores resultantes da análise granulométrica da amostra B, de Castromil, destinada a ensaios de lixiviação.

Análise Granulométrica amostra B				
Abertura (mm)	Massa (g)	Retido (%)	Retido Ac. (%)	Passante Ac. (%)
1,18	0,00	0,00	0,00	100,00
0,85	1,77	0,22	0,22	99,78
0,60	20,89	2,54	2,76	97,24
0,43	75,38	9,17	11,93	88,07
0,30	112,42	13,68	25,60	74,40
0,210	109,84	13,36	38,97	61,03
0,150	101,32	12,33	51,29	48,71
0,106	89,65	10,91	62,20	37,80
0,075000	111,35	13,55	75,75	24,25
0,069183	9,57	1,16	76,91	23,09
0,060296	10,96	1,33	78,24	21,76
0,052481	12,06	1,47	79,71	20,29
0,045709	12,86	1,56	81,27	18,73
0,039811	13,32	1,62	82,90	17,10
0,034674	13,45	1,64	84,53	15,47
0,030200	13,28	1,62	86,15	13,85
0,026303	12,84	1,56	87,71	12,29
0,022909	12,13	1,48	89,18	10,82
0,019963	11,25	1,37	90,55	9,45
0,017378	10,23	1,24	91,80	8,20
0,015183	9,17	1,12	92,91	7,09
0,013183	8,09	0,98	93,90	6,10
0,011482	7,07	0,86	94,76	5,24
0,010000	6,12	0,74	95,50	4,50
0,008710	5,30	0,65	96,15	3,85
0,007586	4,57	0,56	96,70	3,30
0,006607	3,95	0,48	97,18	2,82
0,005754	3,45	0,42	97,60	2,40
0,005012	3,00	0,37	97,97	2,03
0,004365	2,63	0,32	98,29	1,71
0,003802	2,30	0,28	98,57	1,43
0,003311	1,99	0,24	98,81	1,19
0,002884	1,70	0,21	99,02	0,98
0,002512	1,46	0,18	99,19	0,81
0,002188	1,22	0,15	99,34	0,66
0,001505	0,99	0,12	99,46	0,54
0,001660	0,82	0,10	99,56	0,44
0,001445	0,66	0,08	99,64	0,36
0,001299	0,55	0,07	99,71	0,29
0,001096	0,44	0,05	99,76	0,24
0,000965	0,38	0,05	99,81	0,19
0,000832	0,33	0,04	99,85	0,15
0,000724	0,31	0,04	99,89	0,11
0,000631	0,29	0,03	99,92	0,08
0,000550	0,27	0,03	99,95	0,05
0,000479	0,20	0,02	99,98	0,02
0,000417	0,18	0,02	100,00	0,00
Total	821,99	100,00		

Anexo D

Análise de FRX da amostra B

Tabela D.1: Resultado da análise química por FRX, para a amostra B, ao longo do processo de amostragem. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.

Amostra	Descrição	Sn	Pd	Ag	Mo	Nb	Zr	Sr	Rb	Bi	As	Pb	W	Zn	Cu	Ni	Sb	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	K	Al	Si	Cl	S
AM1	Britador maxilas	229	0	229	0	57	0	0	172	325	78648	3630	0	0	497	153	134	650	239364	0	554	458	1891	936	35895	97408	487841	1605	48102
AM2		197	0	138	0	59	0	0	158	315	78762	3528	631	0	473	0	118	0	240879	0	532	434	1833	1202	38277	97822	485188	1478	46851
AM3		213	0	194	0	58	0	0	155	291	79275	3551	776	0	485	155	116	0	241997	0	466	388	1804	970	35408	91324	490551	1513	49047
AM4	Crivagem <1.7 mm	213	0	193	0	58	39	0	155	387	83279	4485	909	77	580	213	174	0	264817	0	754	503	1972	1488	34525	104311	449836	1469	48463
AM5		195	0	195	0	58	0	0	136	351	79993	4246	954	58	506	253	175	0	256671	0	701	487	1948	1247	33793	100347	464045	1636	51050
AM6		192	0	211	0	77	58	0	134	365	79769	4222	652	38	518	173	154	480	256155	0	633	403	1881	1362	32257	98286	464759	1631	54919
AM9	Dec. (Jiga) F.	261	0	241	0	80	80	40	221	482	84411	5480	502	141	863	241	161	0	265658	241	381	703	2288	1726	43982	127248	431026	1606	30352
AM10	Rejeitado (Mesa) F.	187	0	167	0	62	83	0	146	416	76696	4892	770	62	541	0	167	625	252738	250	375	562	2519	1374	33122	94287	485052	1832	42491
AM11	Dec (Jiga) G.	362	0	121	0	80	80	80	342	402	85921	6050	925	2070	844	181	181	0	286685	382	523	904	3537	4120	64958	164164	333434	1809	39895
AM12	Decantado (Jiga) F.	258	0	278	0	60	40	40	198	496	84971	5455	912	119	774	198	159	0	265367	0	357	635	2083	1428	39233	116270	443719	1646	33838
AM13	Rejeitado (Jiga)	88	0	0	0	0	0	0	88	44	32811	3053	395	0	351	0	44	0	83718	0	417	220	900	505	18316	40914	807902	1296	8829
AM14	Mistos mesa F.	63	0	0	0	0	0	0	84	169	56979	2675	653	0	316	0	84	0	184606	0	421	295	1432	695	16978	44319	649977	1538	38210
AM15	Misto 1 (Jiga)	0	0	0	0	0	0	0	63	167	58473	1627	522	0	292	0	83	0	180299	0	396	229	918	960	14623	37862	674594	1210	27119
AM16	Misto 2 (Jiga)	104	0	0	0	0	0	0	63	104	65400	4104	625	0	292	0	125	438	179761	0	458	229	958	625	16043	37586	663875	1521	27314
AM17	Misto 3 (Jiga)	84	0	0	0	42	0	0	63	84	51356	1723	0	0	273	0	84	0	169766	0	483	252	1051	777	17924	49024	686209	1366	18786
AM18	Misto 4 (Jiga)	83	0	104	0	0	0	0	83	104	58593	1498	395	0	333	125	104	0	200375	0	499	270	1228	624	18685	48190	642988	1415	23824
AM19	Rejeitado Hutch (Mesa)	85	0	0	0	42	0	0	85	63	40276	1649	444	0	190	0	85	0	140870	0	507	254	1395	909	18034	44694	714878	1374	33806
AM20	Misto 5 (Jiga)	106	0	317	0	53	0	0	35	229	80001	3114	862	0	387	229	176	0	286468	0	581	229	774	545	11823	33728	454968	1355	123036
AM21	Hutch (Jiga)	85	0	188	0	51	0	0	68	188	59520	1776	581	0	427	137	120	581	242227	0	529	256	1161	854	15571	49104	474517	1503	150233
AM22	Misto Hutch (Mesa)	113	0	397	43	99	0	0	0	326	84897	2638	1362	0	723	213	142	0	400698	0	567	213	894	894	6851	21434	192448	1362	282679
AM23	Concentrado (Jiga)	0	0	311	35	92	0	0	0	173	65650	1116	1093	0	449	196	58	0	428379	0	483	104	0	437	0	0	43778	1507	453840
AM24	Conc. Finos (Mesa)	0	34	366	46	126	0	0	0	378	108765	1866	1751	0	424	286	149	0	409613	0	412	137	355	652	1316	0	55928	1328	395797
AM25	Conc. Hutch (Mesa)	80	20	290	30	100	0	0	0	230	77580	1170	1130	70	320	180	120	0	394920	0	500	130	80	640	0	0	11470	840	436150

Anexo E

Análise de FRX da amostra A

Tabela E.1: Resultado da análise química por FRX, para a amostra A com o equipamento Thermo Scientific Niton XL3t. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.

Thermo Scientific Niton XL3t																											
Descrição	Sn	Cd	Ag	Nb	Zr	Sr	Rb	As	Pb	W	Zn	Cu	Ni	Sb	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	K	Al	Si	Cl	S	Ba
A(1)	74	296	259	37	222	148	185	52224	31442	1888	16970	296	167	204	426	117089	962	444	592	5718	2850	68288	179751	469076	1277	48449	666
A(2)	109	273	418	36	200	127	182	53781	31829	1655	16223	309	164	273	546	116966	909	437	564	5547	2746	65621	170274	478666	1146	49907	1091
A	92	284	339	37	211	138	183	53003	31635	1771	16597	303	165	238	486	117027	936	440	578	5633	2798	66955	175012	473871	1211	49178	879
LIX 1A	95	285	360	38	190	133	190	50753	35423	1916	17550	379	133	247	417	121732	949	512	493	5787	2884	63503	163036	479680	1423	50981	911
LIX 2A	106	299	334	53	211	123	158	57852	32568	1918	17120	246	141	246	545	119328	880	405	493	5173	2974	59048	160588	485986	1214	51060	933
LIX 3A (1)	110	257	349	37	202	129	165	54292	31668	1911	16302	294	202	221	0	115808	864	496	533	5312	2977	60927	160580	495580	1673	48080	1029
LIX 3A (2)	103	343	429	34	137	103	137	68594	40148	2282	19799	275	189	292	377	127151	824	429	412	4787	2625	50081	137943	475800	1424	64408	875

Tabela E.2: Resultado da análise química por FRX, para a amostra A com o equipamento Innov-X Alpha 4000 S. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.

Innov-X Alpha 4000 S																				
Descrição	Ca	K	S	Ti	Ba	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Ag	Cd	Sb
A(1)	3567	>10%	93925	9663	886	854	>10%	733	118	450	11019	227	29646	12748	162	90	128	401	164	
A(2)	4376	>10%	91204	10602	1094	866	>10%		146	360	11296	136	28707	12529	157	79	122	384	171	153
A	3972	>10%	92565	10133	990	860	>10%	733	132	405	11158	182	29177	12639	160	85	125	393	168	153
LIX 1A	4730	>10%	>10%	11093	1091	1070	>10%	568	190	534	13073	198	33098	17742	174	81	137	464	216	
LIX 2A	2850	>10%	>10%	10704	847	915	>10%		190	363	11497	116	30685	11634	160	76	114	368	193	
LIX 3A (1)	3975	>10%	>10%	10468	929	807	>10%	481	204	378	9910		30409	12950	178	76	143	397	153	143
LIX 3A (2)	3270	>10%	>10%	10936	849	954	>10%		232	473	13812		41694	17246	140	67	111	474	163	200

Tabela E.3: Cálculo do desvio-padrão (s) para as análises químicas efetuadas com o equipamento Innov-X Alpha 4000 S, anteriores e respetiva repetição. Valores expressos em ppm e aproximação feita à unidade.

Innov-X Alpha 4000 S																				
Descrição	Ca	K	S	Ti	Ba	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Ag	Cd	Sb
A(1)	3567	>10%	93925	9663	886	854	>10%	733	118	450	11019	227	29646	12748	162	90	128	401	164	
Rep.	2830	>10%	86186	9673	977	901	97798		173	341	9187	149	25609	11633	183	86	133	355	133	153
s	521	0	5472	7	64	33	69154		39	77	1295	55	2855	788	15	3	4	33	22	
A(2)	4376	>10%	91204	10602	1094	866	>10%		146	360	11296	136	28707	12529	157	79	122	384	171	153
Rep.	3589	>10%	85723	11451	772	805	>10%	626	138	410	11073		31706	14213	178	80	145	394	174	156
s	556	0	3876	600	228	43	0		6	35	158		2121	1191	15	1	16	7	2	2
A	3972	>10%	92565	10133	990	860	>10%	733	132	405	11158	182	29177	12639	160	85	125	393	168	153
Rep.	3210	>10%	85955	10562	875	853	>10%	626	156	376	10130	149	28658	12923	181	83	139	375	154	155
s	539	0	4674	304	82	5	0	76	17	21	727	23	367	201	15	1	10	13	10	1
LIX 1A	4730	>10%	>10%	11093	1091	1070	>10%	568	190	534	13073	198	33098	17742	174	81	137	464	216	
Rep.	3391	>10%	>10%	11270	782	934	>10%		149	391	10973	118	28420	15589	186	86	114	381	124	166
s	947	0	0	125	218	96	0		29	101	1485	57	3308	1522	8	4	16	59	65	
LIX 2A	2850	>10%	>10%	10704	847	915	>10%		190	363	11497	116	30685	11634	160	76	114	368	193	
Rep.	3195	>10%	70197	9740	900	855	>10%	490	155	276	10123		26917	11395	159	86	132	311	202	165
s	244	0	49637	682	37	42	0		25	62	972		2664	169	1	7	13	40	6	
LIX 3A (1)	3975	>10%	>10%	10468	929	807	>10%	481	204	378	9910		30409	12950	178	76	143	397	153	143
Rep.	3478	>10%	86825	10008	1035	860	>10%	473	130	368	9942	129	30456	13676	153	75	130	336	126	143
s	351	0	61395	325	75	37	0	6	52	7	23		33	513	18	1	9	43	19	0
LIX 3A (2)	3270	>10%	>10%	10936	849	954	>10%		232	473	13812		41694	17246	140	67	111	474	163	200
Rep.	3701	>10%	>10%	10147	730	896	>10%		218	441	13374	139	38450	17651	147	71	138	532	215	163
s	305	0	0	558	84	41	0		10	23	310		2294	286	5	3	19	41	37	26