

3

PRINCÍPIOS DA CIANETAÇÃO

Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli - UFMG
Áurea D. Gomes - UFMG

1. O ADVENTO DA CIANETAÇÃO

Durante todo o período anterior ao desenvolvimento do processo de cianetação, a extração do ouro envolveu, quase que exclusivamente, o uso da separação gravítica bem como de operações e de processos complementares a esta, tais como a cominuição, a classificação e, posteriormente, a amalgamação. A utilização destes baseava-se em três importantes características do metal:

- (i) na sua elevada densidade ($19,3 \text{ g/cm}^3$ no estado puro), muito superior àquelas de minerais de ganga, como os silicatos, o que indica o uso de operações de concentração gravítica.
- (ii) na sua hidrofobicidade natural. A utilização de sluices cobertos com lã de carneiro já era utilizada no Mar Negro, em 1300 A.C. A presença de oleosidade na lã contribuía para a separação do ouro. Conjugava-se o elevado peso específico com a hidrofobicidade do metal.
- (iii) na capacidade de ser incorporado ao mercúrio. A descoberta de que o ouro podia ser "molhado" pelo mercúrio data de 1000 A.C. Porém, a utilização mais ampla do processo de amalgamação somente ocorreu a partir do século XIV, na Europa Central (Shoemaker, 1984; Marsden e House, 1992).

No século XVI, quando as técnicas de extração de ouro foram trazidas até às Américas pelos espanhóis e portugueses, estas ainda se baseavam na separação gravítica seguida da amalgamação. E foi utilizando essas técnicas que o Brasil chegou a ser responsável por cerca de 60% da produção mundial, por volta de 1750 (Guimarães, 1986; Santos, 1986). O decréscimo da produção brasileira, na segunda metade do século XVIII, coincide com a descoberta de depósitos mais promissores em outras partes do mundo: Rússia, Estados Unidos (Califórnia), Nova Zelândia e Austrália. Em 1886, foram descobertas as primeiras reservas importantes na região de Witwatersrand, na África do Sul. Em apenas dois anos, esse país tornou-se responsável por 4% da produção mundial de ouro.

Porém, uma vez esgotados os minérios de mais fácil lavra e extração, os mineradores depararam-se com as dificuldades de extração de ouro fino e ouro associado a sulfetos, para os quais as técnicas de separação gravítica e amalgamação não se mostravam tão eficientes. Os processos envolvendo a utilização do cloro, empregados de forma complementar à separação gravítica ou no tratamento de concentrados de sulfetos, eram onerosos e inadequados para a extração direta a partir dos minérios. Ao final da última década do século XIX, alguns previam um fim próximo para a recente e exuberante mineração de ouro na África do Sul (Shoemaker, 1984; Marsden e House, 1992). Foi nesse cenário que surgiu o processo hidrometalúrgico de cianetação.

2. O PROCESSO DE CIANETAÇÃO CONVENCIONAL

Em 1887, três escoceses, um químico-metalúrgico, John S. MacArthur, e dois irmãos médicos, Robert e William Forrest, obtiveram a patente inglesa número 14 174 relativa ao uso de KCN para a dissolução do ouro. E outra, em 1888, relativa à utilização do zinco para a recuperação do ouro.

As primeiras utilizações comerciais do processo de cianetação ocorreram na mina de Crown, na Nova Zelândia, em 1889 e em Robinson Deep, em Witwatersrand, África do Sul, em 1890. A primeira unidade industrial nas Américas, a Consolidated Mercur, entrou em operação em 1891, em Utah, Estados Unidos (Shoemaker, 1984; Fleming, 1992). O impacto do novo processo na produção mundial de ouro fica demonstrado pela elevação da produção de ouro de uma média de 4,2 t/ano no período 1851-1900, para 14,6 t/ano no período 1901-1950 (Mullen, 1998).

A **Figura 1** apresenta um 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 estáticas e vibratórias, jiges, concentradores tipo Knelson, dentre outros, 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 sulfetos solúveis na cianetação, até a oxidação completa de sulfetos auríferos

contendo ouro finamente disseminado, através da bio-oxidação, ustulação ou oxidação sob pressão. Exemplos desses tipos de minérios, denominados refratários à cianetação convencional, são encontrados na mina de São Bento, em Santa Bárbara, MG, que utiliza a bio-oxidação seguida da oxidação ácida sob pressão, e na mina de Cuiabá, da Mineração Morro Velho (MG), que utiliza a ustulação para a oxidação dos sulfetos.

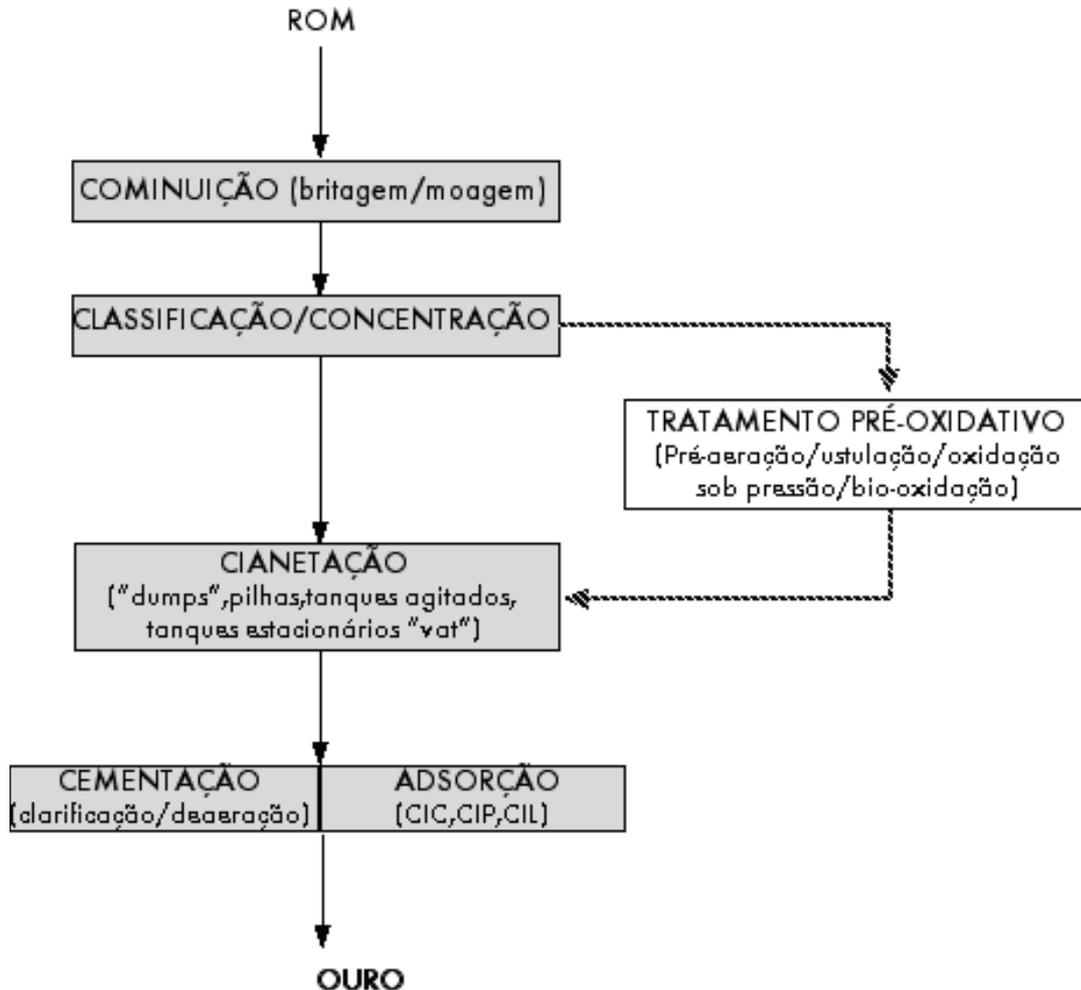


Figura 1 - Fluxograma convencional da cianetação de minérios de ouro

A lixiviação por cianeto em meio alcalino pode ser realizada em pilhas de estéril ou de rejeitos ("dump leaching"), em pilhas de minério ("heap leaching"), em tanques estacionários ("vat leaching") ou em tanques com agitação.

A lixiviação em pilhas, devido aos baixos investimento e custos operacionais, pode ser utilizada para o aproveitamento de minérios marginais ou rejeitos (Cristovici, 1986). A

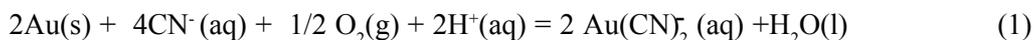
recuperação, nesses casos, é relativamente baixa, os ciclos são longos e o consumo de reagentes é elevado. A lixiviação em pilhas de minério é o principal método de beneficiamento de minérios oxidados de ouro de baixo teor. Recuperações da ordem de 50 a 85% podem ser alcançadas (Menne, 1984, Potter, 1981; Shaw e Crowell, 1996). Para o tratamento de minérios argilosos, faz-se necessário proceder à aglomeração prévia do minério, a fim de se obter uma percolação eficiente do agente lixiviante na pilha (Gorsky, 1992; Worstell, 1987). Exemplos de utilização da técnica no Brasil incluem Fazenda Brasileiro (BA) e Igarapé Bahia (PA), da Companhia Vale do Rio Doce, e um projeto mais recente, Amapari (AM) da AngloGold.

A lixiviação em tanques estacionários ("vat leaching") apresenta resultados intermediários entre a lixiviação em pilhas e a lixiviação em tanques agitados em termos de recuperação metalúrgica alcançada, investimentos e custos operacionais envolvidos, sendo preterida em relação à técnica de lixiviação em pilhas.

A lixiviação em tanques agitados é muito utilizada para tratar minérios que requerem moagem, com teores geralmente superiores a 2 gAu/t, que justifiquem o investimento e os custos operacionais mais altos. Recuperações superiores a 90% são, em geral, alcançadas (Ciminelli, 1995; Gomes, 1997; Gomes *et alii*, 1998; Granato, 1986; Dufresne *et alii*, 1994)

3. A TERMODINÂMICA DA CIANETAÇÃO

O ouro, metal nobre, ocorre geralmente na natureza no estado elementar, como decorrência do seu caráter inerte em meio aquoso aerado. A dissolução do metal requer a combinação de um agente oxidante, como o oxigênio, com agentes complexantes específicos, como o íon cloro, tiouréia, cianeto, capazes de estabilizar os íons auroso ou áurico em solução (Tabela I). O processo de cianetação baseia-se exatamente na capacidade do cianeto em formar complexo com o ouro e é ilustrado através da reação global:



A **Tabela 1** mostra a grande estabilidade do complexo dicianoaurato em relação a outros agentes complexantes. Os valores elevados das constantes b indicam que, no equilíbrio, a concentração dos complexos é muito superior à concentração dos reagentes. O conceito aplicado à prática da cianetação implica em *ser possível manter o complexo dicianoaurato estável em solução mesmo em concentrações mínimas de cianeto livre*, o que é relevante tanto do ponto de vista de consumo de reagentes como do ponto de vista do tratamento do efluente. A concentração de cianeto livre nos tanques de cianetação, situa-se geralmente na faixa de 0,5 a 2 g/L.

Tabela 1

Constantes de Estabilidade dos Complexos de Au(I)
(Nicol *et alii*, 1987)

Complexo	log b ¹
Au(CN) ₂ ⁻	38
Au(Tu) ₂ ⁺	23,3
Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	28,7
Au(SCN) ₂ ⁻	17,1
AuBr ₂ ⁻	12
AuCl ₂ ⁻	9

¹b representa a constante de equilíbrio para a seguinte reação de complexação do metal: $Au^+ + nC^{m-} = Au(C)_n^{1-m}$;

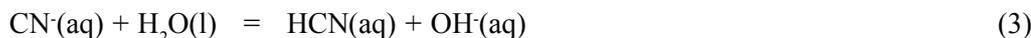
Tu representa tiouréia, CS(NH₂)₂.

O cianeto é utilizado na cianetação na forma de sais, como o cianeto de sódio, NaCN, de potássio, KCN, e de cálcio, Ca(CN)₂. Dentre estes, os dois primeiros são mais prontamente solúveis em água, através da reação:



onde M é Na ou K. A solubilidade do NaCN em água, a 25°C, é de 48 g/L, enquanto a do KCN é de 50 g/L. O conteúdo correspondente de cianeto a partir da adição dos sais NaCN, KCN, e Ca(CN)₂ é de, respectivamente, 53,1%, 40% e 56,5% em peso (Weast e Astle, 1981).

O íon cianeto, liberado através da dissolução do sal, hidrolisa e forma o ácido cianídrico:



A posterior dissociação do ácido em íons H⁺ e CN⁻ tem implicações importantes na prática da cianetação. O ácido cianídrico apresenta uma elevada pressão de vapor, o que favorece a formação do gás HCN. Por razões econômicas (perdas de reagente) e ambientais (toxicidade do gás cianídrico), a cianetação deverá ser conduzida em condições em que a formação desse gás seja minimizada. O diagrama de distribuição de espécies para o sistema HCN/CN⁻ mostrado na **Figura 2**, ilustra que, em pH 9,2 (pH = -log Ka), as concentrações das espécies dissociada e não dissociada são iguais. Em pH inferior a 9,2 a espécie HCN predomina, enquanto em pH superior a 9,2, a forma dissociada, CN⁻ prevalece. Na prática industrial, o pH é mantido em torno de 10,5, sendo que o valor final depende das características do minério.

O consumo total de cianeto depende, basicamente, da composição mineralógica do minério, das condições de pH e do tempo de contato da polpa contendo o cianeto com a fração sólida. Pequena parte do cianeto é efetivamente empregado na dissolução do ouro. A maior parte é consumida (i) na complexação de íons metálicos como o ferro e cobre com a formação predominante de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, respectivamente, (ii) na formação de tiocianato e cianato ou (iii) na volatilização (formação de HCN) (Leão *et alii*, 1998).

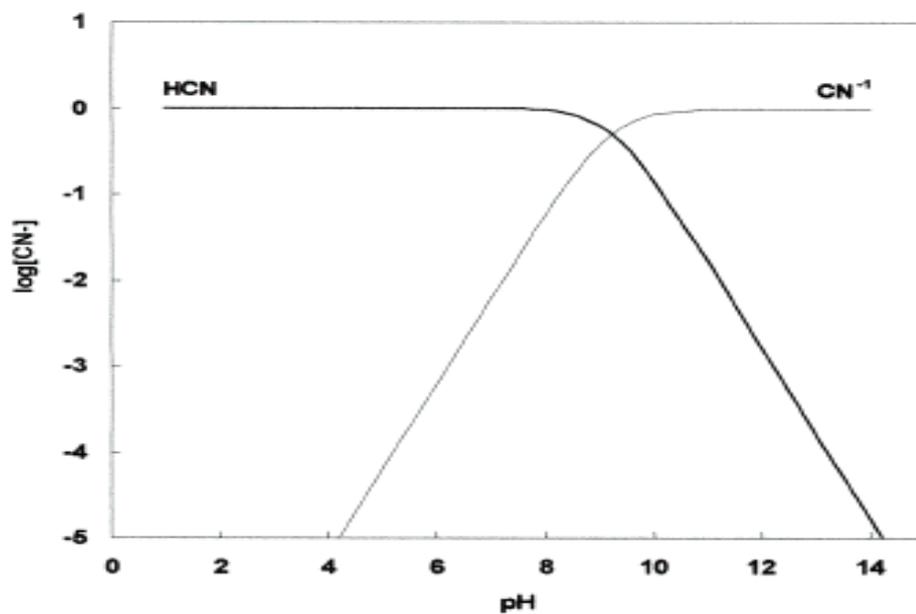


Figura 2- Diagrama de distribuição de espécies para o sistema $\text{CN-H}_2\text{O}$ a 25°C. $\text{pK}_a = 9,21$, a 25°C (Smith e Martell, 1976).

(1) O cianeto é uma substância letal ao homem, devido à competição entre o íon cianeto e o íon férrico presente na metahemoglobina, veículo que transporta o oxigênio necessário ao metabolismo das células dos seres vivos. O gás cianídrico é rapidamente letal em concentrações acima de 300 mg/L; tolerável por 1/2 a 1h sem efeito imediato ou retardado na faixa de concentração de 45-54 mg/L; o odor limite situa-se na faixa de 2-5 mg/L. Para o ser humano, a dose letal por ingestão de cianeto, expresso como HCN, está na faixa de 50 a 200 mg (1 a 4 mg/kg) (van Zyl, 1985).

A busca de lixivantes alternativos ao íon cianeto tem sido bastante estudada, em vista das restrições ambientais e também, para atender a algumas situações especiais. A Newmont Corp. avaliou a utilização de tiosulfato de amônio (íon cúprico como catalisador) para lixiviar minérios refratários de ouro da mina de Carlin-USA. A refratariedade é causada pela combinação de ouro encapsulado em sulfetos e presença de matéria carbonosa. O grande ganho da utilização do tiosulfato reside na pouca afinidade do complexo ouro-tiosulfato pelo carvão ativado. Este fato permite a extração do ouro de minérios contendo matéria carbonosa ativa (Wan e Brierley, 1997). O processo proposto envolve a bio-oxidação dos sulfetos em pilhas, a neutralização dos sólidos, lixiviação com tiosulfato de amônio e cementação com cobre. Extrações da ordem de 60% foram relatadas (pH aproximadamente 9).

Dificuldades na utilização de reagentes alternativos ao cianeto incluem a menor estabilidade do complexo formado (**Tabela 1**) e, principalmente, do próprio reagente, o que resulta em maiores consumos e inviabiliza a utilização em grande escala. A tiouréia, por exemplo, mostra-se atraente no sentido da cinética mais rápida de lixiviação e no fato da reação ocorrer em meio ácido, portanto, particularmente atrativa para a lixiviação de minérios refratários que requerem uma etapa ácida de pré-oxidação. Entretanto, a tiouréia decompõe-se de uma forma relativamente rápida e irreversível. Para estabilizar o complexo e favorecer o aumento da taxa de reação torna-se necessária a utilização de concentrações mais elevadas de reagentes e, como consequência, o reciclo dos mesmos (Caldeira e Ciminelli, 1993). Por outro lado, o oxigênio torna-se, nesses casos, pouco eficiente, devido a fatores cinéticos relacionados com a sua baixa solubilidade em meio aquoso (5-10 mg/L). Oxidantes mais caros tornam-se necessários (Fleming, 1992). Todos esses fatores explicam a manutenção do cianeto, nos últimos 100 anos, como o reagente universal para a extração do ouro.

A termodinâmica dos sistemas metal-cianeto-água será discutida através de diagramas Eh-pH. Estes ilustram a predominância relativa dos diversos constituintes de um dado sistema, em meio aquoso, em função das variáveis Eh (V) e pH, controladas a partir da adição de oxidantes/redutores e ácidos/bases, respectivamente. A discussão da termodinâmica de diversos sistemas minerais utilizando diagramas Eh-pH é apresentada por Garrels e Christ (1961).

A **Figura 3** apresenta o diagrama Eh-pH para o sistema CN-H₂O. Neste, como nos demais diagramas mostrados neste capítulo, sobrepõe-se o campo de estabilidade da água, delimitado pelo equilíbrio O₂/H₂O (limite superior) e H₂O/H₂ (limite inferior):



Reescrevendo a reação (5) para explicitar o H⁺:



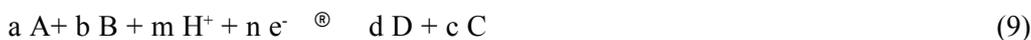
As reações (4) e (6) acima são representadas no diagrama através de linhas tracejadas obtidas a partir das equações:

$$\text{Eh}(\text{V}) = 1,23 - 0,059\text{pH}, \quad \text{a } 25^\circ\text{C e } \text{pO}_2 = 1 \text{ atm} \quad (7)$$

$$\text{Eh}(\text{V}) = - 0,059\text{pH}, \quad \text{a } 25^\circ\text{C e } \text{pH}_2 = 1 \text{ atm} \quad (8)$$

Acima da reta superior a água decompor-se-á em oxigênio (oxidação) e abaixo da reta inferior, em hidrogênio (redução).

De uma forma mais genérica, as retas indicadas em um diagrama Eh-pH, representam semi-reações de redução⁽²⁾:



calculadas a partir da equação de Nernst:

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ - (0,059/n) \cdot \log \left(\frac{\{\text{D}\}^d \{\text{C}\}^c}{\{\text{A}\}^a \{\text{B}\}^b} \right) - 0,059 \left(\frac{m}{n} \right) \text{pH} \quad (10)$$

A atividade do íon H⁺ é separada das atividades dos outros reagentes e produtos visando a obtenção de uma equação onde o pH é explicitado:

$$\text{Eh} = (\text{Eh}^\circ - c') - x \text{pH} = y - x \text{pH} \quad (11)$$

A eq.(11) define uma reta em um gráfico Eh-pH. Observa-se que "y" é o intercepto em pH = 0 e "x" a inclinação da reta. Dois casos limites merecem destaque. O primeiro, quando a reação não envolve H⁺ (m= 0), a reta resultante será uma horizontal:

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ - c' = y \quad (12)$$

O segundo ocorre quando a reação não envolve eletrons, por exemplo, a reação de dissociação:



Neste caso n=0 e a equação de Nernst não pode ser utilizada. O equilíbrio HCN/CN⁻, independe do Eh e, portanto, aparecerá no diagrama Eh-pH como uma reta vertical, determinada a partir das equações:

$$K = \frac{\{\text{H}^+\}^{-m} (\{\text{D}\}^d \{\text{C}\}^c)}{\{\text{A}\}^a \{\text{B}\}^b} = \{\text{H}^+\}^{-m} K' = e^{-\text{DG}^\circ/\text{RT}} \quad (14)$$

$$-\text{DG}^\circ/\text{RT} = 2,3 (-m \log \{\text{H}^+\} + \log K') \quad (15)$$

$$\text{pH} = (1/m) [-\text{DG}^\circ/(2,3 \cdot \text{RT}) - \log K'] \quad (16)$$

A aplicação da equação (16) prevê o H⁺ como reagente. Todas as retas que aparecem em um diagrama Eh-pH enquadram-se nos tipos descritos pelas eqs. (11), (12) ou (16), indicando reações que dependem do Eh e pH, apenas do Eh, ou do pH, respectivamente.

(2) É importante salientar que "m" pode assumir valores positivos ou negativos, indicando que o hidrogênio aparecerá como reagente ou produto da reação. Já os eletrons deverão estar sempre do lado esquerdo, ou seja, a reação será escrita na forma de redução.

A construção de diagramas Eh-pH é hoje auxiliada por softwares disponíveis no mercado. O processo envolve a identificação das espécies envolvidas com os correspondentes valores de energia livre de formação, sendo que vários pacotes já disponibilizam um grande banco de dados. De qualquer forma, é muito importante a análise crítica dos dados disponíveis, buscando a confiabilidade e a consistência dos mesmos. Ainda, o domínio da construção é também fundamental para a verificação dos resultados obtidos, especialmente nos casos de diagramas mais complexos.

O diagrama Eh-pH do sistema CN-H₂O apresentado na **Figura 3** mostra que as regiões de predominância do HCN e CN⁻ situam-se fora do campo de estabilidade da água ou bem próximas do limite inferior, indicando que essas espécies não são estáveis em meio aquoso aerado, sendo espontaneamente (3) oxidadas a cianato pelo oxigênio:

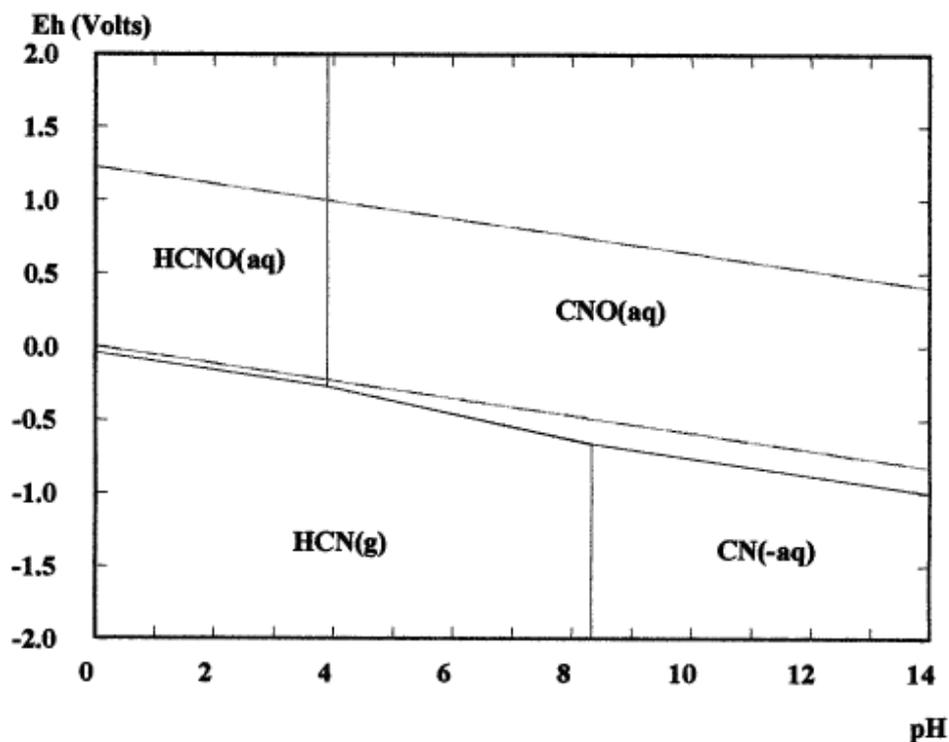
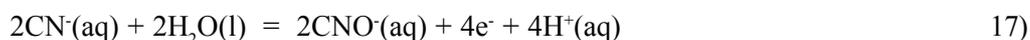


Figura 3- Diagrama Eh (V) - pH para o sistema CN-H₂O a 25°C.

A existência do cianeto em meio aquoso deve-se a sua cinética relativamente lenta de oxidação a cianato, espécie termodinamicamente estável. A cinética lenta de oxidação garante a disponibilidade do reagente para a dissolução do ouro na cianetação, sem perdas significativas por degradação que poderiam afetar a economicidade do processo. Por outro lado, a degradação espontânea leva à formação de cianato (espécie considerada 1000 vezes menos tóxica do que o cianeto) antes do descarte do efluente. A reação é acelerada, na prática, pela ação dos raios ultravioleta, de microorganismos e de catalisadores químicos. Oxidantes mais fortes como o hipoclorito de sódio, ozônio e peróxido de sódio são também utilizados.

O diagrama Eh - pH do sistema Au-CN-H₂O é apresentado na **Figura 4**. As concentrações de cianeto e de ouro solúvel foram escolhidas com base em condições encontradas na prática industrial. O ouro, metal nobre e, portanto, inerte em contato com a água pura, é dissolvido na presença de oxigênio e cianeto.

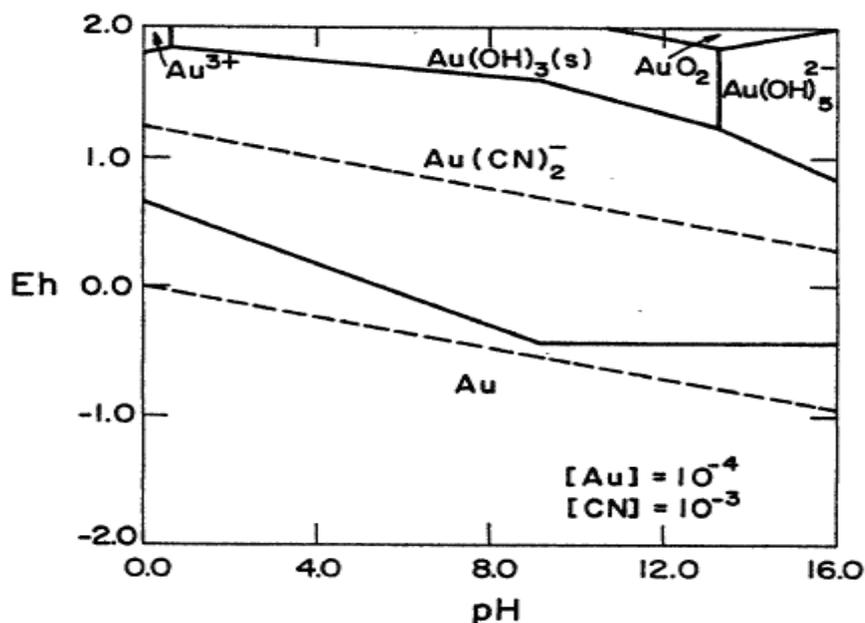


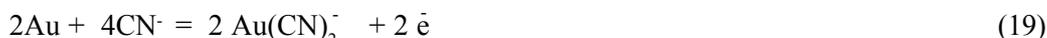
Figura 4- Diagrama Eh (V) - pH para o sistema Au-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

(3) Reações espontâneas apresentam $DE > 0$ (ou $DG < 0$). Aplicado o critério a diagramas Eh-pH, os produtos da reação espontânea são aqueles compreendidos entre as retas das duas semi-reações envolvidas no processo. No caso da oxidação do cianeto pelo oxigênio, os produtos são água e cianato, cujas regiões de estabilidade estão compreendidas entre as retas que representam as as semi-reações da redução O_2/H_2O e oxidação CN^-/CNO^- .

A **Figura 4** ilustra a grande área de estabilidade do cianocomplexo de ouro, em toda a faixa de pH. Observa-se que a reação espontânea ocorre no sentido de formação dos produtos compreendidos entre as retas O_2/H_2O e $Au(CN)_2^-/Au$: água e $Au(CN)_2^-$. A mudança de inclinação na reta $Au(CN)_2^-/Au$ decorre da dissociação do ácido cianídrico. Em $pH < 9,2$, a formação do complexo dicianoaurato envolve a reação com a espécie HCN:



A reação (escrita no sentido da redução) é representada no diagrama por uma reta do tipo indicado pela eq. (11), indicando a dependência do pH e Eh. Já em $pH > 9,1$, o metal reage com o íon CN^- para formar o complexo dicianoaurato, através de uma reação que independe do pH:



A reação (19), no sentido da redução, é representada no diagrama Eh-pH através de uma reta horizontal, determinada pela eq. (12).

A **Figura 5** apresenta o diagrama Ag-CN- H_2O . A semelhança entre os sistemas Au-CN- H_2O e Ag-CN- H_2O fica demonstrada pela comparação das figuras 4 e 5. A prata difere do ouro, pela formação do sólido AgCN. De acordo com a **Figura 5**, esta fase sólida não deverá interferir com a extração dos metais preciosos, uma vez que é formada apenas em condições ácidas. Os complexos $Ag(CN)_3^{2-}$ e $Ag(CN)_4^{3-}$ são formados em elevadas concentrações de cianeto e, portanto, fora das condições adotadas na construção do diagrama (Xue et alii, 1984).

Tratando-se da extração de ouro, é importante destacar que o metal é um componente menor diante dos demais constituintes do minérios: extrai-se alguns poucos gramas de Au por cada tonelada de minério tratado. E apesar das condições termodinâmicas, altamente favoráveis à cianetação do ouro, alguns minerais associados são também lixiviados.

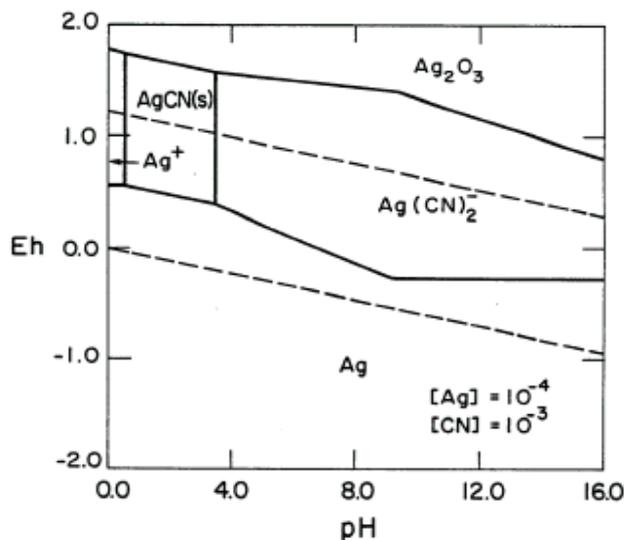


Figura 5 - Diagrama Eh (V) - pH para o sistema Ag-CN- H_2O a 25°C (Xue et alii, 1984).

A **Tabela 2** mostra as constantes de estabilidade de cianocomplexos metálicos. Complexos que apresentam constantes de equilíbrio superiores àquela do cianocomplexo de ouro são formados preferencialmente durante a cianetação. Dentre os complexos mostrados na tabela (II), apenas o Fe (III) e o Co(II) são mais estáveis que o cianocomplexo de ouro. Metais freqüentemente encontrados nos minérios de ouro, como Ag, Zn, Cu, Ni e Fe(II) também formam complexos bastante estáveis. Entretanto, o consumo de cianeto causado pela formação dos cianocomplexos metálicos será determinado pela solubilidade do mineral portador.

Tabela 2

Constantes de estabilidade de cianocomplexos metálicos (Marsden e House, 1992)

Íon	Metálico Complexo	log β_1
Zn ²⁺	Zn(CN) ₄ ²⁻	19,6
Ag ⁺	Ag(CN) ₂ ⁻	20,5
Cu ⁺	Cu(CN) ₃ ²⁻	21,6
Ni ²⁺	Ni(CN) ₄	30,2
Fe ²⁺	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	35,4
Au ⁺	Au(CN) ₂ ⁻	39,3
Fe ³⁺	Fe(CN) ₆ ³⁻	43,6
Co ³⁺	Co(CN) ₆ ³⁻	64,0

¹ β representa a constante de equilíbrio para a seguinte reação de complexação do metal: $M^{n+} + mCN^- = M(CN)_m^{n-m}$.

Os sulfetos são constituintes freqüentes de minérios de ouro. A decomposição dos sulfetos durante a cianetação cria duas fontes de contaminantes: os cátions metálicos e os compostos contendo enxofre. O metal irá consumir cianeto em uma extensão determinada pela sua concentração em solução e pela estabilidade do complexo (Yannopoulos, 1991). A dissolução do enxofre gera uma série de espécies, nas quais o elemento aparece com um número de oxidação variado: íons sulfeto, sulfito, tiosulfato, que finalmente serão oxidados a sulfato. Alguns desses compostos podem interferir diretamente com a reação de lixiviação do ouro (íons sulfetos podem ser adsorvidos no ouro ou mais provavelmente nos grãos Au-Ag, causando passivação ou, ainda, reagir com o cianeto e o oxigênio, tornando desfavoráveis as condições para a dissolução dos metais preciosos (Xue et alii, 1984, Ciminelli, 1987). A **Tabela 3** indica a solubilidade de alguns sulfetos freqüentemente encontrados nos minérios de ouro. Alguns exemplos que merecem destaque são a pirrotita (Fe_{1-x}S), a calcosita

(Cu_2S) e o cobre nativo. Esses minerais, que podem ocorrer no minério em teores muito superiores ao teor de ouro (% vs. g/t), reagem com o cianeto, provocando um grande e indesejável consumo do lixiviante.

Tabela 3
Solubilidade relativa de minerais sulfetados em solução contendo cianeto

Mineral	% dissolvida
calcocita (Cu_2S) ¹	90,2
bornita ($\text{FeS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$) ¹	70,0
cobre nativo ¹	90,0
calcopirita (CuFeS_2) ¹	5,6
pirrotita (Fe_{1-x}S) ¹	totalmente solúvel
arsenopirita (FeAsS) ²	0,9
pirita (FeS_2) ²	0,5
ouro-pigmento (As_2S_3) ³	73,0
realgar (AsS) ³	9,4
estibinita (Sb_2S_3) ³	21,0

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

² sólidos 200+270 mesh Tyler, 0,05% NaCN, 10h, pH10,5 (Ciminelli, 1987)

³ sólidos 200+325 mesh Tyler 0,05% NaCN, 6h, pH12,2 (Hedley e Tabachnick, 1958)

Sulfetos e óxidos de ferro estão presentes em praticamente todos os minérios auríferos. A pirita (FeS_2) aparece como o mais comum dentre os sulfetos, seguida da arsenopirita (FeAsS) e da pirrotita (Fe_{1-x}S). A marcassita (FeS_2) e a pirrotita (Fe_{1-x}S) são os sulfetos de ferro mais reativos, enquanto a pirita e a arsenopirita são praticamente insolúveis na cianetação. As regiões de estabilidade dos cianocomplexos de ferro, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ estão mostradas nas **Figuras 6 e 7**. Observa-se que o complexo de Fe(II) predomina nas condições usualmente utilizadas na cianetação: pH~10,5 e Eh~0V, enquanto o complexo de Fe(III) está confinado a um estreito intervalo de pH e potenciais relativamente elevados. A formação dos cianocomplexos de ferro causa um considerável aumento do consumo de cianeto, em decorrência da elevada razão 6CN:1Fe dos complexos.

A dissolução dos sulfetos gera também íons solúveis (S^{2-}), que irão consumir oxigênio na oxidação até o estado estável hexavalente na espécie sulfato. Além disso, o íon sulfeto

reage com cianeto na presença de oxigênio e forma tiocianato (Xue et alii, 1984). As reações de formação dos cianocomplexos de ferro e enxofre são indicadas abaixo:



De forma a reduzir a dissolução dos sulfetos solúveis na etapa de cianetação é prática usual a utilização da aeração prévia e intensiva da polpa, seguida da cianetação em condições de baixa alcalinidade. O objetivo, no caso, é trabalhar em condições que favoreçam não somente a formação de uma camada passivadora de óxido de ferro nos sulfetos solúveis (**Figuras 6 e 7**) mas, também, a oxidação do sulfeto a tiosulfato e, finalmente, a sulfato (equações (22) e (23)).

As equações de oxidação do íon sulfeto a sulfato são indicadas abaixo:

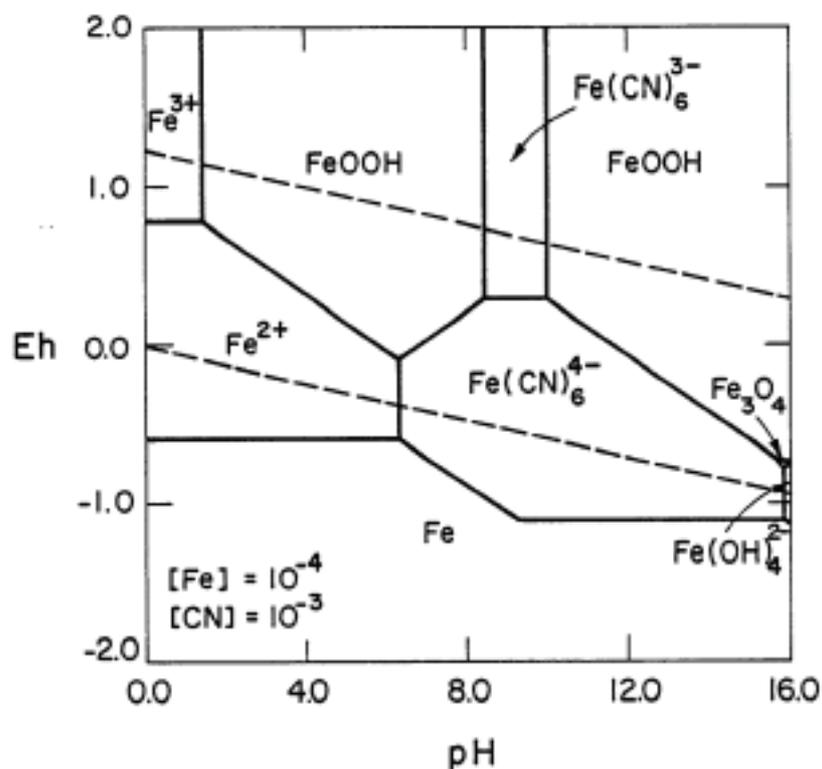


Figura 6 - Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

A elevada solubilidade da pirita, prevista pela termodinâmica (**Figura 7**), não é confirmada pela prática industrial. Considerando-se a freqüente associação do ouro com este sulfeto, esta baixa solubilidade torna-se um dos fatores determinantes da seletividade da cianetação. A pirita caracteriza-se pelo maior potencial de repouso entre os sulfetos, uma propriedade que é geralmente atribuída à formação de uma camada superficial passivadora, rica em oxigênio. É possível que essa camada oxidada aja como um barreira natural à oxidação do sulfeto. É importante destacar que os óxidos de Fe(III), como a hematita e a goethita, são também praticamente insolúveis na cianetação, a despeito da extensa área de estabilidade dos cianocomplexos de ferro prevista pelos diagramas Eh-pH (**Figura 6**). Fatores cinéticos, associados à redução do Fe(III) a Fe(II) podem ser a razão deste comportamento.

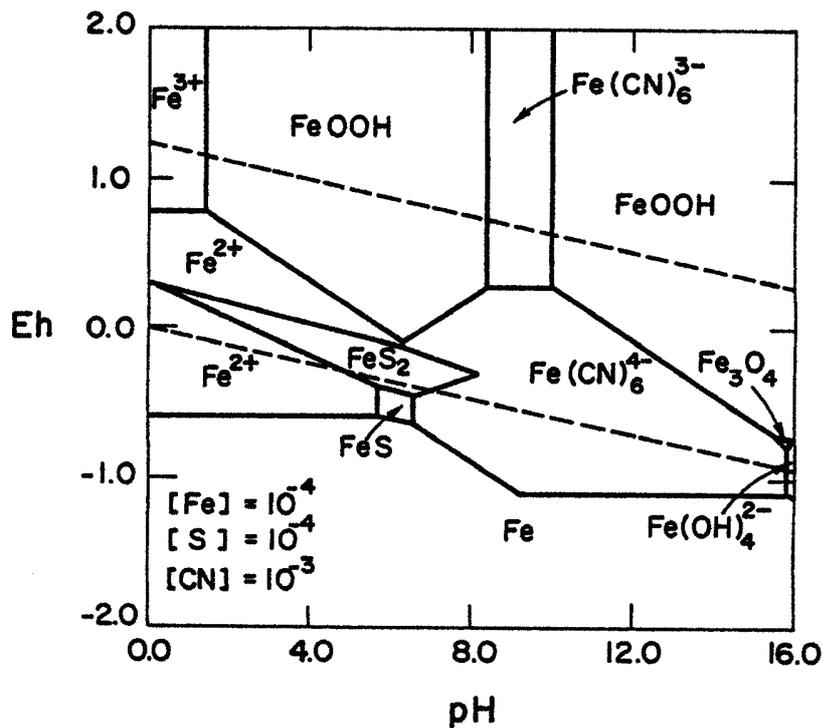


Figura 7- Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

Arsenopirita (FeAsS), realgar (AsS) e ouro-pigmento (As_2S_3) são sulfetos de arsênio de ocorrência freqüente nos minérios de ouro. O diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-As-CN- H_2O é indicado na **Figura 8**. O arseneto ferroso, FeAs_2 , muito estável com relação ao Fe e As, foi eliminado do sistema, de forma a evidenciar a presença da arsenopirita. Observa-se que, com a introdução do elemento As, a arsenopirita passa a ocupar a região previamente ocupada pela pirrotita na **Figura 7**. A solubilidade de todos os minerais contendo ferro parece caracterizar-se pela forte afinidade entre os íons ferroso e cianeto. Portanto, a baixa solubilidade dos óxidos de ferro, da pirita e da arsenopirita é atribuída a fatores cinéticos.

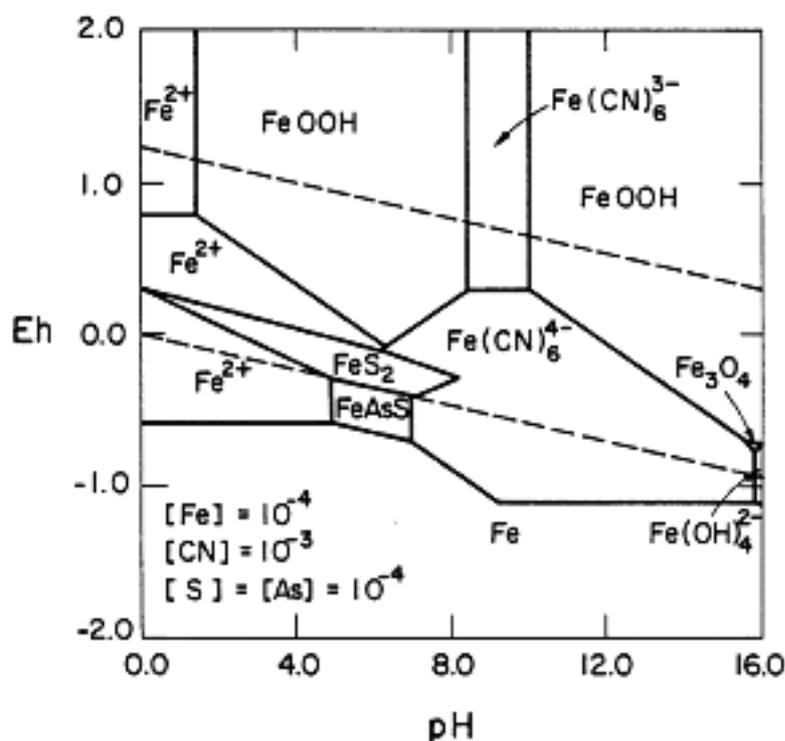


Figura 8 - Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-As-CN- H_2O a 25°C (Xue et alii, 1984)

As dificuldades geralmente encontradas na lixiviação de ouro associado à pirita e à arsenopirita são determinadas, principalmente, pela granulometria fina do ouro no mineral hospedeiro e não pela interferência de compostos de arsênio e de enxofre solubilizados (Ciminelli, 1987). A presença de ouro encapsulado e na forma de grãos muito finos exigirá uma moagem fina ou mesmo uma etapa de oxidação sob pressão, bio-oxidação ou ustulação, conforme indicado na **Figura 1**.

Na oxidação sob pressão e na bio-oxidação, o arsênio é descartado na forma de arsenato férrico. A ustulação de minérios contendo arsenopirita é conduzida em dois estágios: primeiro,

a 450-650°C, para a remoção do arsênio na forma de trióxido de arsênio gasoso e o segundo, a 650-750 °C, no qual a hematita e o dióxido de enxofre são formados. O trióxido de arsênio, resfriado e coletado na forma sólida, deverá ser disposto em valas preparadas e monitoradas, devido às características de material altamente tóxico.

Realgar e ouro-pigmento são mais reativos que a arsenopirita (Tabela 3) e podem afetar a extração do ouro. Acredita-se que este efeito seja causado pelo consumo de reagentes e, principalmente, pela adsorção dos produtos da dissolução dos sulfetos, tais como os íons sulfeto (S^{2-}) e tioarsenito (AsS_3^-) nos grãos do metal (Hedley e Tabachnick, 1958). A solubilidade, em meio aquoso aerado, de sulfetos de arsênio, como realgar e ouro-pigmento, é indicada no diagrama Eh-pH mostrado na Figura 9.

Minérios de ouro contendo minerais de antimônio como a estibinita (Sb_2S_3) apresentam comportamento muito semelhante àqueles contendo arsênio. Alguns produtos de oxidação, tais como tioantimonitos (SbS_3^-) e tioantimoniatos (SbS_4^{3-}) podem formar películas passivadoras sobre o ouro, causando uma redução significativa da taxa de cianetação (Hedley e Tabachnick, 1958).

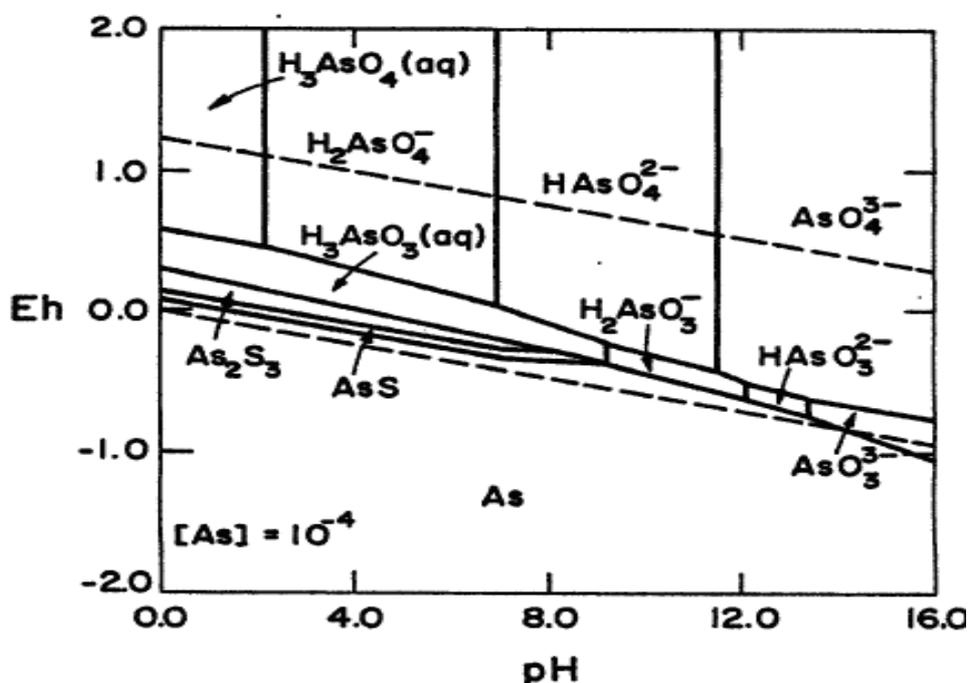


Figura 9 - Diagrama Eh-pH para o sistema As-S-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

Minerais de cobre são constituintes relativamente frequentes dos minérios de ouro. Vários desses minerais, dentre os quais a malaquita (CuCO_3), a cuprita (Cu_2O), a calcocita (Cu_2S), a bornita (Cu_5FeS_4) e o cobre metálico são prontamente solúveis em soluções contendo cianeto. Algumas exceções são a crisocola (CuSiO_3) e a calcopirita (CuFeS_2), o menos solúvel dentre todos (Hedley e Tabachnick, 1958). Nas condições típicas da cianetação, o principal complexo formado é $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ (Figura 10). A relação 3CN/1Cu indica a extensão do consumo de cianeto causado por pequenos teores de cobre solúvel no minério. As espécies $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ também são formadas em uma faixa mais ácida e maiores concentrações de cianeto, respectivamente. O cobre passa por todos os estágios do tratamento do ouro, estando presente, até mesmo no "bullion". O limite entre as áreas ocupadas pela calcocita e o cianocomplexo (Figura 10) sugere a possibilidade de se lixiviar o sulfeto com cianeto (Ciminelli, 1987).

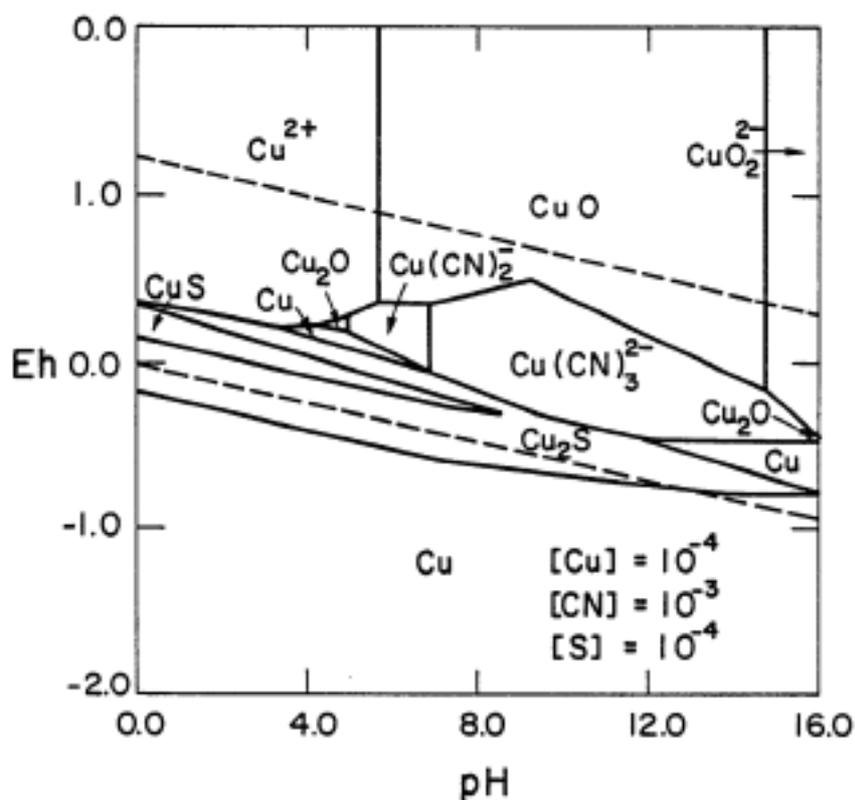
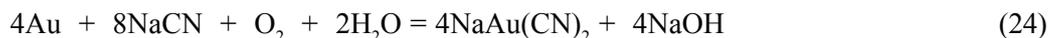


Figura 10 - Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-S-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984)

De acordo com a literatura, o principal efeito do cobre na cianetação é elevar o consumo de cianeto. Nesses casos, uma razão mínima de CN/Cu igual a 4 é recomendada. Quando a concentração de cobre solúvel no minério é muito elevada, a viabilidade do projeto pode ficar comprometida. Apesar do grande interesse despertado, principalmente, na última década, ainda não existe uma solução universal para o tratamento de minérios de ouro-cobre. As abordagens propostas podem ser classificadas entre (i) aquelas que procuram minimizar o consumo de cianeto, por exemplo, através da remoção prévia do cobre via dissolução seletiva (pré-lixiviação) ou da complexação/precipitação do metal (cianetação amoniacal) e (ii) aquelas que envolvem a recuperação do cianeto consumido, como no processo AVR e suas variações (Fleming, 1998, Leão et alii, 1998, Leão et alii, 2000).

4. MECANISMO ELETROQUÍMICO DE DISSOLUÇÃO DE OURO POR CIANETO

O mecanismo da reação de dissolução do ouro por cianeto foi estudado por Elsner, em 1846. Elsner verificou que o oxigênio atmosférico é essencial para a dissolução do ouro e propôs a seguinte reação química (Fleming, 1992):



Alguns anos depois, Bodlander sugeriu que a dissolução do ouro ocorreria em duas etapas, com a formação de peróxido de hidrogênio como produto intermediário:



Observa-se que a equação (24) é a soma das equações (25) e (26).

A natureza eletroquímica da reação foi inicialmente sugerida por Kudryk e Kellog (1954), que também propuseram que a velocidade da reação é controlada pela difusão do oxigênio dissolvido ou do cianeto, dependendo das concentrações relativas destes (os autores propuseram a razão limite $[\text{CN}^-]/[\text{O}_2] = 8$), até a superfície do ouro. Habashi (1967) propõe as seguintes reações anódica e catódica:



A **Figura 11** ilustra o conceito do mecanismo de transferência de elétrons através do mecanismo eletroquímico. O íon cianeto (CN^-) e o oxigênio (O_2) difundem-se até a superfície do ouro no interior da camada limite de Nernst, onde são adsorvidos, reagem com o metal formando o íon peróxido e o cianocomplexo auroso, que deixam a interface da reação, difundindo-se até a solução.

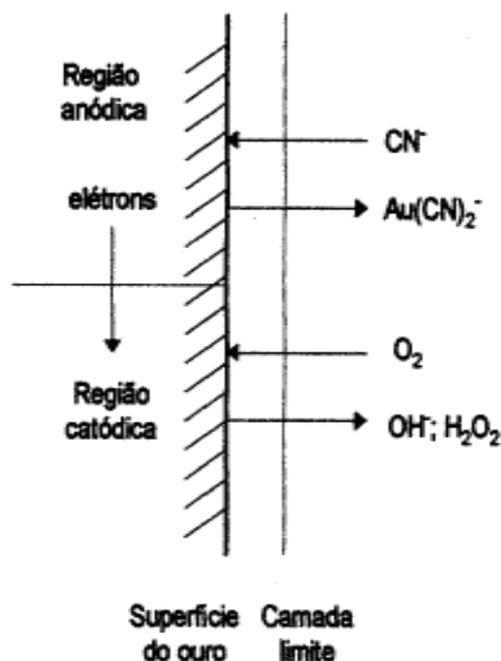
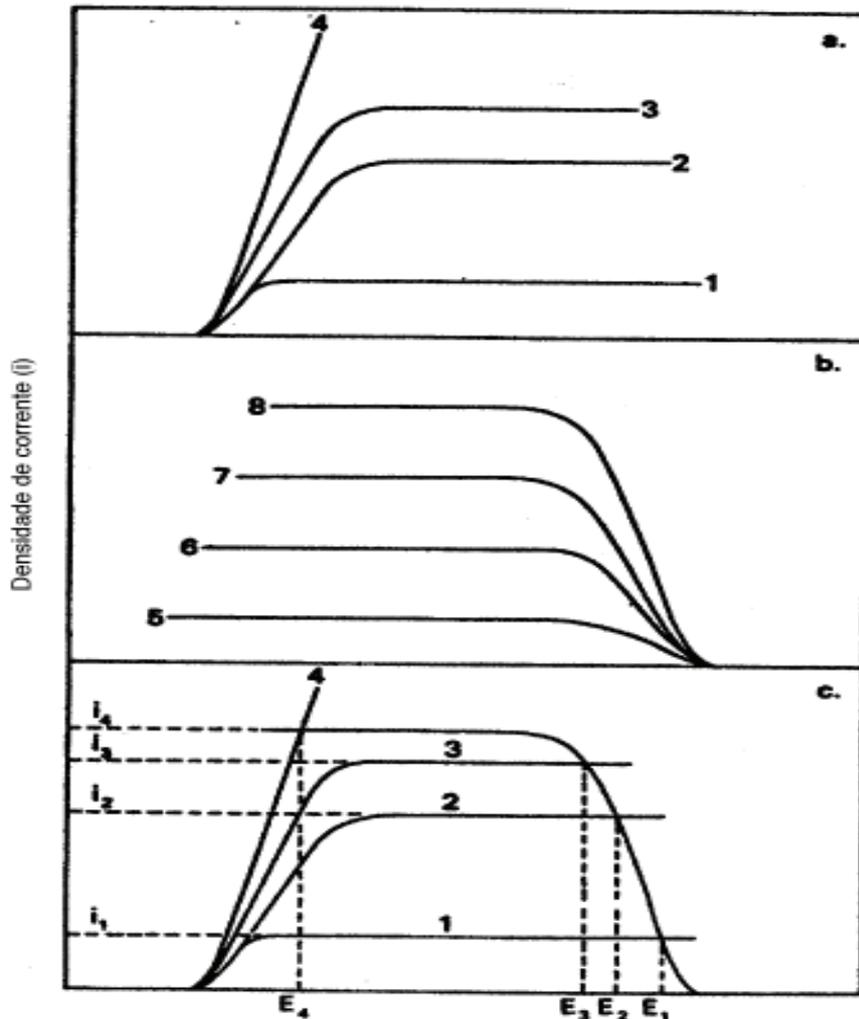


Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo eletroquímico de dissolução do ouro

O peróxido de hidrogênio é um composto intermediário que é posteriormente reduzido ao íon hidroxila, sendo que a maior parte difunde-se da interface da reação até a solução ou se autooxida cataliticamente a O_2 . Trabalhos realizados por Boonstra e Lund mostraram que a reação de dissolução do ouro pelo peróxido é bastante lenta e, portanto, a redução a hidróxido assume um papel secundário no processo de cianetação (Habashi, 1967; Haque, 1992).

A **Figura 12** mostra as curvas de polarização obtidas para um eletrodo de ouro em diferentes concentrações de cianeto. Estas curvas ilustram a resposta do eletrodo, em termos da corrente medida, em função do potencial aplicado. A densidade de corrente, ao representar o número de elétrons liberados (anodo) ou consumidos (cátodo) por unidade de área de eletrodo, é uma medida direta da velocidade das reações de oxidação e de redução (mol/unidade de área). O potencial aplicado força a reação no sentido anódico, quando $E_{\text{apl.}} > E_{\text{h}}$. E_{h} é o potencial de equilíbrio, que pode ser calculado pela equação de Nernst aplicada à reação $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au}$ para as condições do sistema e é indicado, na **Figura 12 (a)**, pelo potencial para $i=0$. A reação catódica corresponde à redução do oxigênio na superfície do metal.



POTENCIAL DE ELETRODO

Figura 12- Curvas de polarização para o ouro, a 27° C, 300 rpm (Kudryk e Kellog, 1954, apud Finkelstein, 1972). A concentração de cianeto cresce na ordem 1,2,3,4, enquanto a concentração de oxigênio cresce na ordem 5,6,7,8.

- (a) polarização anódica do ouro em soluções contendo cianeto e oxigênio.
- (b) polarização catódica do ouro em soluções contendo oxigênio, sem cianeto.
- (c) curvas de polarização catódica e anódica indicando a oxidação do ouro pelo oxigênio, em soluções com concentrações variadas de cianeto.

A superposição das curvas catódicas e anódicas permite a previsão da velocidade da reação global a partir da determinação da corrente da reação i : o intercepto das curvas catódicas e anódicas obedece ao princípio de que os elétrons liberados pela reação anódica deverão ser consumidos pela reação catódica. A velocidade da reação global (i no intercepto) cresce com o aumento da concentração do cianeto até um ponto em que passa a ser controlada pela velocidade de difusão do oxigênio (i_4). Fleming (1992) sugere que essa concentração limite é de $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L (ou cerca de 60 mg/L) de CN^- , na ausência de cianídicas, dentre os quais o ferro(II) e o cobre são os mais frequentes. Sendo uma reação controlada por difusão, a agitação constitui-se em uma importante variável.

Em condições de agitação vigorosa e de elevadas taxas de suprimento de oxigênio, a reação pode ser controlada pela reação química. Nesse caso, o processo torna-se mais sensível à temperatura e à presença de impurezas. Porém, as condições experimentais mantidas na prática usual levam ao controle por difusão (Habashi, 1967).

A maior parte das pesquisas envolvendo a reação eletroquímica da dissolução de ouro tem sido desenvolvida em sistemas puros, utilizando-se disco de ouro ou eletrodo simples do metal (Cathro e Koch, 1963; Kirk et alii, 1978; Schaffer, 1994). Nestes sistemas, são identificadas três correntes anódicas máximas na faixa de -0,4V e + 0,6V, indicando três zonas de passivação.

Nicol et alii (1987) discute a polarização anódica de eletrodos de ouro e seleciona, com base nos resultados dos diferentes trabalhos as regiões em -0,4V, em 0,3 e em 0,6V. O primeiro pico, em -0,4V, estaria relacionado com a formação da espécie adsorvida AuCN , indicada pela etapa (a), abaixo, do mecanismo proposto por McArthur (1972): O segundo pico, em 0,3V, estaria associado à etapa (b), que envolve a oxidação do ouro com a transferência de um elétron.

(a) Adsorção de cianeto na superfície do ouro:



(b) Extração eletroquímica de um elétron:



(c) Combinação do produto intermediário adsorvido com outro íon cianeto:



Com relação ao pico em 0,6V existe uma concordância geral de que este é causado pela formação de uma camada de óxido na superfície do ouro.

5. MODELOS CINÉTICOS DE DISSOLUÇÃO DE OURO POR CIANETO

O estudo da cinética de uma reação heterogênea visa (i) a identificação das variáveis que afetam a velocidade da reação, quantificando os efeitos dessas variáveis através de uma expressão da equação de velocidade e (ii) a identificação da(s) etapa(s) controladora(s) da reação, dessa forma contribuindo para a determinação do mecanismo da reação. Termodinamicamente muito favorecida, a dissolução do ouro em soluções cianetadas fica limitada pela baixa velocidade da reação.

Alguns estudos da cinética de dissolução de ouro puro em sistemas contendo cianeto são apresentados a seguir. Habashi (1967) propõe uma equação de velocidade coerente com o mecanismo de difusão do cianeto e do oxigênio até a interface da reação. Seguindo o modelo clássico de difusão na fase fluida, a resistência está confinada em uma camada estagnada (camada limite de Nernst), adjacente ao sólido, através da qual a transferência de massa ocorre apenas por difusão molecular (o transporte ocorre através de um fluido estacionário ou em escoamento laminar). Considera-se também que a função da variação da concentração ao longo da camada limite é aproximadamente linear e a camada fluida apresenta composição uniforme. Segundo Habashi, a velocidade da reação de dissolução do ouro puro pode ser expressa pela equação:

$$v \text{ (eq.g/s}^{-1}\text{)} = (2 A D_{\text{CN}^-} D_{\text{O}_2} [\text{CN}^-] [\text{O}_2]) / \{d (D_{\text{CN}^-} [\text{CN}^-] + 4D_{\text{O}_2} [\text{O}_2])\} \quad (36)$$

onde: "A" é a área superficial do disco de ouro em contato com a fase aquosa (cm²), D_{CN^-} e D_{O_2} são os coeficientes de difusão (cm²/s), $[\text{CN}^-]$ e $[\text{O}_2]$ são concentrações médias (mol/cm³) e "d" é a espessura da camada limite de Nernst (cm). Analisando-se a equação acima observa-se que, para baixas concentrações de cianeto ($D_{\text{CN}^-} \cdot [\text{CN}^-] \ll 4D_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2]$), a velocidade de dissolução de ouro passa a depender primariamente da concentração do complexante:

$$v \text{ (eq.g/s}^{-1}\text{)} = (A D_{\text{CN}^-} / 2 d) [\text{CN}^-] = k_1 [\text{CN}^-] \quad (37)$$

Para altas concentrações de cianeto, a velocidade de dissolução do ouro depende da concentração de oxigênio dissolvido:

$$v \text{ (eq.g/s}^{-1}\text{)} = (A D_{\text{O}_2} / 2 d) [\text{O}_2] = k_2 [\text{O}_2] \quad (38)$$

Considerando um valor médio $D_{\text{O}_2} / D_{\text{CN}^-} = 1,5$, obtém-se a razão limite de:

$$[\text{CN}^-] / [\text{O}_2] = 6 \quad (39)$$

que concorda com dados experimentais na faixa de 4,7 a 7,4. Na prática industrial, é mais usual manter-se elevados níveis de cianeto do que de oxigênio dissolvido na polpa. Portanto, grande parte das usinas opera em níveis tais que a velocidade de dissolução do ouro depende da concentração de oxigênio dissolvido. Esta velocidade é limitada pela baixa solubilidade do oxigênio em água (8,2 mg/L, a 25°C a 1 atm) (Health e Rumball, 1998; Hoecker, 1992; Hoecker e Watson, 1992). A utilização de oxigênio puro aliada ao desenvolvimento de sistemas mais eficientes de dispersores gasosos, têm permitido a

elevação da concentração de oxigênio dissolvido, com conseqüentes ganhos de velocidade de reação e de redução no consumo de cianeto.

Embora o trabalho de Habashi tenha o grande mérito de ter explicitado a fronteira entre controle por difusão de oxigênio e cianeto, a aplicação prática da equação é dificultada pela necessidade de se estimar a área superficial das partículas de ouro expostas no minério, a espessura da camada limite de Nernst e os coeficientes de difusão.

A equação proposta por Brittain (1975) considera que à medida que a reação de cianetação prossegue e a concentração de ouro no sólido diminui, ocorre um aumento de resistência à dissolução do metal, de acordo com a equação:

$$E = E_0 (1 - a[Au]) \quad (40)$$

onde: E é a resistência oferecida à dissolução, E_0 é a resistência quando [Au] aproxima-se de zero, a é uma constante e Au é a concentração de ouro no minério. Por simplicidade, foi assumida uma relação linear entre o teor de ouro e a resistência. Esta resistência está relacionada à energia de ativação, segundo o autor, e pode ser incorporada à equação de Arrhenius (equação (41)):

$$k = k_0 e^{-E/RT} = k_0 e^{-E_0(1 - a[Au])/RT} \quad (41)$$

onde: k é a constante de velocidade, R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K = 1,987 cal/mol.K), k_0 é a constante de Arrhenius (fator de frequência) e T é a temperatura em Kelvin. Entretanto, a aplicação desta equação é complexa dada à necessidade de se quantificar a.

Alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos com base em métodos estatísticos. No estudo de Splaine et alli (1982) várias frações de minério foram separadas por tamanho, com base na disponibilidade do metal para a lixiviação (forma de exposição ao agente lixiviante), e submetidas à cianetação. Assumiu-se que a distribuição dos grãos de ouro pode ser estimada através da integração múltipla de funções de probabilidades. Este estudo foi aplicado a 13 minérios da África do Sul e seis deles apresentaram a relação entre tamanho da partícula exposta e extração com significância estatística. No caso de minérios exibindo características de porosidade consideráveis, provavelmente, o modelo probabilístico desenvolvido não deve apresentar resultados satisfatórios.

Uma equação de velocidade de primeira ordem foi proposta por McLaughlin e Agar (1991): para descrever a velocidade de dissolução de ouro em tanques agitados:

$$dC/dt = -k (C - C_i) \quad (42)$$

onde C é a concentração de ouro (g/t) no sólido no tempo t (horas), k é a constante de velocidade (h⁻¹) e C_i a concentração de ouro (g/t) no resíduo de lixiviação a um tempo teoricamente infinito. Após a integração da equação, com os limites de $C = C_0$ em $t = 0$ e $C = C$ em $t = t$, obtém-se:

$$E = 100(C_0 - C)/C_0 = E_i (1 - e^{-kt}) \quad (43)$$

onde E é a extração (%) de ouro no tempo t (horas), E_i é a extração máxima de ouro e k é a constante de velocidade (h^{-1}). Ensaios de cianetação com três diferentes minérios de ouro em escala de laboratório resultaram em erro médio inferior a 3% com a aplicação da equação de primeira ordem, comparada com os dados experimentais.

Com base em estudos de cinética de dissolução de ouro por cianeto com diversos minérios, Liu e Yen (1995-1) concluíram que o ajuste dos dados cinéticos à equação de primeira ordem proposta por McLaughlin e Agar não era satisfatório, uma vez que a velocidade de extração de ouro depende da granulometria e da composição mineralógica do minério, além das concentrações de cianeto e oxigênio. A equação (43), proposta por McLaughlin e Agar (1991) foi, então, modificada para se obter melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo; o erro médio determinado foi de 1%.

$$E = E_i (1 - \varrho e^{-kt}), \quad (44)$$

onde E é a extração de ouro (%) no tempo t (horas), E_i é a extração máxima de ouro (%) e k e ϱ são constantes. As constantes E_i , k e ϱ são determinadas através de algoritmo. Com base nos dados experimentais de E observado e t estima-se E_i , k e ϱ . Estes valores são substituídos na equação (44) e obtém-se o E calculado. O processo iterativo continua até que a soma quadrática do erro $((E_{\text{observado}} - E_{\text{calculado}})^2)$ seja mínima. A constante ϱ é muito sensível às concentrações de cianeto e oxigênio. À medida que os níveis de cianeto e oxigênio aumentam, o valor de ϱ decresce (Liu e Yen, 1995-1). Quando $\varrho=1$, a equação (44) é idêntica à equação (43). A equação (43) pode ser considerada, portanto, um caso limite da equação (44).

A cianetação de diversos minérios da África do Sul foi estudada por Nicol et alii (1984), que propôs uma equação de segunda ordem para a dissolução de ouro por cianeto:

$$-d[Au]/dt = k ([Au] - [Au]_e)^2 \quad (45)$$

onde: k é a constante de velocidade e $[Au]_e$ é a concentração de ouro no minério após um tempo teoricamente infinito. Os valores de k e $[Au]_e$ foram determinados por regressão não linear da equação (45), após integração. O erro não foi determinado quantitativamente, mas o ajuste aos dados experimentais parece ser adequado.

A equação cinética de dissolução do ouro no circuito de cianetação da usina de Fazenda Brasileiro- BA foi determinada a partir de aproximadamente 8000 dados de turno da operação industrial da lixiviação em tanques. As curvas cinéticas de teor de ouro no minério em cada tanque em função do tempo de residência no circuito foram construídas. A aplicação dos métodos diferencial e integral (Levenspiel, 1972) para a determinação da equação de velocidade mostrou que a cianetação pode ser descrita por uma reação de primeira ordem em relação ao teor de ouro no sólido. Coeficientes de determinação (R^2) próximos de 0,9 foram obtidos, indicando um ajuste adequado dos dados experimentais (industriais) à equação de velocidade de primeira ordem (Gomes, 1997; Gomes et alii, 1998).

6. O EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

São muitas as variáveis envolvidas no processo de cianetação. O perfeito entendimento de cada uma dessas variáveis e de sua relação com as demais é fundamental para um gerenciamento efetivo da operação de lixiviação visando a máxima extração possível (Gomes, 1999-2; Gomes, 2000). Além das concentrações de cianeto e de oxigênio, a reação depende do pH, da área do grão de ouro acessível aos reagentes, da concentração de sólidos na polpa, da agitação, do tempo de residência e da temperatura. A eficiência da lixiviação deve ser entendida como o resultado do processo interativo de controle destas variáveis.

Tratando-se de uma reação heterogênea, a área do grão de ouro exposta torna-se uma variável importante a ser considerada. Segundo Fleming (1992), sob condições de taxa de reação controlada por difusão (solução saturada com ar) o ouro irá dissolver a uma velocidade de 3,25 mg/cm². Portanto, uma partícula com 0,044 mm de diâmetro levará 13 horas para se dissolver; partículas com 0,150 mm levarão 40 horas. Grãos maiores que 0,074 mm são, em geral, separados por densidade, antes da etapa de cianetação. Grãos entre 0,045 e 0,074 mm irão requerer um tempo de residência total na cianetação que varia, normalmente, entre 30 e 48 horas. Formas irregulares (não esféricas) e partículas de ouro parcialmente expostas requerem tempos de residência maiores. A presença de grãos de ouro de tamanho grosseiro pode levar a abaixamentos significativos da recuperação do metal.

Conforme já demonstrado, a velocidade da reação de lixiviação cresce com o aumento da concentração do cianeto até um ponto em que passa a ser controlada pela difusão do oxigênio. A concentração ótima de cianeto livre vai depender da mineralogia do minério e deverá ser determinada em cada caso. Níveis comumente utilizados são 0,05-0,2% de NaCN. Recomenda-se o uso de baixas concentrações de cianeto na lixiviação de minérios de ouro devido aos menores custos operacionais envolvidos, tanto de processo como de tratamento de efluente. Conforme demonstração anterior, uma razão ótima entre as concentrações de cianeto e de oxigênio igual a aproximadamente 6 deverá ser mantida de forma a se atingir níveis máximos de taxa de dissolução.

Pelas razões já mencionadas, na prática industrial da cianetação a reação de dissolução do ouro é geralmente controlada pela difusão de oxigênio na polpa (Kondos et alii, 1995; Liu e Yen, 1995-2). Como consequência, alguns fatores passam a exercer um papel determinante na velocidade da reação: (i) a concentração de oxigênio em solução - função principalmente da pressão parcial do oxigênio e da temperatura. (ii) a transferência do oxigênio até a interface da reação - depende do sistema de dispersão e da reologia da polpa; (iii) a existência de reações paralelas, consumidoras de reagentes, envolvendo outros constituintes do minério. O ar é comumente utilizado como fonte de oxigênio na lixiviação de minérios de ouro devido a sua disponibilidade, baixo preço e menor agressividade quando comparado a outros oxidantes químicos (oxigênio puro, H₂O₂, Na₂O₂, CaO₂, KMnO₄, Cl₂, Br₂) (Haque, 1992; Loroesch, 1990; Nugent, 1990).

Existe uma relação de dependência entre a concentração de cianeto livre em solução e o pH da polpa. Valores de pH acima de 9,2 devem ser mantidos durante todo o tempo de cianetação com o objetivo de se evitar a formação de gás cianídrico (HCN). Acompanhamento do pH tanque a tanque e correção, caso seja necessário, deve ser rotina para circuitos de lixiviação de minérios sulfetados. A dissolução dos sulfetos diminui a alcalinidade da polpa devido à formação de íons sulfato. A maioria das usinas opera entre pH 10,5 e 12 (Power e Ritchie, 1983).

A agitação eficiente favorece a difusão dos reagentes cianeto e oxigênio dissolvido até a interface de reação, pois diminui a espessura da camada limite.

Quanto mais diluída a polpa, mais favorecido é o contato entre o ouro e o agente lixivante (cianeto) e maior a taxa de solubilização do metal. O inconveniente de se trabalhar com polpas diluídas é a necessidade de tubulações de diâmetro maior, tanques de agitação, bombas, filtros e clarificadores maiores. Em geral, a concentração de sólidos em polpas a serem cianetadas varia de 45 a 52%, em peso.

A velocidade de cianetação de ouro aumenta com o aumento de temperatura até 85°C. Acima desta temperatura, a taxa de cianetação de ouro diminui devido ao decréscimo da solubilidade do oxigênio (2 a 3 mg/L água a 85 °C), aumento da reatividade química de minerais de ganga (Fe, Cu, As, Sb, Zn, S, Hg, etc.) e decomposição do cianeto (Liu e Yen, 1995-1; Habashi, 1967).

A polpa deve permanecer em contato com a solução de cianeto durante o tempo necessário para que ocorra a solubilização do ouro presente no minério, assegurando o alcance da recuperação desejada. O tempo de residência está intimamente relacionado com outras variáveis, tais como, as concentrações de reagentes, a eficiência da agitação, a concentração de sólidos na polpa e o tamanho do grão de ouro exposto ao agente lixivante. Embora dependente das características do minério, os tempos de residência utilizados na prática estão geralmente na faixa de 30 a 48 h.

7. ABORDAGEM PRÁTICA PARA A MELHORIA DE PRODUTIVIDADE NA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS AURÍFEROS

A necessidade de se garantir a máxima extração de ouro em circuitos de lixiviação torna-se bastante clara ao se atentar para o fato de que aproximadamente 50% dos custos operacionais totais já foram realizados nas etapas anteriores de tratamento do minério como: cominuição, classificação, concentração gravítica, espessamento, dentre outras (para o caso de minérios não refratários de ouro) e que, qualquer perda de extração de ouro na lixiviação significa a execução de gastos não revertidos em resultados de produção e, conseqüentemente, redução de receita. Para minérios refratários (realização de operações

de pré-tratamento oxidativo da polpa), assegurar a máxima extração do ouro na etapa do processo de lixiviação após a operação de uma série de processos anteriores é ainda mais crítica, devido ao maior custo operacional envolvido na etapa de preparação do minério.

A etapa de lixiviação do ouro é extremamente importante, pois, além de refletir diretamente na geração de receita do empreendimento, define parâmetros, tais como a granulometria do produto da cominuição, a necessidade de tratamento pré-oxidativo e outros, para as demais etapas do processo. Estas definições passam por uma avaliação das possíveis alternativas de processo que resultem no alcance de uma recuperação metalúrgica tecnicamente possível e economicamente viável.

O melhor resultado a ser obtido na lixiviação de minérios auríferos depende de diversos fatores que devem ser convenientemente estudados, avaliados e testados, tais como mineralogia, controle das variáveis de processo, projeto do processo e aspectos econômicos (Figura 14).



Figura 14- Fatores importantes a serem considerados no processo de lixiviação

- Mineralogia: A forma de ocorrência do ouro no minério deve ser cuidadosamente estudada através de caracterização mineralógica (Kahn et alii, 1990; Gasparini, 1983; Henley, 1983; Henley, 1986) a fim de indicar as alternativas de processo mais adequadas ao tratamento do minério (Scheiner, 1987; Henley, 1975; Oosthuyzen et alii, 1994).

O minério aurífero deve ser avaliado em termos de:

- (a) identificação e quantificação dos minerais presentes;
- (b) influência dos minerais de ganga sobre a recuperação do metal de interesse e o consumo de reagentes;
- (c) custos operacionais envolvidos com o pré-tratamento do minério, para o caso de minérios refratários;
- (d) definição da granulometria do minério a ser tratado a fim de expor as partículas de ouro ao agente lixiviante. Esta definição deve ser avaliada em termos econômicos, já que altos

custos de moagem são requeridos à medida que o minério contenha proporção significativa de ouro incluso em silicatos.

A influência da mineralogia sobre o resultado de extração do ouro é, normalmente, definida na elaboração do projeto do processo de beneficiamento. Entretanto, atenção especial deve ser dada à representatividade das amostras utilizadas para a definição da rota de processo já que, no início do projeto, as informações são restritas e podem não representar as características do minério ao longo da vida útil da mina, especialmente no caso de minas subterrâneas. Cabe ao engenheiro de processo o acompanhamento das características mineralógicas durante o período de operação do empreendimento, a verificação de possíveis influências sobre o processo de cianetação e a busca de alternativas econômicas para se manter níveis aceitáveis de extração e de consumo de reagentes.

Definição dos limites ótimos das variáveis de processo e acompanhamento: A lixiviação efetiva de minérios de ouro apresenta uma série de variáveis de processo correlacionadas que devem ser acompanhadas durante a operação de cianetação, de forma a propiciar a análise de dados de processo e a tomada de ações rápidas, visando alcançar a máxima extração possível. O perfeito entendimento das variáveis de processo do circuito de cianetação de dado minério e de seu interrelacionamento com as demais são requisitos básicos para uma operação adequada da lixiviação.

Cada minério possui características próprias que determinam os valores limites ótimos para as variáveis de processo. Estes valores limites podem ser definidos através do estabelecimento de correlação matemática satisfatória (coeficiente de determinação - R^2 próximo de 1) que relacione as principais variáveis de processo mensuráveis com o teor de ouro no rejeito da lixiviação medidos em ensaios de laboratório, piloto ou na operação industrial. Para se estabelecer esta correlação passa-se por um levantamento de dados que pode ser de turno ou dia, cria-se uma matriz de n dados de x variáveis independentes, tais como: teor de ouro que alimenta a lixiviação, densidade de polpa, concentração de oxigênio nos tanques de cianetação, concentração de cianeto de sódio nos tanques de cianetação, tempo de residência da polpa no circuito, dentre outras, correlacionadas com o teor de ouro no rejeito. A correlação linear múltipla ou outra que forneça melhor ajuste dos dados experimentais à função matemática obtida torna-se uma ferramenta utilizada no trabalho diário, que permite prever o teor de ouro no rejeito, através da medida dos valores das variáveis de processo envolvidas (Gomes, 1997 e Gomes et alii, 1998).

Esta correlação pode ser utilizada, e isto é extremamente interessante, para se conhecer as variáveis que mais impactam o resultado de extração de ouro no circuito de cianetação através da aplicação do teste "t" de Student (Gomes, 1997; Gomes et alii, 1998). Estas variáveis mais importantes passam a ser críticas no acompanhamento da lixiviação. A **Figura 15** mostra a metodologia para análise de dados da lixiviação utilizando-se a correlação matemática.

A influência do pH sobre o consumo de cianeto de sódio é bastante significativo. Deve-se acompanhar cuidadosamente o valor de pH da polpa cianetada para se manter a máxima concentração possível de cianeto durante a lixiviação e minimizar o efeito prejudicial da maior dissolução de impurezas em pH alto.

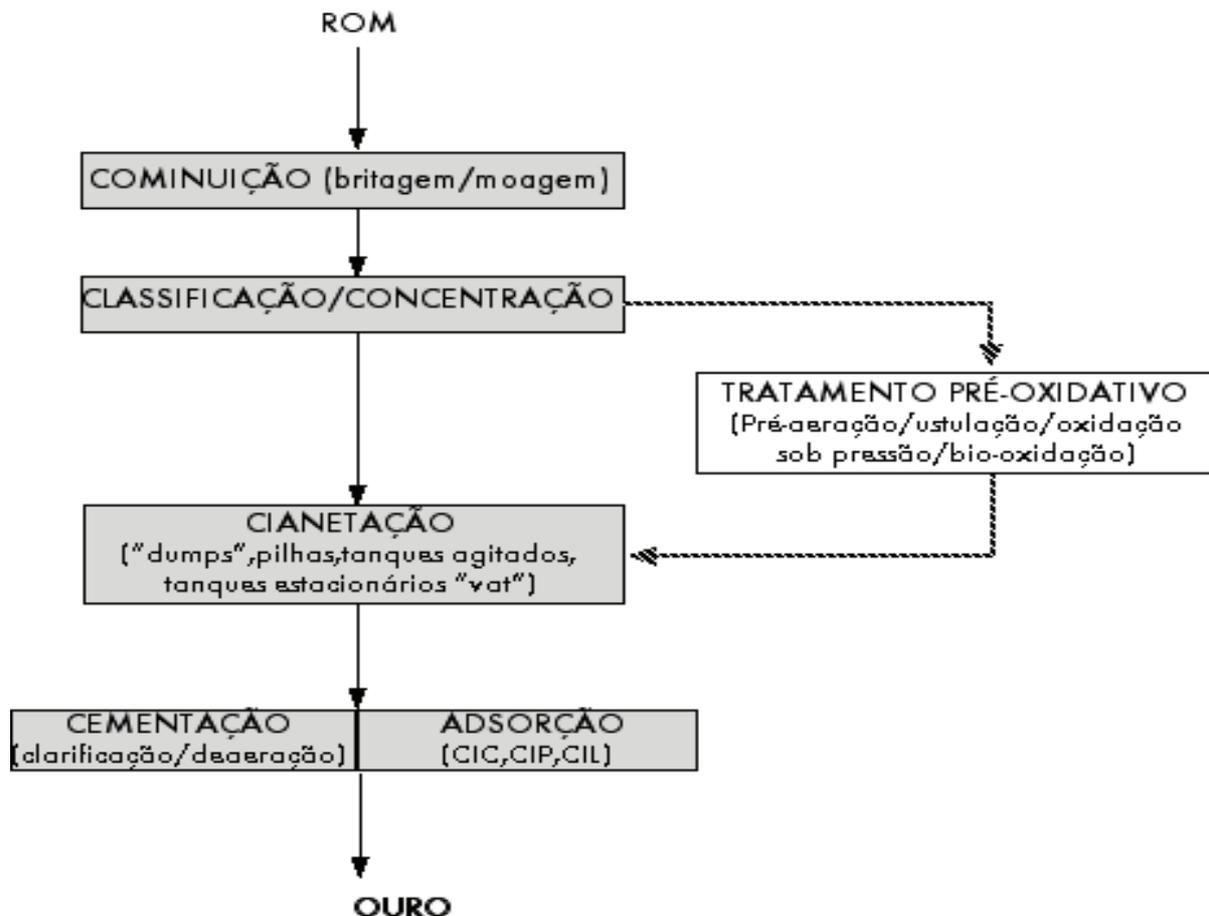


Figura 15- Correlação matemática obtida através dos dados experimentais do processo de lixiviação

Com relação às variáveis concentração de cianeto de sódio e concentração de oxigênio dissolvido na polpa, deve-se ter bastante claro que, na maioria das usinas, no início da lixiviação, a concentração de cianeto de sódio é bastante alta (nos tanques de adição do agente lixiviante) e que, portanto, a velocidade de lixiviação depende primariamente da concentração de oxigênio dissolvido. Isto explica e confirma os resultados de ensaios realizados por muitos pesquisadores mostrando o aumento da cinética inicial de lixiviação e a redução das perdas devido à presença de ouro cianetável no rejeito, quando são utilizados oxigênio puro e peróxidos na cianetação (Haque, 1992; Marsden e House, 1992). À medida que a lixiviação se desenvolve nos tanques posteriores, a concentração de cianeto de sódio

diminui com o tempo, devido às perdas por decomposição (já que o íon cianeto é instável termodinamicamente e apresenta tendência à degradação natural) e devido ao consumo provocado pela presença de cianicidas na polpa. A velocidade de lixiviação nos tanques posteriores ao tanque de adição de cianeto passa a ser controlada, então, pela concentração do agente lixiviante. Uma forma de se conseguir velocidades de extração de ouro satisfatórias, nestes tanques, é realizar a adição estagiada de cianeto em dois ou mais tanques (Gomes et alii, 1998). Cada minério deve ser estudado individualmente para que seja determinada a melhor forma de distribuição da solução de cianeto de sódio nos tanques, de forma a maximizar a extração. Atualmente, medidas "on-line" de pH, concentração de cianeto de sódio e oxigênio dissolvido podem ser realizadas e a correção para os limites definidos para se garantir a extração é muito rápida e efetiva. Muitas usinas estão operando com estes medidores no mundo inteiro.

Uma forma bastante simples de se acompanhar o consumo de cianeto de sódio por cianicidas, em circuitos em que o minério contém ferro e cobre como elementos presentes em minerais de ganga reativos, envolve a determinação da concentração desses elementos em amostras do circuito de cianetação por Espectrofotometria de Absorção Atômica. A presença dos metais em solução fornece uma indicação da presença de complexos solúveis de cobre e ferro. Em muitas usinas, um acompanhamento rotineiro da formação de cianicidas durante o processo de cianetação é realizado através da determinação qualitativa de ferrocianeto e sulfocianeto nas soluções de saída da lixiviação.

Projeto do Processo: O projeto de um dado processo de beneficiamento de minério aurífero tem como objetivo principal "garantir um projeto de uma usina confiável, flexível e simples de operar e manter" (Nardi, 1996). A seleção de rotas de processo com maior probabilidade de sucesso técnico e econômico para o empreendimento deve ser realizada com base em resultados de caracterização mineralógica, ensaios tecnológicos, desenvolvimento de fluxogramas de processo, estudo de viabilidade econômica e desenvolvimentos tecnológicos. O projeto do processo deve contemplar a existência de flexibilidade operacional (obviamente dentro de limites econômicos que não resultem em investimentos desnecessários) para pequenas variações ao longo do tempo das características mineralógicas do minério não previstas no projeto e alterações da forma de adição dos reagentes nos tanques. Todo processo hidrometalúrgico passa por otimizações durante o período de operação buscando maximizar a extração e reduzir os gastos com o consumo de reagentes (adição estagiada e controlada de cianeto de sódio, por exemplo).

Aspectos econômicos: Análises detalhadas de rejeitos de cianetação de minérios de ouro têm mostrado que a eficiência da lixiviação de muitas usinas de beneficiamento de ouro pode ser melhorada significativamente. Os métodos convencionais de caracterização mineralógica não são capazes de quantificar as inclusões e associações do ouro devido aos baixos teores envolvidos. Uma ferramenta analítica desenvolvida no "Anglo American Research Laboratory" permite examinar o comportamento de ouro em minérios ou em

qualquer tipo de produto da usina e é conhecida como Diagnóstico de Lixiviação (Lorenzen e Tumilty, 1992; Torres e Costa, 1995). A perda de ouro no rejeito que resulta diretamente em ineficiência da lixiviação é a presença de ouro ainda passível de ser cianetado que acompanha o rejeito da usina. O ouro presente no rejeito na forma de inclusão em sulfetos/óxidos ou silicatos corresponde a uma parcela do ouro não disponível para a extração. O acompanhamento do ouro cianetável pode ser realizado de forma bastante simples nas usinas de beneficiamento. Basta amostrar a cada turno/dia o rejeito e recianetá-lo em tambor rotativo por determinado tempo. O ouro extraído desta forma corresponde ao ouro que poderia ainda ter sido extraído durante o processo industrial. Neste caso, faz-se necessário, a avaliação das condições operacionais a fim de minimizar a perda de ouro cianetável. A existência de ouro ainda passível de cianetação no rejeito resulta em redução da produção do metal, redução de receita e realização de gastos nas etapas de preparação do minério não convertidos em resultado de produção.

Concluindo, o triângulo custo operacional de moagem (granulometria do minério a ser lixiviado), custo com reagentes na cianetação e recuperação metalúrgica deve ser sempre avaliado em termos econômicos, a fim de se obter o melhor resultado operacional (receita gerada-custos envolvidos).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRITAIN, M.I. (1975) Variables activation energy model for leaching kinetics. *Int. Jour. Min. Proc.*, 2, p. 321-31.
- CALDEIRA, C.L.; CIMINELLI, V.S.T. (1993) Thiourea leaching of a refractory gold ore, XVIII Internal Mineral Processing Meeting, Proceedings, v 5, p.1123-1128
- CATHRO, K. J.; KOCH, D. F. (1963) The anodic dissolution of gold in cyanide solutions - an electrochemical study. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Proceedings*, vol. 210, p. 111-27.
- CIMINELLI, V.S. (1987) Oxidation of Pyrite in Alkaline Solutions and Heterogeneous Equilibria of Sulfur- and Arsenic-containing minerals in Cyanide Solutions, Ph.D. thesis, The Pennsylvania State University, PA, USA, 234 p.
- CIMINELLI, V.S. (1995) Tecnologia de Extração de Ouro - Desenvolvimentos e Desafios, *Brasil Mineral*, n. 135, p. 32-42.
- CRISTOVICI, M.A. (1986) Recovery of gold from old tailing ponds. *CIM BULLETIN*, Nov., p. 27-33.
- DUFRESNE, C.; DESCHÊNES, G.; CIMON, D.; CORRIGAN, J. (1994) Technical note control of cyanidation at Yvanvézina plant, *Minerals Engineering*, vol. 7, n.11, p. 1427-1434.
- FLEMING, C.A. (1992) Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy*, v.30, n. 1-3, p. 127-162.
- FLEMING, C.A. (1998) The Potencial Role of Anion Exchange Resins in the Gold Industry, In:

- MISHRA, B. (ed.) EPD Congress, TMS, Warrendale, PA, p.95-117.
- FINKELSTEIN, N.P.(1972) The Chemistry of the Extraction of Gold, In: ADAMSON, R. J. (ed.), Gold Metallurgy in South Africa, Cape Town, Chamber of Mines of South Africa, p. 284-351.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. (1961) Solutions, Minerals and Equilibria, Harper and Row, New York, N.Y.
- GASPARINI, C. (1983) The mineralogy of gold and its significance in metal extraction. CIM Bulletin, v. 76, n.851, p.144-53.
- GOMES, A. D. (1997) Avaliação Técnica dos Processos de Cianetação e Adsorção da Mina de Fazenda Brasileiro. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 160p.
- GOMES, A. D.; CHAVES, A. P.; CIMINELLI, V. T. S. (1998) Technical evaluation of cyanidation and adsorption processes at Fazenda Brasileiro Mine. In: BASCUR, A. O. (ed) Latin American Perspectives: Exploration, Mining and Processing. Littleton, SME, chapter 5, p. 193-202.
- GOMES, A. M. D. (1999-1) Cianetação de minérios de ouro em tanques agitados: uma discussão prática, Minérios e Minerais, n. 238, maio, p.39-44.
- GOMES, A. M. D. (1999-2) Lixiviação e adsorção em Fazenda Brasileiro- CVRD: uma questão de produtividade. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 200 p.
- GOMES, A. M. D. (2000) Tratamento de minérios auríferos: a busca por melhores resultados. Revista Brasil Mineral, n. 182, abril.
- GORSKY, G. (1992) New agglomeration aids help heap leaching. E&MJ, Philadelphia, Nov., p. 24-25.
- GRANATO, M. (1986) Metalurgia extrativa do ouro. Brasília, DNPM-CETEM. (Série Tecnologia Mineral, no 37, Seção Metalurgia Extrativa, n.14), 79p.
- GUIMARÃES, E.P.(1986) Comentários sobre a História da Mineração de Ouro no Brasil, curso-ABM, v.1, ABM, São Paulo, p. 125-159, apud ARAÚJO, A.C.; CANÇADO, R.Z.L.; GALERY, R.; CIMINELLI, V.S.T. (1987) : Gold Mining in Brazil: Past, Present and Future, In: Gold Mining'87, Chapter 6, AIME, Warrendale, PA.
- HABASHI, F. (1967) Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. Bulletin, Bureau of Mines and Geology; Montana, n. 59, 42 p.
- HAQUE, K. (1992) The role of oxygen in cyanide leaching of gold ore. CIM Bulletin, vol. 85, Mineral Sciences Laboratories, Ottawa, Ontario.
- HEALTH, A. R.; RUMBALL, J. A. (1998) Optimising cyanide-oxygen ratios in gold CIP/CIL circuits. Minerals Engineering, v. 11, n. 11, p. 999-1010.
- HEDLEY, N.; TABACHINICK, H. (1958) Chemistry of cyanidation, American Cyanamid Company (Mineral Dressing Notes n.23), 54p.
- HENLEY, K. (1986) The role of mineralogy in gold ore metallurgy. In: II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OURO, 2., Rio de Janeiro. Anais. s.l., ABRAMO, p.1-58./Paper 7/.
- HENLEY, K. (1975) Gold-ore mineralogy and its relation to metallurgical treatment. Minerals Science Engineering, vol. 7, n. 4, oct., p.289-312.

- HENLEY, K. (1983) Ore-dressing mineralogy - a review of techniques, applications and recent developments. *Spec. Publ. Geol. Soc. S. Afr.*, 7, 175-200.
- HOECKER, W. (1992) Should your gold leach plant be using oxygen? How to find it. In: *RANDOL GOLD FORUM'92. Proceedings. Golden, Randol International Ltd., Vancouver*, p.459-64.
- HOECKER, W.; WATSON, S. (1992) Oxygen enhanced gold leaching - Case studies. In: *RANDOL GOLD FORUM'92. Proceedings. Golden, Randol International Ltd., Vancouver*, p.465-7.
- KAHN, H.; TASSINARI, M.; CASSOLA M. (1990) Metodologias de caracterização de minérios auríferos. In: *SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA DE INDÚSTRIA MINERAL*, São Paulo, 1990. *Anais. São Paulo, EPUSP*, p.421-50.
- KIRK, D. W.; FOULKES, F. R.; GRAYDON, W. F. (1978) A study of anodic dissolution of gold in aqueous alkaline cyanide, *Faraday Electrochemical Society*, vol. 125, p. 1438- 43.
- KONDOS, P.D.; DESCHÊNES G.; MORRISON R.M. (1995) Process optimization studies in gold cyanidation, *Hydrometallurgy*, n.39, p. 235-250.
- KUDRYK, V.; KELLOG, H. H. (1954) Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solutions. *J. of Metals*, v.6, n. 5.,p. 541-548.
- LEÃO, V. A.; COSTA, R.S.; CIMINELLI, V.S.T. (1998), *Journal of Metals*, Oct., p.71-74.
- LEÃO, V. A.; COSTA, R.S.; CIMINELLI, V.S.T. (2000), *Cyanide Recycling Using Ion Exchange Resins. Application to the Treatment of Gold-Copper Ores*, XVI International Mineral Processing Congress. *Proceedings*, v.A, p.A6-1-A6-8.
- LEVENSPIEL, O. (1972) *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY.
- LIU, G.; YEN, W.T. (1995-1) Dissolution kinetics and carbon adsorption for the cyanidation of gold ores in oxygen-enriched slurry. *Mineral Processing*, v. 88, n. 986, p. 42-47.
- LIU, G.Q.; YEN, W.T. (1995-2) Effects of sulphide minerals and dissolved oxygen on the gold and silver dissolution in cyanide solution. *Minerals Engineering*, v. 8, n. 1, p. 111-23.
- LORENZEN, L.; TUMILTY, J.A. (1992) Diagnostic leaching as an analytical tool for evaluating the effect of reagents in the performance of a gold plant. *Minerals Engineering*, v.5, n. 3-5, p.503-512.
- LOROESCH, J.. (1990) Peroxide-assisted leach: Three years of increasing success. In: *RANDOL GOLD FORUM'90. Proceedings. Golden, Randol International Ltd., Squaw Valley*, p.215-20.
- McARTHUR, D. (1972) A study of gold reduction and oxidation in aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, p.672-7.
- MARSDEN, J.; HOUSE, I. (1992) *The chemistry of gold extraction*, Ellis Horwood Limited, England, 597 p.
- McLAUGHLIN, J.; AGAR, G.E. (1991) Development and application of a first order rate equation for modelling the dissolution of gold in cyanide solution, *Minerals Engineering*, v. 4, n.12, p 1305-1314.
- MENNE, D. (1984) Heap leaching. In: *REGIONAL CONFERENCE ON GOLD-MINING, METALLURGY AND GEOLOGY. Proceedings. The Aus.I.M.M. Perth and Kalgoorlie Branches*, Oct., p. 229-243.

- MULLEN, T.V.(1998) Short history of man and gold. Mining Engineering, Jan., p.50-56.
- NARDI, R. (1996) Revisão crítica do circuito de cianetação de Fazenda Brasileiro, São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. (Exame de Qualificação).
- NICOL, M. J.; FLEMING, C. A. ; CROMBERGE, G. (1984) The adsorption of gold cyanide onto activated carbon. II. Application of the kinetic model to multistage adsorption circuits. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, I, 84(2), p. 50-54; II, 84(3), p. 70-78.
- NICOL, M.J.; FLEMING, C.A.; PAUL, R.L. (1987) The chemistry of the extraction of gold, In: STANLEY, G. G. (ed.) The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa, S. Afr. Inst. Min. Metall., Monogr. Ser., M7, 1987, p.831-906.
- NUGENT, A. J. (1990) A new peroxygen reagent for CIP/CIL processing of ores. In: RANDOL GOLD FORUM'90. Proceedings. Golden, Randol International Ltd., Squaw Valley, p.209-12.
- OOSTHUYZEN, E.; SCHOUWSTRA, R.; ANDREWS, L. (1994) The role of process mineralogy in hydrometallurgical operations. Mintek, Randbug. School, p. 27-29 (Apostila).
- POTTER, G. (1981) Design factors for heap leaching operations. Mining Engineering. vol.33, n. 3, Mar., p. 277-81.
- POWER, G. P.; RITCHIE, I. M. (1983) Mixed potenciales - Experimental illustrations of an important concept in practical electrochemistry. Journal of Chemical Education, vol. 60, p.1022-26.
- SANTOS, O.M.(1986) Depósitos Auríferos de Minas Gerais, curso- ABM, v1, ABM, São Paulo, p.71-124. apud ARAÚJO, A.C.; CANÇADO, R.Z.L.; GALERY, R.; CIMINELLI, V.S.T. (1987) : Gold Mining in Brazil: Past, Present and Future, In: Gold Mining'87, Chapter 6, AIME, Warrendale, PA.
- SCHAFFER, M. (1994) Development and validation of a model for the cyanide leach process, Dissertação (Master of Applied Science), Department of Chemical Engineering, University of Toronto.
- SCHEINER, B.J. (1987) Relation of mineralogy to treatment methods for carbonaceous gold ores, U.S. Bureau of Mines/The Metallurgical Society, Pennsylvania, USA.
- SHAW, D.; CROWELL, R. M. (1996) Heap biooxidation of sulfidic gold concentrates. Proceedings. Golden, Randol International Ltd., p. 277-80.
- SHOEMAKER, R. S. (1984) Gold. In: KUDRYK, V., CORRIGAN, D.A.; LIANG, W.W. (eds.), PRECIOUS METALS : Mining, Extraction, and Processing, TMS-AIME, Warrendale, PA, p. 3-10.
- SMITH, R.M. ; MARTELL, A.E. (1976) Critical Stability Constants, vol4, Plenum Press, New York, N.Y.
- SPLAINE, M.; BROWNER, S. J.; FIELD, M. A. (1982) A model to predict changes in the recovery efficiency of a gold plant. Proc. 12th CMMI Congress, Johannesburg, p- 769-78.
- TORRES, V.; COSTA, R. (1995) Characterization of gold ores and CIP tailings using a diagnostic leaching technique. In: XIX INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS. Proceedings. Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., v.1., p.15-18.
- van ZYL, D. (eds) (1985) Cyanide and the Environment, Proceedings, v1, v2, Geotech. Eng. Program, Colorado State University.

- WAN, R. Y.; BRIERLEY, J. A. (1997) Thiosulfate leaching following biooxidation pretreatment for gold recovery from refractory carbonaceous-sulfidic ore. *Mining Engineering*, vol. 49, n. 8, Aug., p. 76-80.
- WEAST, R.C.; ASTLE, M.J. (1981) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd. ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL,
- WORSTELL, J. (1987) Enhance heap leaching rates with air injection into the heap. *Mining Magazine*, International Mining Crews, Texas, U.S.A, Jan., p. 40-41.
- XUE, T.; CIMINELLI, V.S.T; OSSEO-ASARE, K. (1984) Solution Chemistry of Cyanide Leaching Systems, In: KUDRYK, V.; CORRIGAN, D.A.; LIANG, W.W. (eds), *PRECIOUS METALS : Mining, Extraction, and Processing AIME*, Warrendale, PA, p. 283-97.
- YANNOPOULOS, J. (1991) *The extractive metallurgy of gold*, New York, Van Norstrand Reinhold, 281 p.