

PREFÁCIO

“**Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**”, é a materialização de uma excelente idéia, oportuna e competentemente concretizada pelos editores Roberto de Barros Emery Trindade e Olavo Barbosa Filho.

Contando com a colaboração de profissionais reconhecidos e de sólida formação técnico-científica – que não enumeraremos aqui para não alongar muito este texto, mas cujos nomes o caro leitor encontrará no Sumário, a seguir -, já ao ser publicada tornar-se, imediatamente, obra de referência para todos os que se interessarem em melhor conhecer o OURO NO BRASIL, bem mineral que contribuiu decisivamente para a construção do nosso País, a emergência e a luta pela independência, a integração do Brasil ao mundo exterior e para a fundação da Escola de Minas de Ouro Preto, *celula mater* da engenharia minero-metalúrgica no território brasileiro e, fundamentalmente à racionalidade do desenvolvimento nacional.

Mais ainda, como bem destacou Paulo Pinheiro Chagas, “no Brasil, a mineração de ouro foi a fazedora da democracia” e, via o estabelecimento da burocracia da fiscalização das minas pela Coroa portuguesa, produziu as sementes da Administração Pública brasileira.

Desnecessário, pois, destacar a importância do ouro para o desenvolvimento do Brasil, a qual permanece ainda hoje, eis que os profissionais da geologia são enfáticos em afirmar o potencial brasileiro no que respeita a este bem mineral, o qual, aliás, é o PRIMEIRO mais lembrado pela sociedade quando o assunto é MINERAÇÃO.

De fato, em Pesquisa de Opinião Pública recentíssima (Janeiro e Fevereiro de 2002) realizada por empresa especializada, contratada pelo Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM juntamente com a Secretaria de Minas e Metalurgia do Ministério de Minas e Energia do Brasil – na qual foram ouvidas 2455 pessoas, em 8 (oito) Estados da Federação, nas 5 (cinco) regiões – Norte, Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul, – depois de tratados mais de 200.000 dados, o ouro despontou em primeiríssimo lugar como o bem mineral mais lembrado em respostas espontâneas.

Vê-se, pois, ser mais que oportuna a publicação de “Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente”.

A destacar, também, a excelente escolha dos assuntos e sua abordagem, eis que propicia ao leitor uma visão panorâmica completa do tema, inclusive seus aspectos econômicos, sociais e ambientais, no que respeita a este último valendo lembrar que a presente bem como sua publicação no ano de realização da “Rio+10” em Joanesburgo, África do Sul, importantíssima reunião mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, sem sombra de dúvida mostra a atenção e a preocupação dos Editores e dos Autores em serem contemporâneos da modernidade e da oferta de ferramentas para a solução dos grandes desafios enfrentados para a efetivação do citado Desenvolvimento Sustentável.

Honrado com o convite para elaborar este Prefácio, agradecendo, sensibilizado, aos Editores, não tenho a menor dúvida em, com ênfase, recomendar a leitura deste livro: ao mesmo tempo, convido o leitor a, na era da comunicação interativa, apresentar aos Editores sugestões e comentários – inclusive bibliografia eventualmente não citada pelos autores – de modo que a presente obra não só tenha ressaltados seu interesse e importância, como possa vir a ser permanentemente enriquecida, em suas edições futuras.

Parabéns aos editores, autores e cumprimentos a você, leitor, por ter em mãos esta oportuna e muito interessante contribuição ao melhor conhecimento, pelo Brasil e pelos brasileiros, de um dos pilares históricos do seu desenvolvimento técnico, científico, político, econômico e social: o OURO.

José Mendo Mizaél de Souza
Engenheiro de Minas e Metalurgista, EEUFMG, 1961
Coordenador da Fundação, ex- Diretor e
Secretário Executivo do Instituto Brasileiro

APRESENTAÇÃO

A presente obra descreve as principais etapas da metalurgia extrativa do ouro. O ponto de partida é o panorama geral da exploração de ouro no Brasil e a conclusão é o refino deste metal. Incluem-se ainda a eletro-oxidação de minérios refratários e a eletro-recuperação de ouro a partir de soluções diluídas, além de capítulos sobre reagentes alternativos ao cianeto, a proteção do meio ambiente, o garimpo e a economia mineral do ouro no Brasil.

Este livro tem como principal objetivo mostrar de que forma é realizada a extração de ouro no Brasil e, sempre que possível, apresentar as razões pelas quais uma tecnologia pode ser usada em detrimento de outra. Acredita-se que o livro seja útil a empresas, universidades – professores e alunos - e centros de pesquisa que atuam sobretudo nas áreas de tecnologia mineral, meio ambiente e geociências. Existem, é claro, bons livros sobre a metalurgia extrativa do ouro. A grande maioria, porém, está escrita em língua inglesa ou outro idioma que não o Português.

O texto pode ser utilizado como fonte de informação pontual, ou seja, cada capítulo pode ser considerado independente dos demais. Entretanto, desde o início o leitor percebe uma sequência lógica dos assuntos, o que, acredita-se, facilite a compreensão do tema e a consulta ao texto.

Para reunir o material ora publicado, foi indispensável a valiosa colaboração de professores, pesquisadores e engenheiros dos setores de Tecnologia Mineral e Controle da Poluição Ambiental. São eles:

Achilles Junqueira Bourdot Dutra – COPPE / UFRJ
Alberto Rogério B. Silva - ARBS Consultoria
Antônio Eduardo Clark Peres – UFMG
Arthur Pinto Chaves – USP
Áurea D. Gomes – CVRD
Cláudio Gerheim Porto – UFRJ
Eduardo Valle - Bamburra Planejamento e Economia Mineral Ltda.
Hildebrando Herrmann - IG - UNICAMP
Fernando Antonio Freitas Lins – CETEM / MCT
Fernando Roberto Mendes Pires – UFRJ
Jennifer J. Hinton – UBC / Vancouver – Canadá
Juliano Peres Barbosa – CETEM / MCT
Laura De Simone Borma – LNCC / MCT
Lino Rodrigues de Freitas – CVRD
Luis Alberto Dantas Barbosa – CETEM / MCT
Luis Gonzaga Sobral – CETEM / MCT
Marcello Mariz da Veiga – UBC / Vancouver – Canadá
Maurício Leonardo Torem – PUC-Rio
Nely Palermo – UERJ
Paulo Sérgio Moreira Soares – CETEM / MCT
Renato de Sousa Costa – CVRD
Ronaldo Luiz Correa dos Santos – CETEM / MCT
Virgínia Sampaio T. Ciminelli – UFMG

A eles o nosso sincero agradecimento pelo privilégio de compartilharem conosco seus conhecimentos e experiência, além, é claro, pelo tempo dedicado à elaboração dos textos.

Os Editores não poderiam também deixar de reiterar seus agradecimentos ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT) e à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), instituições nas quais desenvolvem suas atividades profissionais, e ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT) por intermédio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

A edição de um livro dessa natureza se mostrou tarefa mais complexa do que antecipado pelos editores. Os colaboradores são profissionais gabaritados e, por essa razão, via de regra sempre requisitados para várias outras atividades. Inúmeros encontros foram realizados até que se pudesse chegar à conclusão do texto final aqui apresentado. Os colaboradores estão, evidentemente, isentos de possíveis imperfeições e falhas, as quais devem ser atribuídas única e exclusivamente aos editores. Críticas construtivas são, desde já, bem-vindas.

Acreditamos ter atingido o objetivo inicial e desejamos que o texto possa ser útil a muitas pessoas.

Rio de Janeiro, maio / 2002

Os Editores

Roberto de Barros Emery Trindade
CETEM / MCT
rtrindade@cetem.gov.br

Olavo Barbosa Filho
PUC-Rio
obarbosa@dcm.puc-rio.br

SUMÁRIO

Capítulo 1. PANORAMA DA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DO OURO NO BRASIL

Claudio Gerheim Porto - UFRJ

Nely Palermo - UERJ

Fernando Roberto Mendes Pires - UFRJ

1. HISTÓRICO DA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DO OURO NO BRASIL

2. RESERVAS E PRODUÇÃO DE OURO NO BRASIL

3. REGIÕES AURÍFERAS DO BRASIL

Depósitos associados a ambientes
vulcano-sedimentares do tipo Greenstone belt.

Depósitos associados a meta-conglomerados
de idade Paleoproterozoica

Depósitos associados a itabiritos

Depósitos associados a sequências
metassedimentares de naturezas diversas

Depósitos associados a intrusões
graníticas e vulcânicas ácidas associadas

Depósitos aluvionares

4. DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS
JAZIDAS BRASILEIRAS
 - Região do Quadrilátero Ferrífero
 - Depósitos no "greenstone belt" Rio das Velhas
 - Mineralizações em Itabirito (Jacutinga)
 - Mineralizações em lentes de
meta-conglomerado da Formação Moeda
 - Região do Rio Itapicuru
 - Região de Carajás
 - Região de Crixás
 - Região de Jacobina
5. CONCLUSÕES
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 2 - BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS DE OURO

Antonio Eduardo Clark Peres - UFMG
Arthur Pinto Chaves - USP
Fernando Antonio Freitas Lins - CETEM
Maurício Leonardo Torem - PUC-Rio

1. INTRODUÇÃO
2. PREPARAÇÃO
 - Britagem
 - Peneiramento
 - Moagem
 - Classificação
3. CONCENTRAÇÃO GRAVÍTICA
 - Critério e Eficiência de Concentração Gravítica
 - Jigues e Mesas
 - Concentradores Centrífugos
 - Concentrador Knelson
 - Concentrador Falcon
4. FLOTAÇÃO
 - Introdução à Flotação
 - Flotação de Minérios de Ouro
 - Máquinas de Flotação
5. ESPESSAMENTO
6. PANORAMA BRASILEIRO
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 3. PRINCÍPIOS DA CIANETAÇÃO
Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli - UFMG
Áurea D. Gomes - CVRD

1. O ADVENTO DA CIANETAÇÃO
2. O PROCESSO DE CIANETAÇÃO CONVENCIONAL
3. A TERMODINÂMICA DA CIANETAÇÃO
4. MECANISMO ELETROQUÍMICO DE DISSOLUÇÃO DE OURO POR CIANETO
5. MODELOS CINÉTICOS DE DISSOLUÇÃO DE OURO POR CIANETO
6. O EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO
7. ABORDAGEM PRÁTICA PARA A MELHORIA DE PRODUTIVIDADE NA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS AURÍFEROS
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 4. RECUPERAÇÃO DO OURO DISSOLVIDO
Lino Rodrigues de Freitas - CVRD
Renato de Souza Costa - CVRD

1. INTRODUÇÃO
2. PRECIPITAÇÃO COM ZINCO
3. PRECIPITAÇÃO COM ALUMÍNIO
4. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
 - Introdução
 - Propriedades e processos de fabricação de carvão ativado
 - Fatores que afetam a adsorção de ouro
 - Prática Industrial
 - Eluição
 - Reativação térmica do carvão
5. ADSORÇÃO EM RESINAS DE TROCA IÔNICA
 - Aplicações industriais de processos à base de resinas
 - Aminas
 - Éteres
 - Polifosfatos
 - Cetonas
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 5. ELETORRECUPERAÇÃO DE OURO
Achilles Junqueira Bourdot Dutra - COPPE/UFRJ

1. INTRODUÇÃO
2. PRINCÍPIOS DA ELETORRECUPERAÇÃO
3. REAÇÕES FUNDAMENTAIS
 - Reações Anódicas
 - Reações Catódicas
4. CONFIGURAÇÕES DAS CÉLULAS E CONCEITOS DE PROJETO
5. PARÂMETROS RELEVANTES
 - Tensão Aplicada na Célula
 - Concentração de Ouro
 - Temperatura
 - Área Catódica
 - Hidrodinâmica do Eletrólito
 - Concentração de Cianeto Livre
 - Condutividade do Eletrólito
 - pH
 - Concentração de outros Íons
6. CONDIÇÕES OPERACIONAIS
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 6 . REFINO DE OURO
Juliano Peres Barbosa - CETEM//MCT

1. REFINO PIROMETALÚRGICO - PROCESSO DE CLORETAÇÃO MILLER
2. INTRODUÇÃO
3. PROCEDIMENTO PRÁTICO
4. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS NA VELOCIDADE DE REFINO POR CLORETAÇÃO
 - Composição do bullion
 - Temperatura
 - Fluxo e Dispersão de Cloro na carga Fundida
5. REFINO ELETROLÍTICO DO OURO - PROCESSO WOHLWILL
- 6 . INTRODUÇÃO
7. FUNDAMENTOS DO PROCESSO

8. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO
 - Composição do Anodo
 - Densidade de Corrente
 - Agitação
 - Temperatura
 - Composição do Eletrólito
 - Corrente de Pulso
9. APARELHAGEM
 - Fonte de Corrente
 - Célula Eletrolítica
 - Eletrodos
 - Agitação do Eletrólito
 - Aquecimento
 - Preparação do Eletrólito
 - Registradores
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 7. ELETORRECUPERAÇÃO DE OURO A PARTIR DE SOLUÇÕES DILUÍDAS

Luis Alberto Dantas Barbosa - CETEM/MCT
Luis Gonzaga Santos Sobral - CETEM/MCT
Achiles Junqueira Bourdot Dutra - COPPE/UFRJ

1. INTRODUÇÃO
2. ELETORRECUPERAÇÃO DIRETA
DE OURO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS
3. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM
SOLUÇÕES DILUÍDAS
4. CÉLULAS E ELETRODOS PARA ELETORRECUPERAÇÃO DE
METAIS DE SOLUÇÕES DILUÍDAS
5. PERFIL DE POTENCIAL EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS
CILÍNDRICOS
6. REAÇÕES ELETROQUÍMICAS
7. CONDUTIVIDADE VS. VOLUME
ELETROATIVO DO CATODO
8. A REDUÇÃO DO OURO DE
COMPLEXOS DE CIANETO
9. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO
DE OURO NA SUA DEPOSIÇÃO

10. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO LIVRE SOBRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO DO OURO
11. INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS SOBRE A DEPOSIÇÃO DE OURO
12. ASPECTOS DA ELETROCRISTALIZAÇÃO NA DEPOSIÇÃO DE OURO
13. A TÉCNICA DO ELETRODO ROTATÓRIO
14. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EM FLUXO PISTONADO (PLUG-FLOW)
15. MUDANÇA DE ESCALA EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS
16. CONSIDERAÇÕES FINAIS
17. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 8. ELETROOXIDAÇÃO DE MINÉRIOS REFRATÁRIOS CONTENDO OURO

Luis Alberto Dantas Barbosa - CETEM/MCT
Luis Gonzaga Santos Sobral - CETEM/MCT
Ronaldo Luiz C. Santos - CETEM/MCT

1. INTRODUÇÃO
2. PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO DE SULFETOS
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 9. REAGENTES ALTERNATIVOS AO CIANETO

Roberto de Barros Emery Trindade - CETEM/MCT
Olavo Barbosa Filho - PUC-Rio

1. INTRODUÇÃO
2. TIOURÉIA
 - Histórico
 - Aplicação comercial
 - Recuperação do ouro em solução
 - Considerações físico-químicas
3. BROMO
 - Histórico
 - Considerações físico-químicas

4. CLORO E IODO
 - Histórico
 - Considerações físico-químicas
5. TIOCIANATO
 - Histórico
 - Considerações físico-químicas
6. TIOSSULFATO
 - Histórico
 - Considerações Físico-Químicas
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 10. DRENAGEM ÁCIDA E GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MINERAÇÃO

Laura De Simone Borma - LNCC/MCT

Paulo Sérgio Moreira Soares - CETEM/MCT

1. INTRODUÇÃO
2. DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MINERAÇÃO
 - Tipos de resíduos
 - Características dos resíduos
 - Aspectos específicos da área de disposição
 - Aspectos geológicos e hidrogeológicos
 - Aspectos climáticos
 - Localização em relação aos corpos hídricos
3. DRENAGENS ÁCIDAS DE MINA
 - Geração da DAM
 - Processos geoquímicos
 - Velocidade global de geração da DAM
 - Previsão da DAM
 - Algumas estratégias para minimização da geração e a remediação da DAM
 - Uso de coberturas
 - Coberturas úmidas
 - Coberturas secas
 - Coberturas para controle da infiltração de oxigênio
 - Coberturas para minimização do fluxo de água
 - Coberturas para minimização do fluxo de oxigênio e água
 - Sistemas de tratamento de efluentes ácidos - DAM
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 11. O GARIMPO DE OURO NA AMAZÔNIA: ASPECTOS TECNOLÓGICOS, AMBIENTAIS E SOCIAIS

Marcello Mariz da Veiga - UBC - Canadá

Alberto Rogério B. Silva - ARBS Consultoria Belém-Pará

Jennifer J. Hinton - UBC - Canadá

1. MINERAÇÃO ARTESANAL E DEFINIÇÕES
2. HISTÓRIA DA GARIMPAGEM NA AMAZÔNIA
3. TECNOLOGIAS USADAS NOS GARIMPOS
4. ASPECTOS AMBIENTAIS
5. ASPECTOS SOCIAIS
6. FUTURO DO GARIMPO
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 12. ECONOMIA MINERAL DO OURO NO BRASIL

Eduardo Valle - Bamburra, Economia Mineral - Rio de Janeiro

Hildebrando Herrmann - IG/UNICAMP

1. PANORAMA HISTÓRICO
2. POTENCIAL GEOLÓGICO
3. ASPECTOS ECONÔMICOS
4. PERSPECTIVAS
5. NOTAS
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



PANORAMA DA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DO OURO NO BRASIL

Claudio Gerheim Porto - UFRJ

Nely Palermo - UERJ

Fernando Roberto Mendes Pires - UFRJ

1. HISTÓRICO DA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DO OURO NO BRASIL

O Brasil tem tradicionalmente ocupado uma posição de destaque na produção mundial de ouro. Durante o ciclo do ouro, entre 1700 e 1850, o Brasil foi o maior produtor mundial chegando a produzir 16 t anuais (**Figura 1**) provenientes principalmente de aluviões e outros depósitos superficiais explorados pelos Bandeirantes na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais. Foi também nesta região que se instalou a primeira mina subterrânea do Brasil - Mina de Morro Velho - operada pela St John D'El Rey Mining Co. Desde o início de sua operação em 1834, até hoje produziu 470 t. de ouro representando aproximadamente 25% da produção brasileira acumulada no mesmo período (Vieira e Oliveira, 1988, Lobato et al., 2001).

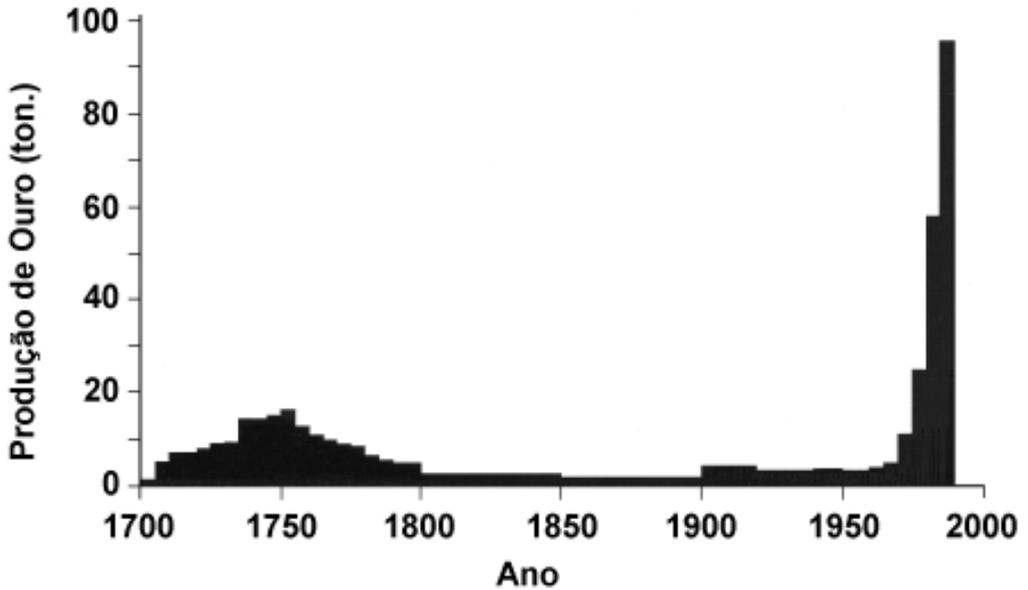


Figura 1 – Produção histórica do ouro no Brasil (Mackenzie & Doggett, 1991).

Foi somente a partir dos anos 80, com a descoberta do garimpo de Serra Pelada, que a produção brasileira saltou de cerca de 20 t para mais de 100 t anuais no final da década de 80 (**Figura 2**). Este crescimento foi fomentado pela forte tendência de aumento do preço do ouro no mundo que chegou a atingir mais de US\$ 1000,00 a onça troy em 1980 (**Figura 3**).

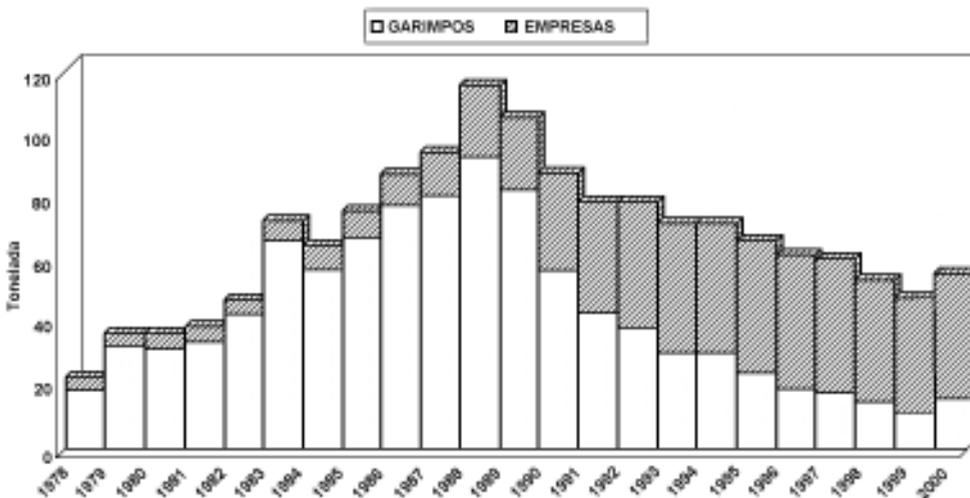


Figura 2 – Produção de ouro proveniente dos garimpos e das empresas de mineração. Fonte: DNPM. (produção dos garimpos estimada com base no recolhimento de tributos).

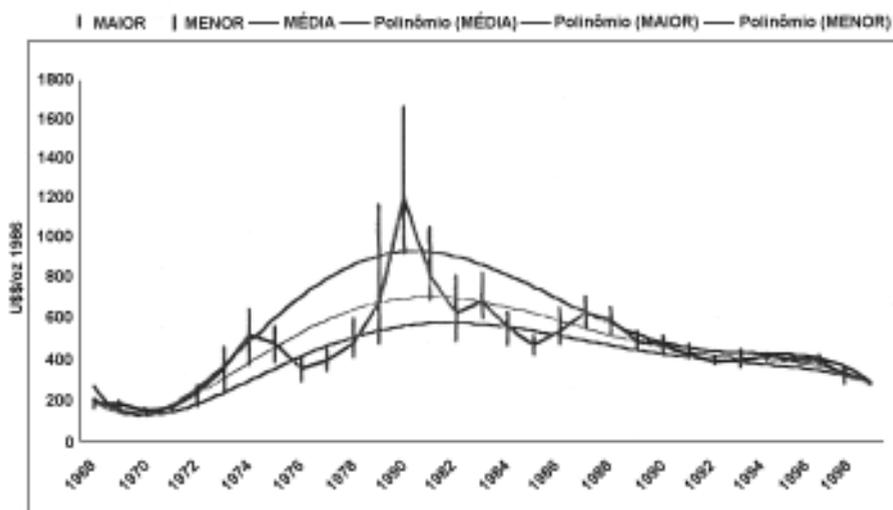


Figura 3 – Tendência do preço internacional do ouro (fonte: GFMS-Gold 1988).

Estima-se que a produção de ouro acumulada a partir de 1980, proveniente de garimpos e minas tenha atingido mais de 1.250 t, o que representa mais da metade da produção histórica do país estimada em aproximadamente 2.000 t. Neste período, o Brasil experimentou a maior taxa de crescimento (12%) na produção de ouro no mundo (Mackenzie & Doggett, 1991).

Este crescimento, no entanto, é atribuído quase que exclusivamente ao aumento da produção garimpeira, principalmente na região amazônica. Ao final da década de 80 a produção oficial dos garimpos chegou a quase 90% da produção total (**Figura 2**). A partir de 1988 esta produção começa a decair em decorrência da diminuição do preço do ouro, que passou a beirar U\$ 300,00 a onça troy, e da exaustão das reservas superficiais onde o ouro encontra-se geralmente enriquecido e com granulação grosseira permitindo sua extração por métodos rudimentares.

Paralelamente, a partir do final da década de 70, os investimentos em exploração de ouro por parte das empresas propiciaram um aumento progressivo na produção das minas que atualmente representa mais de 80% da produção brasileira a qual, nos últimos anos, tem variado em torno de 50 t anuais. Esta produção de ouro representa cerca de 5% do Produto Mineral Bruto brasileiro colocando-o como o quinto que mais contribuiu atrás do Petróleo, Ferro, Gás e Brita (**Figura 4**). Apesar da posição privilegiada do ouro no cenário nacional, a posição do Brasil como produtor mundial tem declinado nos últimos anos passando de 5º lugar em 1985 para o 10º em 97.

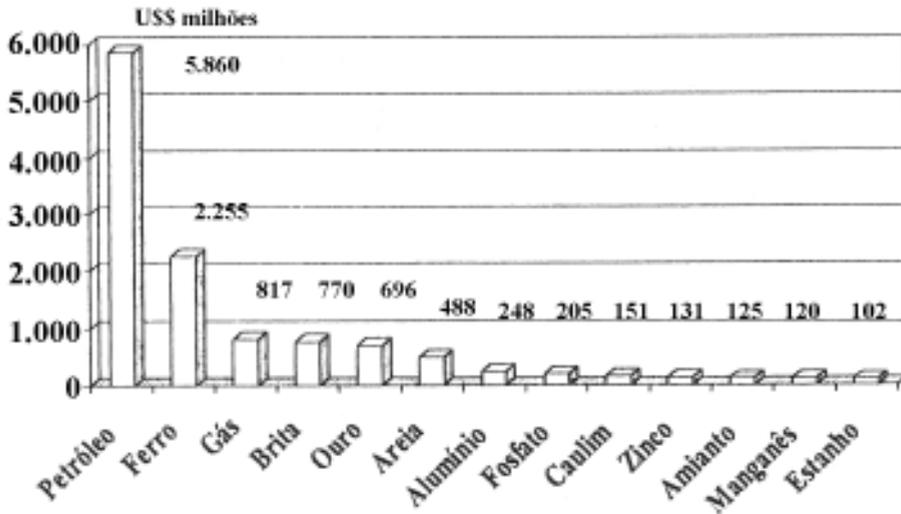


Figura 4 - Valor da produção primária das principais substâncias em 1997 (fonte DNPM).

A **Tabela 1** sintetiza os estudos realizados por Arantes & Mackenzie (1995) e mostra que os terrenos com potencial geológico para ouro no Brasil, concentrados nos escudos de idade Arqueana ou Paleoproterozóica (mais antigos que 1.800 milhões de anos), são vastos (2,57 milhões km²) se comparados com terrenos de características semelhantes encontrados no Canadá e Austrália, tradicionais produtores de ouro no mundo. Apesar disso, no Brasil a produção de ouro por unidade de área ainda é baixa (0,9 kg/km²). O valor relativamente baixo (US\$ 685 milhões) dos investimentos alocados para exploração de ouro no Brasil entre 1970 e 1990, comparado com os outros países produtores, pode facilmente explicar este quadro desfavorável ao Brasil. Estes dados mostram ainda que o Brasil apresenta o melhor retorno dos investimentos em termos de produção de ouro, o que confirma o excelente potencial geológico do país. A razão para este descompasso certamente repousa na falta de levantamentos geológicos básicos e de uma política mineral adequada que venham a incentivar investimentos em exploração mineral.

Tabela 1: Comparação da produção do ouro no Brasil, Canadá e Austrália

PARAMETRO	Brasil	Austrália	Canadá
Área dos escudos (milhões km ²)	2.57	1.20	2.20
Produção Au até 1990 (t)	2.359	6.886	7.585
Investimento em exploração (1970-90) US\$ milhões	685	2.963	4.968
Produção / área dos escudos (kg de Au/km ²)	0,9	5,7	3,4
Produção / investimento em exploração (t/US\$ milhões)	3,4	2,3	1,5

Fonte: Arantes & Mackenzie, 1995

2. RESERVAS E PRODUÇÃO DE OURO NO BRASIL

Uma estimativa das reservas brasileiras de ouro é difícil já que a maioria dos depósitos conhecidos não tem suas reservas convenientemente avaliadas exceto aqueles que estão em produção ou de posse de empresas de mineração. As reservas conhecidas em 2000, segundo dados do Anuário Mineral Brasileiro de 2001 estão sumarizadas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Reservas brasileiras de ouro (toneladas)

Medidas		Indicadas	Inferidas	Total
Minério	Ouro contido	Minério	Minério	Minério
1.478.532.174	1.246	241.710.076	685.699.385	2.405.941.635

Fonte: anuário mineral brasileiro, 2001

Apesar de estarem reportadas reservas medidas de 1.246 t de ouro contido, estimativas levantadas pelo projeto Programa Nacional de Prospeção de Ouro (PNPO) (CPRM, 1998) indicam que em 1997 as reservas totais brasileiras eram de 2.283 t de ouro. Estes dados são provenientes de um extenso levantamento que cadastrou 260 minas, jazidas e depósitos no Brasil. Ainda segundo este levantamento, a produção acumulada de 1965 a 1996 foi de 878 t o que resulta num potencial geológico de 3.161 t de ouro, excluindo-se o que foi minerado pré 1965, principalmente no período colonial.

Apesar da crescente produção do ouro no Brasil por parte das minas, esta produção ainda se concentra em um número relativamente pequeno delas. Os dados levantados por Thorman et al. (2001) mostra que entre 1982 e 1999 mais de 90 % da produção das minas se concentra em 17 minas principais segundo mostra a Tabela 3. Dentro deste universo pode-se distinguir um grupo de 7 pequenas minas que produziram entre 3 a 8 t de ouro nesse período e um grupo de 10 minas maiores que produziram mais de 20 t no mesmo período. Os dados constantes na Tabela 3 mostram ainda que das 10 maiores minas, 4 encontram-se no Quadrilátero Ferrífero e concentram cerca de 40 % da produção. No entanto, considerando a produção dessas minas a partir de 1982, nota-se que as minas do Quadrilátero Ferrífero tem sua produção estabilizada enquanto que a produção das minas fora do Quadrilátero Ferrífero foi crescente (**Figura 5**). Isto reflete a importância das novas descobertas em áreas férteis menos tradicionais situadas em terrenos de idade Arqueana ou Paleoproterozóica. O gráfico da **Figura 6** mostra a produção anual das oito maiores minas em operação atualmente com destaque para as minas de Igarapé Bahia, Morro do Ouro; Faz Brasileiro e Cuiabá apenas a última situada no Quadrilátero Ferrífero.

Tabela 3: Lista das 17 maiores minas brasileiras segundo a produção acumulada no período 1982-1999 (qf): Quadrilátero Ferrífero (Thorman et al., 2001).

Mina	Produção (T) (1982-1999)	% da produção brasileira (1982-1999)	Ano de abertura	Ano de fechamento ou status atual	Idade das encaixantes
1.Igarapé Bahia (PA)	71.9	15.2	1990	Operando	Arqueano
2.Morro do Ouro (MG)	60.9	12.8	1987	Operando	Neoprot.
3.Fazenda Brasileiro (BA)	49.9	10.5	1984	Operando	Paleoprot.
4.Cuiabá (MG, qf)	44.0	9.3	1986	Operando	Arqueano
5.Mina Nova (GO)	38.4	8.1	1989	Operando	Arqueano
6.Morro Velho (MG, qf)	37.7	7.9	1834	Operando	Arqueano
7.São Bento (MG, qf)	36.1	7.6	1987	Operando	Arqueano
8.Raposos (MG, qf)	23.6	5.0	1910	Operando	Arqueano
9.Jacobina (BA)	19.6	4.1	1983	1998	Paleoprot.
10.Salamangone (AM)	19.4	4.1	1985	1995	Paleoprot.
11.Itabira (MG)	7.9	1.7	1984	Operando	Paleoprot.
12.São Vicente (MT)	5.5	1.2	1985	1997	Neoprot.
13.Córrego do Sítio (MG)	4.9	1.0	1990	1998	Arqueano
14.Riacho dos Machados(MG)	4.8	1.0	1990	1998	Paleoprot.
15.Maria Preta (BA)	3.6	0.8	1990	1996	Paleoprot.
16.Mara Rosa (GO)	3.1	0.7	1987	1995	Neoprot.
17.Jenipapo (GO)	2.9	0.6	1989	1989	Arqueano

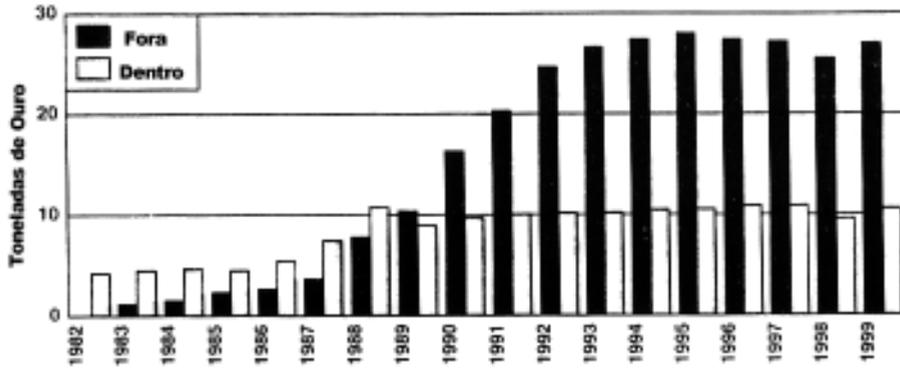


Figura 5 - Histórico da produção das minas dentro e fora do Quadrilátero Ferrífero (Thorman et al., 2001).

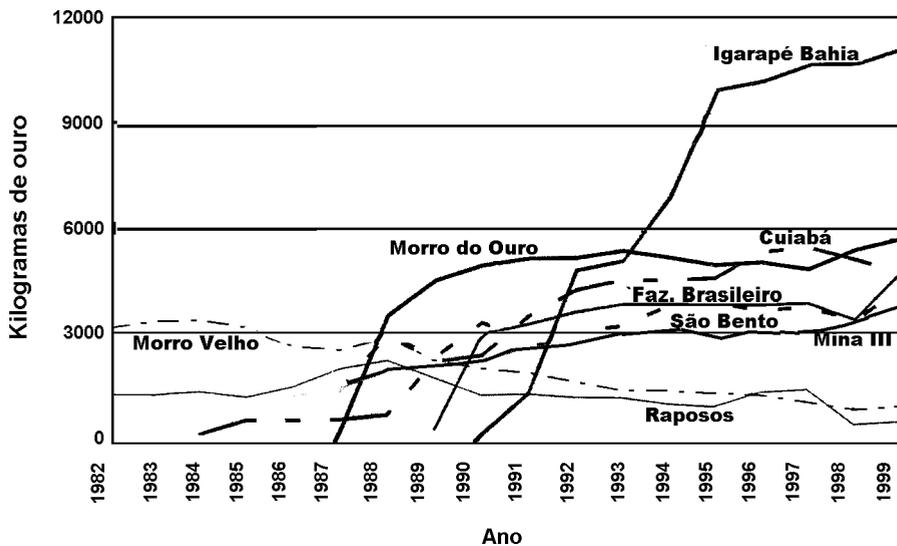


Figura 6 - Produção das oito maiores minas brasileiras no período 1982-1999 (Thorman et al., 2001).

3. REGIÕES AURÍFERAS DO BRASIL

Distritos auríferos são definidos pela presença de uma ou mais jazidas, além de ocorrências e depósitos de menor importância que podem apresentar tipologias diferentes mas encontram-se concentradas em determinadas áreas. Neste capítulo adotaram-se como base as principais regiões auríferas do país já definidas por Martini (1998) chegando-se a um total de 26 regiões contendo diferentes tipos de depósito, segundo mostra a **Tabela 4**. Estas regiões estão plotadas no mapa da **Figura 7** juntamente com o esboço geológico do território brasileiro. Nota-se que o ouro no Brasil está encaixado principalmente nas áreas cratônicas e cinturões móveis associados, cujas idades mais recentes são de 450 milhões de anos, relacionados ao ciclo tectônico Brasileiro.

Tabela 4: Principais regiões auríferas do Brasil

Regiões auríferas	Tipos de depósito	Exemplos
1 Quadrilátero Ferrífero	Tipo greenstone belt Itabiritos Paleoplacer	Morro Velho; São Bento Cauê, Congo Soco Gandarela
2 Itapicuru	Tipo greenstone belt	Faz. Brasileiro
3 Carajás	Tipo greenstone belt Metassedimentos	Salobo, Bahia Serra Pelada; Aguas Claras
4 Crixás	Tipo greenstone belt	Mina Nova; Mina III; Pompex
5 Mara Rosa	Vulcano-sedimentar	Posse, Zacarias
6 Gurupi	Tipo greenstone belt	Chega tudo
7 Ipitinga	Tipo greenstone belt Aluvião	Ocorrências Garimpos
8 Vila Nova	Tipo greenstone belt	Salamangone
9 Jauru	Tipo greenstone belt	Cabaçal
10 Cuibá	Metassedimentar	Poconé
11 Jacobina	Paleoplacer	Joao Belo, Canavieiras
12 Dianópolis	Tipo greenstone belt	Paiol
13 Goiás Velho	Tipo greenstone belt	Ocorrências
14 Tapajós	Tipo greenstone belt Granitos Aluviões	Ocorrências Cuiú-Cuiú Garimpos
15 Peixoto Azevedo	Granitos Aluviões	Ocorrências Garimpos
16 Redenção	Aluviões	Garimpos
17 Uraricoera	Aluviões	Periquitos
18 Bacajá	Tipo greenstone belt Aluviões	Ocorrências Garimpos
19 Rio Madeira	Aluviões	Garimpos
20 Brusque	Metassedimentos Granitos	Canelinha Ocorrências
21 Lavras do Sul	Tipo greenstone belt Metassedimentos	Granitos Cerrito do ouro Cerrito do Pires; Camaquã
22 Guaporé	Metassedimentos Aluvião	São Vicente Apiacas
23 Paracatu	Metassedimentos	Morro do ouro
24 Riacho dos Machados	Tipo greenstone belt	Riacho dos Machados
25 Pitangui	Tipo greenstone belt	Pitangui
26 Serro	Aluvião	Rio Jequitinhonha

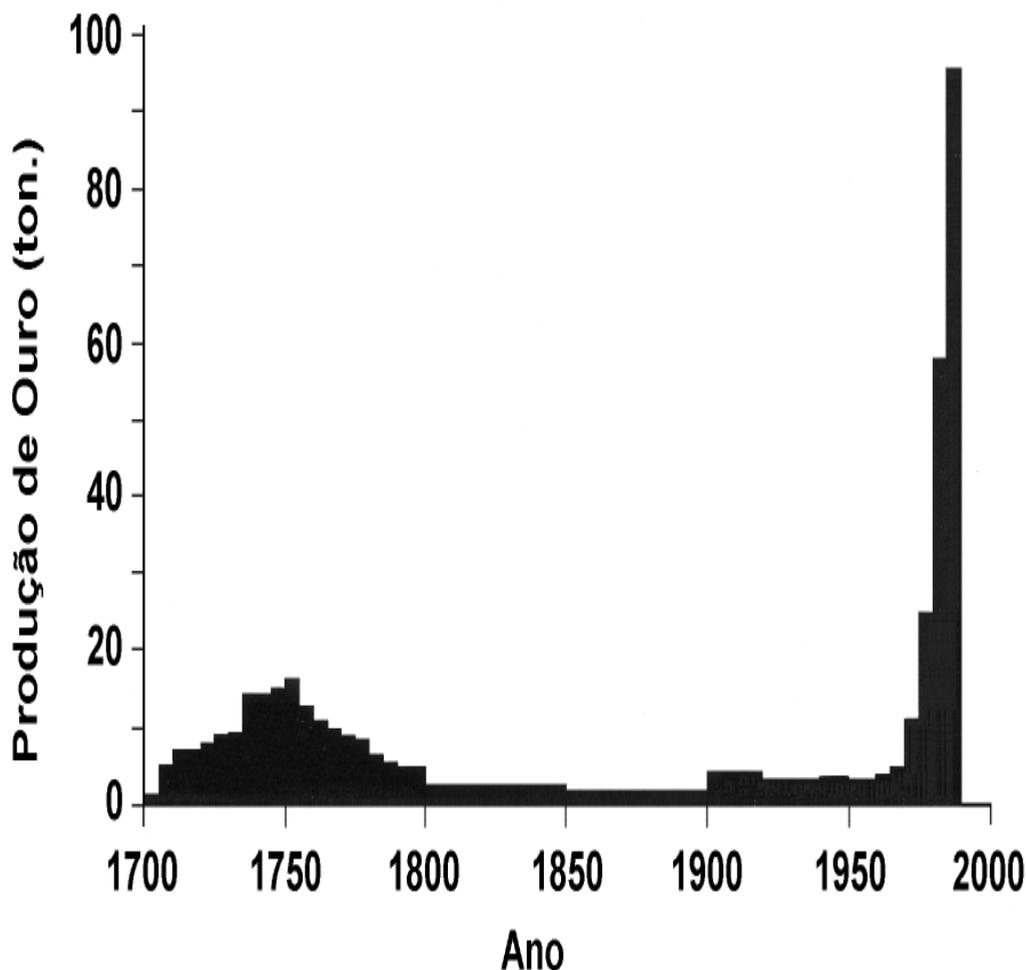


Figura 7 - Localização das principais Regiões Auríferas do Brasil com as 17 principais minas produtoras no período 1982-1999 segundo dados tabela 4 (modificado de Martini, 1988).

Os vários tipos de minas, jazidas e depósitos brasileiros ainda não são bem estudados, apesar do aumento significativo de publicações científicas sobre os diversos aspectos da geologia dos depósitos auríferos brasileiros a partir da década de 80.

O estudo em detalhe de cada depósito tem como objetivo definir as características da mineralização para classificá-la segundo modelos metalogênicos. No entanto, estudos mais aprofundados são escassos ou com resultados ainda contraditórios devido à complexidade e variedade dos tipos de depósito de ouro existentes no Brasil, no que se refere à sua idade de formação em relação às rochas encaixantes, e possíveis remobilizações posteriores, podendo os depósitos serem classificados como epigenéticos, singenéticos, ou singenéticos remobilizados.

Hartmann e Delgado (2001) apresentam uma classificação baseada na idade de formação e ambiência geológica. A classe que contém a maioria dos depósitos e reservas é de idade

Arqueana e Paleoproterozóica, sendo responsável por mais de 80 % da produção das minas no Brasil (Thorman, et al., 2001). Os depósitos considerados de idade Meso e Neoproterozóico são em geral menores e menos numerosos representando menos de 15 % da produção das minas. Os depósitos de idade Cenozóica também são expressivos considerando-se as reservas contidas nos aluviões e nas porções supergênicas que freqüentemente se encontram enriquecidas pelos processos intempéricos, principalmente na região amazônica. A produção garimpeira provém quase que inteiramente desse tipo de depósito.

No presente capítulo optou-se por classificar os depósitos em tipos bastante abrangentes e reconhecidos em várias partes do mundo. A classificação é baseada principalmente no ambiente geológico no qual se inserem os depósitos, evitando-se assim controversas quanto à gênese ou idade absoluta da mineralização. Esta classificação abrange 6 tipos principais conforme descrito a seguir.

DEPÓSITOS ASSOCIADOS A AMBIENTES VULCANO-SEDIMENTARES DO TIPO GREENSTONE BELT.

O ambiente "greenstone belt" constitui seqüências de rochas vulcânicas e sedimentares afetadas por metamorfismo de baixo grau, e em geral de idade arqueana ou paleoproterozóica, distribuídas nos escudos précambrianos do globo. Os "greenstone belts" do escudo de Yilgarn, no oeste da Austrália e do cinturão Abitibi no Canadá são os principais exemplos e também os principais produtores de ouro no mundo conforme citado acima. No Brasil também representam o principal ambiente geológico para ouro. Mais de 60% do território brasileiro é constituído por escudos Précambrianos que contém Sequências do tipo "greenstone belt" com depósitos cujas reservas somam quase 1.000 t de ouro. Vale ressaltar que neste trabalho estaremos incluindo neste tipo de depósito aqueles associados à seqüências vulcano-sedimentares Précambrianas cujo caráter é ainda pouco definido e também aqueles que, apesar de fazerem parte da seqüência vulcano-sedimentar, podem apresentar uma origem relacionada a eventos geológicos posteriores à formação dessas seqüências, tais como zonas de cisalhamento ou rochas ígneas intrusivas nessas seqüências.

O principal e mais tradicional "greenstone belt" produtor de ouro no Brasil é o do Rio das Velhas no Quadrilátero Ferrífero contendo as importantes minas de Morro Velho, Raposos, Cuiabá etc.

No "greenstone belt" do Rio Itapicuru, Bahia, a principal jazida em operação é a de Fazenda Brasileiro encaixada em xistos máficos dentro de zonas de cisalhamento preenchidas por veios quartzo-carbonáticos. Situação semelhante se dá na jazida Mina III no "greenstone belt" de Crixás em Goiás

Ambientes do tipo "greenstone belt" também foram identificados na província Carajás e

praticamente todos apresentam mineralizações de ouro. No entanto o principal produtor é o Grupo Itacaiúnas (Docege, 1988) de grau metamórfico mais elevado. As principais jazidas são a do Igarapé Bahia e Salobo onde o ouro ocorre associado a sulfetos de Cu.

O Grupo Vila Nova no Amapá também foi identificado como uma possível sequência do tipo "greenstone belt" (Jorge João et al., 1979) onde se localiza a jazida de Salamangone.

Sequências vulcano-sedimentares foram identificados na região Centro-oeste e definidas por Pimentel & Fuck (1992) como arcos magmáticos mais recentes, do Neoproterozoico, com características bastante diversas dos "greenstone belts" mais típicos arqueanos. No entanto, estas são também produtoras de ouro tendo como exemplo as jazidas do Posse, Zacarias e Chapada na região de Mara Rosa (Palermo et al., 2000).

Diversos outros ambientes do tipo "greenstone belt" com potencial aurífero foram identificadas nos escudos brasileiros, podendo-se citar os de Gurupi, no Maranhão; Cumaru, Andorinhas e Inajá ao sul da província Carajás no Pará; Bacajá no norte do Pará; Pitinga próximo à fronteira com o Amapá; Parima em Roraima, Goiás Velho em Goiás; Pitangui e Riacho dos Machados nas proximidades do Quadrilátero Ferrífero, Dianópolis, em Tocantins (Martini, 1998).

DEPÓSITOS ASSOCIADOS A META-CONGLOMERADOS DE IDADE PALEOPROTEROZOICA

Trata-se de um tipo de depósito clássico no mundo tendo como padrão os tradicionais depósitos de ouro associado a urânio e pirita nos membros basais da bacia de Witwatersrand na África do Sul, responsáveis por aproximadamente 1/3 da produção de ouro anual no mundo. A mineralização é do tipo stratabound e estratiforme já que se relaciona a horizontes sedimentares específicos. Os meta-conglomerados são caracteristicamente do Paleoproterozóico e repousam sobre embasamento Arqueano, geralmente em proximidade com ambientes do tipo "greenstone belt", que supostamente serviram como fonte do ouro depositado nos meta-conglomerados.

No Brasil este tipo de depósito ocorre associado aos meta-conglomerados da Formação Córrego do Sítio na região de Jacobina, Bahia, e Formação Moeda, no Quadrilátero Ferrífero. No entanto os depósitos econômicos situam-se apenas em Jacobina, representados pelas minas de Canavieiras e João Belo que conjuntamente apresentam reservas da ordem de mais de 300 t de ouro e uma produção acumulada da ordem de 20 t.

DEPÓSITOS ASSOCIADOS A ITABIRITOS

Este tipo de depósito, genericamente denominados de Jacutingas, tem um caráter regionalizado já que ocorrem exclusivamente associados às formações ferríferas do Supergrupo Minas na região do Quadrilátero Ferrífero e adjacências. São depósitos em geral de pequena tonelagem

podendo no entanto atingir altos teores que no caso da mina de Congo Soco pode variar de 20 a 34gAu/t (Ladeira, 1988). Este ouro é por vezes extraído como subproduto do minério de Ferro e tem como característica peculiar a ocorrência de paládio formando uma liga com ouro.

DEPÓSITOS ASSOCIADOS A SEQUÊNCIAS METASSEDIMENTARES DE NATUREZAS DIVERSAS

Depósitos deste tipo estão aqui definidos como aqueles associados a um ambiente predominantemente metassedimentar cuja contribuição vulcânica, quando presente, é subordinada. Essas sequências são principalmente de idade Proterozóica.

Em Paracatu, Minas Gerais, o depósito do Morro do Ouro apresenta um dos mais baixos teores do mundo, da ordem de 0.6 gAu/t, porém com reservas originais de mais de 100 t de ouro. O depósito está encaixado em metassedimentos plataformais de idade Neoproterozóica e é composto de filitos grafitosos ritmicamente intercalados com sedimentos clásticos e químicos onde o ouro ocorre em finas vênulas de quartzo. Depósitos com características semelhantes ocorrem na região do Rio Guaporé, Mato Grosso do Sul como o depósito de São Vicente, associado ao Grupo Aguapeí do Mesoproterozóico (Martini, 1998).

Na região dos Carajás os depósitos de Águas Claras, com aproximadamente 20 t de ouro e o depósito de Serra Pelada encaixam-se em formações metassedimentares

Há também os depósitos associados às sequências turbidíticas da região de Cuiabá, Mato Grosso, de idade Neoproterozóica, e na região de Brusque, no Rio Grande do Sul, de idade Mesoproterozóica.

O tradicional depósito de sulfetos de Cu sedimentar de Camaquã, Rio Grande do Sul, também foi produtor de ouro como subproduto, embora as reservas tenham sido de apenas cerca de 3 t. O depósito ocorre associado a meta arenitos e conglomerados do Eopaleozóico e a mineralização ocorre em veios ou disseminada no pacote sedimentar.

DEPÓSITOS ASSOCIADOS A INTRUSÕES GRANÍTICAS E VULCÂNICAS ÁCIDAS ASSOCIADAS

A principal área onde foi identificado este tipo de depósito, encontra-se na região do Rio Tapajós e na região de Peixoto de Azevedo, Mato Grosso. Estas duas regiões são tradicionais produtoras de ouro aluvionar em garimpos. No entanto, mais recentemente uma série de depósitos primários tem sido identificados em associação com rochas graníticas intrusivas anorogênicas do Mesoproterozóico, como a Suite Maloquinha, na região do Tapajós e Suite Teles Pires, na região de Peixoto Azevedo. O vulcanismo ácido que acompanhou estas intrusões também são mineralizados e caracterizam um ambiente de vulcanismo continental. Estes depósitos geralmente

ocorrem na forma de stockworks ou veios de quartzo. Na região do Tapajós ocorrem também depósitos associados a intrusões graníticas do Paleoproterozóico assim como mineralizações associadas a sequências vulcano-sedimentares, no entanto as reservas mais significativas até o momento reportadas referem-se apenas aos depósitos aluvionares (Faraco et al. 1996).

Toniolo e Kirchner (1994) também reconheceram na região sul do Brasil ambiente de vulcanismo ácido continental associado a intrusões graníticas com mineralizações de ouro associadas. Ocorrências são conhecidas nas regiões de Lavras do Sul (RS), Itajaí (SC) e Castro (PR).

DEPÓSITOS ALUVIONARES

As jazidas aluvionares são as mais numerosas tendo sido cadastradas quase uma centena segundo dados do PNPO (CPRM, 1998). As reservas conhecidas em cada depósito são, no entanto, em geral pequenas. Algumas exceções se restringem à áreas em que a mineração é conduzida por empresas organizadas como no Rio Jequitinhonha (MG), onde são reportadas cerca de 15,6 t de ouro como subproduto do diamante; Apiacas (MT) com 33 t e Periquitos (RO) com 21,1 t. As jazidas aluvionares foram as que mais produziram ouro no Brasil entre 1965 e 1996 com um total de aproximadamente 371 t seguida pelos depósitos em ambiente tipo "greenstone belt" com 257 t. Deve-se ainda considerar que em muitos casos o ouro em aluviões tem sua fonte primária relacionada às sequências do tipo "greenstone belt".

As principais regiões produtoras em aluviões estão concentradas na Amazônia e são trabalhadas por garimpeiros. A produção oficial apresentada entre 1965 e 1996 na região do Rio Tapajós é de 110 t; na região de Peixoto de Azevedo (Mato Grosso) 44,4 t; Alta Floresta (Mato Grosso) 49,3 t; e nos aluviões do Rio Madeira (fronteira Amazonas Rondônia) alcançou 44,7 t. A natureza das fontes primárias do ouro em algumas destas áreas é ainda desconhecida.

4. DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS JAZIDAS BRASILEIRAS

A produção de ouro no Brasil concentrou-se nos últimos 20 anos principalmente em cinco regiões: Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, Região dos Carajás no sul do Pará, Itapicuru e Jacobina na Bahia e Crixás em Goiás.

REGIÃO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO

A região do Quadrilátero Ferrífero destaca-se como a maior produtora de ouro no período de 1982 e 1999 com uma produção em torno de 140 t de ouro (Thorman et al., 2001), provenientes das minas de Morro Velho, Cuiaba, Sao Bento, Raposos e Itabira que apresentam-se atualmente em operação.

Os depósitos auríferos que ocorrem no Quadrilátero Ferrífero (**Figura 8**) podem ser divididos em três tipos principais:

1° - Depósitos no greenstone belt Rio das Velhas. Estes depósitos podem ser subdivididos em quatro categorias:

(a) Jazidas Hidrotermais em veios de Quartzo-pirita-Au em clorita xistos máficos e ultramáficos. Essas jazidas são de pequeno porte, porém largamente distribuídas nas proximidades de Morro Velho, numa faixa a oeste de São Bartolomeu, a oeste de Caeté e a sudeste de Conselheiro Lafaiete. São reservas pequenas raramente ultrapassando 5 t de Au e os teores variando entre 0.5 e 3 g/t Au.

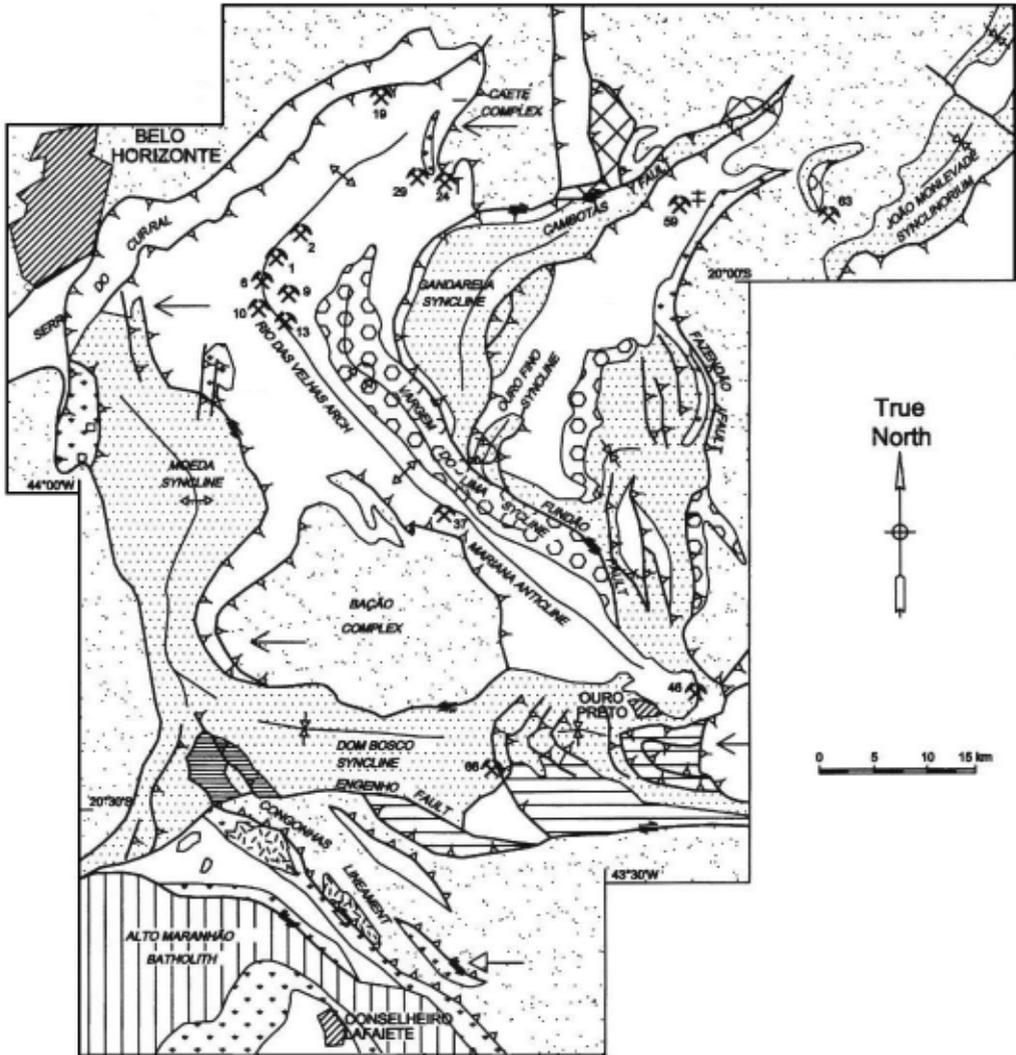
(b) Formação ferrífera bandada (BIF) fortemente sulfetadas com magnetita-pirita±pirrotita±calcopirita-Au e sulfetos menores tipo Raposos, Cuiabá e São Bento. São jazidas de maior porte, com reservas podendo ultrapassar 15 t e teores entre 5 e 10g/t Au

(c) "Lapa seca", ou quartzo-ankerita-albita-clorita xisto com quartzo-pirita+arsenopirita+pirrotita-calcopirita-Au associado com metavulcanicas ácidas ou sedimentos carbonatados tipo Morro Velho. São depósitos longos, ramificados e relativamente delgados, fortemente controlados pelo plunge das dobras, podendo apresentar reservas de até 40 t Au, chegando em 100 t. Seus teores oscilam entre 7 e 12 g/t Au

(d) Turmalinito em quartzo-biotita-carbonato xistos em depósitos concordantes tipo "Lode" com fracos mergulhos, com pirita-arsenopirita-pirrotita-Au-teluretos-Bi minerais, tipo Mina da Passagem, com reservas de até 15 t e teores variando entre 3 e 7 g/t Au. Vários depósitos ao longo da faixa de Passagem representam pequenas mineralizações. Aparentemente não restam mais que 5 t Au em Passagem.

2° - Mineralizações em Itabiritos (Jacutinga): Trata-se de itabirito pulverulento, estruturado, com caolinita, quartzo, hematita, talco, sendo caracterizada pela ausência de sulfetos. A presença de goethita e óxidos de Mn é relativamente frequente. A mineralização segue uma zona específica, concordante nos itabiritos da Formação Ferrífera Itabira. O Au é paladiado, e seus teores variam entre 2 e 5 g/t. Concentrações erráticas e menores de Pt, Sb, Bi, Cu e As podem ser encontradas. Os depósitos de jacutinga aurífera no QF correspondem aos seguintes depósitos conhecidos desde os tempos do Império com suas produções cumulativas: Gongo Soco - 12.887kg; Maquiné - 5.277 kg; Água Quente - 350 kg; Pitangui - 285 kg; Cocais - 207 kg; Cata Preta - 93 kg. Anteriormente a 1900, oriunda de Itabira foi reportada a produção total estimada de 1300 kg de Au. De outros depósitos tais como Boa Vista, Brucutu, Córrego São Miguel, Morro das Almas, Taquaril, não existe produção registrada. Aparentemente desde que a CVRD retomou a produção de Au em Itabira em 1988, a produção média pode ser estimada em 4t/ano, o que permite estabelecer em 15 anos uma produção cumulativa de 60 t.

3° - Mineralizações em lentes de meta-conglomerado da Formação Moeda. São inúmeros pequenos corpos explorados pelos escravos durante o período imperial do Brasil. A dificuldade de acesso, teores baixos e escassez de água não incentivaram aos antigos mineradores a trabalhar esses depósitos. Essas mineralizações estão concentradas nos conglomerados Moeda, particularmente junto aos contatos com os greenstones. São conhecidas as mineralizações de Cata Branca, Joaquina.



LEGENDA

- | | | |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Depósitos de ouro | Grupo Maquiné | } Greenstone belt
Rio das Velhas |
| Cavalcamento | Metavulcânicas / metasedimentos | |
| Falha normal | Grupo Nova Lima | |
| Falha transcorrente | Trondjemites intrusivos | |
| Sinforme, antiforme | Tonalites intrusivos | |
| Sinforme invertido | Granitos - gneiss, migmatitos | |
| | Supergrupos Espinhaço | |
| | Supergrupos Itacolomi | |
| | Supergrupos Minas | |

Figura 8 - Mapa geológico simplificado da região do Quadrilátero Ferrífero com a localização dos principais depósitos de ouro (Baars, 1997).

REGIÃO DO RIO ITAPICURU

Na região do Rio Itapicuru, no leste do estado da Bahia, foram descritas sequências de rochas do tipo " greenstone belt" (" Greenstone Belt do Rio Itapicuru-GBRI") (Kishida et al., 1991; Mello et al.,1996) onde estão hospedadas as jazidas de Fazenda Brasileiro e Maria Preta (**Figura 9**). A mina de Fazenda Brasileiro operada pela CVRD localiza-se na porção meridional do GBRI. A produção media anual é de 5 t de Au (Silva et al., 2001) com reservas de 103,5 toneladas segundo fontes do PNPO (CPRM, 1998). De acordo com dados da CVRD, os teores econômicos de ouro para a operação subterrânea é em média de 6,6 g/t (Silva et al.,2001).

A mineralização esta contida em veios de quartzo-carbonato sulfetos que preenchem zonas de cisalhamento em clorita-magnetita xistos (unidade máfica do GBRI). Os grãos de ouro tem de 15 a 20 micra de diâmetro e estão principalmente associados a arsenopirita e pirita (Silva et al., 2001).

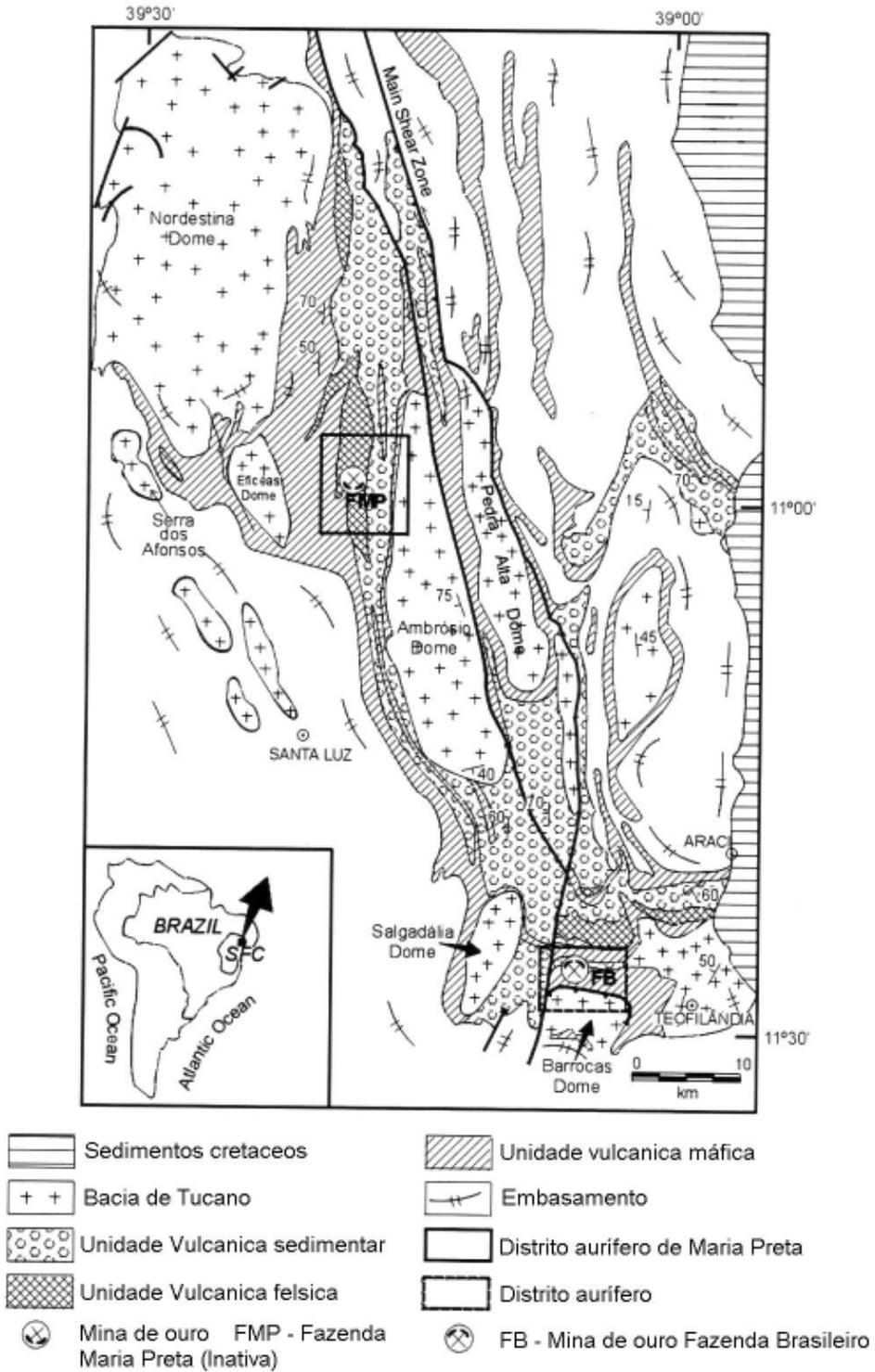


Figura 9 - Mapa geológico do "Greenstone belt" do Rio Itapicuru com a localização das minas de Fazenda Brasileiro (FB) e Fazenda Maria Preta (FMP), (Silva et al., 2001).

REGIÃO DE CARAJÁS

Famosa pela extração de ouro em Serra Pelada (ver capítulo sobre garimpo), a região da Serra dos Carajás no sul do Pará, apresenta um potencial ainda não totalmente conhecido (**Figura 10**). A principal jazida atualmente em exploração é a de Igarapé Bahia operada pela Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), com uma produção acumulada nos últimos 10 anos de aproximadamente 72 t de Au. Salobo constitui outro importante depósito ainda não explorado mas com reservas estimadas em mais de 167 t. Em ambos depósitos o ouro ocorre associado a sulfetos de Cu na rocha primária embora só seja lavrado na porção laterítica do depósito de Igarapé Bahia, e em Salobo ocorre como subproduto do minério de Cu na mineralização primária.

Há controversas a respeito da origem dessas mineralizações (Villas e Santos, 2001). Alguns autores (Huhn e Nascimento, 1997; Tallarico et al., 2000) consideram estes depósitos como do tipo Óxido-Fe-Cu-Au-U-Terras Raras, devido a abundância desses metais e semelhança com o clássico depósito Olympic Dam na Austrália do Sul. Outros no entanto preferem relacioná-lo ao tipo sulfeto maciço vulcanogênico devido a forte predominância de rochas vulcânicas na área da jazida (Almada e Villas, 1999).

O depósito de Águas Claras, com aproximadamente 20 t de ouro encaixa-se em meta-arenitos arqueanos (Silva e Villas, 1998), embora a mineralização aurífera possa estar relacionada à presença de um corpo ígneo gabrótico que se encontra intercalado na seqüência sedimentar. No depósito de Serra Pelada o ouro ocorre disseminado, e associado com elementos do Grupo da Platina, em formações metassedimentares arqueanas compostas por meta-siltitos carbonáticos, manganésíferos e grafitosos com estruturas brechadas. Acredita-se que foram extraídas cerca de 130 t de Au durante o período da garimpagem nos anos 80.

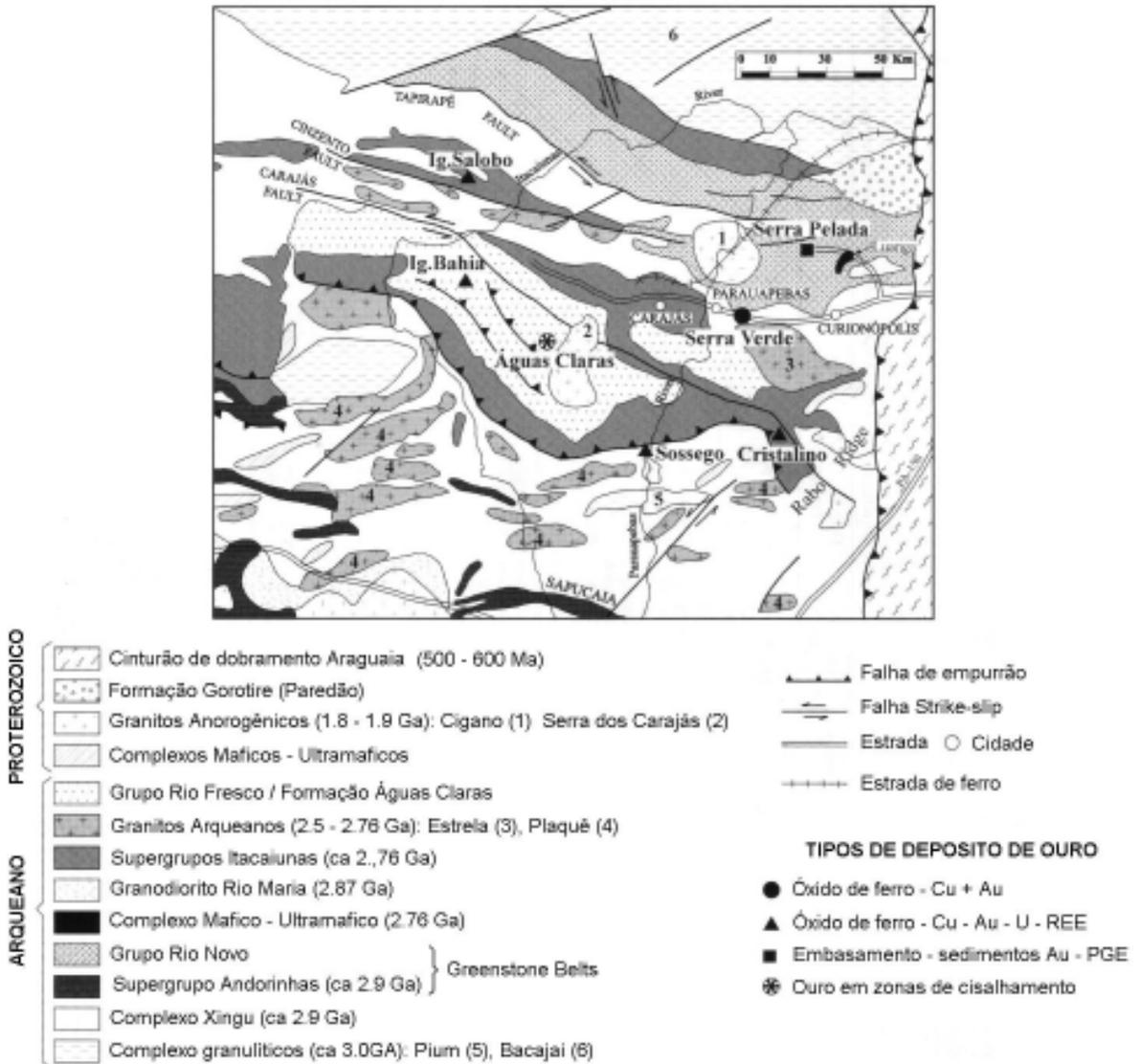


Figura 10 - Mapa geológico simplificado da região da Serra dos Carajás com localização dos principais depósitos de ouro (Villas e Santos, 2001).

REGIÃO DE CRIXÁS

O distrito aurífero de Crixás, no sul de Goiás, encontra-se no "greenstone belt" arqueano de mesmo nome contendo um depósito principal (Mina III, com 65 t de Au), e diversos depósitos menores que estão controlados estruturalmente por zonas de cisalhamento regional tais como os Mina Nova e Pompex.

O ouro ocorre associado a formações ferríferas sulfetadas (pirrotita e arsenopirita) em veios de quartzo e disseminado em xistos carbonosos e máficos. Na jazida de Mina III estima-se que antes da produção, as lentes de sulfeto maciço encerrem cerca de 2 Mt com teores de 12 g/t de Au (Jost et al, 2001).

REGIÃO DE JACOBINA

Os principais depósitos de ouro da Serra de Jacobina na Bahia (minas de João Belo e Canavieiras) estão predominantemente encaixados em metaconglomerados oligomíticos ricos em pirita e mica verde fuchsite (Formação Corrego do Sítio). Pela similitude litológica foram comparadas aos conhecidos depósitos de tipo paleoplacer de Witwatersrand na África do Sul (Molinari e Scarpelli, 1988). No entanto, estudos mais recentes sugerem um modelo epigenético (fluidos hidrotermais tardios) para a formação dessas jazidas já que foram encontradas evidências na região de corpos mineralizados estruturalmente controlados encaixados em quartzitos, rochas máficas e ultramáficas, afetadas pela alteração hidrotermal tardia (Milesi et al. 1996, Teixeira et al. 2001).

Os depósitos de João Belo e Canavieiras apresentam reservas da ordem de mais de 300 t de Au e produção acumulada da ordem de 20 t.

5. CONCLUSÕES

A significativa produção histórica de ouro no Brasil retrata o enorme potencial aurífero das formações geológicas do país. Os investimentos realizados na exploração de ouro, principalmente nos anos 80, ainda que bem menores em relação a outros países tradicionais produtores, trouxeram excelentes retornos aos investidores através de importantes novas descobertas que alavancaram a produção nacional industrializada a níveis sem precedentes. Este resultado só não foi mais proeminente devido à falta de uma política nacional que incentivasse a pesquisa mineral como um todo. Apesar do pouco conhecimento acerca da geologia do território nacional e das reservas de ouro contidas, sabe-se que o grande potencial aurífero encontra-se associado a rochas de idade arqueana a paleoproterozóica, que em geral fazem parte de sequências do tipo "greenstone belts". No entanto, a nova fronteira exploratória no Brasil situa-se na região Amazônica, de geologia ainda menos conhecida.

Nesta região, além dos "greenstone belts" já reconhecidos, ocorrem depósitos ainda pouco definidos, alguns associados a outros metais que também apresentam interesse econômico. O real potencial dessas regiões deve ser apreciado através de estudos metalogenéticos, à luz dos conhecimentos gerados em outras partes do globo, e de desenvolvimento de técnicas exploratórias adaptadas às condições tropicais que dominam a paisagem nessas regiões.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMADA, M.C.O. e Villas, R.N.N., 1999. O depósito Bahia: um possível exemplo de depósito vulcanogênico tipo Besshi arqueano em Carajás. *Rev. Bras. Geoc.* 29:579-592.
- ARANTES, D. e Mackenzie, B.M. 1995. A posição Competitiva do Brasil na Mineração de Ouro. Brasília, DNPM, 102p.
- BAARS, F.J., 1997. The São Francisco Craton. In: M.J. de Wit; L. D Ashwal (eds.). *Greesntone Belts*. Oxford, England. Clareton Press, 529-557 (Oxford Monographs on Geology and Geophysics 35).
- CPRM, 1998. Programa Nacional de Produção de Ouro (PNPO). Mapa de Reservas e Produção de ouro do Brasil, escala 1:7.000.000
- DNPM, 2001. Sumário Mineral. Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília,
- DOCEGEO, 1988. Revisão Litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In. Congresso Brasileiro de Geologia, 35, Belém. Anais SBG: 11-54.
- FARACO, M.T.L.; Carvalho, J.M.A.; Klein, E.L. 1996. Carta Metalogenética da Província Aurífera do Tapajós. Escala 1:500.000, Belém, CPRM.
- GROVES, D. I; Goldfarb, R.J.; da Silva, L.C., 2001. Preface, Gold Deposits of Brazil. *Mineralium Deposita*, 36: 205-206
- HARTMANN, L.A. e Delgado, I. M., 2001. Cratons and orogenic belts of the Brazilian shield and their contained gold deposits. *Mineralium Deposita*, 36: 207-217.
- HUHN, S.R.B. e Nascimento, J.A.S., 1997. São os depósitos cupríferos de Carajás do tipo Cu-Au-U-ETR ? In: Costa, M.L. e Angélica, R.S. (coord.), *Contribuições à Geologia da Amazônia*, FINEP-SBG, p. 143-160.
- JORGE JOÃO, X.S.; Carvalho J.M.A.; Vale, A.G.; Frizzo, S.J.; Martins, R.C. 1979. Projeto Falsino Relatório Final, DNPM/CPRM.
- JOST, H.; Tarso, P.T.F.O, 2001. Gold deposits and occurrences of the Crixás Goldfields, Central Brazil. *Mineralium Deposita*, 36: 358-376.
- KISHIDA, A.; Sena, F.O.; Silva, F.C.A.; 1991. Rio Itapicuru greenstone belt: Geology and gold mineralization. In Ladeira, E. ed. *Brazil Gold'91*. Rotterdam, A.A., Balkema, p. 49-59.
- LADEIRA, E. 1988. Metalogenia dos depósitos de ouro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In Schobbenhaus C. e Coelho, C.E.S. (coord.), *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, V. III, Brasília, DNPM: 301-375.

- LOBATO, L.M.; Ribeiro-Rodrigues; L.C.; Vieira, L.W.R., 2001. Brazil's premier gold province. Part II: geology, and genesis of gold deposits in the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero. *Mineralium Deposita*, 36: 249-277.
- MACKENZIE, B.W. e Doggett, M. 1991. Potencial econômico da exploração e pesquisa de ouro no Brasil. DNPM, 195p.
- MARTINI, S.L., 1998. An overview of main auriferous regions of Brazil. *Rev. Bras. Geoc.*, 28 (3): 307-314.
- MELLO, E.F.; Xavier, R.P.; Tassinari, C.C.G., 1996. A review on the geochronology of the Rio Itapicuru greesntone belt, NE Bahia (Brazil), and the timing of the lode-gold deposit. In *Cong. Bras. Geol.*, 39, Salvador Anais SBG v.7: 273-276.
- MILESI J.P.; Ledru, P.; Johan, V.; Marcoux, E.; Mougeot, R. Lerouge C. Respaut, J.P. Sabaté, P., 1996. Hydrothermal and metamorphic events related to the gold mineralization hosted within detrital sediments in the Jacobina basin. In: *Cong. Bras. Geol.* 39, Salvador Anais v. 7 p. 218-220
- MOLINARI, L. e Scarpelli, W., 1988. Depósitos de ouro de Jacobina, Bahia. In: Schobbenhaus C. e Coelho C.E.S. Coord. Principais depósitos minerais do Brasil Vol. III, Brasília, DNPM p. 463-478.
- PALERMO, N.; Porto, C.G.; Costa, C.N. 2000. The Mara Rosa Gold District, Central Brazil. *Brazilian Contributions to the 31st International Geological Congress, Brazil 2000. Rev. Bras. Geoc.* (no prelo)
- PIMENTEL, M. e Fuck, R.A. 1992. Neoproterozoic Crustal Accretion In Central Brazil. *Geology*, 20: 375-379.
- SILVA, C.M.G. e Villas, R.N.N. 1998. Alteração hidrotermal em arenitos e sills gabróicos arqueanos associado mineralização sulfetada do Prospecto Águas Claras, Serra dos Carajás, PA. In: *Cong. Bras. Geol.* 39, Salvador, Anais, SBG, v. 3: 227-229.
- SILVA, M.G.; Coelho, C.E.S.; Teixeira, J.B.G.; Silva, F.C.A.; Sliva, R.A.; Souza, J.A.B. 2001. The Rio Itapicuru greenstonebelt evolution and review of Gold Mineralization. *Mineralium Deposita*, 36: 345-357.
- TALLARICO, F.H.B.; Oliveira, C.G.; Figueiredo, B.R., 2000. The Igarapé Bahia Cu-Au mineralization, Carajás Province. *Ver. Bras. Geoc.* 30:230-233.
- TEIXEIRA, J.B.G.; Souza, J.A.B.; Silva, M. G.; Leite, C.M.M.; Barbosa, J.S.F.; Coelho, C.E.S.; Abram, M.B.; Filho, V.M.C.; Iyer, S.S.S., 2001. Gold mineralization in the Serra de Jacobina region, Bahia Brazil: tectonic framework and metallogenesis. *Mineralium Deposita*, 36: 332-344.
- THORMAN, C.H.; DeWitt, E.; Maron, M.A.C. Ladeira E.A. ,2001. Major Brazilian Gold Deposits - 1982 to 1999. *Mineralium Deposita*, 36: 218-227.
- TONIOLO, J.A. e Kirchner, C.A. 1994. Mineralizações de ouro no RS e SC. In: *Cong. Bras. Geol.*, 38, Camboriú. *Bol. Res. Exp., Camboriú, SBG.* V. 2: 172-174.
- VIEIRA, F.W.R. e Oliveira, G.A.I. 1988. Geologia do Distrito Aurífero de Nova Lima, Minas Gerais. In Schobbenhaus C. e Coelho, C.E.S. (coord.), *Principais Depósitos Minerais do Brasil, V. III, Brasília, DNPM:* 378-391.
- VILLAS, R.N.N e Santos, M.D., 2001. Gold deposits of the Carajás mineral province: deposit types and metallogenesis. *Mineralium Deposita*, 36: 300-331.

BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS DE OURO

Antonio Eduardo Clark Peres - UFMG

Arthur Pinto Chaves - USP

Fernando Antonio Freitas Lins - CETEM/MCT

Maurício Leonardo Torem - PUC-Rio

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento de minérios de ouro apresenta algumas peculiaridades que o distinguem de outros métodos de tratamento. A espécie submetida ao processo de beneficiamento é uma entidade química em sua forma elementar metálica, caracterizada por elevadas densidade e maleabilidade. O valor de mercado do produto é consideravelmente superior ao da grande maioria dos bens minerais.

Em linhas gerais, as rotas de processamento podem se restringir a uma mera adequação granulométrica do minério às etapas hidrometalúrgicas subseqüentes ou envolver, além da preparação, estágios de concentração. Nesse último caso as propriedades diferenciadoras exploradas são a diferença de densidade e de hidrofobicidade (natural ou induzida) entre o ouro e os minerais a ele associados mais intimamente e os minerais de ganga. As operações de preparação devem preservar as partículas de ouro livre e o beneficiamento como um todo deve priorizar a recuperação do ouro contido, ficando o teor de ouro no concentrado e a rejeição de impurezas como objetivos secundários.

As etapas de preparação estão presentes tanto em circuitos em que ocorre concentração prévia dos minérios quanto naqueles em que o minério é submetido diretamente à extração hidrometalúrgica.

2. PREPARAÇÃO

A preparação abrange britagem, peneiramento, moagem e classificação.

BRITAGEM

A britagem primária pode ser realizada tanto em britadores de mandíbulas de dois eixos quanto em britadores de impacto (Chaves e Peres, 1999).

Nos britadores de mandíbulas (**Figura 1**) os elementos mecânicos ativos são uma placa metálica móvel (mandíbula móvel), que se move em movimento recessivo (aproxima-se e afasta-se) de uma placa metálica fixa (mandíbula fixa). A distância entre as duas mandíbulas na extremidade superior do britador é designada como "gape". O fragmento de rocha ou minério a ser britado é introduzido no espaço entre as duas mandíbulas e, durante o movimento de aproximação, é esmagado. Os fragmentos resultantes escoam para baixo, durante o movimento de afastamento, cada qual se deslocando até uma posição em que fique contido pelas mandíbulas e seja novamente esmagado na aproximação seguinte da mandíbula móvel. A mandíbula móvel movimentada-se em torno de um eixo cêntrico. O movimento é gerado por um outro eixo, excêntrico, que aciona uma biela. Esta biela está ligada a duas placas rígidas de metal, chamadas "abanadeiras". A abanadeira da direita tem sua extremidade à direita fixa. A extremidade da esquerda sobe e desce com o movimento da biela, percorrendo um arco de círculo e empurrando a ponta inferior da biela para a frente e depois retornando com ela. A abanadeira da esquerda tem um movimento mais complexo: sua ponta direita sobe e desce e vai para a frente e retorna, transmitindo esses movimentos para a mandíbula, à qual está presa pela sua extremidade esquerda. Como a mandíbula móvel está presa pelo eixo cêntrico, o movimento que ela tem liberdade para fazer é percorrer um arco de círculo, aproximando e afastando a sua extremidade inferior da mandíbula fixa (abrindo e fechando). Todo o conjunto mandíbula móvel - abanadeira esquerda - biela - abanadeira direita é mantido solidário e rígido por uma outra peça, o tirante, que é aparafusado à carcaça do britador. A abanadeira direita apoia-se num calço, de tamanho variável, cujo efeito é aumentar ou diminuir a distância entre as extremidades inferiores das mandíbulas - a "abertura" do britador. Nota-se na Figura 1 a presença de um volante (na realidade são 2, mas o outro está no plano anterior ao corte). Estes volantes têm a função principal de armazenar energia cinética durante a operação do britador, que é intermitente, o equipamento passando períodos operando em vazio, isto é, sem receber alimentação. Nestes períodos, o volante gira e acumula energia cinética, que será dispendida no momento em que o britador for alimentado e tiver que quebrar as partículas entre as mandíbulas. Desta forma o motor do equipamento é aliviado. A outra função de um dos volantes é trabalhar como uma grande polia, acionada por correias em V, a partir do motor. Isto é vantajoso, porque vale como um dispositivo de segurança: em caso de travamento do britador (por exemplo por causa de um fragmento grande demais para ser britado), as correias patinam ou acabam por se romperem, protegendo o motor.

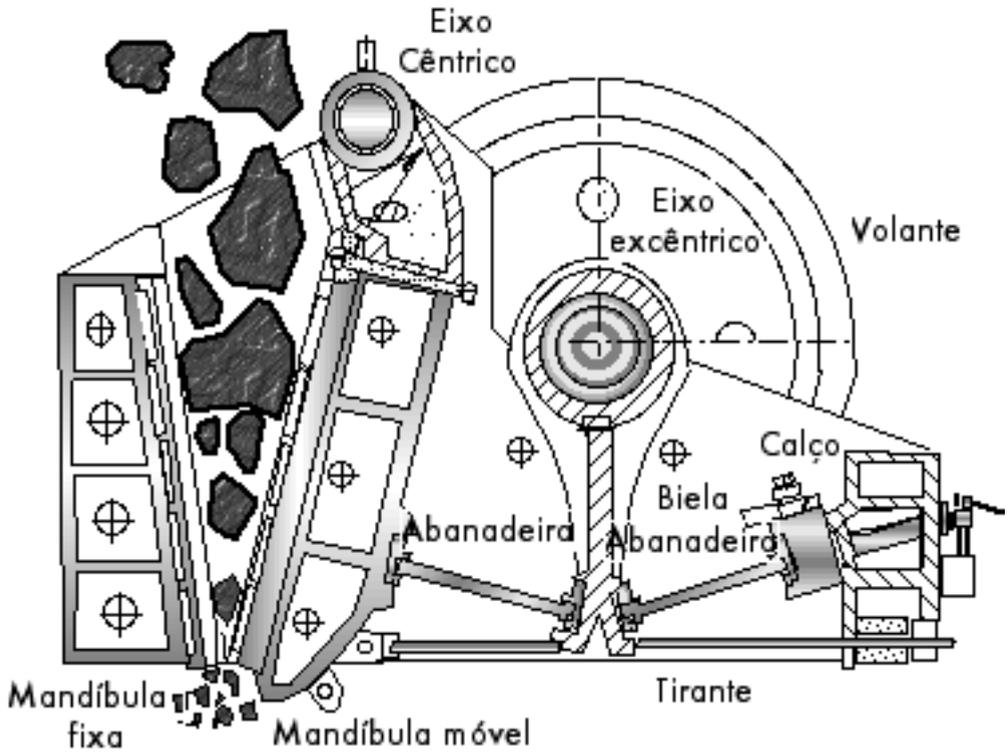


Figura 1 - Corte de um britador de mandíbulas de dois eixos

Os britadores de impacto (**Figura 2**) convencionais se caracterizam por desgaste elevado e por isto estão limitados a materiais não abrasivos. Apresentam menor investimento de capital e maior rendimento energético. A ação mecânica é o impacto dos martelos ou barras de impacto sobre as partículas e a transformação de sua energia cinética em fratura. A carcaça é projetada especialmente de forma a fragmentar as partículas impactadas contra a mesma. A descarga é livre e a câmara é grande, para permitir a movimentação das partículas e passagem de blocos de grandes dimensões. Em alguns modelos a posição das barras de impacto pode ser ajustada horizontalmente, de forma a regular a granulometria do produto.

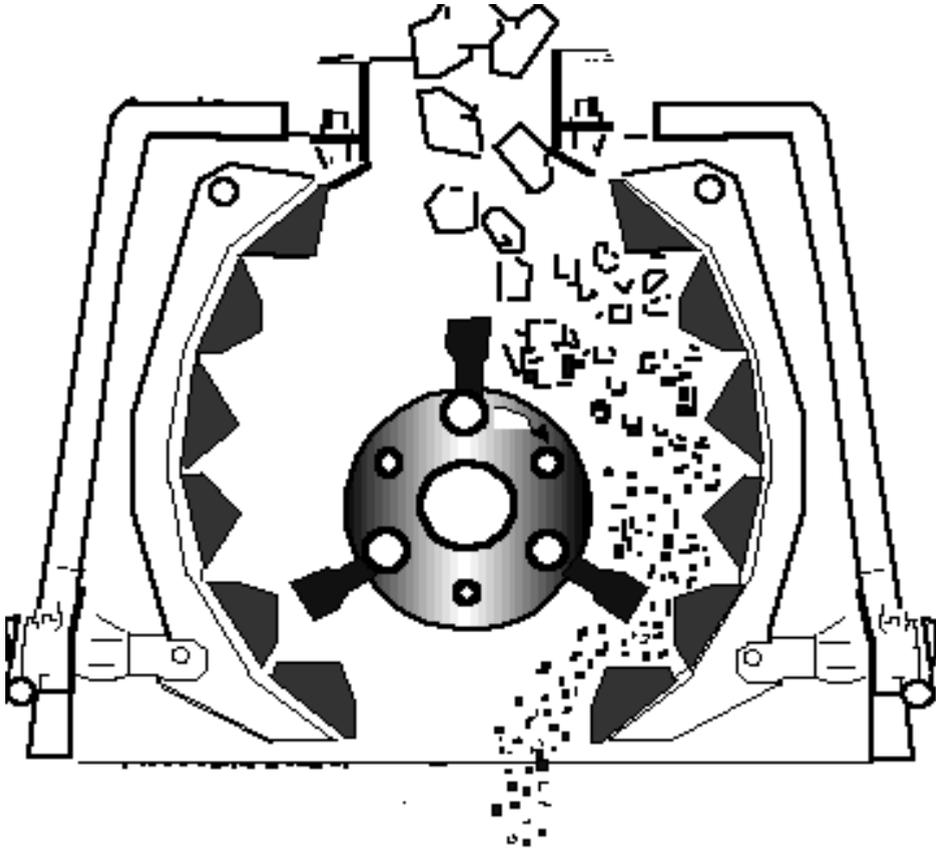


Figura 2 - Britador de impacto

Nas britagens secundária e terciária são empregados britadores cônicos (Chaves e Peres, 1999). Essas máquinas pertencem à família dos britadores giratórios. Em comparação com os britadores giratórios propriamente ditos, apresentam altura do cone reduzida em relação ao diâmetro da base e o manto fecha-se no topo, permitindo melhor aproveitamento do volume da câmara. Os fabricantes fornecem equipamentos com diferentes desenhos de câmara para grossos, médios e finos, de modo que a distribuição granulométrica do produto passante na abertura na posição fechada varia, respectivamente, entre 60%, 68% e 75%. Os aparelhos usados na britagem secundária são designados como britador cônico ou cônico "standard"; os empregados na britagem terciária são mais curtos e de câmara mais fechada, sendo chamados de "short head" (**Figura 3**).

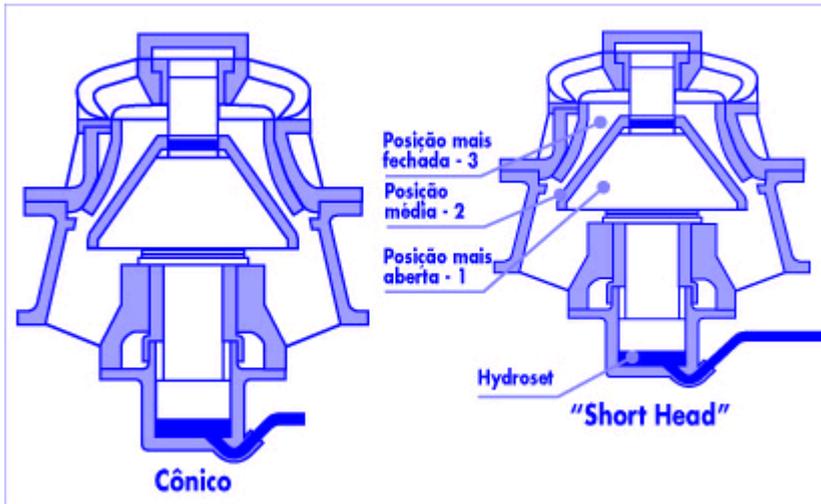


Figura 3 - Britadores cônico "standard" e "short head"

PENEIRAMENTO

Nos circuitos de britagem de minérios de ouro no Brasil são empregadas peneiras vibratórias convencionais, constituídas por um chassi robusto, apoiado em molas, um mecanismo acionador do movimento vibratório e um, dois ou três suportes para as telas ("decks") (Chaves e Peres, 1999). No peneiramento de partículas grosseiras é necessário revestir as paredes internas do chassi com placas de material resistente à abrasão. Quando se peneiram populações contendo tamanhos variados numa malha de abertura pequena é muito conveniente a colocação de um "deck" de alívio ou proteção, com uma tela grossa e forte, que recebe o impacto e o esforço mecânico das partículas maiores. Ao final os "oversizes" das duas frações são reunidos gerando um produto único. As peneiras vibratórias inclinadas têm inclinações variando entre 15° e 35° e transportam o material do leito a uma velocidade de 18 a 36m/min, dependendo da inclinação. As peneiras horizontais transportam o material à velocidade de 12m/min. As peneiras vibratórias inclinadas têm um movimento vibratório circular ou elíptico, que faz com que as partículas sejam lançadas para cima e para a frente, de modo que possam se apresentar à tela várias vezes, sempre sobre aberturas sucessivas. Este movimento vibratório causa a estratificação do conjunto de partículas sobre a tela, de modo que as maiores fiquem por cima e as menores por baixo.

A análise do peneiramento pode ser feita considerando-se peneiramento coletivo ou individual das partículas (Chaves e Peres, 1999). A peneira exerce três ações independentes e distintas sobre a população de partículas alimentadas: transporte das partículas ao longo da peneira, estratificação do leito, ficando as partículas maiores por cima e as menores por baixo e o peneiramento propriamente dito. O comportamento coletivo é ilustrado na **Figura 4**, que mostra o corte ideal do leito de partículas sobre o "deck" de uma peneira eficiente. Apresenta-se também a quantidade de material passante ao longo do leito. O comportamento individual leva em conta a comparação entre o diâmetro d da partícula e a abertura a da tela.

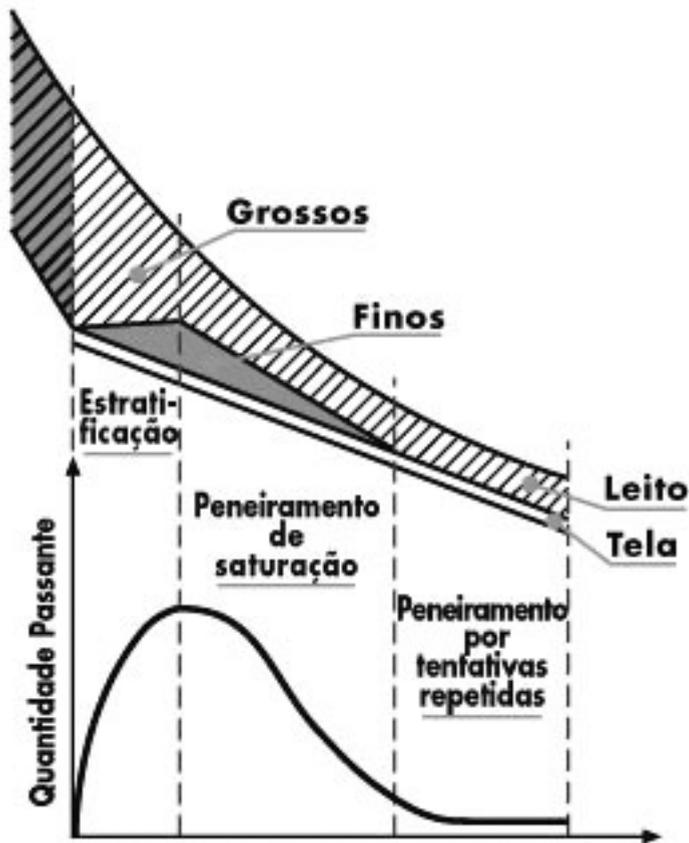


Figura 4 - Comportamento coletivo das partículas

Cinco situações ficam caracterizadas (**Figura 5**):

$d > 1,5 a$ - as partículas escorrem sobre a tela e se encaminham para o "oversize", sem acarretar problemas em termos de eficiência de peneiramento; podem causar problemas operacionais devido ao peso elevado, solucionados com a introdução de um "deck" de alívio;

$1,5 a > d > a$ - também se encaminham para o "oversize" mas, em suas tentativas de passar, podem acabar presas em alguma abertura, reduzindo a capacidade de peiramento; o problema pode ser minimizado mediante regulagem da amplitude e da frequência;

$a > d > 0,5 a$ - essas partículas só atravessam a tela quando caem sobre a malha numa posição conveniente, exigindo um número elevado de tentativas para passar; constituem a chamada faixa crítica de peneiramento;

$d < 0,5 a$ - atravessam a abertura da malha com facilidade;

$d \ll 0,5 a$ - deveriam ter comportamento semelhante ao da classe anterior, mas devido à umidade podem recobrir a superfície das partículas maiores; uma solução para o problema seria o peneiramento a úmido.

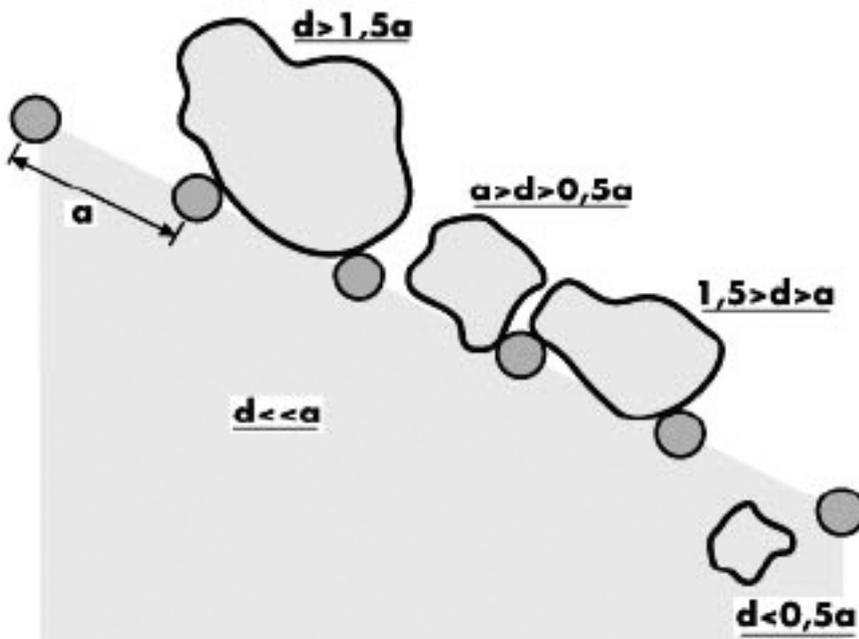


Figura 5 - Comportamento individual das partículas

MOAGEM

Os moinhos empregados em cominuição de minérios de ouro no Brasil são moinhos de bolas (Chaves e Peres, 1999), enquadrados na categoria de moinhos de carga cadente (Figura 6). São constituídos de um corpo cilíndrico que gira em torno do seu eixo. A carcaça é feita de chapa calandrada e soldada, com espessura entre 1/100 e 1/75 do diâmetro do moinho, fechada nas duas extremidades por peças de aço fundido chamadas tampas, cabeças ou espelhos ("heads"). São sempre revestidos internamente por material resistente ao desgaste, metálico ou de borracha. Fazem parte das tampas dois pescoços, ou munhões, que sustentam todo o moinho (carcaça, revestimento, tampas, corpos moedores,

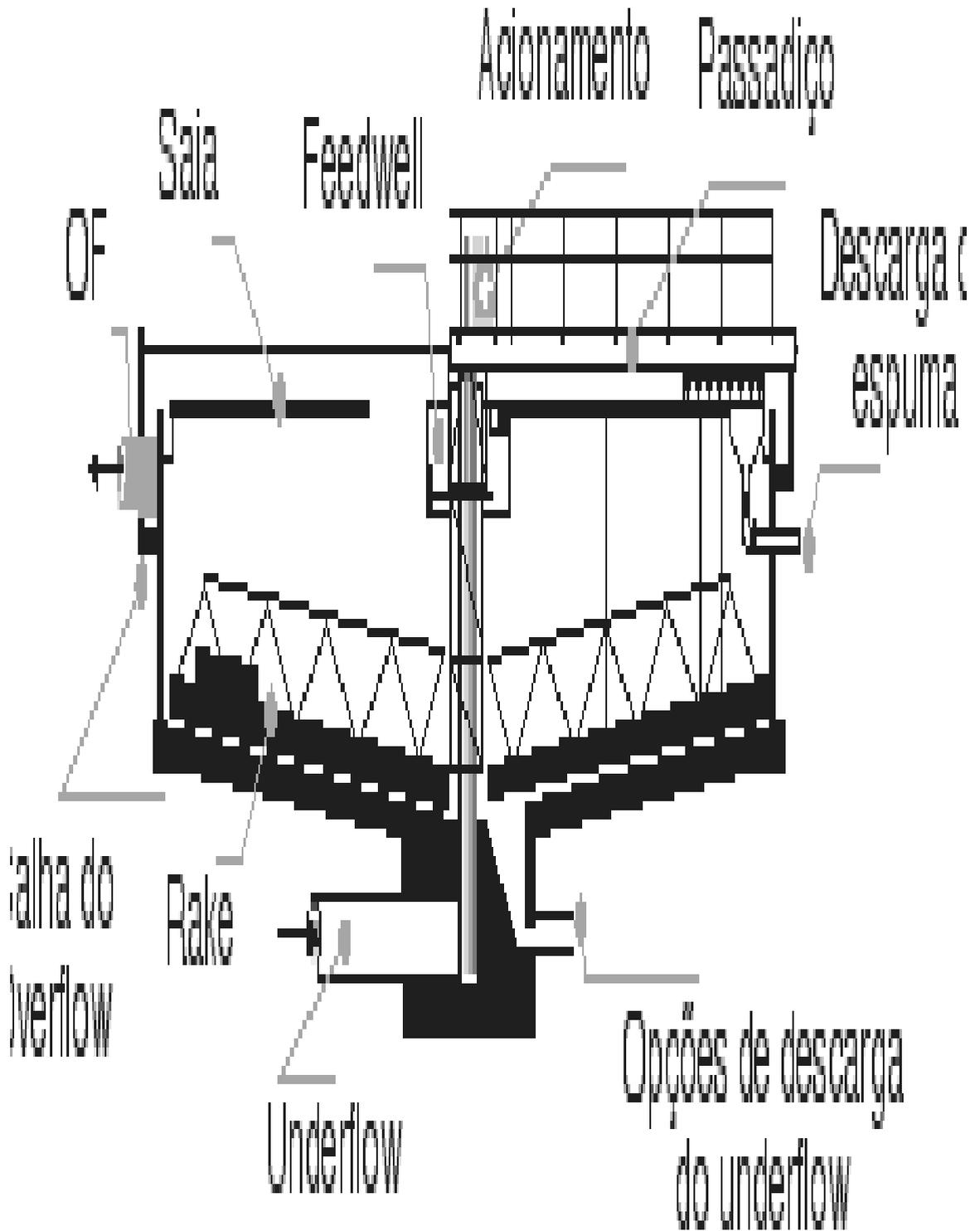


Figura 6 - Moinho de carga cadente

minério e água) e giram dentro de mancais. Nunca é demais enfatizar o peso enorme que esses peçoços suportam. Os fabricantes fornecem moinhos de diâmetros pré-definidos; isto porque, do ponto de vista da fabricação do equipamento, é muito fácil alterar o comprimento do moinho, que é feito, como já dito, de chapa calandrada e soldada.

Já as tampas são feitas de aço fundido, os moldes de fundição são muito caros e os fabricantes dispõem de número restrito dos mesmos. O acionamento é feito por coroa e pinhão, a coroa sendo solidária ao moinho e externa à carcaça, fabricada em duas metades, aparafusadas, geralmente em aço fundido. Os dentes são retos até potências de 400 HP e helicoidais acima disso. O acionamento deve ser instalado do lado oposto ao da alimentação (lado da descarga), de modo que algum eventual entupimento que implique em derramamento da polpa de alimentação não venha a atingir a coroa, que é uma peça de usinagem muito cara.

CLASSIFICAÇÃO

Classificação consiste em separar uma população de partículas em duas outras, uma com proporção significativamente maior de partículas grosseiras ("underflow"), outra com proporção significativamente maior de partículas finas ("overflow") (Chaves et alii, 1996). De maneira geral a classificação é executada com um dos objetivos: (1) selecionar partículas suficientemente finas (portanto com elevado grau de liberação) para alimentar o processo de concentração (especialmente a flotação) e aquelas que devem retornar ao moinho; (2) eliminar partículas muito finas, nocivas à etapa subsequente, operação conhecida como deslamagem.

Durante décadas a classificação foi realizada em classificadores espirais. Há cerca de 50 anos esses equipamentos passaram a ser substituídos por hidrociclones, ou simplificados, ciclones (**Figura 7**, Masini et alii, 1980), invenção do Dutch State Mines Department (Holanda). Hoje é considerado equipamento padrão para classificação fina, entre 850 mm e 2 mm. Vantagens do ciclone em relação a classificadores espirais são: capacidade elevada em termos de volume ou área ocupada, facilidade de controle operacional, operação relativamente estável e entrada em regime em curto período de tempo, manutenção fácil e facilitada por um projeto bem feito, investimento baixo viabilizando a colocação de unidades de reserva. As desvantagens são: custo operacional maior (devido à energia gasta no bombeamento), incapacidade de armazenar grande volume de polpa e, com isso, de ter efeito regulador, menor eficiência de classificação. Essa última característica, no caso do fechamento de circuitos de moagem, pode se transformar em vantagem, já que uma certa quantidade de finos pode afetar a reologia da polpa de forma a tornar mais eficiente a moagem.

A compreensão do funcionamento do ciclone fica facilitada a partir da análise de sua operação com água apenas. A polpa de alimentação adquire um movimento circular, ou mais precisamente um escoamento rotacional, dentro da porção cilíndrica do ciclone. As únicas opções para a saída da água alimentada são o "apex" e o "vortex finder". A maior

parte da água sai pelo "vortex finder", devido à sua maior secção. No interior do ciclone toda a água gira no mesmo sentido, mas parte dela tem uma componente vertical de velocidade descendente e se dirige para o "apex" (vórtice descendente) e a outra tem um sentido ascendente e se dirige para o "vortex finder" (vórtice ascendente). As principais características desse escoamento são: a velocidade angular varia diretamente com a pressão de alimentação; a velocidade linear varia diretamente com a velocidade angular para um dado diâmetro de ciclone (em ciclones de diâmetro grande é possível obter elevadas velocidades lineares com pequenas velocidades angulares, pequenas pressões; ciclones de pequeno diâmetro exigem pressões elevadas para a obtenção de velocidades lineares adequadas); para uma mesma pressão, ciclones de diâmetros crescentes apresentarão velocidades lineares crescentes; o movimento da massa fluida acarreta o aparecimento de uma pressão negativa que provoca sucção de ar para dentro do ciclone, através do "apex" (esse ar mistura-se ao vórtice ascendente e sai pelo "overflow").

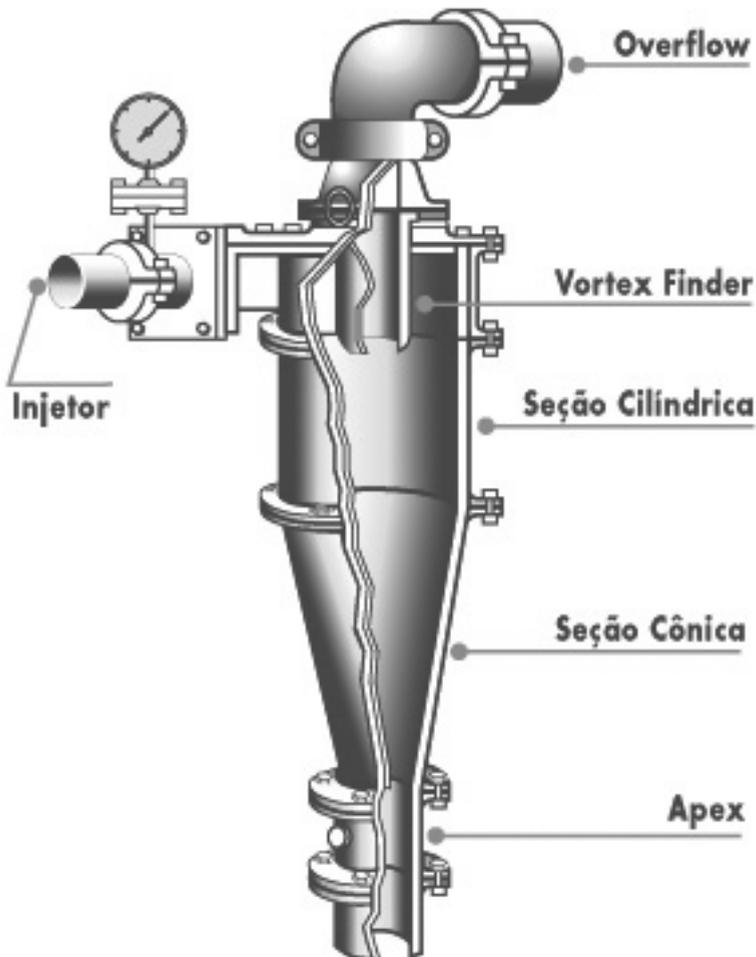


Figura 7 - Ciclone típico

Considerando-se a presença de partículas sólidas, o movimento circular gera uma força centrífuga que impele as partículas em direção às paredes do ciclone. As partículas ficam sujeitas à velocidade centrífuga que tende a arrastá-las em direção às paredes do ciclone e à velocidade vertical imposta pelo movimento da água dentro do ciclone: no sentido descendente nas regiões próximas à periferia, onde a massa de polpa está sendo descarregada pelo "underflow", e no sentido ascendente nas regiões centrais, onde a polpa está sendo descarregada pelo "overflow". As partículas mais grosseiras têm massa maior e por isso afundam mais depressa no campo centrífugo, ocupando o volume do ciclone próximo às paredes. As partículas finas também tendem a ser projetadas em direção às paredes, mas como o espaço já está ocupado pelas partículas grosseiras são empurradas para o centro do ciclone. Partículas extremamente finas se incorporam ao meio líquido e se dividem entre "underflow" e "overflow" de acordo com a partição de água entre esses fluxos

3. CONCENTRAÇÃO GRAVÍTICA

O método mais adequado para o processamento de um minério de ouro é determinado por muitos fatores como a mineralogia dos minerais portadores de ouro e dos minerais de ganga, o tipo de padrão de liberação dos minerais portadores de ouro e o tamanho da partícula de ouro, entre outros (Lins, 2000).

Tipicamente, as partículas livres de ouro de tamanho maiores que 200 μm podem ser recuperadas eficientemente por métodos gravíticos. Quando o ouro está associado a sulfetos, o processamento usual inclui a cominuição do minério e subsequente liberação, seguida de uma etapa de flotação antes da cianetação. Com os minérios de natureza refratária, é comum o emprego de ustulação ou lixiviação à pressão ou bacteriana previamente à cianetação (Lins, 2000). A concentração de minérios de ouro no Brasil é praticada por métodos gravíticos e por flotação.

Os aparelhos mais empregados na separação gravítica de minérios de ouro são os jígues, as mesas vibratórias (ou oscilatórias) e os concentradores centrífugos. Na década de 80 surgiram grandes novidades no campo da concentração gravítica com o lançamento no mercado dos concentradores Knelson e Falcon e de aparelhos fabricados pela empresa Bartles-Mosley, frutos da genialidade de Richard Mosley. Infelizmente uma pendência entre Bartles e Mosley pôs fim à sociedade entre eles. Os direitos de fabricação dos equipamentos ficaram com Bartles, porém não houve continuidade da produção sem a genialidade de Mosley. Este criou uma nova empresa, mas foi obrigado a desenvolver novos equipamentos, como o Multy Gravity Separator (MGS), aparelho caro e de difícil operação. O falecimento de Richard Mosley, em junho de 1995, pôs fim a essa era. Na década de 90 surgiu na Austrália o jigie centrífugo, que tem mostrado resultados promissores. Neste trabalho, vamos nos ater à descrição dos jígues convencionais, das mesas vibratórias e dos concentradores centrífugos Knelson e Falcon.

CRITÉRIO E EFICIÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO GRAVÍTICA

O critério de concentração (CC) é usado em uma primeira aproximação e fornece uma idéia da facilidade de se obter uma separação entre minerais através de processos gravíticos, desconsiderando o fator de forma das partículas minerais. O critério de concentração - originalmente sugerido por Taggart, com base na experiência industrial - aplicado à separação de dois minerais em água é definido como segue (Burt, Lins, 1998):

$$CC = (\rho_p - 1) / (\rho_l - 1)$$

onde ρ_p é a densidade do mineral pesado e ρ_l a do mineral leve, considerando-se a densidade da água igual a 1,0.

Para o para wolframita e quartzo, por exemplo, a relação acima assume os valores:

$$CC = (7,5 - 1) / (2,65 - 1) = 3,94$$

A **Tabela 1** mostra a relação entre o critério de concentração e a facilidade de se fazer uma separação gravítica.

Tabela 1: Significado do critério de concentração (CC)

CC	Significado
> 2,5	Separação eficiente até 200 malhas
2,5 - 1,75	Separação eficiente até 100 malhas
1,75 - 1,50	Separação possível até 10 malhas, porém difícil
1,70 - 1,20	Separação possível até 1/4", porém difícil

De acordo com Burt, o critério de concentração (CC) pode ser muito útil se a forma das partículas for considerada; caso contrário, surpresas desagradáveis quanto à eficiência do processo podem se verificar na prática.

De qualquer modo, a tabela acima indica a dificuldade de se alcançar uma separação eficiente quando tratando frações abaixo de 200 malhas (74 mm). Aquele critério de concentração, no entanto, foi sugerido com base em equipamentos que operam sob a gravidade; a introdução da força centrífuga amplia a possibilidade de uma separação mais eficiente com materiais finos e superfinos.

JIGUES E MESAS

a) Jigue

O processo de jigagem é provavelmente o método gravítico de concentração mais complexo, por causa de suas contínuas variações hidrodinâmicas. Nesse processo, a separação dos minerais de densidades diferentes é realizada em um leito dilatado por uma corrente pulsante de água, produzindo a estratificação dos minerais (**Figura 8**) (Lins, 1998).

Existem duas abordagens para a teoria de jigagem, a clássica, hidrodinâmica - a qual iremos nos ater aqui - e a teoria do centro de gravidade. O conceito clássico considera o movimento das partículas, cuja descrição típica foi feita por Gaudin, que sugeriu que três mecanismos estão envolvidos: sedimentação retardada, aceleração diferencial e consolidação intersticial.

Grande parte da estratificação supostamente ocorre durante o período em que o leito está aberto, dilatado, e resulta da sedimentação retardada, acentuada pela aceleração diferencial. Estes mecanismos colocam os grãos finos/leves em cima e os grossos/pesados no fundo do leito. A consolidação intersticial, durante a sucção, põe as partículas finas/pesadas no fundo e as grossas/leves no topo do leito. Os efeitos de impulsão e sucção, se ajustados adequadamente, devem resultar em uma estratificação quase perfeita, segundo a densidade dos minerais (Lins, 1998).

Os jigues são classificados de acordo com a maneira pela qual se efetua a dilatação do leito. Nos jigues de tela móvel, já obsoletos, a caixa do jigue move-se em tanque estacionário de água (ex.: jigue Hancock). Os jigues de tela (ou crivo) fixa, nos quais é a água que é submetida ao movimento, são subclassificadas segundo o mecanismo de impulsão da água. Nesses, a tela, na maioria dos casos, é aberta, quer dizer, o concentrado passa através da mesma.

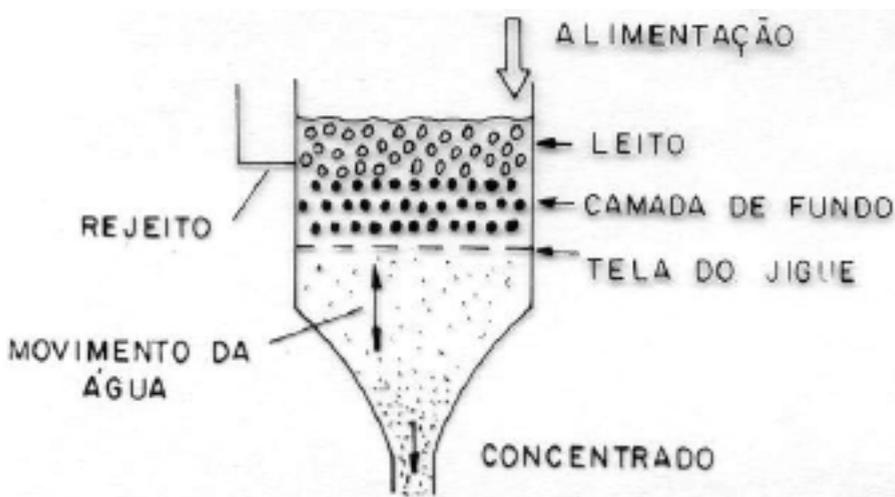


Figura 8 - Esquema simplificado de um jigue.

O jigue de diafragma tipo Denver é o representante mais conhecido dessa subclasse. O impulso da água é causado pelo movimento recíproco de um êmbolo com borda selada por uma membrana flexível que permite o movimento vertical sem que haja passagem da água pelos flancos do mesmo. Este movimento se faz em um compartimento adjacente à câmara de trabalho do jigue e resulta da ação de um eixo excêntrico. No jigue Denver original há uma válvula rotativa comandada pelo excêntrico que só dá passagem à entrada de água na câmara durante o movimento de ascensão do diafragma, ou seja, atenua o período de sucção do leito, melhorando as condições para que haja a sedimentação retardada das partículas através de um leito menos compactado. No entanto, em casos de minérios com finos valiosos, a recuperação dependerá de um período de sucção (consolidação intersticial) acentuado. As chances de se obter um concentrado mais impuro, no entanto, aumentam, uma vez que as partículas finas e leves passam a ter maior oportunidade de um movimento descendente intersticial (Lins, 1998).

O jigue tipo Denver é geralmente utilizado no Brasil na jigagem terciária de minérios aluvionares auríferos e de cassiterita ou na etapa de apuração, que seria a etapa final de concentração. Os jigues tipo Denver fabricados no Brasil não possuem válvula rotativa para admissão de água, sendo portanto mais apropriados à recuperação dos finos pesados.

Nos jigues tipo Yuba o diafragma se movimenta na parede da câmara. No jigue Pan-American o diafragma se situa diretamente embaixo da câmara, movimentando-se verticalmente. Esses jigues são bastante empregados na concentração primária e secundária de aluviões no Brasil e na América do Norte, em instalações fixas ou móveis, ou em dragas. Na África do Sul o jigue Yuba é empregado em algumas instalações no circuito de moagem, para recuperar a pirita já liberada e partículas de ouro; os concentrados dos jigues contêm de 20 a 40 % da pirita do minério, com teor de 38 % deste mineral e 25 a 35 % do ouro livre (Lins, 1998).

Pode-se citar ainda o jigue que tem a secção de trabalho trapezoidal, ao invés de retangular como é comum nos jigues mencionados anteriormente. O jigue trapezoidal é utilizado freqüentemente na concentração secundária de aluviões auríferos e de cassiterita. Há alguns anos foi desenvolvido o jigue circular (IHC) que consiste no arranjo de vários jigues trapezoidais, formando um círculo, com a alimentação distribuída centralmente. Como o fluxo tem a sua componente horizontal de velocidade diminuída, estes jigues são particularmente apropriados para a recuperação de minerais finos pesados, como a cassiterita e o ouro de aluviões; apresentam ainda a vantagem de consumir menos água e ocupar menor espaço que os jigues retangulares, para uma mesma capacidade (Lins, 1998).

Na ex-União Soviética a participação dos placers na produção de ouro era muito significativa, sendo os jigues bastante utilizados nas dragas, comumente tratando o rejeito das calhas.

A abertura da tela do jigue deve ser entre duas e três vezes o tamanho máximo das partículas do minério. Como dimensão média das partículas da camada de fundo (ragging), natural ou

artificial, deve-se tomar aquela igual ao dobro da abertura da tela, e com variações nessas dimensões, não sendo recomendável uma camada de fundo de um só tamanho. As condições do ciclo de jigagem devem ser ajustadas para cada caso, citando-se apenas como diretriz que ciclos curtos e rápidos são apropriados a materiais finos, o contrário para os grosseiros.

Uma variável importante é a água de processo, que é introduzida na arca do jig, sob a tela. Não deve haver alteração no fluxo dessa água, pois perturba as condições de concentração no leito do jig. É recomendável que as tubulações de água de processo para cada jig, ou mesmo para cada câmara do jig, sejam alimentadas separadamente a partir de um reservatório de água, por gravidade. É comum, no entanto, que as instalações gravíticas no Brasil não prestem a devida atenção a esse aspecto.

b) Mesa

A mesa vibratória ou oscilatória típica consiste de um deck de madeira revestido com material com alto coeficiente de fricção (borracha ou plástico), parcialmente coberto com ressaltos, inclinado e sujeito a um movimento assimétrico na direção dos ressaltos, por meio de um mecanismo que provoca um aumento da velocidade no sentido da descarga do concentrado e uma reversão súbita no sentido contrário, diminuindo suavemente a velocidade no final do curso (Lins, 1998).

Os mecanismos de separação atuantes na mesa oscilatória podem ser melhor compreendidos se considerarmos separadamente a região da mesa com riffles e a região lisa. Naquela, as partículas minerais, alimentadas transversalmente aos riffles, sofrem o efeito do movimento assimétrico da mesa, resultando em um deslocamento das partículas para a frente; as pequenas e pesadas deslocando-se mais que as grossas e leves. Nos espaços entre os riffles, as partículas estratificam-se devido à dilatação causada pelo movimento assimétrico da mesa e pela turbulência da polpa através dos riffles, comportando-se este leito entre os riffles como se fosse um jig em miniatura - com sedimentação retardada e consolidação intersticial (improvável a aceleração diferencial) - fazendo com que os minerais pesados e pequenos fiquem mais próximos à superfície que os grandes e leves (**Figura 9**).

As camadas superiores são arrastadas por sobre os riffles pela nova alimentação e pelo fluxo de água de lavagem transversal. Os riffles, ao longo do comprimento, diminuem de altura de modo que, progressivamente, as partículas finas e pesadas são postas em contato com o filme de água de lavagem que passa sobre os riffles. A concentração final tem lugar na região lisa da mesa, onde a camada de material apresenta-se mais fina (algumas partículas de espessura). A resultante do movimento assimétrico na direção dos riffles e da velocidade diferencial em escoamento laminar, perpendicularmente, é o espalhamento dos minerais segundo o esquema mostrado na figura 9c. É provável também que haja a ação das forças de Bagnold oriundas do movimento da mesa e do fluxo de polpa sobre esta.

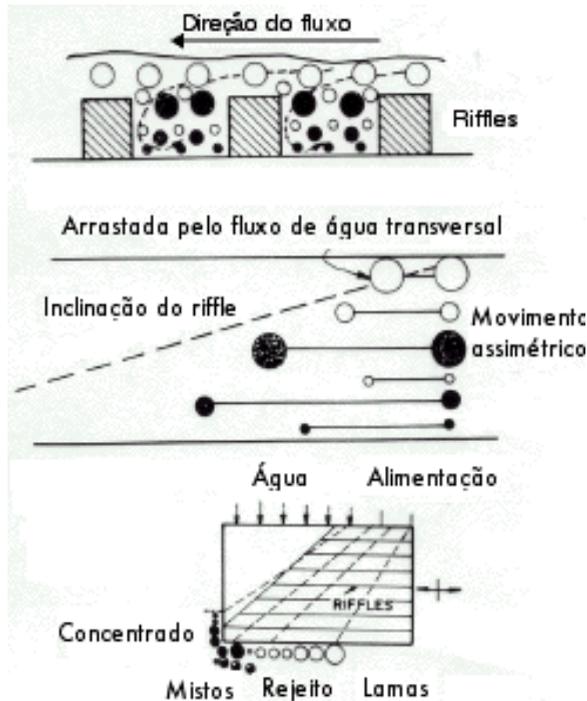


Figura 9 - Mesa oscilatória.

A mesa oscilatória é empregada há várias décadas, sendo um equipamento disseminado por todo o mundo para a concentração gravítica de minérios e carvão. É considerada de modo geral o equipamento mais eficiente para o tratamento de materiais com granulometria fina. Sua limitação é a baixa capacidade de processamento (< 2 t/h), fazendo com que seu uso, particularmente com minérios de aluviões, se restrinja às etapas de limpeza. É um equipamento muito usado na limpeza de concentrado primário ou secundário de minérios de ouro livre e minérios aluvionares.

Quando tratando minérios de granulometria muito fina, a mesa oscilatória opera com menor capacidade (< 500 kg/h), sendo comum a colocação, após uma série de 6 a 10 riffles, de ripas de altura um pouco maior e mais larga para criar melhores condições de sedimentação; é a chamada mesa de lamas.

CONCENTRADORES CENTRÍFUGOS

A operação dos concentradores centrífugos se baseia no princípio de se aumentar o efeito gravitacional visando uma maior eficiência na recuperação de partículas finas. Surgiram no Canadá substituindo equipamentos rudimentares como as calhas ("sluice boxes"). Merecem destaque no presente os concentradores centrífugos Knelson (Knelson e Jones, 1994) e Falcon (Falcon Concentrators Inc., 1998) ambos canadenses.

Concentrador Knelson

Ainda na década de 80 a Knelson solucionou o problema de se aumentar a força centrífuga sem perda de fluidização do leito concentrador, fator que estende a utilização do equipamento a faixas granulométricas mais finas. O concentrador Knelson modelo padrão é uma centrífuga que desenvolve 60 g, operando em batelada. A descarga de concentrado dura de 10 a 15 minutos, sendo realizada mediante a abertura de um orifício de drenagem, através do qual o concentrado é impulsionado por um jato de água, seguindo por uma tubulação até uma sala ou container de segurança. O modelo CD - Descarga Central - ("centre discharge") se assemelha ao concentrador padrão, mas inovações mecânicas reduziram o tempo de descarga automática a 2 minutos. O concentrador de descarga central Knelson é ilustrado na **Figura 10**. Um concentrador de descarga variável, operado continuamente, foi projetado para indústrias de metais de base e de carvão.

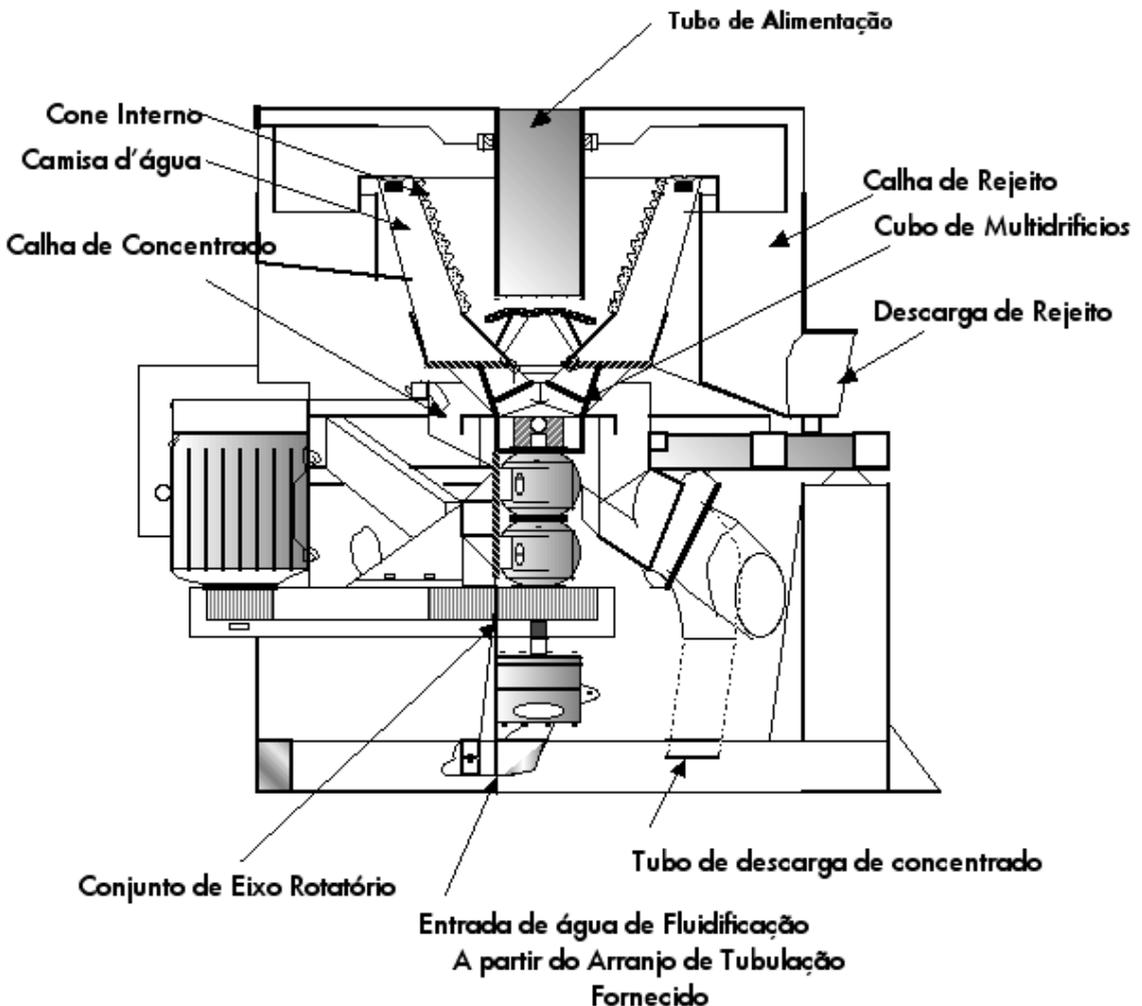


Figura 10 - Concentrador Knelson de descarga central de 30"

Concentrador Falcon

A Falcon, empresa mais recente que a Knelson, porém fabricando concentradores centrífugos desde a segunda metade da década de 80, foi a pioneira no fornecimento de concentradores centrífugos contínuos, desenvolvidos a partir da tecnologia de operação em batelada ou semi-contínua. Os modelos semi-contínuo e em batelada ainda são os mais utilizados. Seus aparelhos podem atingir 200 g e recuperar partículas abaixo de 10 mm. Isto é possível mediante a utilização de baixas pressões de água (50 - 80 kPa) para fluidizar os "rifles" de concentrado, sob ação centrífuga equivalente a 200 g, usando acionadores de frequência variável. Um esquema do concentrador Falcon, incluindo a representação do balanço de forças no equipamento, é apresentado na **Figura 11**. Uma instalação de circuito típica, incluindo a utilização de um concentrador semi-contínuo Falcon, é ilustrada na **Figura 12**.

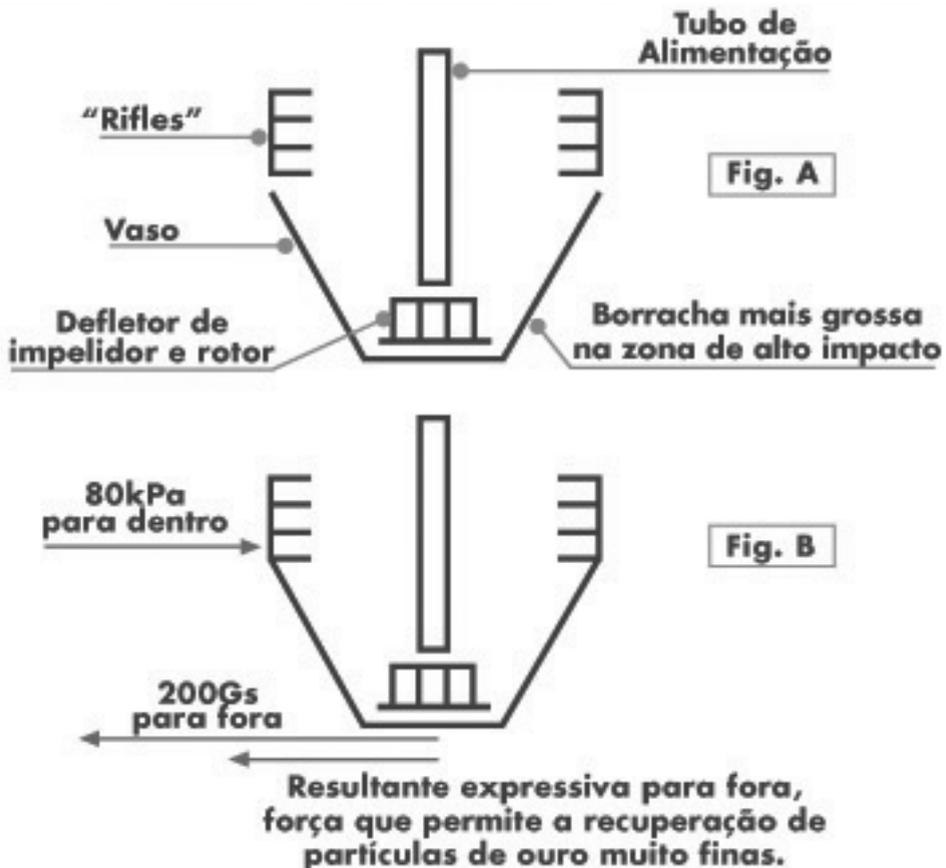


Figura 11 - Concentrador Falcon

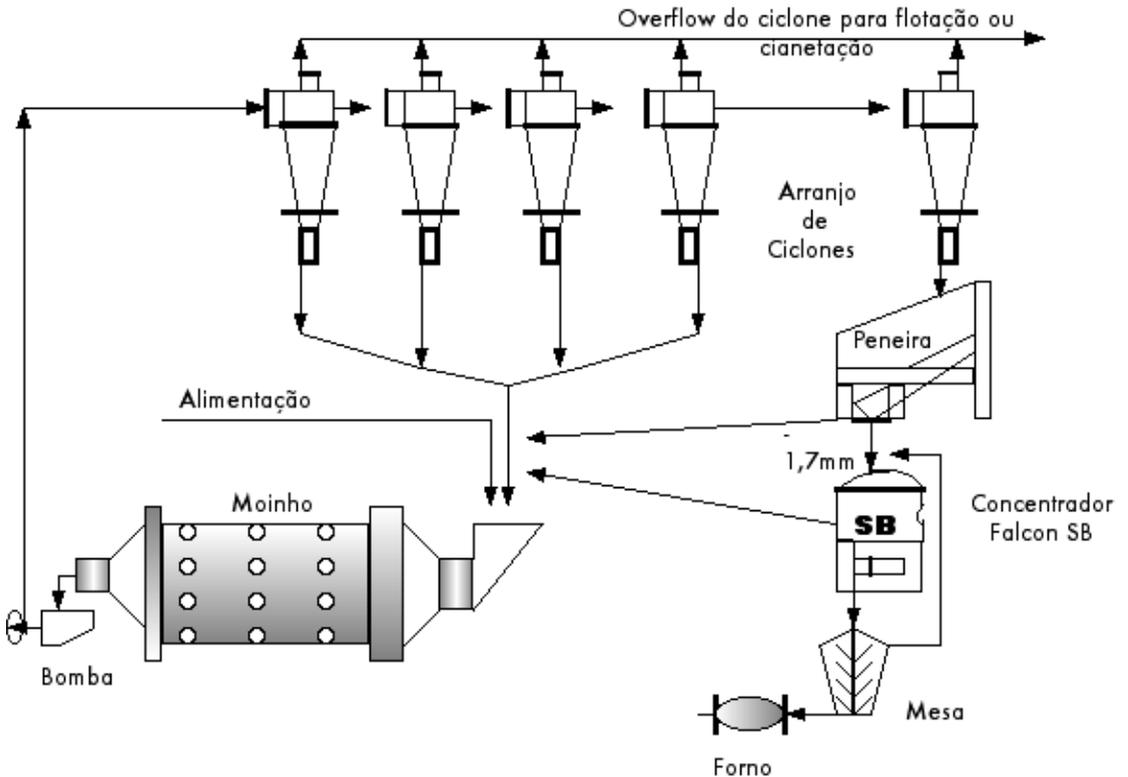


Figura 12 - Circuito típico incluindo concentrador Falcon

4. FLOTAÇÃO

INTRODUÇÃO À FLOTAÇÃO

A flotação é um método de separação entre partículas sólidas que explora diferenças superficiais baseadas no fato das mesmas poderem apresentar caráter polar (hidrofilicidade) ou apolar (hidrofobicidade). Segundo o princípio de afinidade entre espécies ambas polares ou ambas apolares, em uma máquina de flotação as entidades hidrofílicas seguem o fluxo de água e as hidrofóbicas aderem às bolhas de ar. Superfícies de ouro puras e limpas são naturalmente hidrofílicas. Entretanto, menos de uma monocamada de contaminante carbonáceo, depositado a partir do ar ou da solução, é suficiente para tornar a superfície hidrofóbica. O resultado prático é que o ouro pode ser considerado um dos melhores exemplos de hidrofobicidade natural entre os sistemas de extração industrial (Marsden e House, 1992). Na maioria dos casos as partículas de ouro encontram-se na natureza intimamente associadas a alguns minerais, especialmente da família dos sulfetos, tais como arsenopirita, pirita, pirrotita e calcopirita. Este é o caso das empresas brasileiras que praticam flotação de ouro, que pode ser tratada como flotação de sulfetos, como veremos adiante.

Qualquer operação de concentração de minerais requer três condições básicas: liberabilidade, diferenciabilidade e separabilidade dinâmica. A liberabilidade é conseguida nas operações de fragmentação da etapa de preparação. O caráter hidrofóbico das partículas de ouro em sua condição natural foi discutido anteriormente. As partículas dos sulfetos a ele associadas, apesar de não serem tão hidrofílicas quanto aquelas dos oxi-minerais, requerem a adsorção de um coletor para serem coletadas pela fase ar. Para que a ação do coletor seja mais efetiva a presença de um ativador é geralmente necessária. Uma espuma estável é obtida pela ação de um espumante que tem também a função de facilitar a cinética de interação partícula - bolha. Por separabilidade dinâmica entende-se a disponibilidade de um equipamento ou máquina de flotação. Os reagentes e máquinas empregados na flotação de ouro no Brasil serão discutidos a seguir.

REAGENTES

Os coletores empregados na flotação de sulfetos contendo ouro associado pertencem à família dos tio-compostos ou compostos sulfidrílicos. Os grupos polares dos tio-compostos contêm pelo menos um átomo de enxofre não ligado a oxigênio. São usualmente derivados de um "composto de origem" oxigenado, através da substituição de um ou mais átomos de oxigênio por enxofre. Partindo-se de compostos de origem da química inorgânica a transição para tio-composto requer a substituição de um ou mais hidrogênios por radicais de hidrocarboneto. Os tio-compostos são normalmente comercializados sob a forma de sais de sódio ou potássio.

As principais propriedades dos tio-compostos são: (i) baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar (caracterizando ação exclusivamente coletora, ausência de ação espumante); (ii) alta atividade química em relação a ácidos, agentes oxidantes e íons metálicos; e (iii) diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia hidrocarbônica.

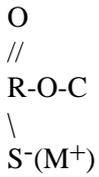
A importância das reações de oxidação de tio-compostos leva a uma forma de apresentação dos mesmos que abrange a seqüência: composto de origem, tio-derivativo, produto de oxidação, conforme a **Tabela 2**.

A estrutura dos compostos de origem é apresentada na própria tabela. Os tio-derivativos e produtos de oxidação são ilustrados a seguir.

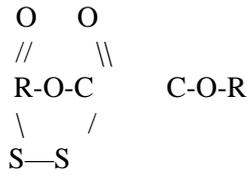
Tabela 2: Principais tio-compostos

Composto de origem	Tio-derivativo	Produto de oxidação
ácido carbônico $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{HO}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	monotiocarbonato ditiocarbonato (xantato) tritiocarbonato perxantato éter xântico formato xantógeno	carbonato dissulfeto dixantógeno
ácido carbâmico $\begin{array}{c} \text{H} \ \text{O} \\ \backslash \ // \\ \text{N}-\text{C} \\ / \ \backslash \\ \text{H} \ \text{OH} \end{array}$	ditiocarbamato éster de tionocarbamato	dissulfeto de tiouretana
ácido fosfórico $\begin{array}{c} \text{HO} \ \text{O} \\ \backslash \ // \\ \text{P} \\ / \ \backslash \\ \text{HO} \ \text{OH} \end{array}$	monotiofosfato de dicresila ditiofosfato de monoalquila ditiofosfato de dialquila	monotiofosfatógeno ditiofosfatógeno ditiofosfatógeno (análogos ao dixantógeno)
ácido fosfínico $\begin{array}{c} \text{H} \ \text{O} \\ \backslash \ // \\ \text{P} \\ / \ \backslash \\ \text{H} \ \text{OH} \end{array}$	ditiofosfinato	
uréia $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ / \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$	tiouréia mercaptobenzotiazol	
água $\begin{array}{c} \text{O} \\ / \ \backslash \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	mercaptana	dissulfeto
amoníaco NH_3	tioeteramina	

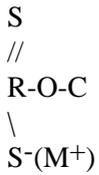
monotiocarbonato



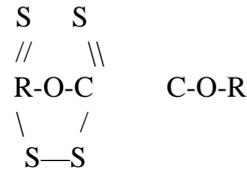
carbonato dissulfeto



ditiocarbonato (xantato)

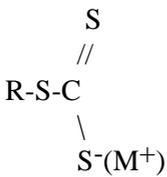


dixantógeno

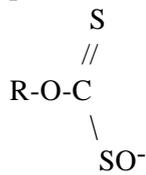


Nos xantatos ocorre ressonância entre os átomos de enxofre da ligação dupla e da simples com o carbono. A ressonância entre os dois átomos de enxofre e o de oxigênio é desprezível.

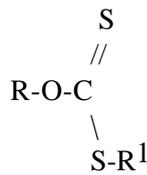
tritiocarbonato



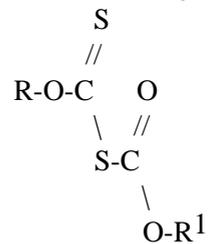
perxantato



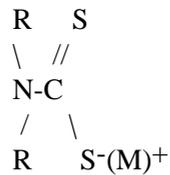
éter xântico



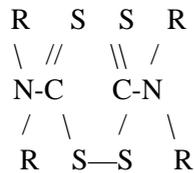
formato xantógeno



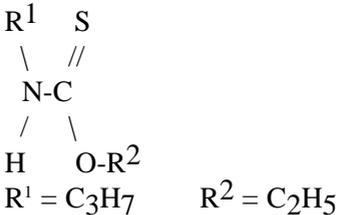
ditiocarbamato de dialquila



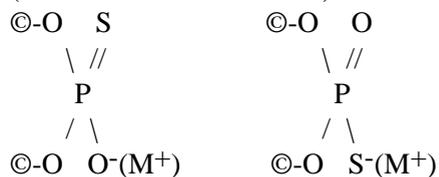
dissulfeto de tiouretana



éster de tionocarbamato de alquila

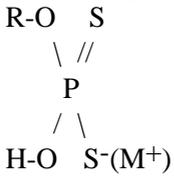


monotiofosfato de dicresila
(duas formas tautoméricas)

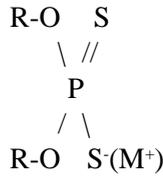


o símbolo © representa o grupo cresila

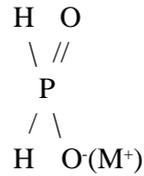
ditiofosfato
de monoalquila



ditiofosfato
de dialquila



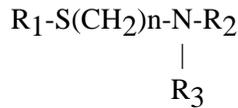
ditiofosfinato
de dialquila



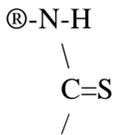
mercaptana e seus sais



tioeteramina

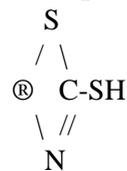


tiouréia de difenila (tiocarbanilida)



o símbolo ® representa o grupo fenila

mercaptobenzotiazol



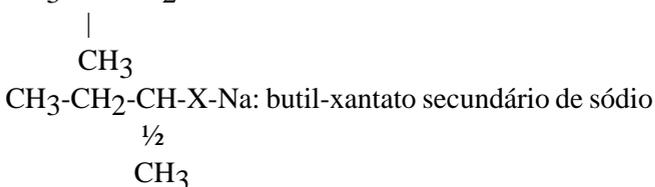
o símbolo ® representa o grupo fenila

Os grupos apolares dos tiocompostos empregados em flotação são geralmente hidrocarbonetos de cadeia curta: etila a hexila (C_2H_5 a C_6H_{13}), fenila (C_6H_5), ciclohexila (C_6H_{11}) e combinações de grupos alquila e arila.

No caso dos xantatos são empregados industrialmente os homólogos de 2 a 5 carbonos. As estruturas ramificadas (iso) dos homólogos de 3 e 4 carbonos (propila e butila) são mais utilizadas que as estruturas lineares (n). Existem também xantatos secundários (sec).

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X-Na}$: n butil-xantato de sódio

$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-X-Na}$: iso butil-xantato de sódio



Os xantatos são normalmente designados pelo símbolo X:

EtXK: etil-xantato de potássio

X⁻: ânion xantato

X₂: dixantógeno

No caso das mercaptanas, reagentes pouco comuns, empregam-se os homólogos com 12 carbonos, devido à toxicidade e baixo limite de odor dos inferiores.

Apesar do elevado momento de dipolo dos sais insolúveis, produtos de reação entre xantatos e ditiofosfatos e cátions metálicos, mesmo os homólogos mais curtos, são hidrofóbicos.

Os surfatantes comumente empregados como espumantes em sistemas de flotação são compostos não iônicos, geralmente pertencentes à classe dos alcoóis ou dos éteres, incluindo seus derivados contendo grupos óxido de etileno e óxido de propileno, além de óleo de pinho (a substância ativa é o α -terpineol) e dos chamados ácidos cresílicos (os cresóis na realidade são alcoóis aromáticos).

Os alcoóis de cadeia linear tendem a formar filmes solidificados na interface líquido-gás, efeito indesejável. Entre os alcóis de cadeia ramificada o mais comumente empregado como espumante é o MIBC, metil isobutil carbinol.

Os chamados poliglicóis são derivados de dois éteres cíclicos, o óxido de etileno e o óxido de propileno. A hidrofiliidade desses grupos aumenta drasticamente a solubilidade dos chamados éteres de poliglicol em relação aos alcoóis correspondentes. Um metil-éter de propileno glicol é exemplificado a seguir: $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6)_x-\text{OH}$. O peso molecular é função do número x de grupos óxido de propileno.

Ao contrário das funções bem definidas dos coletores e dos espumantes, as ações dos modificadores são distintas:

i. *modulação do pH, de extrema importância prática.* É efetuada mediante a adição de ácidos e de bases. Deve ser levado em conta o fato de que o ânion do ácido ou o cátion da base poderá em alguns sistemas se adsorver especificamente e alterar as características das interfaces envolvidas. Cuidados especiais devem ser tomados quando os íons adicionados através da solução são comuns aos minerais presentes. Outra cautela em relação à modulação do pH implica em não se ultrapassar o valor almejado, gerando a necessidade de se proceder o ajuste em sentido contrário;

ii. *controle do estado de agregação da polpa através da adição de dispersantes e agregantes (coagulantes e floculantes).* Os dispersantes, em geral, exercem também o papel de depressores de ganga. As ações de dispersão e de agregação estão intimamente relacionadas com a modulação do pH. Em geral, uma polpa dispersa favorece a flotação. Os polímeros naturais e sintéticos têm poder floculante no caso de apresentarem alto peso molecular e são dispersantes quando possuem baixo peso molecular. Os principais polímeros sintéticos são derivados do ácido acrílico, constituindo as poli(acrilamidas). Em menor escala são também empregados derivados do ácido metil-acrílico, de ésteres acrílicos, de acrilonitrila e de acrilamida. Um polímero constituído por mais de um monômero é designado como copolímero. Os amidos, polímeros naturais, são também floculantes ou coagulantes. Além dos amidos, alguns polímeros naturais derivados da celulose têm aplicação industrial, sendo a carboxi-metil celulose o mais importante deles;

iii. *ativação, através da adição de reagentes capazes de tornar mais eficaz e/ou seletiva a ação dos coletores;*

iv. *depressão, através da adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofiliar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado.* Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho. Outros depressores orgânicos são os taninos e seus derivados, em especial o quebracho, os derivados da celulose (a carboximetil celulose é o principal representante) e os lignossulfonatos.

FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS DE OURO

A aplicação da flotação como uma etapa no processamento de minérios de ouro pode ser assim classificada, considerando a interação com a mineralogia prevalente no minério (Lins, 2000):

Flotação de Minérios com Partículas de Ouro

Flotação de Ouro Associado com Sulfetos

- ouro associado com pirita, pirrotita e arsenopirita;
- ouro associado a minerais como calcopirita e bornita em minérios de cobre;
- ouro associado com sulfetos de Cu, Pb, Ag, Zn.

Flotação de Ouro em Sistemas Mistos

parte do ouro ocorre como partículas de ouro nativo e parte associada a sulfetos.

De modo geral, o esquema de flotação aplicado a minérios de ouro, com ouro associado a sulfetos ou não, visa a flotação conjunta de ouro e sulfetos. Essa prática se justifica, em parte, pela dificuldade inerente de separação seletiva entre ouro livre (partículas de ouro nativo liberadas dos sulfetos ou minerais de ganga) e os sulfetos de modo geral.

Exemplificando com o sulfeto mais comum em minérios de ouro, a pirita. A literatura clássica, desde Gaudin, considera que o ouro e a pirita interagem do mesmo modo, mesmo mecanismo, com os xantatos, atribuindo-se ao dixantógeno formado em ambas superfícies a flotabilidade que passam a apresentar e, em decorrência, a impossibilidade de separação seletiva entre ouro livre e pirita (Lins, 2000).

A despeito da dificuldade inerente de separação, nos casos onde o ouro está liberado (pelo menos parcialmente e constituindo uma fração significativa do ouro total do minério) dos sulfetos, a flotação seletiva em determinadas situações poderá ser vantajosa do ponto de vista econômico, técnico e ambiental (Monte et al., 1997, Monte et al., 2002), embora não seja ainda tal prática empregada no Brasil.

Exemplos: a separação prévia entre o ouro livre e pirita aurífera (esta sendo recuperada em outra etapa de flotação) pode resultar em menor custo total de reagentes de flotação e em menor tempo de residência, em comparação com uma única etapa, flotando-se conjuntamente o ouro livre e a pirita. Ademais, a cianetação separada dos dois concentrados (requerendo condições diferentes) pode ser também interessante do ponto de vista econômico. Se for um minério de ouro livre (*free gold ore*), quando não há ouro associado à pirita, a vantagem de se flotar o ouro liberado fica ainda mais evidente. Neste caso, a flotação pode ser uma etapa a se estudar se uma fração significativa do ouro liberado se apresentar em tamanho considerado fino demais para que haja uma concentração gravítica eficiente, ou grosseiro em demasia a ponto de prejudicar a cianetação (elevando o tempo de residência requerido para dissolução das partículas de ouro).

Outro exemplo, desta feita com uma perspectiva ambiental. Um minério contendo ouro livre e arsenopirita, além da ganga. Uma separação seletiva entre o ouro liberado e esse sulfeto pode resultar em opções de tratamento diferenciado e disposição para a arsenopirita, havendo ou não ouro associado a ela, pela necessidade de se cuidar das problemas ambientais decorrentes, como drenagem ácida e liberação de espécies de arsênio nos efluentes.

No Brasil, pelo menos três importantes produtores de ouro empregam a flotação, todos localizados em Minas Gerais. (Outros novos projetos em Carajás estão sendo objeto de estudo.) Na usina São Bento, em Santa Bárbara, o ouro e a pirita são flotados juntos em um concentrado *bulk*, o qual, em seqüência, é tratado por duas rotas alternativas de lixiviação, a pressão ou bacteriana, antes da cianetação.

Na operação de Morro Velho, em Raposos, o processamento do minério inclui uma etapa preliminar de flotação de ouro livre e grafita com mercaptobenzotiazol (MBT) em pH neutro. Em uma etapa seguinte, a pirita contendo ouro é flotada com a adição de ditiofosfato. Em seqüência, os dois concentrados são tratados conjuntamente em um ustulador, antecedendo a cianetação.

A Rio Paracatu Mineração (RPM), em Paracatu, processa um minério de ouro contendo ouro livre e sulfetos (pirita e arsenopirita). O esquema de flotação nesse caso consta de tratar separadamente o *overflow* e o *underflow* do ciclone que classifica o produto da moagem. O *underflow* (75% + 147 um) é concentrado por flotação com a adição de MBT (30 g/t) em pH 6-6,5. O *overflow* (90% - 147 um) também, com a adição de MBT (10g/t), no mesmo pH. Após uma etapa de limpeza, os dois concentrados se juntam, alimentando o circuito de cianetação.

No caso específico de flotação de sulfetos contendo ouro associado, a principal ação modificadora é a ativação por cátion cúprico (geralmente adicionado sob a forma de sulfato), particularmente importante no caso do sulfeto associado a ouro ser a pirita, apesar de ser

empregado com sucesso em outros sistemas. A escolha de depressores de ganga depende dos minerais presentes e de outras condições, como granulometria, etc. Combinações e dosagens adequadas de coletores, ativadores e depressores são essenciais. Além de atuar diretamente na modulação da ação do coletor, os modificadores podem também afetar as características da espuma. Dosagem excessiva de sulfato de cobre pode resultar em instabilidade de espuma, ao passo que dosagem insuficiente leva a recuperação exagerada de lamas (O'Connor e Dunne, 1994).

A flotação com depressão preferencial de certo(s) sulfeto(s) tem sido mencionada na literatura, a adição de agentes oxidantes ou redutores sendo considerada como fator essencial. Além de reagentes químicos convencionais, agentes biológicos têm sido testados como oxidantes. No Brasil, uma tentativa de remoção seletiva de pirrotita para reduzir o consumo de cianeto e oxigênio na lixiviação do ouro não apresentou bons resultados (Velarde, 1991), apesar da técnica ter sido exitosamente aplicada no exterior.

O mecanismo de flotação de sulfetos contendo ouro associado pode ser explicado simplificadaamente a partir da formação de pontos de “ancoragem” constituídos por um sal em que o cátion pertence ao retículo cristalino do mineral e o ânion é proveniente do tio-composto empregado como coletor. A baixa solubilidade desse sal é imprescindível, sendo essencial que sua solubilidade seja inferior à do hidróxido respectivo. A ação ativadora dos cátions cúprico fica explicada pela substituição parcial do cátion superficial do retículo cristalino por Cu^{2+} , capaz de formar tiolatos de baixíssima solubilidade. Esses pontos de ancoragem, pouco significativos em termos de percentagem de cobertura superficial, são suficientes para nuclearem a adsorção do produto de oxidação do tiolato. No caso do tiolato mais investigado, o xantato, o produto de oxidação, o dixantógeno, é um óleo extremamente hidrofóbico, que estabelece ligações de van der Waals, inicialmente com as cadeias hidrocarbônicas dos pontos de ancoragem, e posteriormente entre si, formando multicamadas de alta estabilidade. A reação anódica de oxidação do ânion tiolato é equilibrada eletroquimicamente pela reação catódica de redução do oxigênio dissolvido. No caso de partículas de ouro livre, inexoravelmente contaminadas no ambiente natural, o produto de oxidação do tiolato se adsorve diretamente na superfície contaminada por forças de van der Waals.

Os coletores mais comumente empregados na flotação de ouro associado a sulfetos são os xantatos e ditiofosfatos, que coletam de forma não seletiva tanto o ouro quanto os sulfetos.

MÁQUINAS DE FLOTAÇÃO

Na flotação de minérios de ouro no Brasil são empregadas células mecânicas de sub-aeração, com exceção da flotação unitária praticada na RPM.

A **Figura 13** ilustra uma máquina de flotação Wemco. Detalhes do rotor e estator são apresentados na **Figura 14**.

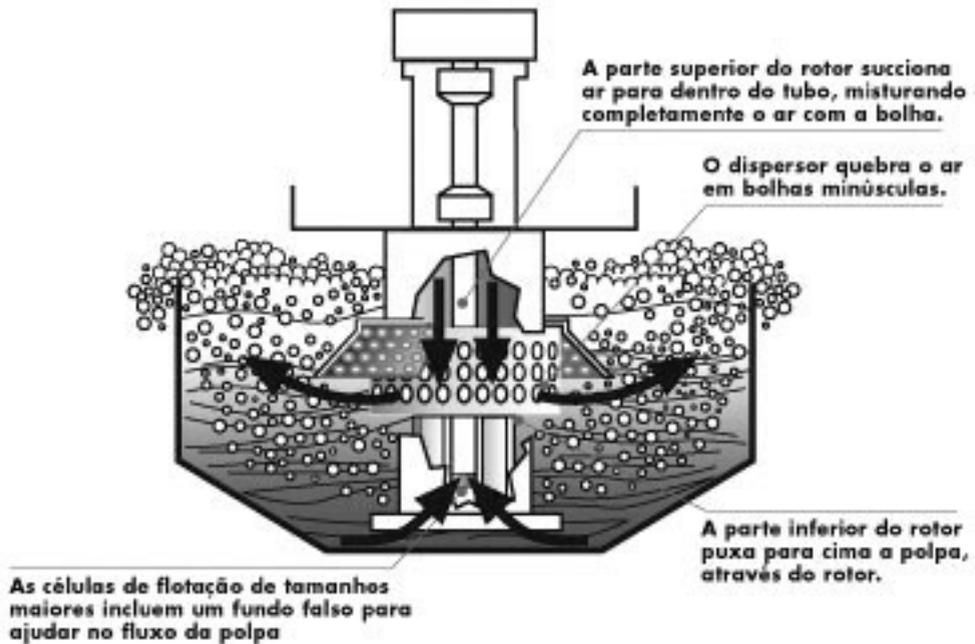


Figura 13 - Máquina de flotação mecânica de sub-aeração Wemco

A polpa é agitada pelo rotor e mantida em suspensão. Outra função do rotor é criar uma pressão negativa capaz de aspirar o ar necessário para a flotação. Em algumas famílias de máquinas essa pressão negativa é suficiente para aspirar todo o ar necessário ao processo, caracterizando uma célula auto-aerada; em outras a aspiração do ar requer o auxílio de compressores. A função do estator é quebrar as bolhas de ar em inúmeras bolhas pequenas. O capuz do estator tem por finalidade dividir a célula em duas zonas, uma turbulenta, pela ação do rotor, que propicia alta probabilidade de colisão partícula/bolha, outra quiescente visando à manutenção da adesão partícula/bolha (Chaves e Leal Filho, 1998).

A flotação unitária ("unit flotation" ou "flash flotation") foi desenvolvida na Finlândia pela Outokumpu Oy, com o objetivo de separar rapidamente metais valiosos, que são flotados em equipamentos especialmente projetados, células "skim air", instaladas no circuito de moagem, sendo alimentadas pelo "underflow" do ciclone de fechamento do circuito de moagem, evitando a sobre-moagem de partículas já liberadas (Anon., 1986). No Brasil esse tipo de máquina de flotação é utilizado na RPM.

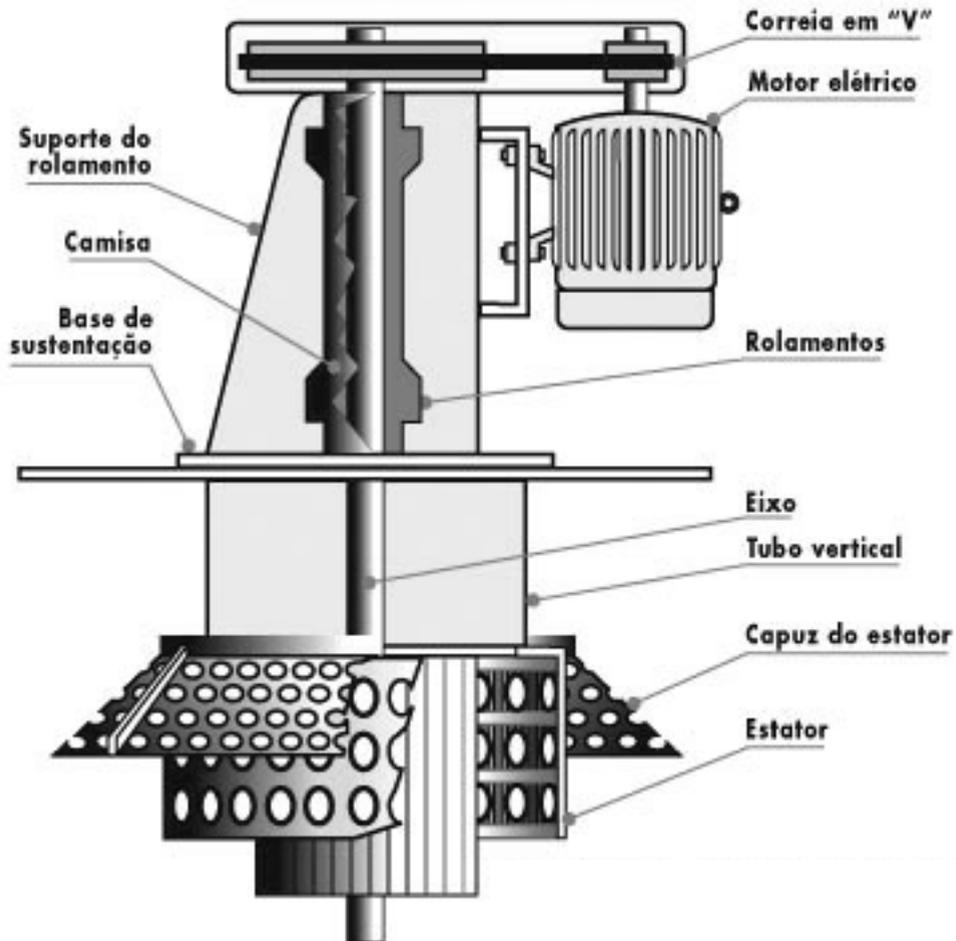


Figura 14 - Rotor e estator da máquina Wemco

5. ESPESSAMENTO

Os espessadores convencionais (**Figura 15**) são constituídos de um tanque cilíndrico-cônico (a altura da porção cilíndrica é pequena em relação ao diâmetro e o cone é raso - inclinação do fundo 12:1) (Monte et al., 2002).

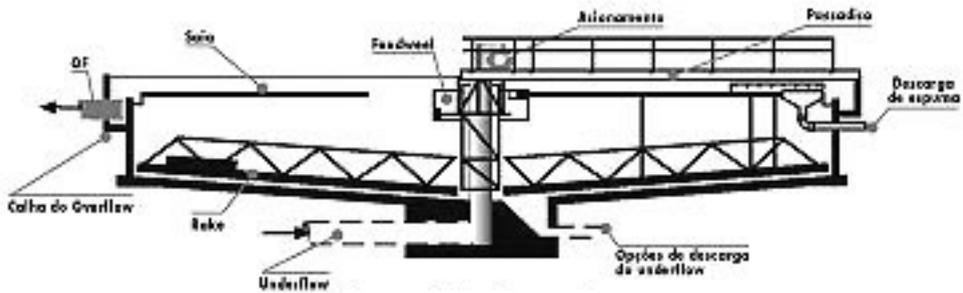


Figura 15 - Espessador convencional

São alimentados pelo centro, as partículas sólidas sedimentam e são retiradas pelo fundo, no ápice da porção cônica, constituindo o "underflow", enquanto o líquido sobrenadante transborda ("overflow") e é recolhido em uma calha que circunda o tanque. A função principal do espessador é adensar a polpa até um valor conveniente para a operação subsequente. A recirculação total ou parcial da água de processo está exercendo um papel cada vez mais relevante. Em alguns casos especiais, que incluem a cianetação de minérios de ouro, os espessadores são usados como reatores químicos, retendo o minério durante o tempo necessário para que reações químicas ocorram e separem a fase sólida da solução.

6. PANORAMA BRASILEIRO

Três empresas foram escolhidas para ilustrar o panorama brasileiro: a Companhia Vale do Rio Doce - CVRD (Gomes), por ser a maior produtora de ouro no país, a Rio Paracatu Mineração - RPM (Azevedo), por apresentar o fluxograma mais elaborado em termos de operações de concentração, que abrangem, além dos métodos gravíticos, a flotação, tanto em células mecânicas quanto a flotação unitária, e a pioneira, antiga Mineração Morro Velho, hoje AngloGold Morro Velho (Vieira).

Os minérios lavrados pela CVRD se classificam como "free milling ores", por estarem disponíveis para cianetação após britagem/moagem. As características de liberação permitem, por exemplo no caso de Fazenda Brasileiro (fluxograma ilustrado na Figura 16), a produção de concentrado gravítico que alimenta diretamente a fusão.

A produção de ouro nas unidades operadas pela CVRD é apresentada a seguir:

	ROM Milhões t/ano	Processo	t Au/ano
Igarapé Bahia - PA	2,2	Lixiviação em pilhas	11
	2,2	Lixiviação em tanques/ adsorção CIP	
Fazenda Brasileiro - BA	1,0	Adsorção CIL	5
Almas -TO	0,35	Lixiviação em pilhas	0,5
Itabira - MG	0,21	Lixiviação em tanque	0,6
Caeté - MG	0,35	Lixiviação em pilhas	0,7
TOTAL			17,8

A Usina de Fazenda Brasileiro será apresentada como exemplo de uma usina de beneficiamento de minérios de ouro do tipo “free milling”. O fluxograma simplificado é ilustrado na **Figura 16**.

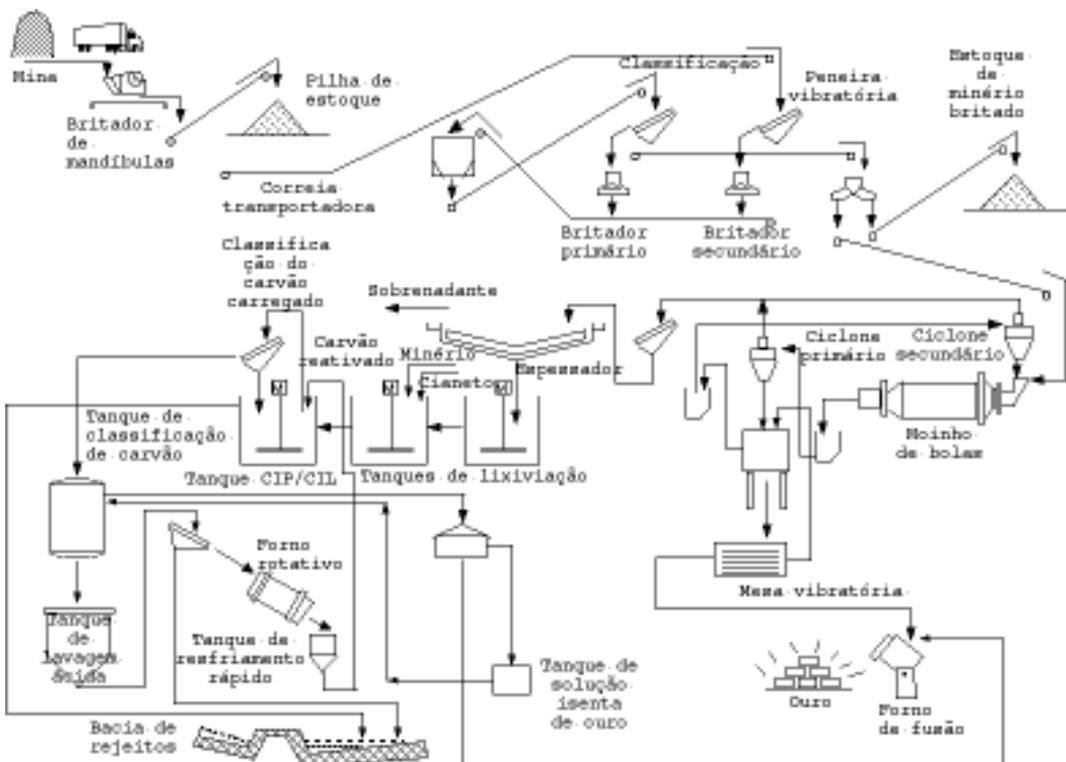


Figura 16 - Fluxograma simplificado da Usina de Fazenda Brasileiro

Foi a primeira unidade produtora de ouro da CVRD, operando desde 1984 uma usina de lixiviação em pilhas com minério oxidado proveniente da mina a céu aberto. Em 1988 passou a ser lavrada a mina subterrânea. A produção atual é 5,2 toneladas de ouro por ano, sendo lavradas por mês 80.000 toneladas de minério com teores médios de 5 g Au/t (mina subterrânea) e 1,2 g Au/t (mina a céu aberto).

Os principais minerais presentes no ROM são: quartzo (32,5%), albita (24,3%), clorita (23,0%) e sulfetados (pirita, arsenopirita, pirrotita e calcopirita, em proporção entre 3 e 6,5%). O ouro (nativo) apresenta-se preenchendo fraturas em sulfetos (principalmente pirita e arsenopirita), na superfície de sulfetos (formando pequenos "dentes"), associado a fraturas em veios de quartzo e, menos freqüentemente, como inclusão em arsenopirita.

O ROM (teor médio de 5 g Au/t) alimenta uma moega com grelha fixa de abertura de 700 mm, sendo retomado por alimentador vibratório com grelha de 178 mm. A porção retida alimenta um britador de mandíbulas FAÇO 12090. O minério britado a 178 mm segue para uma pilha pulmão, sendo retomado em túnel, por alimentadores vibratórios, e encaminhado à segunda etapa de cominuição que envolve: peneiramento primário em 9,53 mm (3/4"), em peneiras vibratórias inclinadas, com "deck" de alívio de 44,5 mm (1 3/4"); britagem secundária em britador FAÇO standard 120 RBG, do retido do peneiramento primário, peneiramento secundário em 9,53 mm (3/4"), em peneiras vibratórias inclinadas, com "deck" de alívio de 19,1 mm (3/4") do produto da britagem secundária, britagem terciária, em britadores cônicos Nordberg, em circuito fechado com o peneiramento secundário. O produto da segunda etapa de cominuição consiste em minério passante em 9 mm, oriundo dos peneiramentos primário e secundário, que segue para a etapa de moagem. As etapas seguintes ocorrem em duas linhas: linha 1 trata 40 t/h de sólidos e linha 2 trata 80 t/h de sólidos. A moagem ocorre em circuito fechado com dupla classificação em ciclones e concentração gravítica. Na linha 1, o moinho de bolas tem dimensões de 10x17' e os ciclones possuem diâmetro de 15". Na linha 2 o moinho de bolas tem dimensões de 12,5 x 24' e os ciclones possuem diâmetro de 26". A descarga do moinho alimenta uma primeira bateria de ciclones cujo "underflow" constitui-se na alimentação de concentradores centrífugos Knelson e Falcon. Até fevereiro de 1998, a concentração gravítica era operada em jigues Denver. O concentrado alimenta uma mesa vibratória "rougher", cujo rejeito passa a uma mesa "scavenger". Os concentrados de ambas as mesas (com teor mínimo de 20% Au, especificação da fundição direta) são recolhidos em um filtro caixa tipo cofre. Os rejeitos de todos equipamentos de concentração gravítica são reunidos e bombeados para alimentação de uma segunda bateria de ciclones, cujo "underflow" retorna ao moinho, como carga circulante, fechando o circuito. Os "overflows" das duas ciclonagens (80% passante em 74 mm) são bombeados até uma peneira vibratória para eliminação de materiais estranhos à polpa (arpas, plásticos, etc.) e alimentam o espessador, cujo "overflow" é água a ser recirculada ao processo (principalmente moagem). O "underflow", com cerca de 50% de sólidos, alimenta a etapa de pré-aeração e cianetação.

Nas usinas que empregam processos CIP e CIL e lixiviação em tanque na hidrometalurgia, o controle do estágio de moagem em circuito fechado com ciclonagem deve ser rigoroso.

O fluxograma da RPM é ilustrado nas Figura 17 (Moagem e Flotação) e 18 (Hidrometalurgia). O fluxograma da Hidrometalurgia foi incluído no texto por conter algumas operações de beneficiamento de minérios, como moagem, ciclonagem, espessamento e concentração em concentrador centrífugo Knelson.

Na **Figura 17** os cilindros horizontais são alimentadores e transportadores de correia. O "underflow" do primeiro cilindro refere-se aos finos que passam pelo alimentador de sapatas e vão diretamente para um transportador de correia, sem necessidade de classificação. O "underflow" da classificação alimenta tanto a jigagem (um ciclone, 12,5% do fluxo) quanto a flotação unitária (sete ciclones, 87,5% do fluxo). A carga circulante da moagem primária, composta pelo rejeito da flotação unitária, é parcialmente retirada para o circuito de remoagem. A fração retirada é controlada por uma válvula automática. Dependendo do WI do minério esta válvula opera mais aberta ou mais fechada, a abertura refletindo diretamente na taxa de alimentação nova da planta.

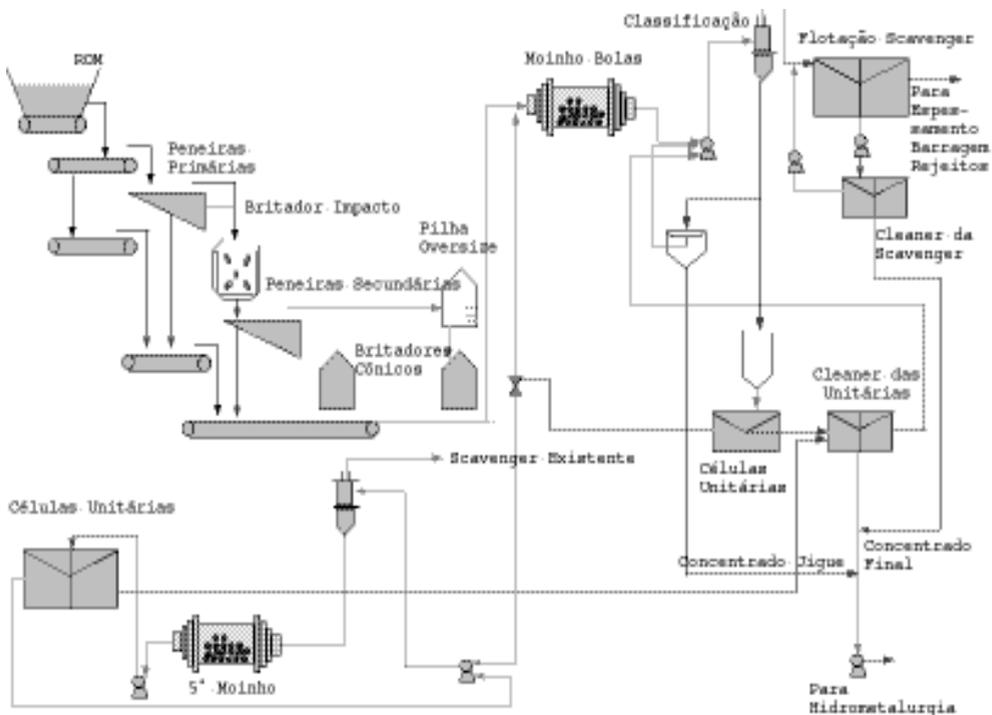


Figura 17 - Rio Paracatu Mineração: Fluxograma de Processo - Moagem e Flotação

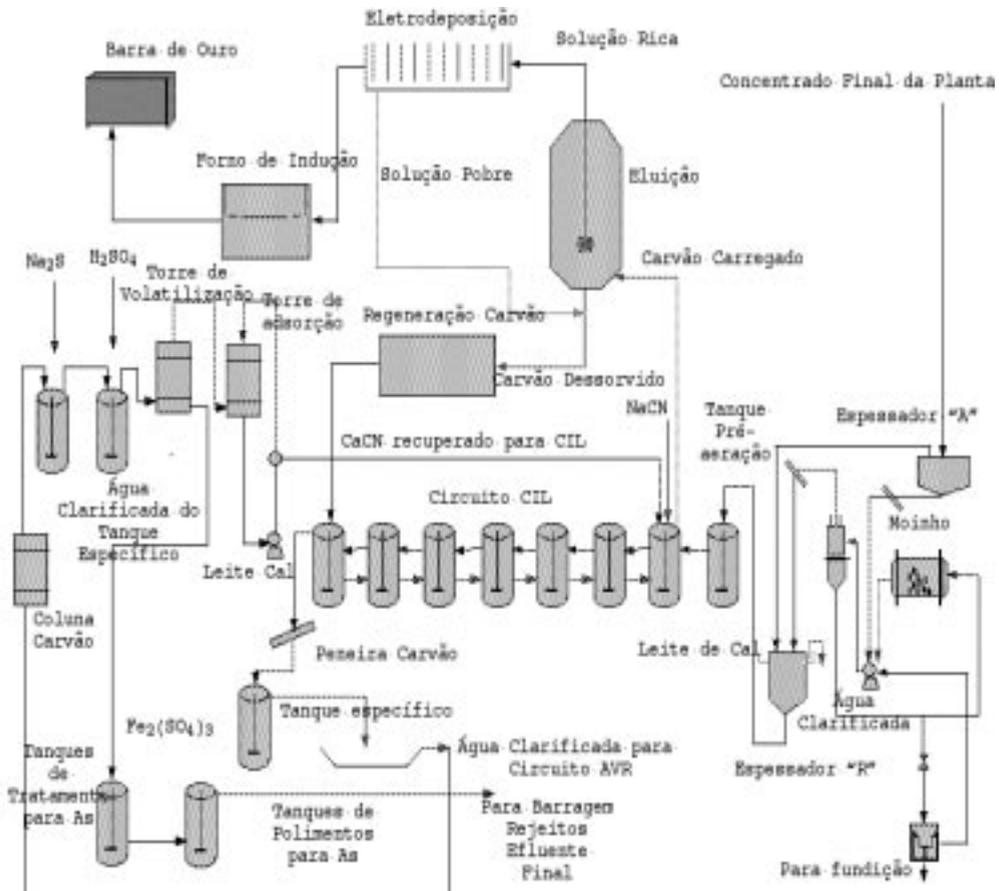


Figura 18 - Rio Paracatu Mineração: Fluxograma de Processo - Hidrometalurgia

Nas **Figuras 19 e 20** são apresentados os fluxogramas simplificados de beneficiamento da AngloGold Morro Velho: Circuito de Cuiabá (produção de 400 kg/mês de ouro total refinado) e Circuito Mina Velha/Espírito Santo (produção de 170 kg/mês de ouro total refinado), respectivamente. Ambas as usinas operam britagem primária em britador de mandíbulas Blake, britagem secundária em britador cônica (Cuiabá opera um britador "standard" alimentando um "short head"), peneiramento em peneiras vibratórias, cicloneamento, moagem em moinhos de bolas com descarga por 'overflow', concentração gravítica em mesas estáticas e mesas vibratórias James, espessamento e flotação em células mecânicas.

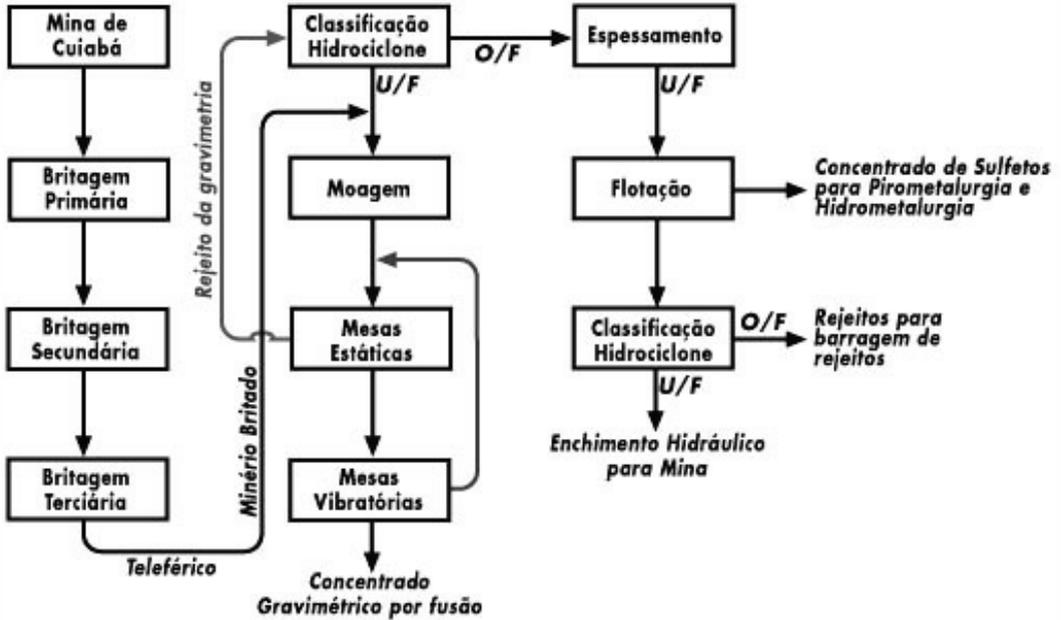


Figura 19 - AngloGold Morro Velho: Circuito de Cuiabá - Beneficiamento

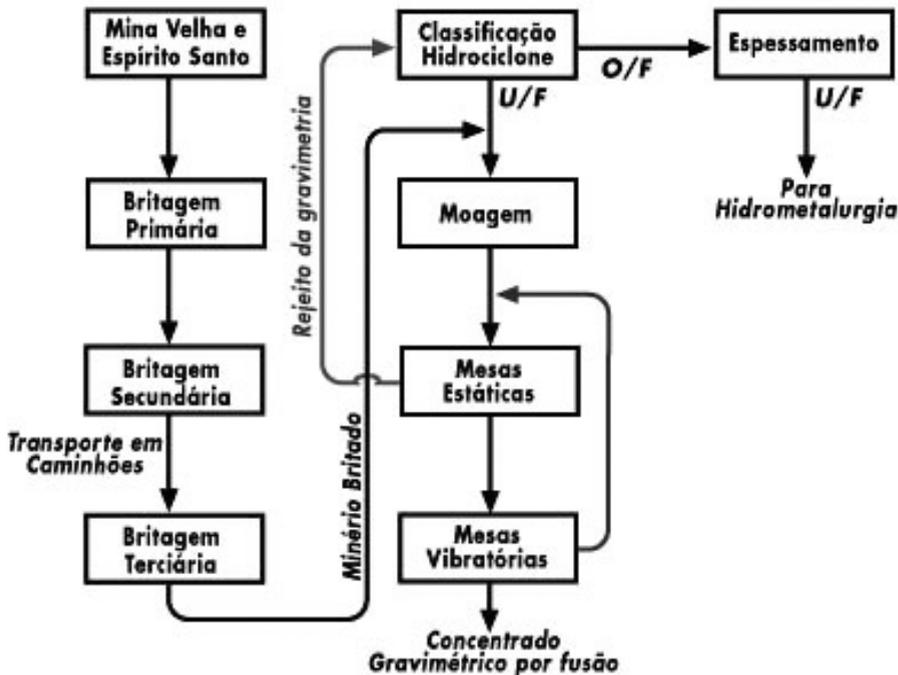


Figura 20 - AngloGold Morro Velho: Circuito Mina Velha / Espírito Santo – Beneficiamento

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANON., Outokumpu lança novo sistema de flotação. *Brasil Mineral*, 1986, (28), 52.
- AZEVEDO, J.C.S., Informações pessoais, 2000.
- BURT, R., *Gravity Concentration Technology*, 1984
- CHAVES, A.P. et alii, Teoria e prática do tratamento de minérios, volume 1, 1996, Signus, São Paulo.
- CHAVES, A.P. et alii, Teoria e prática do tratamento de minérios, volume 2, 1996, Signus, São Paulo.
- CHAVES, A.P. e Peres, A.E.C., Teoria e prática do tratamento de minérios: Britagem, Peneiramento e Moagem, volume 3, 1999, Signus, São Paulo.
- CHAVES, A.C. e Leal Filho, L.S., Flotação, In: Tratamento de Minérios, ed. por A.B. Luz, M.V. Possa e S.L. Almeida, 2ª edição, 1998, CETEM, Rio de Janeiro.
- Falcon Concentrators Inc., A new generation of gravity recovery equipment, 1998.
- GOMES, A. D., Informações pessoais, 2000.
- KNELSON, B. e Jones, R, A new generation of Knelson concentrators: a totally secure system goes on line. *Minerals Engineering*, 1994, 7 (2/3), 201-207.
- LINS, F.F., Flotação de minérios de ouro, 2000. (relatório interno CETEM)
- LINS, F.F., Concentração Gravítica, In: Tratamento de Minérios, ed. por A.B. Luz, M.V. Possa e S.L. Almeida, 2ª edição, 1998, CETEM, Rio de Janeiro.
- MARSDEN, J. e House, I., *The chemistry of gold extraction*, 1992, Ellis Horwood, New York.
- MASINI, E. et alii, Caracterização, cominuição e classificação de minérios, In *Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, 1980, ITEP, Recife.
- MONTE, M.B., Lins, F.F. e Oliveira, J.F., Flotation of gold from pyrite under oxidizing conditions. *International J. Mineral Processing*, 1997, v. 51, p. 255-267.
- MONTE, M.B., Lins, Dutra, A J.B., Falcão, C.R.A e Lins, F.F., The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of auriferous sulfide ore. *Minerals Engineering*, 2002. (submetido).
- O'CONNOR, C.T. e Dunne, R.C., The flotation of gold bearing ores - a review. *Minerals Engineering*, 1994, 7 (7), 839-849.
- VELARDE, F.D., Estudo da flotação seletiva de pirrotita, pirita e arsenopirita, 1991, Dissertação de Mestrado, CPGEM/UFMG.
- VIEIRA, J.A.N., Informações pessoais, 2000.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia Vale do Rio Doce (Dra. Áurea Dias Gomes), Rio Paracatu Mineração (Eng.º Júlio César Sanches de Azevedo) e Anglogold Morro Velho (Dr. João Alberto Nascimento Vieira) pelas preciosas informações fornecidas.

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, jígues, 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.

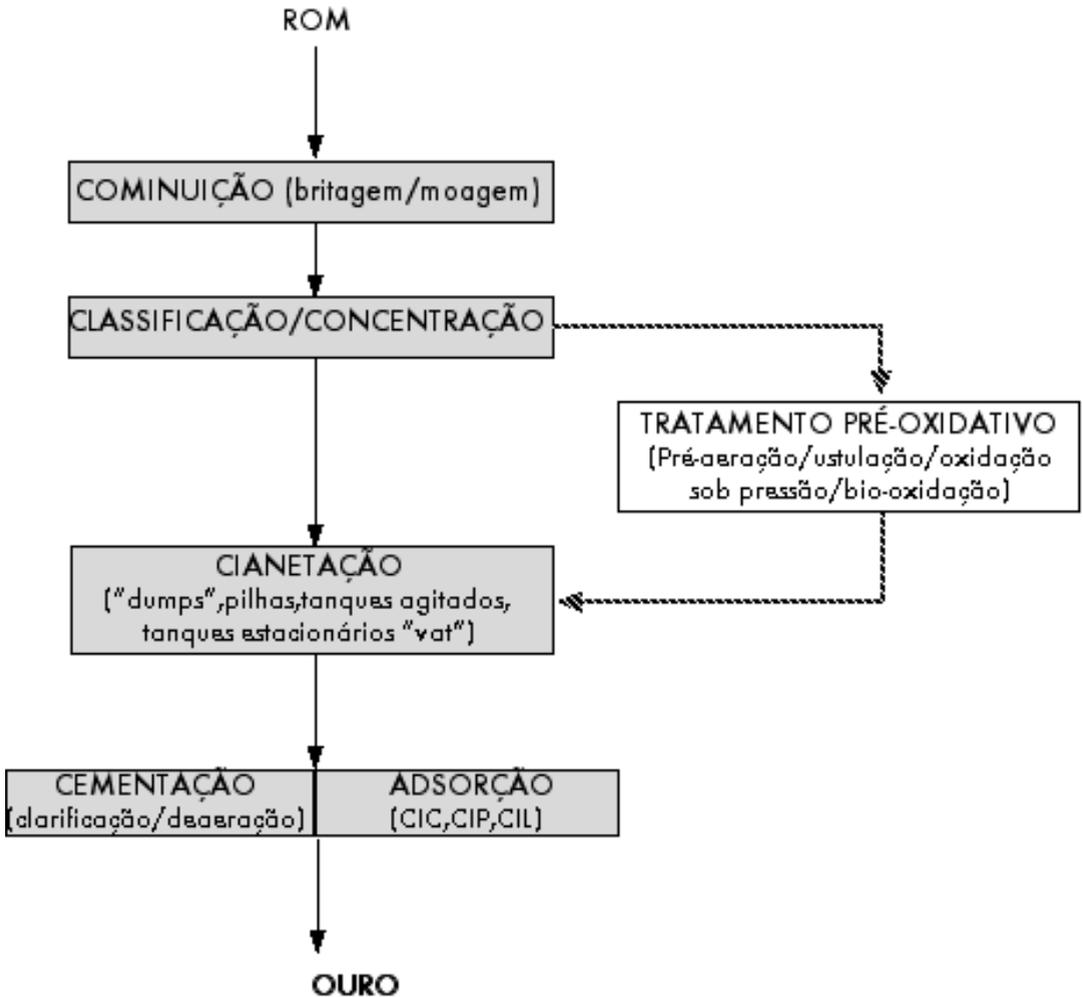


Figura 1 - Fluxograma convencional da cianetação de minérios de ouro

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

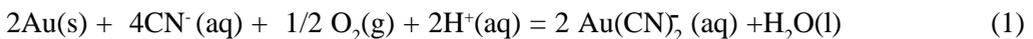
recuperação, nesses casos, é relativamente baixa, os ciclos são longos e o consumo de reagentes é elevado. A lixiviação em pilhas de minério é o principal método de beneficiamento de minérios oxidados de ouro de baixo teor. Recuperações da ordem de 50 a 85% podem ser alcançadas (Menne, 1984; Potter, 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 β^1
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38
$\text{Au}(\text{Tu})_2^+$	23,3
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	28,7
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	17,1
AuBr_2^-	12
AuCl_2^-	9

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

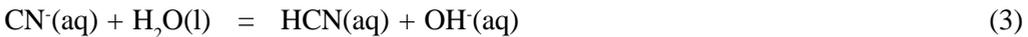
Tu representa tiouréia, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

O cianeto é utilizado na cianetação na forma de sais, como o cianeto de sódio, NaCN, de potássio, KCN, e de cálcio, $\text{Ca}(\text{CN})_2$. 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 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 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 ($\text{pH} = -\log K_a$), 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).

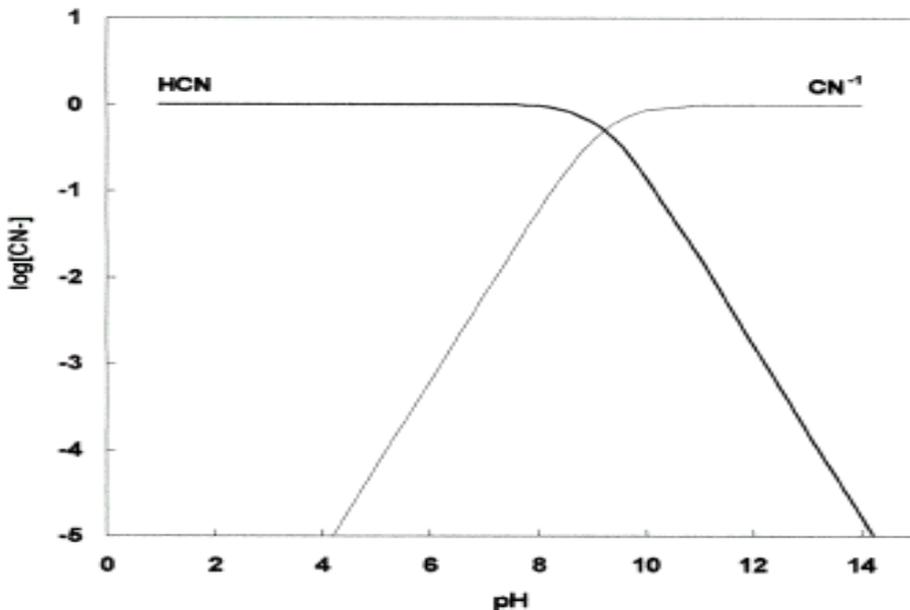


Figura 2- Diagrama de distribuição de espécies para o sistema $\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . $\text{pK}_a = 9,21$, a 25°C (Smith e Martell, 1976).

(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 lixiviantes 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, mostrou-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:

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

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:

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

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

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

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:

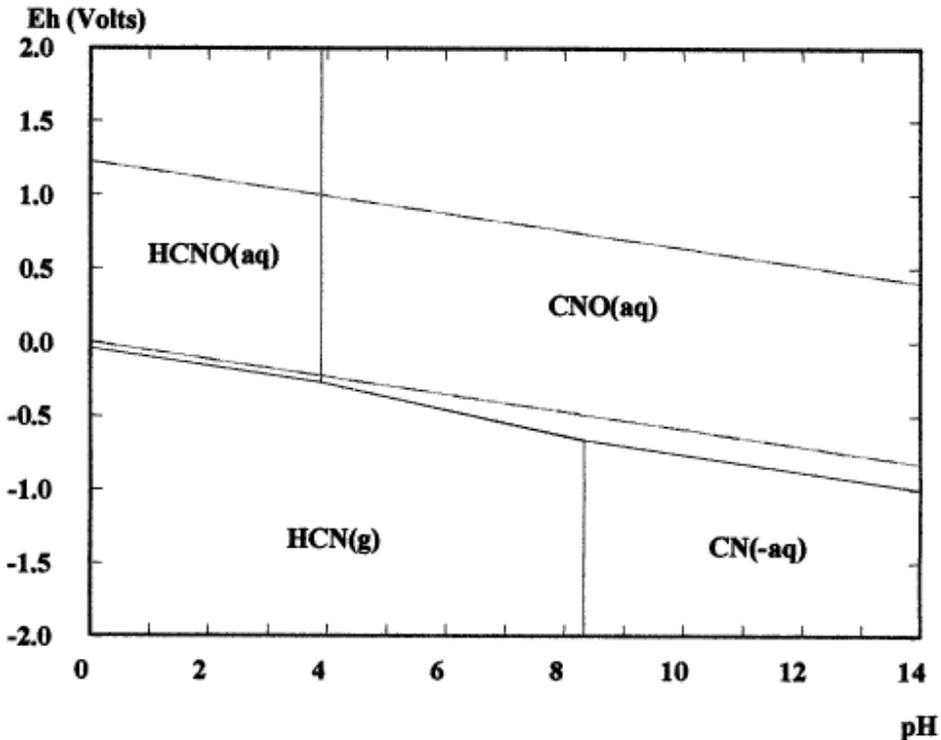
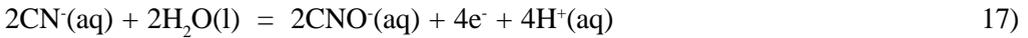


Figura 3- Diagrama Eh (V) - pH para o sistema CN-H₂O a 25°C.

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.

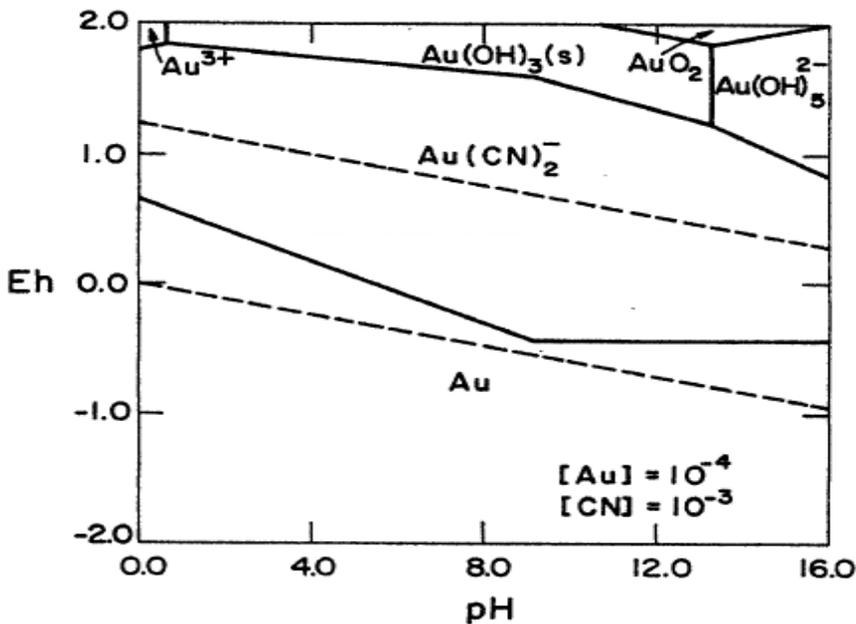


Figura 4- Diagrama Eh (V) - pH para o sistema Au-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

(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 a 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.

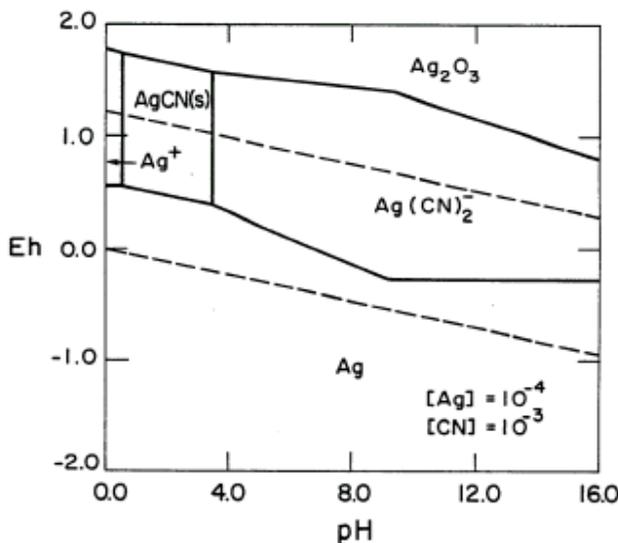


Figura 5 - Diagrama Eh (V) - pH para o sistema Ag-CN- H_2O a 25°C (Xue et alii, 1984).

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:

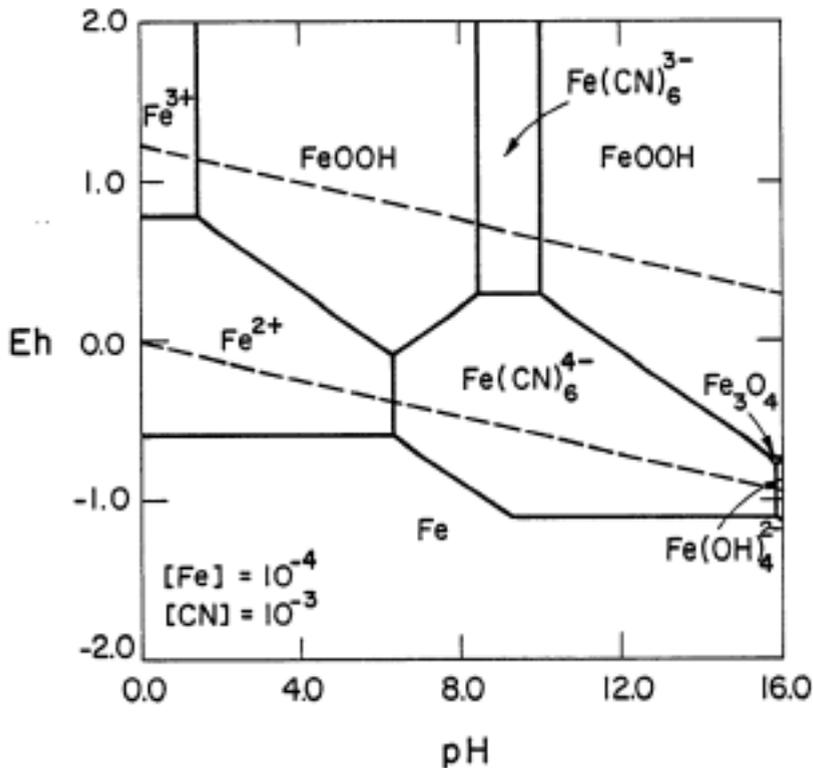


Figura 6 - Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

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.

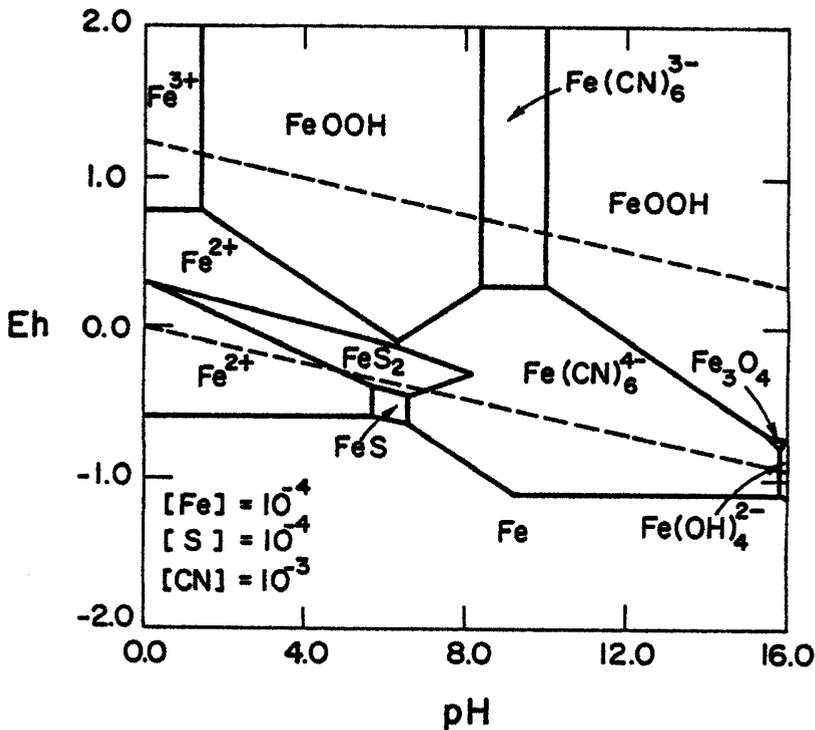


Figura 7- Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

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.

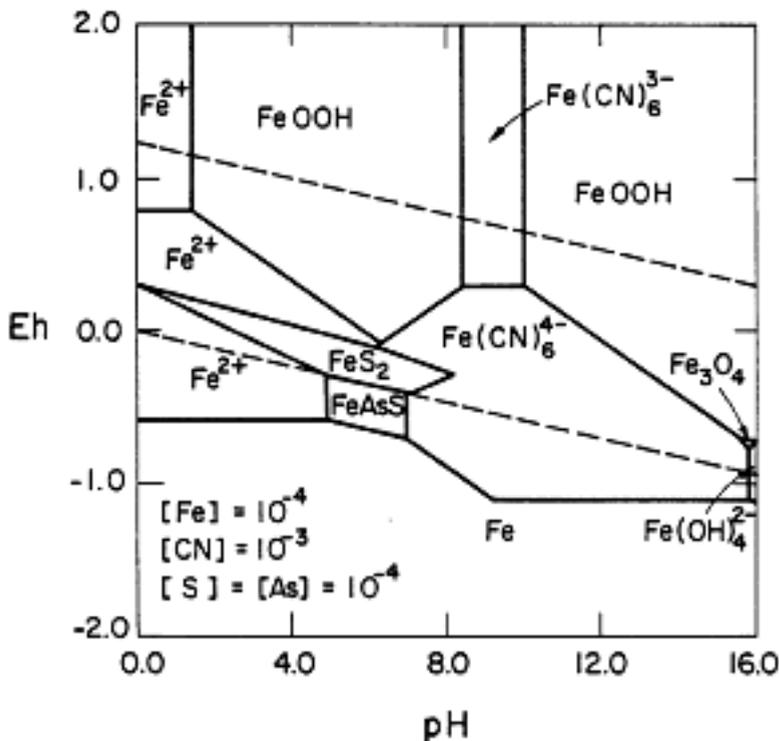


Figura 8 - Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-As-CN- H_2O a 25°C (Xue et alii, 1984)

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 sulfito (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^{3-}) e tioantimoniato (SbS_4^{3-}) podem formar películas passivadoras sobre o ouro, causando uma redução significativa da taxa de cianetação (Hedley e Tabachnick, 1958).

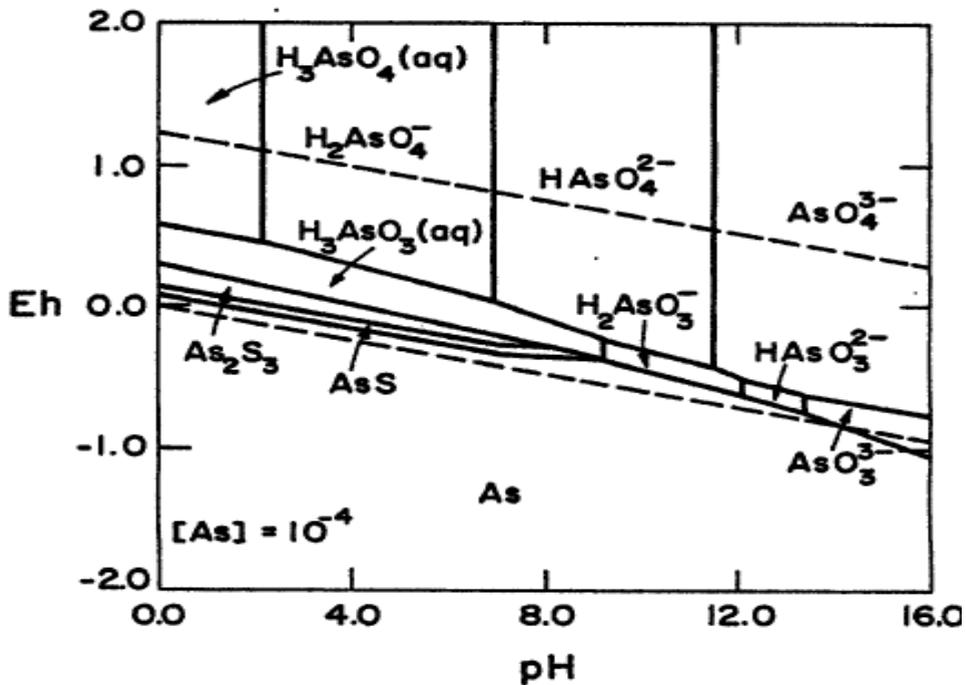


Figura 9 - Diagrama Eh-pH para o sistema As-S-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984).

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 $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ (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 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ 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).

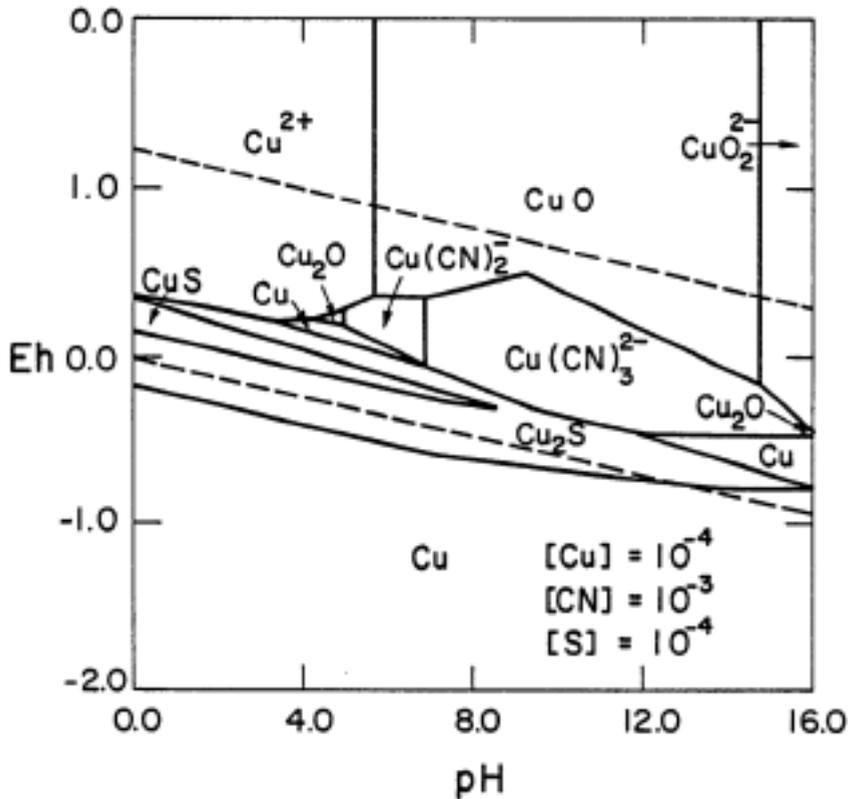
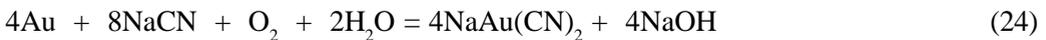


Figura 10 - Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-S-CN-H₂O a 25°C (Xue et alii, 1984)

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 alli, 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):

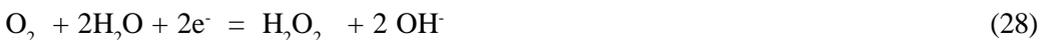


Alguns anos depois, Bodlander sugeriu que a dissolução do ouro ocorreria em duas etapas, com a formação de peróxido de hidrogênio como produto intermediário:



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.

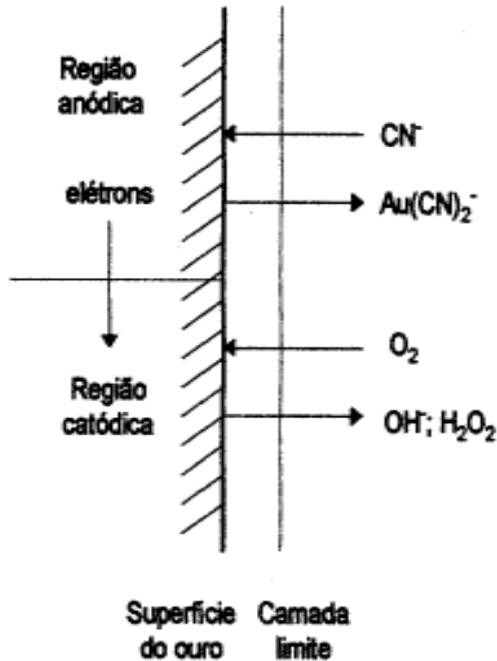
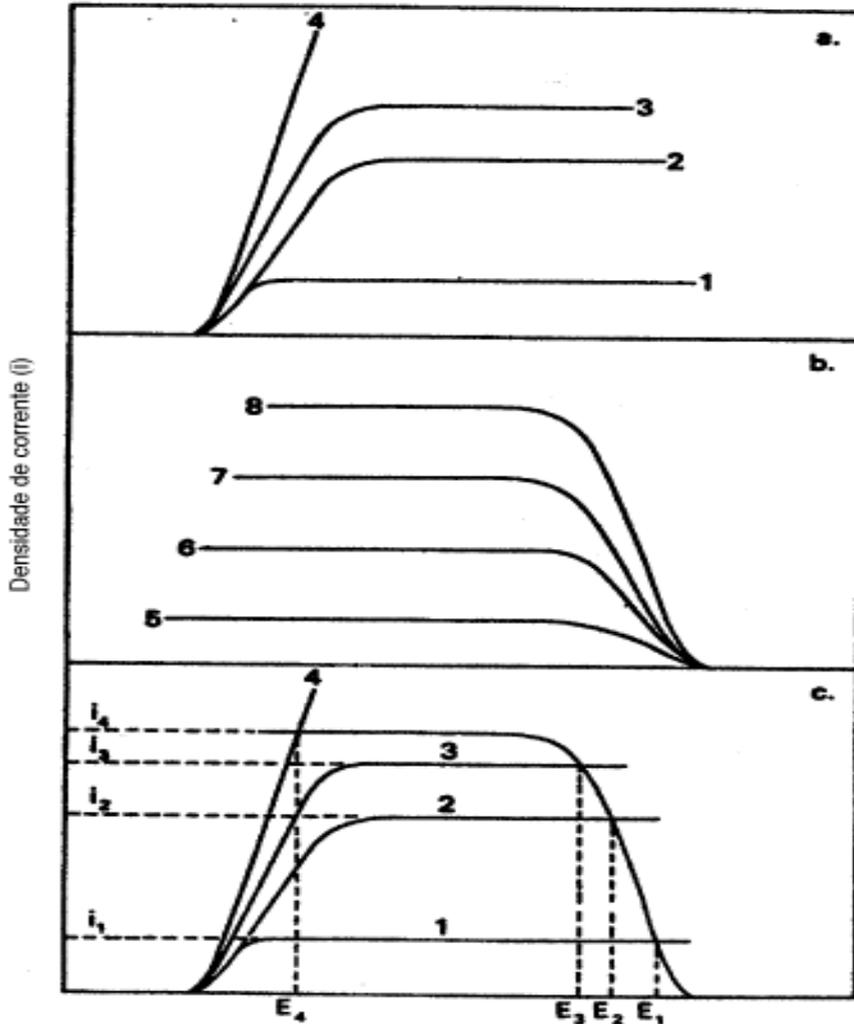


Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo eletroquímico de dissolução do ouro

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 $\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}$ 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.

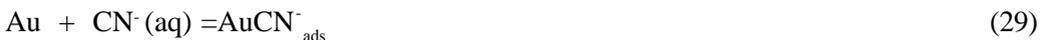
A superposição das curvas catódicas e anódicas permite a previsão da velocidade da reação global a partir da determinação da corrente da reação i : o intercepto das curvas catódicas e anódicas obedece ao princípio de que os elétrons liberados pela reação anódica deverão ser consumidos pela reação catódica. 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_d). 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 cianidas, dentre os quais o ferro(II) e o cobre são os mais freqüentes. 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, E₀ 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), k₀ 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=C₀ 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%.

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

onde E é a extração de ouro (%) no tempo t (horas), E_i é a extração máxima de ouro (%) e k e σ são constantes. As constantes E_i , k e σ são determinadas através de algoritmo. Com base nos dados experimentais de E observado e t estima-se E_i , k e σ . 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 σ é muito sensível às concentrações de cianeto e oxigênio. À medida que os níveis de cianeto e oxigênio aumentam, o valor de σ decresce (Liu e Yen, 1995-1). Quando $\sigma=1$, 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 $3,25 \text{ mg/cm}^2$. Portanto, uma partícula com $0,044 \text{ mm}$ de diâmetro levará 13 horas para se dissolver; partículas com $0,150 \text{ mm}$ levarão 40 horas. Grãos maiores que $0,074 \text{ mm}$ são, em geral, separados por densidade, antes da etapa de cianetação. Grãos entre $0,045$ e $0,074 \text{ mm}$ 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 conseqüência, 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, H_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2 , KMnO_4 , Cl_2 , Br_2) (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 lixiviante (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 lixiviante. 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. **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.

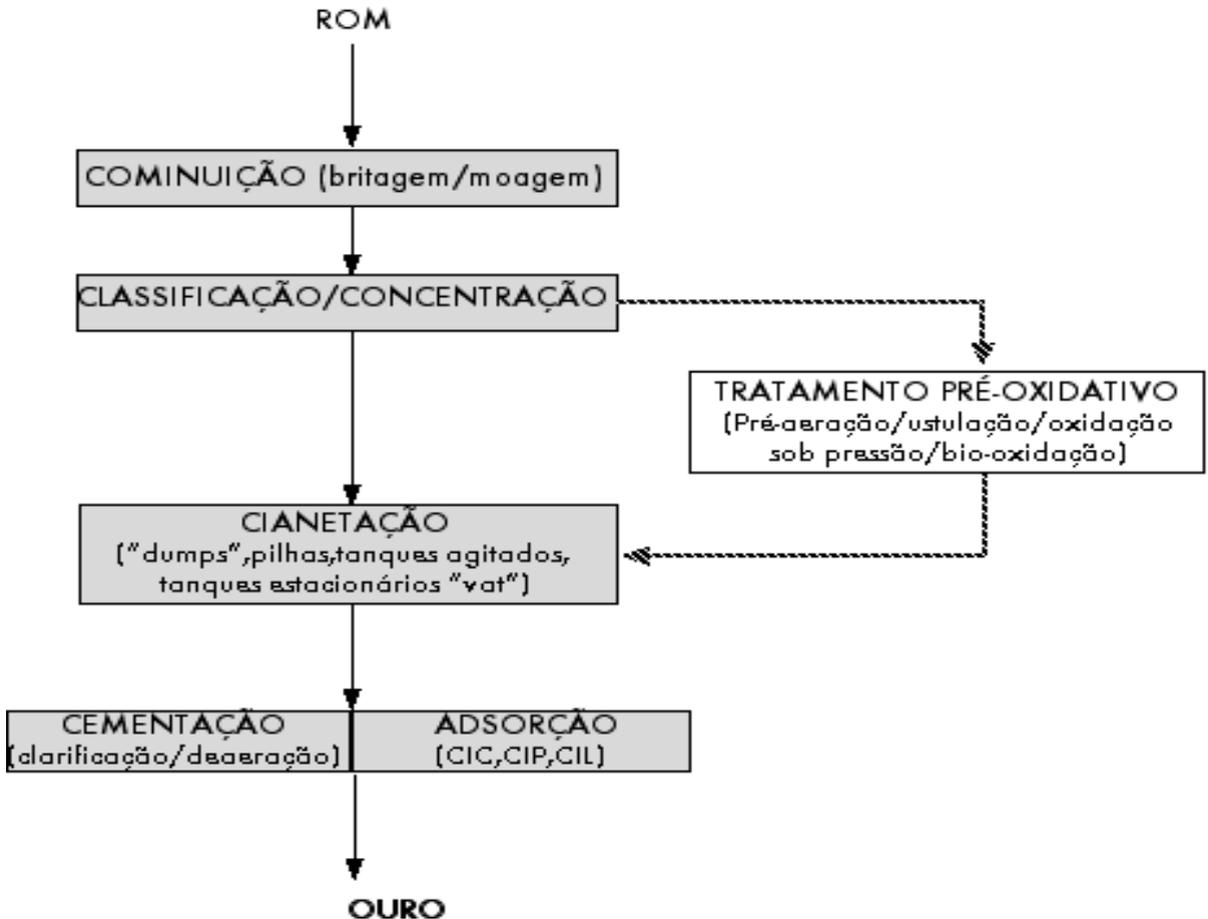


Figura 15- Correlação matemática obtida através dos dados experimentais do processo de lixiviação

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 cianídeos 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 cianídeos, 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 cianídeos 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 Minerales, 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 potentials - 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.

RECUPERAÇÃO DO OURO DISSOLVIDO

Lino Rodrigues de Freitas - CVRD

Renato de Souza Costa - CVRD

1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo trata da recuperação do ouro unicamente a partir de soluções obtidas por meio de cianetação de minérios ou concentrados auríferos. Isso porque a solubilização do ouro por meio de outros solventes, tais como tiouréia, cloretos, tiosulfato e outros, embora tecnicamente viável, até o momento não encontrou aplicações de vulto em escala industrial.

A concentração de ouro em soluções cianetadas pode variar dentro de uma faixa bastante extensa, fato que influencia em muito o(s) processo(s) de recuperação. Atualmente, os dois principais processos utilizados na indústria são:

- adsorção do ouro em carvão ativado para tratamento de polpas obtidas na etapa de cianetação, sem separação sólido/líquido;
- precipitação com pó de zinco para tratamento de soluções clarificadas.

A precipitação com zinco era o método preferido até os anos 70, época em que os processos a base de carvão ativado tiveram grande impulso. Entretanto, há casos em que deve-se ainda optar pela precipitação com zinco, tais como (Marsden e House, 1993):

- no tratamento de minérios com alto teor de prata;
- minérios contendo materiais que interferem com a adsorção em carvão (alto teor de argilas ou matéria orgânica);
- no aproveitamento de pequenos corpos minerais, para os quais não se justificam os investimentos com eluição e regeneração, além do alto custo do carvão ativado.

2. PRECIPITAÇÃO COM ZINCO

O processo de precipitação ou cementação do ouro com zinco, também conhecido como processo Merrill-Crowe, foi introduzido comercialmente para o tratamento de soluções cianetadas de ouro em 1890 (Rose e Newman, 1937), tornando-se rapidamente o preferido na indústria do ouro. Inicialmente utilizavam-se cavacos de zinco, tendo-se optado por pó de zinco alguns anos mais tarde.

Um fluxograma simplificado do processo Merrill-Crowe é apresentado na **Figura 1** (Gupta e Mukherjee, 1990).

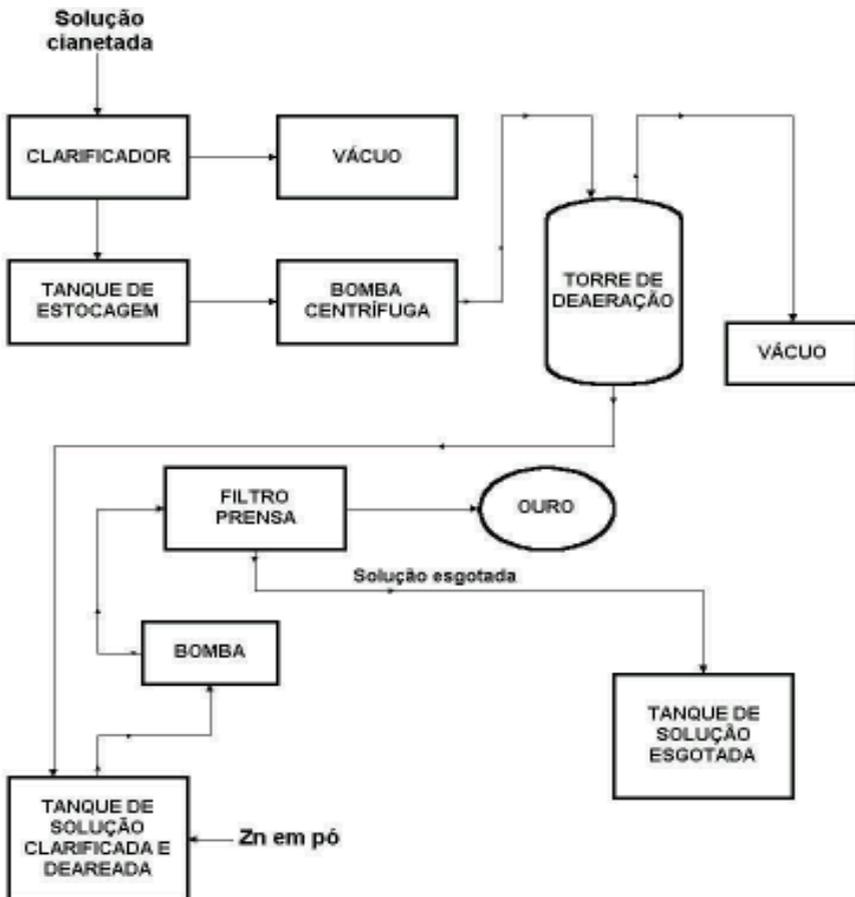


Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo Merrill-Crowe (Gupta e Mukherjee, 1990)

O processo compreende as seguintes etapas principais:

- clarificação da polpa proveniente da cianetação;
- deaeração do licor;
- precipitação;
- filtração.

Na **Tabela 1** figuram as principais empresas dos EUA que empregavam o processo Merrill-Crowe no início da década de 90.

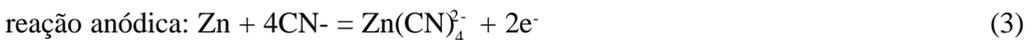
Tabela 1
Empresas dos EUA que empregavam o processo Merrill-Crowe em 1990
(Gupta e Mukherjee, 1990)

Empresa	Tipo de mina	Método de lixiviação	Produção anual (t)
Carlin (Newmont)	Céu aberto	Cianetação	4,5
Golden Sunlight (Placer Amex)	Céu aberto	Cianetação	2,2
Round Mountain (Louisiana Land)	Céu aberto	Lixiv. pilhas	1,8

A cementação é um processo eletroquímico, mostrado de forma esquemática na **Figura 2**. A reação global pode ser representada por:



Na realidade, a reação (1) é o resultado das seguintes reações parciais:



Em soluções muito alcalinas e oxidantes as seguintes reações paralelas podem ocorrer, todas com consumo adicional de zinco:



Na prática utiliza-se um grande excesso de pó de zinco, em geral de 5 a 30 vezes a quantidade estequiométrica em relação ao ouro em solução (Marsden e House, 1993).

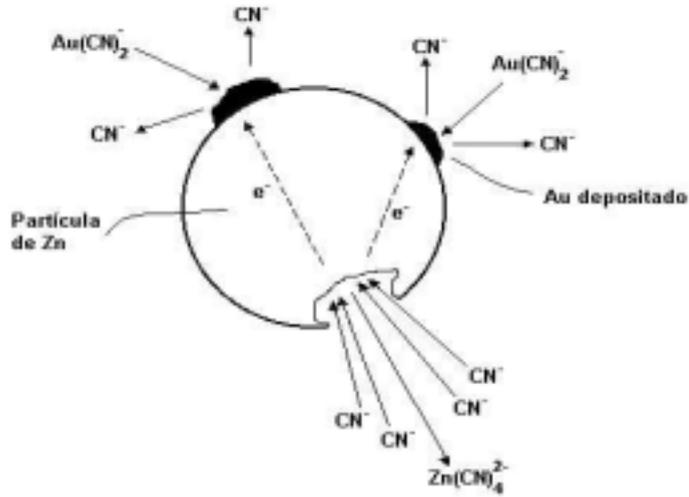


Figura 2 - Mecanismo do processo de cementação de ouro com zinco (Marsden e House, 1993)

Dentre as reações paralelas, a mais indesejável é a formação de hidróxido de zinco sólido - Zn(OH)_2 - pois esse composto recobre as partículas de zinco, causando sua passivação e inibindo a precipitação do ouro. Uma forma de minimizar a formação de Zn(OH)_2 é a adição de uma pequena quantidade de um sal de chumbo, em geral nitrato ou acetato. O chumbo forma um par galvânico com o zinco, causando a evolução de hidrogênio gasoso nos catodos locais de chumbo, inibindo a passivação do zinco.

Assim, considerando esses fenômenos, justificam-se os procedimentos listados a seguir, os quais são essenciais para uma efetiva precipitação com zinco do ouro (e também a prata) contido em soluções cianetadas:

- a solução alimentada na cementação deve conter menos que 5 ppm de sólidos em suspensão. Para tanto, deve passar por um estágio de filtração, no qual podem ser empregados vários equipamentos, tais como filtros prensa, filtros a disco, caixas de areia, tanques de sedimentação ou filtros de areia de fluxo ascendente;

- a mesma solução deve passar por uma etapa de deaeração, de forma a conter <1 ppm de oxigênio dissolvido antes da cementação. Isso ocorre mediante aplicação de vácuo - função da temperatura e da altitude - em geral, de cerca -1 atm ao nível do mar e 25°C;
- deve ser adicionada uma quantidade adequada de sal de Pb, na faixa de 3 a 14 g por m³ de solução tratada;
- o pó de zinco deve ter granulometria adequada, função do equipamento de filtração disponível. Um valor típico de distribuição granulométrica de pó de zinco disponível comercialmente é 80% passante em 10 mm;
- a faixa de pH ideal é de 10,5 a 11,5, controlado mediante a adição de cal hidratada;
- a concentração de cianeto livre do licor clarificado deve ser mantida na faixa de 150 a 300 mg/L (Adamson, 1972; Yannopoulos, 1991). Altas concentrações de CN⁻ afetam os potenciais redox das reações [2] e [3], enquanto valores muito baixos de cianeto livre favorecem a formação de Zn(OH)₂.

A presença de outros elementos em solução também impacta a recuperação de ouro através do processo Merrill-Crowe. Alguns efeitos relevantes são (Marsden e House, 1993):

- a presença de 1 a 10 mg/L de Pb em soluções contendo de 1 a 10 mg/L Au, pelos aspectos levantados anteriormente, melhora a eficiência do processo. Entretanto, concentrações de chumbo acima de 60 a 100 mg/L devem ser evitadas, devido ao grande recobrimento das partículas de zinco com chumbo;
- outro aspecto positivo do chumbo é que ele reage com os íons sulfeto (S²⁻) em solução, formando PbS, evitando a indesejável formação de uma camada de ZnS em volta das partículas de pó de zinco;
- a existência de pequenas quantidades de outros cátions divalentes em solução, tais como Hg, Bi, Cd e Cu, tem efeito positivo, pois os mesmos também inibem a formação de Zn(OH)₂;
- o efeito de outras espécies em solução acha-se resumido na **Tabela 2**. Esses valores, entretanto, devem ser tomados apenas como indicativos de tendências, uma vez que as diferentes condições operacionais de cada usina têm influência sobre o comportamento dessas impurezas;
- no que se refere a matéria orgânica, há indícios de que espécies tais como ácidos húmicos e fúlvicos, que ocorrem na natureza junto com os minérios, além de reagentes modificadores de superfície - coletores e espumantes de flotação, óleos e outros fluidos oriundos de outros equipamentos - têm efeito negativo sobre o processo de cementação. Os efeitos dessas espécies não é bem entendido até o momento, além de ser de difícil quantificação. Acredita-se que o impacto principal seja pelo recobrimento e aglomeração das partículas de zinco, dificultando a etapa de filtração ao final do processo. De toda forma, o impacto de matéria orgânica é muito menor no processo de cementação do que no de adsorção em carvão ativado, fato que pode constituir um importante fator de seleção de processo.

Tabela 2

Efeito da presença de íons em solução na cementação com zinco de soluções diluídas de ouro (Marsden e House, 1993)

Espécie em solução	Concentração que impacta o processo de cementação (mg/L)		Concentração acima da qual o processo de cementação é interrompido (mg/L)
	Pequeno impacto	Grande impacto	
Sulfeto	0,01-0,60	> 0,6	14
Cianeto de cobre	variável	variável	850
Antimônio	—	> 0,1	20
Arsênio	—	> 0,1	17
Níquel	5-150	150-500	—
Cobalto	—	> 5	—
Sulfito	>10	—	—
Sulfato	> 2000	—	—
Tiosulfato	> 200	—	—
Tiocianato	> 150	—	—
Cianeto de ferro(II)	> 100	—	—

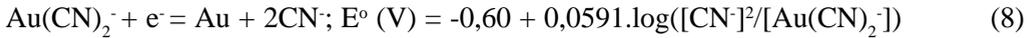
3. PRECIPITAÇÃO COM ALUMÍNIO

O uso do alumínio para a precipitação de ouro a partir de soluções cianetadas foi inicialmente proposto e patenteado por Moldenhauer no final do século XIX (Marsden e House, 1993). Entretanto, esse processo teve até hoje poucas aplicações industriais, possivelmente devido ao menor custo associado ao processo com zinco em pó. Atualmente o uso de cementação com alumínio limita-se ao processamento de minérios de prata contendo As e Sb (Gupta e Mukherjee, 1990).

A reação de oxiredução do alumínio em meio aquoso é dada por:



Portanto, o potencial redox do alumínio é suficientemente baixo para reduzir o complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a ouro metálico, cuja reação de redução é dada por:



Além disso, o alumínio não forma nenhum complexo estável com cianeto, dissolvendo-se em meio alcalino de acordo com a seguinte reação:



Assim, a reação global de cementação de ouro com alumínio pode ser representada por:



Observa-se, portanto, uma grande vantagem do alumínio em relação ao zinco, pois a reação de cementação com Al gera 2 moles de cianeto por átomo-grama de ouro precipitado, contrariamente à cementação com zinco, onde ocorre consumo de cianeto. Entretanto, a grande desvantagem do alumínio é que a solução destinada à cementação deve ser isenta de íons Ca^{2+} , devido à seguinte reação:



O aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) é altamente insolúvel em meio aquoso e sua formação impede a continuação do processo de cementação devido à formação de um filme desse composto em volta das partículas de alumínio. Por conseguinte, o controle de pH da cementação com alumínio deve ser feito com soda cáustica ou barrilha, ambas de custo mais elevado que a cal.

O pH no processo de cementação com Al deve ser mantido acima de 12, a fim de evitar a hidrólise dos íons aluminato (AlO_2^-), segundo a reação abaixo, pois o hidróxido formado tende a recobrir as partículas de alumínio, comprometendo o processo:



Claramente, o equilíbrio da reação (12) é deslocado para a esquerda para altas concentrações de íons hidroxila.

Apesar do maior potencial redox do par Al/Al^{3+} em relação ao Zn/Zn^{2+} , a cinética de cementação de ouro com alumínio é mais lenta do que a com zinco. Isso porque a reação de dissolução do zinco em solução cianetada é muito rápida. A exemplo do processo Merrill-Crowe, a cementação com alumínio requer clarificação da polpa e deaeração do licor antes da etapa de precipitação, a fim de evitar a oxidação das partículas de alumínio. A cementação com alumínio não é indicada para o tratamento de licores com pequena quantidade de prata dissolvida, porém é particularmente efetiva para o tratamento de soluções contendo $> 50 \text{ mg/L Ag}$. Outra vantagem em relação ao processo com zinco é que a cementação com alumínio é menos afetada pela presença de íons interferentes, tais como sulfeto, arsênio e antimônio (Marsden e House, 1993).

4. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Introdução

O processo de cementação com zinco apresenta duas grandes desvantagens: o licor rico deve ser clarificado e o processo não é eficiente para o tratamento de soluções muito diluídas em ouro. Ambas essas dificuldades são contornadas por meio do processo de adsorção em carvão ativado. Na realidade, a capacidade de diversas espécies de carvão, em especial carvão ativado, em adsorver ouro e outros metais preciosos era conhecida há muito tempo, porém a inexistência de uma forma eficaz e barata de remover o ouro adsorvido - até meados do século XX isso era feito mediante queima do carvão - era um impecilho para a aplicação industrial dos processos a base de carvão ativado.

Ao final da década de 40 a disponibilidade de grandes quantidades de carvão ativado a baixo preço no mercado norte-americano, carvão esse manufaturado durante a 2ª Guerra Mundial, serviu de motivação para o desenvolvimento de estudos sobre dessorção de ouro e reutilização de carvão ativado no US Bureau of Mines (Eisele et al., 1984). Em 1952 o USBM publicou um método para a dessorção de ouro e prata, no qual os metais preciosos eram seletivamente retirados do carvão carregado por meio de lavagem com uma solução 1% NaOH-0,1% NaCN aquecida a 85-95°C (Zadra et al., 1952). O ouro e a prata eram recuperados a seguir por meio de eletrólise. Essa tecnologia, posteriormente denominada Processo Zadra, serviu de base para o desenvolvimento de dois processos muito importantes e largamente utilizados hoje na indústria do ouro: carvão-em-polpa (CIP) e lixiviação em pilhas.

Apesar dos aspectos inovadores do método de adsorção/dessorção em carvão ativado, somente na década de 70 ocorreu uma aplicação industrial desse processo. Em 1971 técnicos do U.S. Bureau of Mines e da Homestake Mining Co. conduziram testes em uma unidade piloto CIP para recuperar o ouro contido no minério fino de uma mina em Lead, Dakota do Sul, EUA. Em 1974 o mesmo grupo publicou todo o desenvolvimento e a operação bem sucedida do processo CIP na usina industrial da Homestake (Eisele et al., 1984). Certamente, um dos fatores que mais incentivaram esse desenvolvimento foi a exigência da agência de meio ambiente dos EUA (EPA) para banir o uso de amalgamação com mercúrio pela Homestake (Eisele, 1988).

De toda forma, é importante salientar que, apesar dos progressos tecnológicos decorrentes desses estudos, o fato que efetivamente suscitou uma maior quantidade de empresas a adotar os processos a base de carvão ativado foi a escalada dos preços do ouro ao final da década de 70. Essa escalada teve como consequência, também, um grande aumento na capacidade instalada de produção de ouro no mundo, que passou de 1340 t/ano em 1973 para 1730 t/ano em 1987 e 2470 t/ano em 1997 (Michel, 2000).

Propriedades e processos de fabricação de carvão ativado

Carvão ativado é uma denominação genérica dada a uma grande quantidade de materiais carbonosos amorfos com elevada superfície específica (de até 1200 m²/g), devido à altíssima quantidade de poros em sua estrutura. Em função disso, carvão ativado é um material utilizado em uma grande variedade de processos de separação de gases e líquidos, tanto inorgânicos como orgânicos.

Os materiais mais comumente utilizados para fabricar carvão ativado são madeira, turfa, casca de côco, carvão betuminoso, antracito, coque de petróleo e sementes de frutas. A matéria-prima empregada influencia na aplicação final do carvão ativado. Assim, carvões ativados produzidos a partir de madeira são utilizados em aplicações de descoloração ("bleaching") de tecidos, enquanto aqueles feitos com casca de côco são mais usados para adsorção de gases ou na metalurgia do ouro (Marsden e House, 1993).

Os processos de fabricação de carvão ativado baseiam-se na remoção de hidrogênio e demais voláteis ricos em H₂ da matéria carbonosa, gerando um material de alta porosidade interna e, portanto, de elevada superfície específica. O processo de ativação térmica, mostrado de forma esquemática na **Figura 3**, envolve basicamente duas etapas principais: carbonização e ativação. Na etapa de carbonização o material granulado ou aglomerado (briquetes ou extrudados) é aquecido na faixa 500-700°C em atmosfera inerte - nitrogênio ou gás de combustão - ocorrendo a desidratação e volatilização de parte da matéria carbonosa - com aumento no teor de carbono fixo, em geral acima de 80% - resultando em um aumento da superfície específica, devido à presença de microporos. A estrutura resultante é denominada cristálitos elementares. Na fase de ativação o carvão é aquecido a 800-1100°C em presença de vapor d'água, CO₂ ou misturas desses gases com ar, provocando a queima das frações mais ativas do carvão, causando um aumento da porosidade interna e maior exposição dos cristálitos. Embora os mecanismos envolvidos nessa etapa não tenham sido totalmente esclarecidos até hoje, a literatura (Yannopoulos, 1991; Marsden e House, 1993) menciona que a principal reação ocorre entre o vapor d'água e o carbono, segundo:



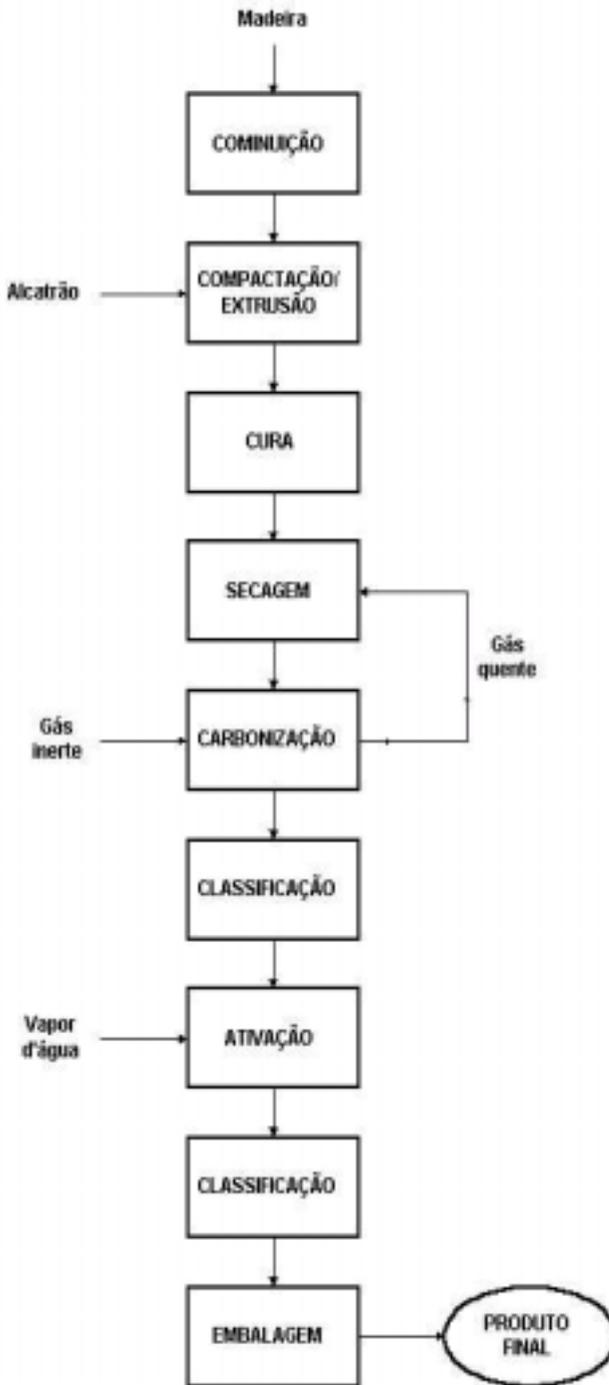


Figura 3 - Representação esquemática do processo de ativação térmica para a fabricação de carvão ativado (Marsden e House, 1993)

A reação (13) ocorre também durante a etapa de reativação de carvão ativado nas usinas de ouro e a mesma é catalisada pela presença de Fe, Cu e carbonatos alcalinos (Marsden e House, 1993).

O carvão ativado possui uma estrutura similar à grafita, porém muito menos ordenada. Estudos com difração de raios-X demonstraram que essa estrutura compreende (Van Vliet, 1986):

- pequenas regiões de cristalitos elementares com 9-12 Å de altura e 20-23 Å de largura, compostas de planos quase paralelos de átomos de carbono orientados de forma hexagonal;
- uma rede com pouca orientação e em ligação cruzada ("cross-linked") de hexágonos de carbono, rede essa mais pronunciada no caso de carvões ativados produzidos a partir de materiais com maior teor de oxigênio.

Os poros presentes em carvões ativados são normalmente classificados nas 3 categorias listadas a seguir, nas quais D_p denota o diâmetro do poro (Marsden e House, 1993):

- macroporos: $D_p > 100-200$ nm;
- mesoporos: $1,6 \text{ nm} < D_p < 100-200$ nm;
- microporos: $D_p < 1,6$ nm.

Além da alta superfície específica, as características químicas dos carvões ativados impactam suas propriedades adsorptivas. Embora tais características ainda não tenham sido completamente explicadas, acredita-se que os principais fatores que afetam as propriedades de adsorção do carvão ativado são (Van Vliet, 1986; Marsden e House, 1993):

- defeitos (discordâncias ou cantos vivos) na estrutura microcristalina, causando a formação de cargas elétricas localizadas. Isso facilita a adsorção de espécies polarizadas;
- a presença de elementos quimicamente ligados, tais como oxigênio e hidrogênio, provenientes da matéria-prima carbonosa ou do gás usado durante a ativação;
- a presença de materiais inorgânicos, oriundos, por exemplo, das cinzas da matéria-prima carbonosa. Tais materiais podem tanto melhorar como dificultar as propriedades adsorptivas do carvão.

Fatores que afetam a adsorção de ouro

Os principais fatores que afetam a adsorção de ouro em carvão ativado a partir de soluções cianetadas são:

§ o tipo da matéria-prima carbonosa utilizada (mencionado anteriormente);

§ granulometria. Embora a distribuição granulométrica de um carvão não impacte muito sua superfície específica (devido à elevada porosidade interna), ela tem grande influência sobre o comprimento médio dos poros. Assim, quanto menor a granulometria do carvão ativado, maior a taxa de adsorção do ouro, conforme ilustrado na **Figura 4**.

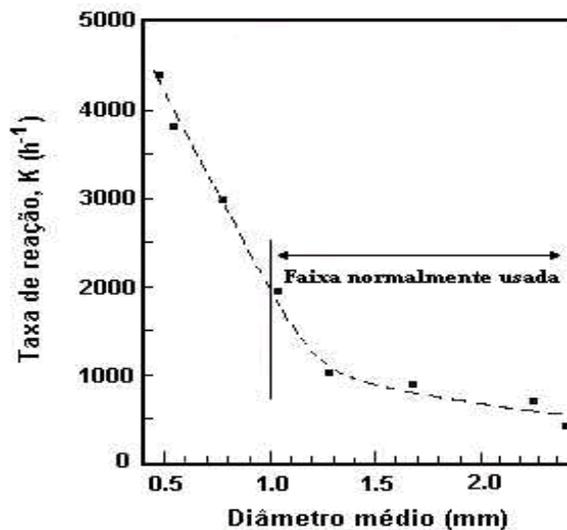


Figura 4 - Taxa de adsorção de ouro em função da granulometria do carvão (Marsden e House, 1993)

- As distribuições granulométricas de carvões tipicamente empregados na indústria do ouro são: 1,0-3,3 mm (6 a 16 mesh) e 1,2-2,4 mm (8 a 14 mesh). Na prática, os seguintes fatores influenciam a escolha da granulometria do carvão:
 - o peneiramento do carvão (para a retirada dos finos) torna-se mais difícil nas frações mais finas;
 - os carvões de granulometria mais fina são mais suscetíveis a perda de finos por abrasão;
 - carvões mais finos apresentam menor velocidade de fluidização, influenciando na escolha do equipamento, tanto de adsorção, como de dessorção.
- Eficiência de mistura da polpa. Como indica a **Figura 5**, a velocidade de agitação da polpa tem grande influência sobre a adsorção. Isso se deve ao fato de que a maior parte dos sistemas de adsorção usados na indústria do ouro operam nas chamadas condições de pseudo-equilíbrio, abaixo da máxima capacidade de carregamento dos carvões e nas quais a taxa de adsorção de Au depende da difusão na camada limite sólido/líquido das partículas de carvão. Na prática industrial recomenda-se empregar condições de agitação que (Marsden e House, 1993):
 - mantenham a polpa em condições as mais homogêneas possíveis;
 - maximizem a taxa de transferência de massa das espécies ouro-cianeto até as partículas de carvão, de preferência acima da taxa de adsorção na superfície do carvão.

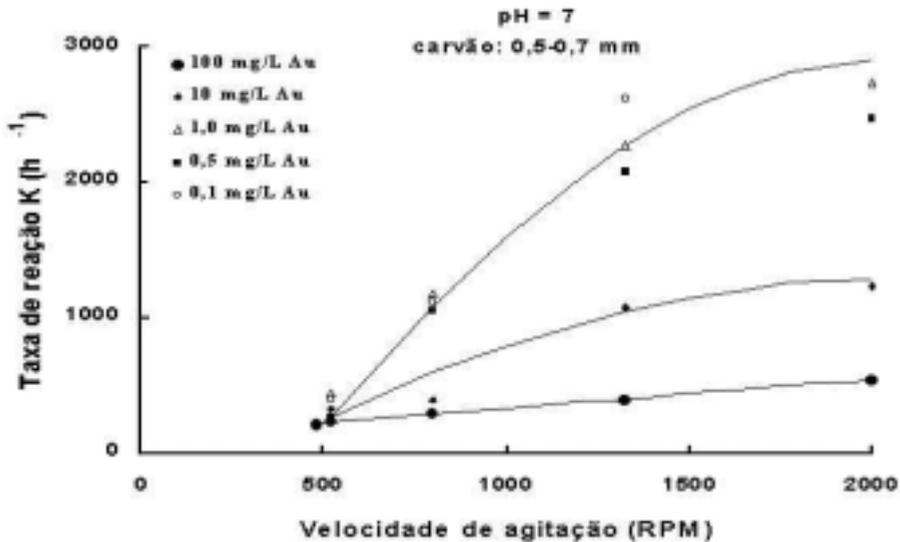


Figura 5 - Efeito da velocidade de agitação sobre a taxa de adsorção de ouro (Fleming e Nicol, 1984)

- Densidade de polpa. A taxa de adsorção diminui com o aumento na percentagem de sólidos. Tal fato se deve a:
 - menor eficiência de agitação causada pela maior viscosidade da polpa em maiores percentagens de sólidos;
 - as partículas de carvão e os poros podem ser obstruídos pelo minério ao se aumentar a densidade de polpa.
- Temperatura. Uma vez que a reação de adsorção é exotérmica, a capacidade do carvão ativado de adsorver ouro diminui quando a temperatura aumenta. Tal fato é explorado nos processos de dessorção, nos quais a adsorção é revertida ao se aumentar a temperatura.
- Concentração de ouro em solução. Quanto maior a concentração de Au no licor proveniente da cianetação maior a capacidade de adsorção do carvão ativado. Nas condições normalmente empregadas industrialmente na cianetação os carregamentos são da ordem de 5 a 10 kg de Au por tonelada de carvão.
- Cianeto livre. Altas concentrações de cianeto livre prejudicam a adsorção de ouro em carvão ativado. Tal fato é atribuído à competição entre os íons CN^- e os cianocomplexos de ouro pelo sítios de adsorção no carvão ativado (Fleming e Nicol, 1984). Entretanto, como a adsorção de outros metais, incluindo o cobre, diminui em altas concentrações de CN^- , a escolha do nível de cianeto livre deve levar também em consideração esse outro fator.

- pH. Na faixa de 9 a 11, normalmente empregada na indústria do ouro, o pH tem pouca influência sobre a capacidade de adsorção do ouro em carvão ativado, muito embora a adsorção aumente consideravelmente em pH ácido. Outro aspecto a ser considerado é que na prática industrial utiliza-se cal para regular o pH e a presença de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos em solução aumenta a capacidade de adsorção do ouro em carvão ativado. Tem-se, portanto, dois efeitos contrários: o do íon Ca^{2+} que aumenta e o do alto pH que diminui a adsorção do ouro.
- Oxigênio dissolvido. O aumento da concentração de O_2 em solução tende a aumentar a adsorção do ouro em carvão ativado, pois o oxigênio oxida o cianeto, diminuindo a concentração de CN^- livre, favorecendo a adsorção.

Os licores de cianetação normalmente contêm também complexos de outros metais, tais como Ag, Cu, Ni, Zn, Fe e Hg, os quais são adsorvidos em diferentes proporções em carvão ativado. A adsorção da prata e, em alguns casos, do mercúrio é benéfica, pois esses metais podem ser importantes subprodutos. Os outros metais, entretanto, quase sempre constituem impurezas indesejáveis, devendo-se buscar condições que minimizem sua adsorção. Felizmente, à exceção do mercúrio, o carvão ativado é mais seletivo em relação a ouro e prata do que aos demais metais. A sequência de preferência de adsorção dos complexos usualmente encontrados é (Marsden e House, 1993):



Certamente um dos metais que mais influencia a adsorção do ouro em carvão ativado é o cobre, ainda mais que esse metal é comumente encontrado em associação com ouro em grande número de minérios. A adsorção do cobre em carvão ativado é fortemente influenciada pelo pH e pela concentração de CN^- livre. A sequência de afinidade dos cianocomplexos de cobre por carvão é:



Essa sequência foi comprovada experimentalmente (Fleming e Nicol, 1984), conforme ilustrado na **Figura 6**. Na prática procura-se trabalhar em condições que desfavoreçam a formação do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, ou seja, mantém-se o pH acima de 10 e elevada relação CN^-/Cu em solução. Obviamente isso nem sempre é viável do ponto de vista econômico, razão pela qual considera-se antieconômico o processamento de licores cianetados contendo acima de 1 g/L Cu.

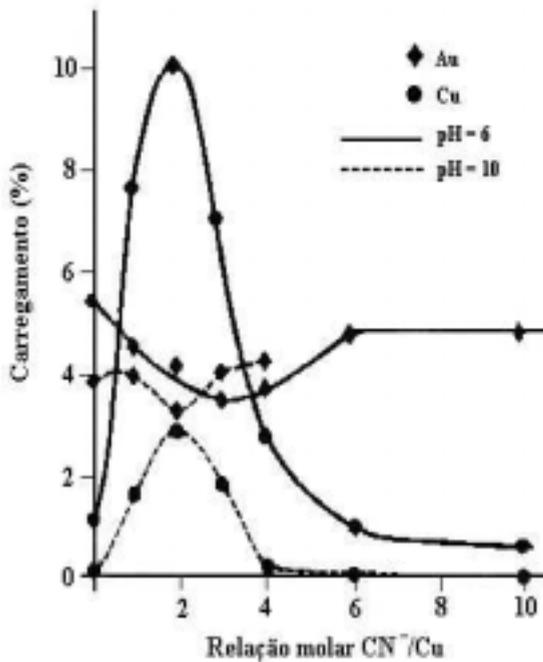


Figura 6 - Efeitos do pH e da concentração de cianeto livre sobre a adsorção de cobre em carvão ativado (Fleming e Nicol, 1984)

Prática Industrial

Os processos à base de carvão ativado usualmente empregados na indústria para a recuperação de ouro (e prata) a partir de soluções (ou polpas) cianetadas comportam 3 etapas distintas:

- carregamento: adsorção do cianocomplexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ nos poros do carvão;
- eluição: desorção do metal precioso, obtendo-se um licor mais concentrado do que a solução original proveniente da cianetação;
- produção: o metal precioso é extraído do licor rico através de eletrólise ou cementação com zinco.

Essas etapas são mostradas de forma esquemática no fluxograma geral ilustrado na **Figura 7**.

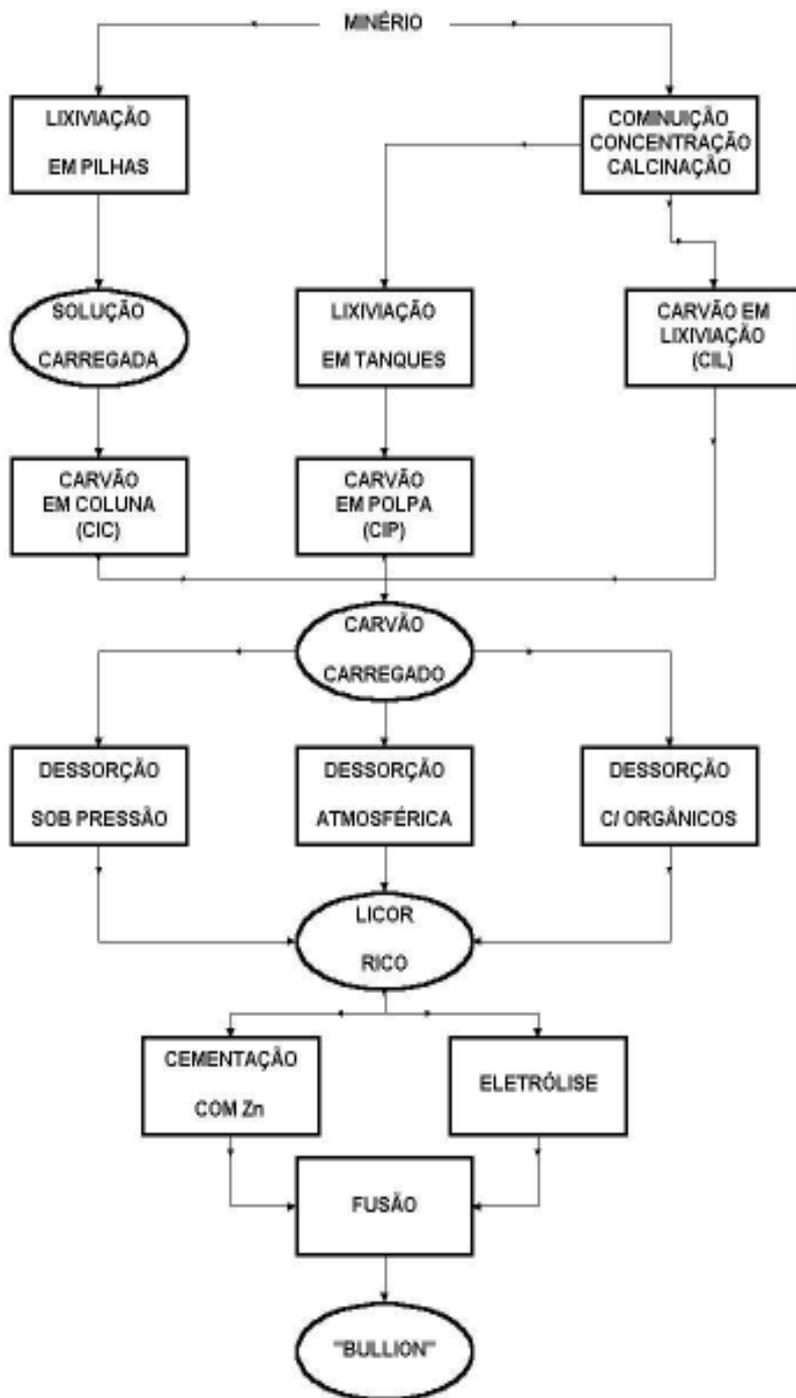


Figura 7 - Fluxograma geral dos processos de produção de ouro via carvão ativado (Yannopoulos, 1991)

O carvão ativado indicado para a recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas deve ser duro e resistente à abrasão, visando minimizar a perda de ouro nos finos de carvão. Além disso, deve apresentar distribuição granulométrica relativamente grosseira, a fim de facilitar sua separação da polpa. Por esses motivos e conforme mencionado anteriormente, os carvões ativados empregados na indústria do ouro são fabricados a partir de cascas de côco. De toda forma, os processos de fabricação de carvão ativado geram, invariavelmente, finos, que não se prestam à utilização em circuitos industriais de adsorção. Além disso, as partículas de carvão apresentam formas irregulares e cantos vivos, os quais geram mais finos sob condições de vigorosa agitação.

A forma mais comum de contornar esses problemas é submeter os lotes de carvão a uma operação de atrição, normalmente realizada em água com polpa a 10-20% de sólidos, durante 1-2 horas, seguida de peneiramento em uma malha um pouco acima da abertura da peneira empregada no circuito de adsorção. A polpa passante no peneiramento, contendo usualmente de 1 a 3% em relação à massa inicial de carvão é descartada, enquanto o material retido na peneira está pronto para uso.

Outra operação de grande importância é o peneiramento prévio da polpa antes da etapa de adsorção para a retirada de fragmentos de árvores ou pedaços de madeira. Tal peneiramento, usualmente realizado em peneira com abertura de 0,8 a 1,0 mm, é muito comum no caso de minas subterrâneas - por exemplo, na África do Sul - onde são empregadas estacas de madeira para suporte das galerias, estacas essas acidentalmente retiradas durante a lavra do minério e que entram no circuito de moagem e, posteriormente, na etapa de cianetação. Como consequência, os fragmentos ficam encharcados com a solução cianetada, razão pela qual devem ser retirados antes da etapa de adsorção. Para tanto, diversos dispositivos têm sido empregados na indústria, sendo digna de menção a peneira EPAC ("equalized pressure air cleaned") desenvolvida pelo Mintek, na qual bolhas de ar ajudam na retirada das partículas menores, evitando o cegamento da peneira (Laxen, 1984).

Atualmente, os seguintes processos de adsorção em carvão ativado são empregados industrialmente para a recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas:

- carvão em polpa (CIP)
- carvão em lixiviação (CIL)
- carvão em coluna (CIC)

Um fluxograma típico do processo CIP ("carbon-in-pulp") é mostrado na **Figura 8**. A polpa proveniente do circuito de lixiviação flui por gravidade para um conjunto de tanques com agitação mecânica, no qual é contactada em contra-corrente com carvão ativado. No 1º estágio de adsorção o carvão com o maior carregamento entra em contato com a polpa mais rica em ouro, enquanto no último estágio o carvão menos carregado é misturado com a solução de menor concentração. Assim, a concentração de ouro na solução diminui gradualmente do primeiro ao último estágio de adsorção, enquanto o carregamento em

ouro do carvão aumenta no sentido inverso. A polpa flui por gravidade de forma contínua, sendo que o transbordo de cada tanque possui uma peneira de forma a reter as partículas de carvão. A transferência de carvão é feita em bateladas - em períodos variando de 12 a 48 horas - por meio de um sistema de transporte pneumático ("air lifts") ou por bombas de rotor recuado, direcionando a polpa para a parte superior de peneiras, em geral com abertura de 0,8 mm (20 mesh). Tais peneiras retêm as partículas de carvão e permitem a passagem da polpa mais fina. Essa operação é de grande importância, pois o manuseio e transporte incorreto do carvão entre estágios, com conseqüente geração de finos, é a causa principal de perda de ouro em um circuito de adsorção.

O carvão retirado no 1o estágio de adsorção é lavado e alimenta a coluna de dessorção. A solução resultante da dessorção é encaminhada para a etapa de produção do metal através de eletrólise ou cementação com zinco.

Periodicamente o carvão eluído passa por uma etapa de regeneração térmica antes de retornar ao circuito de adsorção. No caso de minério com altos teores de carbonatos, a regeneração térmica deve ser precedida por uma etapa de lavagem ácida do carvão (em geral com HCl diluído), pois tais carbonatos tendem a fixar-se nos poros do carvão, prejudicando a adsorção do ouro. A lavagem ácida é complementada com uma lavagem com soda cáustica para neutralizar a superfície das partículas de carvão.

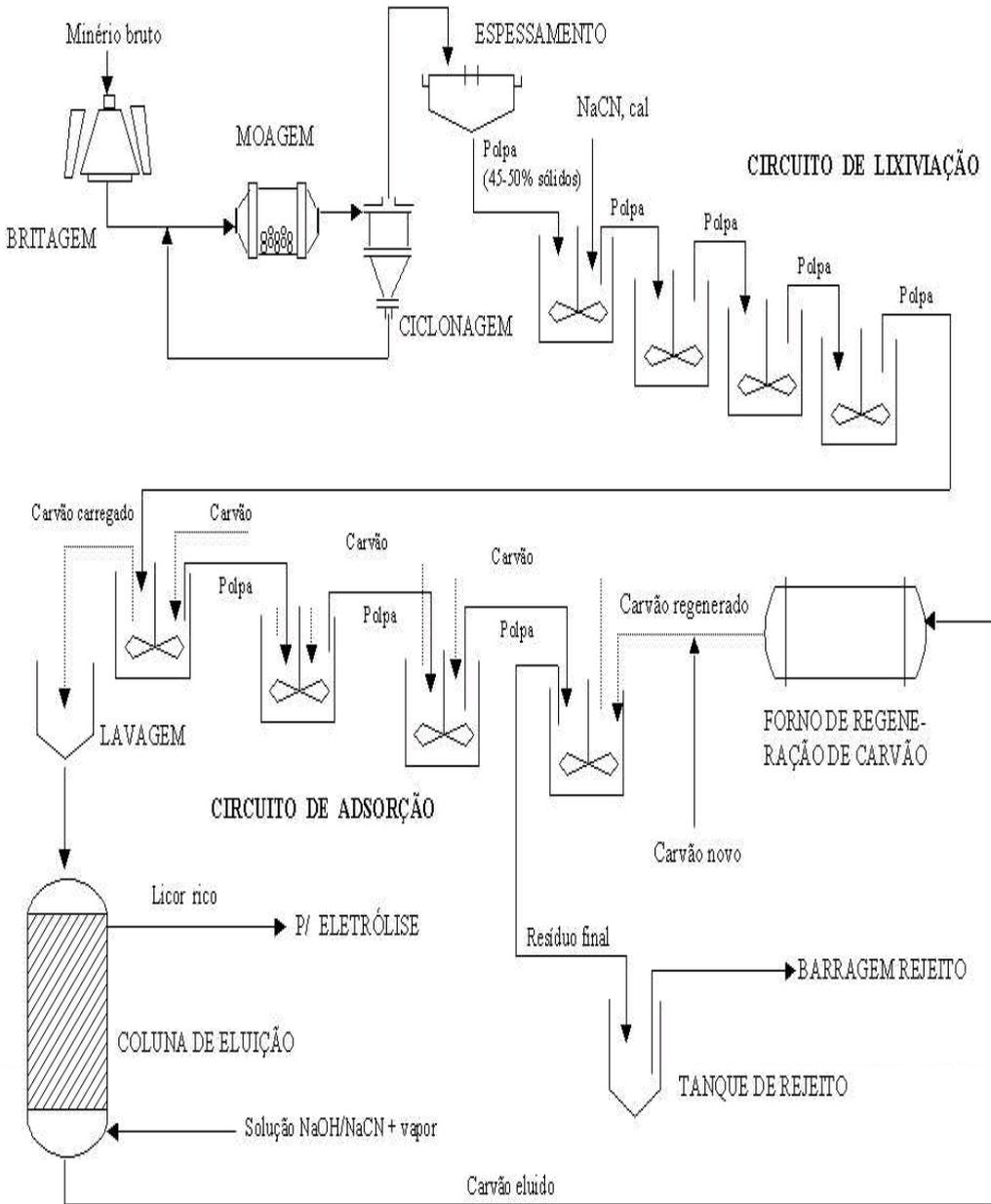


Figura 8 - Fluxograma típico simplificado de uma usina CIP.

O processo CIP é hoje uma tecnologia madura e bem estabelecida. O desenho e configuração de circuitos CIP têm sido objeto de um grande número de estudos baseados em modelos empíricos ou semi-empíricos do processo de adsorção de ouro em carvão. Os perfis de concentração de ouro em solução e o carregamento do carvão dependem de vários fatores, tais como o número de estágios de adsorção, a concentração de ouro no licor proveniente da cianetação e o tempo de residência da polpa por estágio. Alguns valores típicos encontrados na indústria são (Laxen, 1984):

- concentração de carvão ativado em cada estágio: 10 a 30 g/L de polpa;
- carregamento máximo: 5 a 20 kg Au por tonelada de carvão.

No caso da Companhia Vale do Rio Doce, suas duas principais usinas hoje em operação, Igarapé Bahia e Fazenda Brasileiro, utilizam processos de adsorção CIP para a recuperação do ouro contido em soluções provenientes de lixiviação em pilhas e cianetação convencional (Ramos 1998; Victorasso, 1998).

Outro processo largamente empregado nos dias de hoje é o CIL ("carbon-in-leach"). Trata-se de uma modificação do processo CIP na qual as operações de lixiviação e adsorção ocorrem simultaneamente em um mesmo tanque. Como consequência, os cianocomplexos de ouro e outros metais preciosos migram para a superfície do carvão ativado, onde são adsorvidos. Como resultado dessa migração, a transferência de massa nesse tipo de sistema é elevada, fazendo com que o equilíbrio da reação de cianetação seja continuamente deslocado na direção dos produtos, acelerando a cinética de lixiviação (Dahya e King, 1983). Como no processo CIP, a polpa proveniente da cianetação desloca-se em contra corrente em relação ao carvão ativado. As etapas de dessorção e produção do ouro são semelhantes às do processo CIP.

Em relação ao CIP, o processo CIL apresenta as vantagens de menor custo de capital e melhor desempenho no caso de minérios contendo substâncias capazes de adsorver ouro da solução de cianetação. Tais constituintes ("preg-robbers"), em geral matéria carbonosa, competem com o carvão pelo ouro da solução, razão pela qual é desejável a introdução do carvão nos estágios iniciais da cianetação. Na prática industrial é comum, também, a operação com 1-2 tanques apenas de cianetação, seguidos de vários estágios de cianetação/adsorção.

Em contrapartida, o processo CIL apresenta as seguintes desvantagens inerentes quando comparado ao CIP (Marsden e House, 1993):

- implica em um maior inventário de carvão;
- ocorrem maiores perdas de ouro nos finos de carvão decorrentes do maior tempo de residência do carvão no circuito;
- devido à menor concentração de ouro em solução, implicando em menor carregamento de Au no carvão, o processo requer uma maior frequência de transferência de carvão e, conseqüentemente, maiores unidades de eluição e regeneração térmica.

Por esses motivos, o uso do processo CIL somente se justifica no caso dos chamados minérios "preg-robbing", ou naqueles em que a cinética de cianetação é rápida.

Nos últimos anos o processo de lixiviação em pilhas tem sido extensivamente empregado no processamento de minérios de baixo teor para os quais a aplicação do processo de cianetação/adsorção não seria econômica. A recuperação do ouro a partir da solução rica proveniente da lixiviação em pilhas pode ser feita pelo processo Merrill-Crowe ou pelo processo CIC ("carbon-in-column"). Esse último apresenta menor custo operacional, requer menor investimento e é mais eficiente do que o processo Merrill-Crowe para o processamento de soluções diluídas, razão pela qual é hoje a opção preferida pela indústria (Dahya e King, 1983).

Existem basicamente duas configurações para um circuito de adsorção tipo CIC:

- leito fixo, no qual a solução rica em ouro flui por gravidade através de um ou vários leitos estacionários de carvão dispostos lado a lado em elevações decrescentes;
- leito fluidizado: a solução contendo ouro de baixo para cima através de uma camada de carvão em velocidade suficiente para fluidizar as partículas de carvão. Uma configuração possível desse sistema, mostrada na **Figura 9**, é o chamado leito fluidizado múltiplo em cascata, na qual os vários leitos de carvão são periodicamente transportados em contra corrente em relação ao fluxo da solução rica em ouro.

O sistema em leito fixo apresenta como vantagem o fato de requerer uma menor quantidade de carvão em relação a um dado volume de solução a tratar. Entretanto, apresenta as seguintes desvantagens em relação ao sistema de leito fluidizado (Dahya e King, 1983; Marsden e House, 1993):

- a solução rica deve ser clarificada antes da adsorção;
- nem todo o leito é percolado, devido à formação de caminhos preferenciais;
- a transferência de massa é mais efetiva no sistema de leito fluidizado.

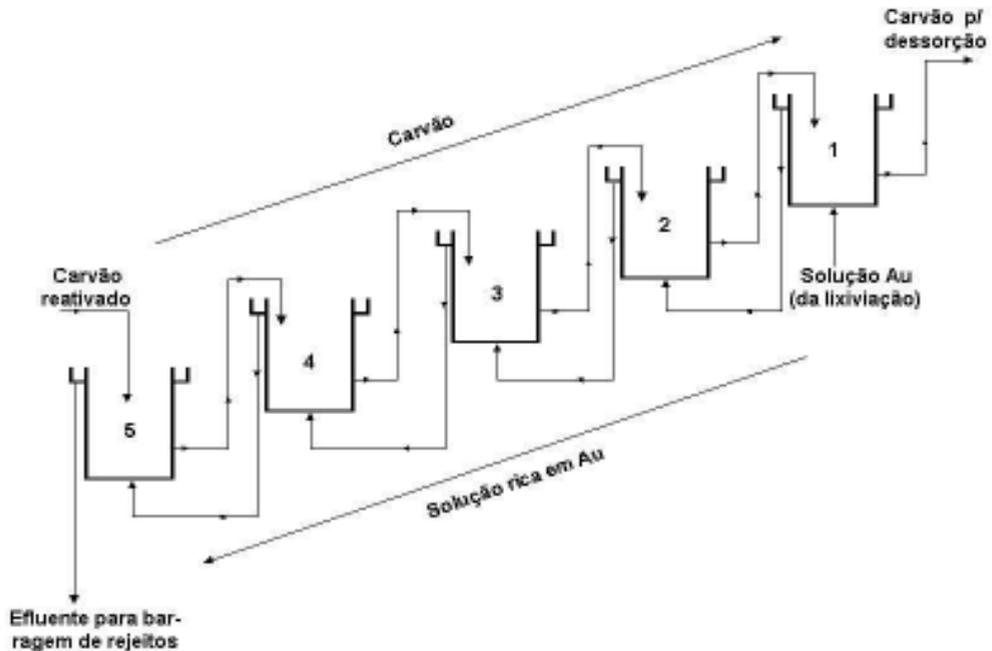


Figura 9 - Representação esquemática de um sistema de adsorção CIC tipo leito fluidizado múltiplo em cascata (Marsden e House, 1993)

Ambas as alternativas CIC empregam carvão ativado com granulometria 1,0-3,4 mm (6 a 16 mesh) ou 0,6 a 1,4 mm (12 a 30 mesh). As etapas de eluição do carvão e recuperação do ouro - eletrólise ou cementação com zinco - são semelhantes às dos processos CIP e CIL.

Eluição

Pelo fato do carvão ativado ser um material com alta capacidade de adsorção, a dessorção do ouro nele adsorvido não é tarefa simples. Como mencionado anteriormente, o chamado processo Zadra, desenvolvido pelo U.S. Bureau of Mines para a dessorção dos metais preciosos por meio de lavagem com solução NaOH/NaCN a alta temperatura, promoveu grande impulso para os processos industriais a base de carvão ativado. Posteriormente foram desenvolvidas alternativas permitindo obter um tempo de eluição bem inferior ao do processo Zadra, impulsionando ainda mais essa tecnologia (Yannopoulos, 1991).

Um conceito importante a ser lembrado no caso das colunas de eluição é o de volume de leito - "bed volume", ou simplesmente BV. Essa grandeza representa o volume ocupado

pelo leito de carvão no interior da coluna; não deve ser confundida com o volume necessário para encharcar as partículas de carvão, o qual é equivalente ao volume de vazios do leito. Todas as técnicas de eluição são baseadas na transferência de massa de um composto solúvel de ouro, transferência essa promovida por meio de um gradiente de concentração e de altas temperaturas. Atualmente os sistemas de eluição utilizados na indústria do ouro podem ser agrupados em 5 categorias (Yannopoulos, 1991):

- Zadra atmosférico;
- Zadra sob pressão;
- Zadra com uso de solventes orgânicos;
- condicionamento com cianeto e eluição com água deionizada (processo AARL);
- processo Micron Research.

Detalhes acerca desses processos figuram na **Tabela 3**.

No processo Zadra atmosférico a eluição é realizada através do fluxo ascendente de uma solução 0,1-0,2% NaCN/1% NaOH aquecida a 85-95°C em uma coluna de aço carbono. O processo ocorre à pressão atmosférica e o ciclo de eluição dura de 24 a 72 horas, dependendo do carregamento do carvão. A solução resultante - o eluato - alimenta a etapa de recuperação do ouro; no caso de eletrorecuperação, a coluna de eluição funciona em circuito fechado com a célula de eletrólise, ou seja, a solução esgotada da eletrólise, após reaquecimento, retorna para a coluna de eluição. Esse método de eluição apresenta como vantagens baixo investimento e custo operacional, porém o longo ciclo de eluição é um inconveniente para grandes usinas. Por esses motivos, é uma alternativa indicada para pequenas operações.

No método Zadra sob pressão, também desenvolvido no U.S. Bureau of Mines, a eluição é feita com uso de uma solução 0,1% NaCN/1% NaOH na faixa 120-140°C e de 3 a 5 atm de pressão. Com isso, o ciclo de eluição é reduzido para 8-14 horas, propiciando também uma redução do consumo de reagentes e o tamanho da coluna de eluição. As principais desvantagens são o alto investimento (a coluna de eluição deve ser de aço inoxidável) e o alto custo operacional, este último devido aos ciclos de aquecimento e resfriamento do eluente.

O processo Zadra com solventes orgânicos preconiza o emprego de uma solução com 20% de álcool (etanol ou metanol), 0,1% NaCN e 1% NaOH aquecida a 95°C. A eluição ocorre à pressão atmosférica, mas com o uso do solvente orgânico o ciclo de eluição é reduzido para 6-12 horas, o que também permite diminuir o porte da coluna de eluição. Os principais inconvenientes dessa variante são o risco de incêndios e explosões associado ao uso do solvente orgânico e o maior custo operacional devido à perda do álcool por volatilização. Em contrapartida, o carvão eluído por meio dessa técnica pode ser utilizado mais vezes sem regeneração térmica. Alternativas ao emprego de álcoois envolvem o uso de outros solventes orgânicos não inflamáveis - acetonitrila, glicóis - porém de custo mais elevado.

No processo AARL o carvão é acondicionado com 0,5 BV de uma solução contendo 1% NaCN e 5% NaOH durante 30 minutos, seguido de eluição com 5 BV's de água deionizada a 110°C a uma taxa de percolação de 3 BV's/hora. Para se atingir os 110°C é necessário o emprego de uma pressão de 1,7 a 2,0 atm. O ciclo de eluição dura de 8 a 14 horas. Este processo é utilizado em um grande número de usinas na África do Sul.

No processo Micron Research (Austrália) o carvão é acondicionado com 0,5-0,7 BV de uma solução altamente concentrada de cianeto e NaOH (5-10% NaCN e 2% NaOH), à temperatura ambiente, durante 2 horas. A dessorção é feita em uma coluna de destilação fracionada usando o carvão carregado como enchimento e vapores de metanol a 65°C, durante 8-10 horas e a uma taxa de 0,25 BV/hora. O sistema inclui ainda uma etapa de condensação na qual mais de 90% do metanol é recuperado. Este processo apresenta como vantagens (Muir et al., 1984):

- permite obter um eluato com alta concentração de ouro (acima de 2300 mg/L Au);
- o carvão dessorvido pode ser reutilizado em vários ciclos de adsorção sem necessidade de regeneração térmica.

Novamente o principal inconveniente é o alto custo do solvente orgânico.

Reativação térmica do carvão

A regeneração ou reativação térmica deve ser feita periodicamente para restaurar as propriedades adsorptivas do carvão ativado. Essa reativação torna-se necessária devido ao fato que impurezas, tais como matéria orgânica, silicatos ou carbonatos, acumulam-se nos poros do carvão e não são removidos durante a eluição, diminuindo sua capacidade de adsorção. Entretanto, não existe unanimidade quanto à sequência ideal para as etapas de eluição, lavagem ácida do carvão (seguida de lavagem com água) e eluição, sendo as seguintes alternativas empregadas industrialmente:

- a) lavagem ácida ® dessorção ® reativação;
- b) dessorção ® lavagem ácida ® reativação;
- c) dessorção ® reativação ® lavagem ácida.

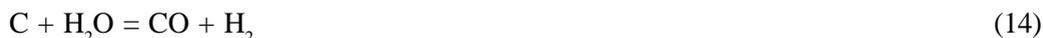
O uso das opções a e b é indicado no caso de carvões contendo grande quantidade de silicatos e carbonatos, pois tais impurezas podem sinterizar durante a reativação térmica. Entretanto, a presença de íons cloreto na superfície das partículas de carvão (resultantes da lavagem ácida com HCl) apresenta o inconveniente de aumentar a taxa de corrosão do equipamento usado na etapa de regeneração térmica.

Tabela 3
Dados de diferentes processos de eluição (Marsden e House, 1993)

Tipo de eluição	Técnica	Precondicionamento?	Solução de eluição	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Tempo (h)	Concentração máxima Au (mg/L)*
Atmosférica	Zadra	Não	10 g/L NaOH 1-2 g/L NaCN	90-100	1,0	30-48	150
Sob pressão	Zadra	Não	10 g/L NaOH 2 g/L NaCN	135-140	4,0-5,0	8-14	1000
Sob pressão	AARL	20-50 g/L NaCN 10-20 g/L NaOH	H2O	110-120	1,7-2,0	8-14	1500
Atmosférica	Zadra/ orgânico	Não	10-20% etanol 10 g/L NaOH 2 g/L NaCN				
Atmosférica	Zadra/ orgânico	20-50 g/L NaCN 10-20 g/L NaOH	90% acetona ou etanol em H2O	70-90	1,0	6-8	1000-2000
Atmosférica	Zadra/ orgânico	80% acetonitrila em H ₂ O	20-40% acetonitrila 10 g/L NaCN 2 g/L NaOH	25-70	1,0	8-14	1500-6000
Atmosférica	Micron Research	20-50 g/L NaCN 50-100g/L NaOH	60-80% metanol em água	60-80	1,0	8-80	3000-10000

* - máxima concentração de ouro em solução para eluir carvão com carregamento de 4000-5000 g/t Au

O processo de reativação térmica consiste basicamente na calcinação do carvão úmido em atmosfera isenta de ar, a 650-750°C, durante cerca de 30 minutos. O equipamento mais comum utilizado na indústria é um forno horizontal rotativo com aquecimento externo por meio de resistências elétricas. O carvão é umidificado, desaguado e alimentado em uma das extremidades do forno. O vapor d'água resultante possibilita a obtenção de uma atmosfera isenta de ar no interior do forno de regeneração, minimizando a combustão do carvão. Entretanto, as seguintes reações, termodinamicamente possíveis em temperaturas acima de 650oC, podem ocorrer:



Por esse motivo, a temperatura de reativação não deve ultrapassar 750°C, assim como o tempo de residência no forno não deve ser prolongado. De toda forma, uma pequena parcela de reação entre o vapor d'água e o carvão é desejável, caso contrário as capacidades adsorptivas do carvão não são restauradas (Yannopoulos, 1991; Dahya e King, 1983).

Após a reativação o carvão deve ser resfriado - ao ar ou por meio de resfriamento brusco em água - peneirado em 0,8 mm (20 mesh) para retirada de finos, seguido de acondicionamento em água antes de ser novamente usado na dessorção.

Em resumo, o processo de regeneração térmica envolve 4 etapas: desaguamento, secagem, calcinação e resfriamento.

A qualidade do carvão regenerado é de grande importância para a eficiência do circuito de adsorção. Para a avaliação dessa qualidade, também referida como "atividade" do carvão, foram desenvolvidos ensaios de laboratório, dentre os quais salientam-se:

- medida da capacidade de carregamento. Uma massa conhecida de carvão é contactada com uma solução padrão de ouro por um determinado período de tempo. A quantidade de ouro extraído da solução pode ser correlacionada com a atividade do carvão. No caso de carvões regenerados essa atividade é expressa em relação à quantidade adsorvida por uma amostra de carvão virgem;
- densidade. Carvões virgens apresentam densidade da ordem de 550 g/L (Marsden e House, 1993). Se a densidade de um carvão regenerado estiver muito acima desse valor, tal fato pode indicar a presença de uma alta quantidade de carbonatos no material, impactando sua capacidade adsorptiva;
- distribuição granulométrica. Devem ser realizadas medidas frequentes da distribuição granulométrica, a fim de determinar se não ocorre geração excessiva de finos durante o ciclo de eluição/reativação;
- resistência à abrasão. Foram desenvolvidos ensaios padronizados pela AWWA ("American Water Work Association") e ASTM ("American Society for Testing Materials"), os quais permitem avaliar a resistência à abrasão em condições dinâmicas - pela ação de

esferas de aço durante o peneiramento. A quantidade gerada de finos é correlacionada com a resistência à abrasão;

- outros métodos, tais como índice de iodo - quantidade de DI_2 adsorvido pelo carvão após contato com solução padrão de iodeto de potássio (KI) - e índice de tetracloreto de carbono - quantidade de CCl_4 adsorvida em uma massa conhecida de carvão - também são indicativos da atividade do carvão.

Todos esse métodos permitem avaliar as propriedades do carvão a ser reutilizado no circuito de adsorção.

5. ADSORÇÃO EM RESINAS DE TROCA IÔNICA

O uso de resinas de troca iônica para a recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas tem sido objeto de pesquisas desde o final da década de 40. Os primeiros estudos foram realizados nos EUA, África do Sul, Romênia e na antiga URSS, onde ocorreu a primeira utilização industrial dessa tecnologia - usina de Muruntau, Ukbekistão. Tem-se notícia também de outras usinas na antiga URSS onde foram empregados processos a base de resinas de troca iônica (Marsden e House, 1993). No mundo ocidental, na usina de Golden Jubilee, África do Sul, em 1988, parece ter havido a 1ª aplicação industrial de vulto dessa tecnologia (Fleming, 1989).

Até meados da década de 80 acreditava-se que as resinas não pudessem competir com carvão ativado para uso em sistemas industriais de adsorção de ouro. Isso porque as resinas fabricadas até então apresentavam baixa seletividade e, principalmente, baixa resistência mecânica. Entretanto, grandes progressos para melhorar tais propriedades foram feitos nos últimos anos, podendo-se afirmar que as resinas atuais são bastante competitivas quando comparadas com carvão ativado. Nesse sentido, é digno de menção o esforço realizado pelo Mintek, África do Sul, no sentido de viabilizar aplicações industriais dos processos a base de resinas na metalurgia do ouro. São apresentadas na **Tabela 4** as vantagens e desvantagens das resinas em relação ao carvão, com base em informações mais atualizadas (Fleming, 1998; Scott et al., 1998).

O cianocomplexo de ouro, $Au(CN)_2^-$, é adsorvido em resinas através de uma reação de troca iônica. Resinas de troca iônica são materiais sintéticos com uma matriz inerte - usualmente poliestireno em ligação cruzada ("cross-linked") com divinilbenzeno - e aminas como grupos funcionais de superfície. Existem basicamente dois tipos de resinas para a adsorção de ouro a partir de soluções cianetadas: as de base forte, nas quais os grupos funcionais são aminas quaternárias e as de base fraca, cujos grupos funcionais são aminas primárias, secundárias ou terciárias. As resinas de base forte podem ser usadas para adsorver ouro sem necessidade de ajuste de pH, enquanto as de base fraca, em geral, somente podem trocar íons em valores mais baixos de pH, fato que dificultava sua aplicação em sistemas industriais de adsorção de ouro. Por esse motivo, muito esforço foi feito nos

últimos anos para incorporar às resinas de base fraca grupos funcionais com valores de pK_a (constante de dissociação da resina) mais elevados. Um exemplo a citar nesse sentido é a resina de base fraca Aurix® desenvolvida pelo Mintek e comercializada pela Henkel, capaz de extrair ouro de soluções cianetadas em pH de até 10.

Tabela 4
Vantagens e desvantagens da tecnologia de adsorção de ouro a base de resinas em relação aos processos com carvão ativado

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> · resinas apresentam melhor cinética de adsorção e maior capacidade de carregamento de Au do que carvão ativado · resinas são eluídas a pressão atmosférica e temperatura inferior a 60°C · resinas não requerem reativação térmica · os tanques de adsorção podem operar com maior quantidade de resina do que aqueles com carvão · resinas são menos afetadas por produtos orgânicos (reagentes de flotação, óleo lubrificante etc...) · resinas podem também extrair metais básicos, gerando efluentes com muito menos CN- 	<ul style="list-style-type: none"> · as partículas de resina são menores do que as de carvão, dificultando sua separação da polpa · resinas possuem menor resistência à abrasão do que carvão ativado · resinas apresentam menor densidade do que carvão, com tendência a flutuar na superfície dos tanques de adsorção · resinas apresentam maior custo de fabricação em relação a carvão ativado

Resinas de base forte possuem, em geral, maior capacidade de carregamento e melhor cinética de adsorção de ouro do que as de base fraca. Em contrapartida, são menos seletivas em relação ao ouro, podendo adsorver outros cianocomplexos metálicos, alguns deles, tais como Zn e Cu, em quantidades até superiores à do ouro, conforme ilustrado na **Figura 10**.

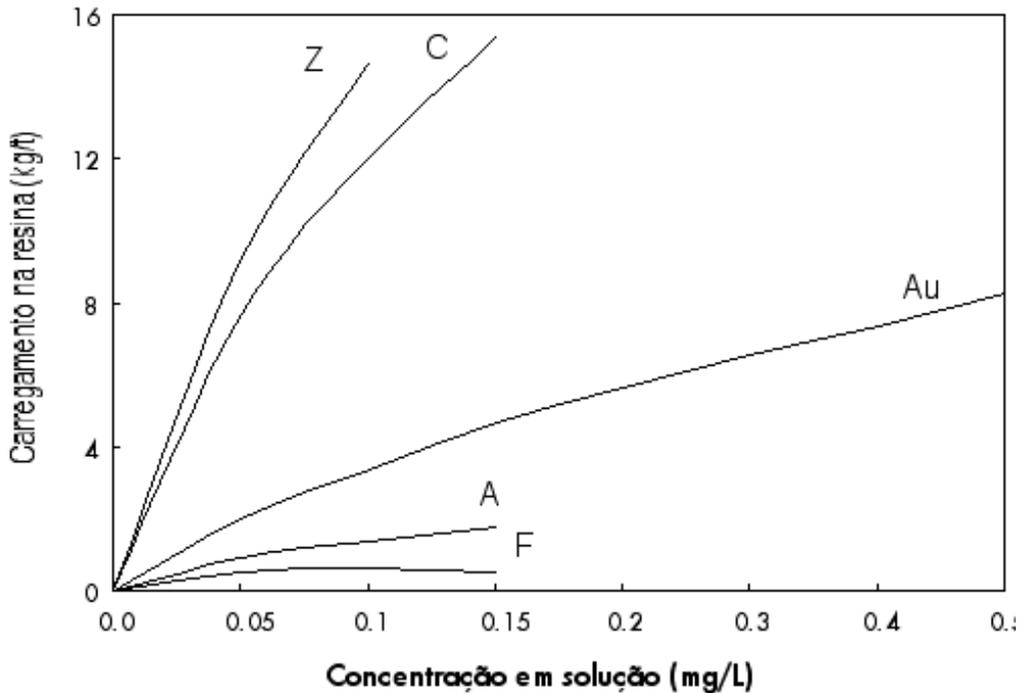
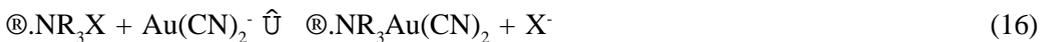


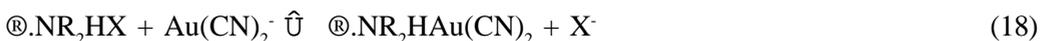
Figura 10 - Carregamento de equilíbrio de vários cianocomplexos de uma solução cianetada em uma resina aniônica de base forte (Fleming, 1998)

São apresentadas a seguir as reações de troca do complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ com resinas; nestas reações R representa a matriz inerte da resina, R o grupo funcional e X^- um ânion inorgânico, tal como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ou HSO_4^- :

Base forte:



Base fraca:

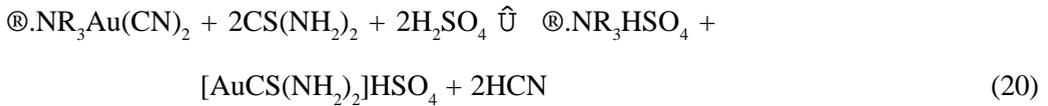


A eluição de resinas de base fraca é facilmente obtida por meio do tratamento da resina carregada com uma solução diluída de NaOH , conforme ilustrado na reação a seguir:



A taxa de eluição aumenta com a basicidade do eluente até um valor ótimo próximo a 0,5 M de OH^- . A eluição é rápida e pode ser realizada à temperatura ambiente, sendo possível reduzir o carregamento de ouro na resina de cerca de 1800 g/t Au para valores inferiores a 10 g/t Au em menos de uma hora (Marsden e House, 1993).

A eluição de resinas de base forte é mais difícil do que as de base fraca, pois sua ligação com cianocomplexo de ouro é bastante forte. Tal eluição pode ser feita mediante reação com um ácido mineral, ou seja, deslocando o equilíbrio da reação [16] no sentido dos reagentes. Essa reação, entretanto, requer uma grande quantidade do ânion X⁻, além de apresentar cinética muito lenta (Fleming, 1998). A alternativa disponível é a eluição com substâncias contendo complexos tais como tiocianato e cianeto, que competem com o cianocomplexo de ouro pelos sítios de adsorção na resina. Outra alternativa também comumente empregada para esse tipo de resina é a eluição com tiouréia em meio ácido, cuja principal reação é mostrada a seguir:



Esse método apresenta como vantagens o fato que a reação [20] é irreversível e que a eluição converte a resina diretamente para a forma bissulfato, não sendo necessária regenerá-la. Entretanto, o principal inconveniente é que os demais cianocomplexos coextraídos durante a adsorção não são seletivamente eluídos, sendo necessário adotar procedimentos de eluição estagiados. Apesar disso, esse método é empregado nas usinas da antiga URSS, onde um ou mais estágios de eluição com ácido são empregados para remover Zn, Ni e CN⁻ livre, antes da eluição de Au, Ag e Cu com tiouréia (Fleming, 1998).

As resinas usadas em sistemas de adsorção de ouro são fabricadas sob a forma de pequenas esferas com diâmetro variando de 0,25 a 0,60 mm. Sua resistência à abrasão depende da estrutura da matriz inerte, sendo as mesmas também suscetíveis a choque térmico. Para a maior parte das resinas disponíveis comercialmente, a temperatura máxima de trabalho situa-se na faixa de 60 a 70°C; além disso, a exposição prolongada a soluções muito ácidas ou alcalinas pode causar importante degradação das resinas (Marsden e House, 1993).

Aplicações industriais de processos à base de resinas

Os processos de recuperação de ouro a partir de soluções cianetadas a base de resinas empregados industrialmente são semelhantes e envolvem as mesmas etapas daqueles com carvão ativado: carregamento, eluição e recuperação do metal precioso. Assim, as resinas podem ser utilizadas no tratamento, tanto de soluções clarificadas, através do processo de resina em solução (RIS - "resin-in-solution"), ou para polpas, por meio dos processos de resina em polpa (RIP - "resin in pulp") ou resina em lixiviação (RIP - "resin in leaching"). Do ponto de vista prático, uma diferença importante é a menor granulometria das partículas de resina, implicando em diferenças nos sistemas de agitação dos tanques e de separação entre polpa e adsorvente em relação àqueles com carvão ativado. Um exemplo

dessas diferenças é o uso de sistemas de agitação com ar (Pachuca) para os estágios de adsorção, ao invés de tanques agitados mecanicamente (Fleming, 1989).

Na usina de Muruntau, Uzbequistão, é utilizado um processo RIP com adsorção em 3 estágios usando uma resina mista base fraca/base forte. Um fluxograma simplificado do processo dessa usina é mostrado na **Figura 11**, indicando a utilização de estágios distintos de eluição para Zn e Ni (com ácido sulfúrico), Cu (com nitrato de amônio), antes da eluição com tiouréia para a separação dos metais preciosos (Marsden e House, 1993).

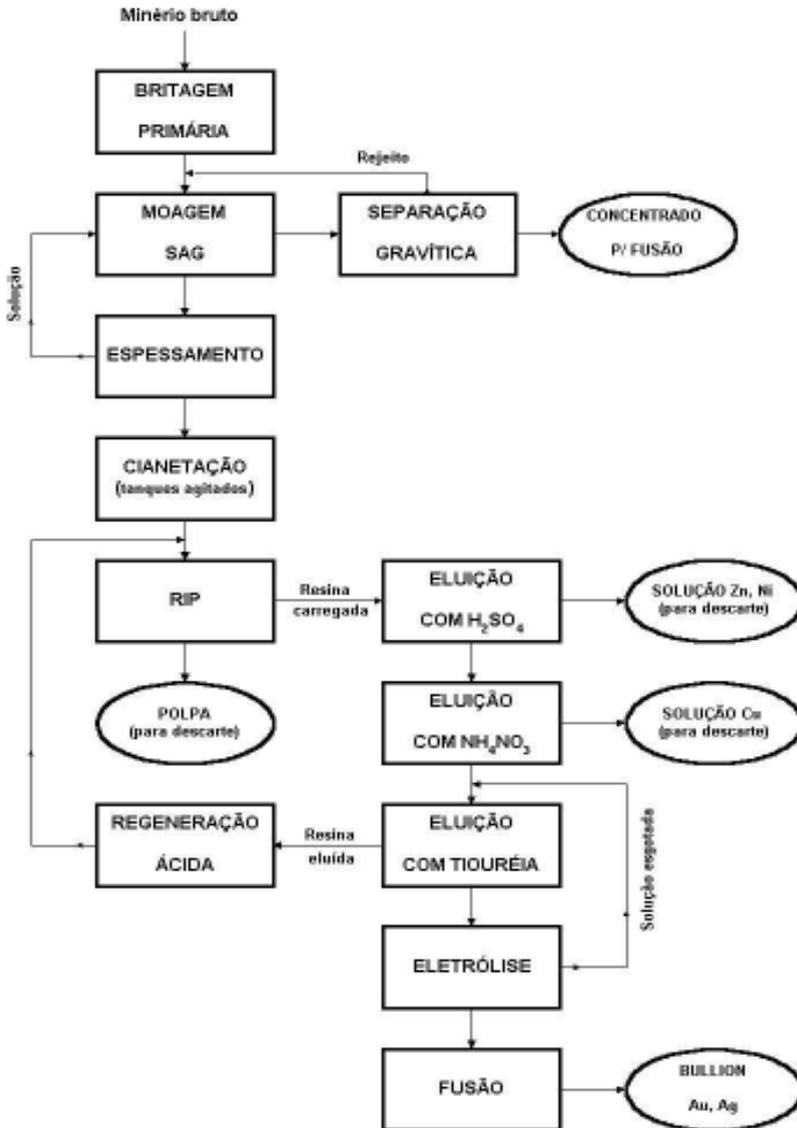


Figura 11 - Fluxograma simplificado da usina de Muruntau, Uzbequistão (adaptado de Marsden e House, 1993).

Na usina de Golden Jubilee, África do Sul, em cuja operação inicial eram processadas 6000 t/mês de minério contendo 1-2 g/t Au, foi tomada a decisão de converter o circuito de adsorção de CIP para RIP. Tal decisão foi devida à elevada quantidade de matéria orgânica no minério, resultando em baixa adsorção de ouro no carvão. Testes preliminares em escala de laboratório e piloto indicaram carregamento de ouro em uma resina aniônica de base forte muito superior ao obtido com carvão, conforme indicado na **Tabela 5**. O processo utilizado envolve 4 estágios de adsorção RIP, com tempo de retenção de cerca de 30 minutos por estágio e eluição da resina carregada com solução de cianeto de zinco.

Tabela 5
Comparação de alguns indicadores de processo em campanha piloto com o minério de Golden Jubilee (Paul, 1990)

	RIP	CIP
Carregamento de Au, g/t	8245	2390
[Au] no efluente líquido, mg/L	0,010	0,025
Concentração de adsorvente, g/L polpa	8	24

Essas modificações de processo permitiram aumentar a capacidade da usina de Golden Jubilee para 11000 t/mês de minério e reduzir o teor no resíduo de 0,1-0,2 g/t para 0,03-0,05 g/t Au, aumentando a produção de 5-6 para 10-12 kg de ouro por mês. E, mais importante ainda, é o fato que tais ganhos foram obtidos com baixíssimo custo de capital em uma operação que dificilmente teria sido rentável com o processo antigo (Fleming, 1989; Paul, 1990; Marsden e House, 1993).

Outro exemplo em que um processo a base de carvão ativado foi substituído por um de resinas é a usina de Penjom, na Malásia. O processo inicialmente instalado em Penjom, em 1998, envolvia concentração gravítica para a recuperação do ouro livre e um circuito CIL para processamento de minério fino, no qual o ouro ocorre em associação com sulfetos. Entretanto, a presença de até 1,5% de matéria orgânica no minério causou sérios problemas de "preg-robbing", tornando inviável a operação no circuito CIL. Foram testadas diversas alternativas tecnológicas, dentre as quais o uso de resinas propiciou os melhores resultados.

Na **Figura 12** é mostrado um fluxograma simplificado do processo ora em uso em Penjom. O processo envolve duas linhas distintas: um circuito gravítico para o minério grosseiro e cianetização RIL para o minério fino. No circuito gravítico uma parte do UF dos ciclones é processada em jígues pressurizados seguidos de espirais e a outra em concentradores

Knelson e Falcon. O concentrado das espirais sofre uma cianetação intensiva em tambor rotativo, seguida de adsorção em carvão (colunas), dessorção e eletrólise, seguida de fusão; o rejeito da jigagem retorna para a alimentação do moinho. O concentrado dos concentradores Knelson e Falcon alimenta mesas concentradoras, cujo concentrado vai direto para a fusão; o rejeito do concentrador Falcon retorna para a descarga do moinho. No circuito hidrometalúrgico o OF dos ciclones passa por uma etapa de condicionamento em querosene - para depressão de sulfetos - e segue para um circuito de cianetação RIL. A resina carregada proveniente dos tanques RIL é dessorvida em coluna. A solução rica da dessorção alimenta um circuito de eletrólise e fusão e a solução esgotada da eletrólise retorna para a etapa de dessorção da resina.

A resina utilizada é a Dowex Minix, uma resina aniônica de base forte desenvolvida pelo Mintek, África do Sul e manufaturada pela Dow Chemical, que, após regeneração, apresenta um teor residual de 50 g/t Au. Em 2000 a mina de Penjom, hoje a maior produtora de ouro da Malásia, processou 600 mil toneladas de minério, com uma produção de cerca de 2,8 toneladas de ouro (Lewis, 2000; Anon., 2001).

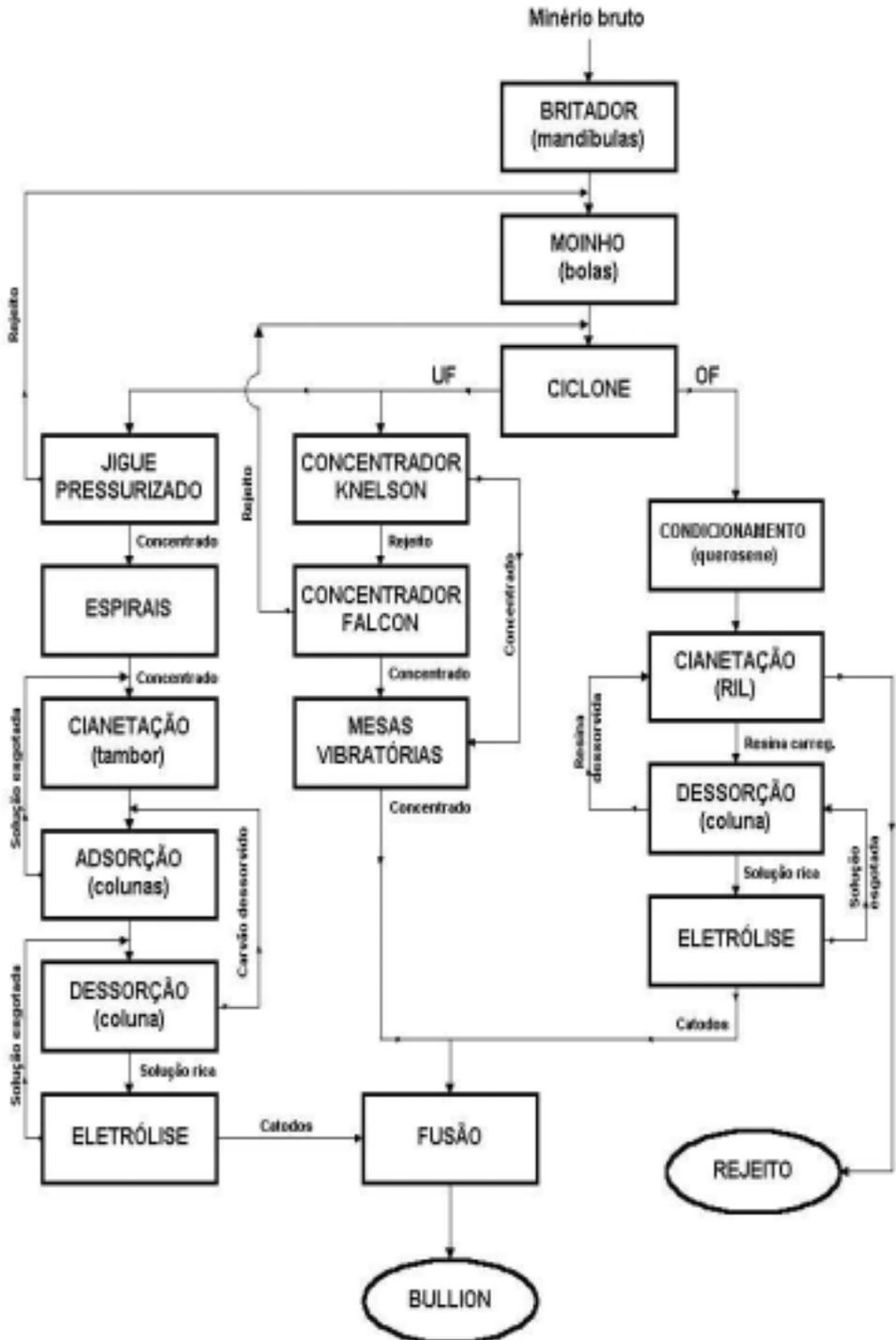


Figura 12 - Fluxograma simplificado da usina Penjom, Malásia (adaptado de Lewis, 2000).

Embora a técnica de extração por solvente seja a base de um método analítico para a determinação de ouro em soluções diluídas, até hoje não se tem conhecimento de uso desse processo para a recuperação de ouro em escala industrial. Os solventes empregados em extração líquido-líquido apresentam algumas vantagens em relação a carvão ativado e resinas, entre as quais ressaltam-se a rápida cinética de adsorção e o alto carregamento de ouro. Tais vantagens permitiriam, em tese, diminuir o tamanho dos equipamentos utilizados nas etapas de adsorção, além de reduzir o inventário de ouro no processo. Entretanto, a grande desvantagem e que certamente vem sendo um obstáculo à aplicação industrial da extração por solvente, é que esse método só pode ser utilizado em soluções clarificadas (e não em polpas), impactando o custo global do processo.

Em extração por solvente determinadas substâncias orgânicas, chamadas extratantes, são utilizadas para extrair seletivamente o metal de interesse de uma solução aquosa. O extratante é usualmente diluído - 10 a 20%, em volume - em outra substância orgânica inerte, chamada diluente, em geral querosene. A etapa de transferência do ouro da fase aquosa para a orgânica é denominada extração, podendo ocorrer a recuperação direta do ouro a partir da fase orgânica carregada (por precipitação ou eletrólise), ou de forma indireta, ao se transferir o ouro novamente para uma solução aquosa, etapa denominada reextração, seguida de recuperação através de métodos similares aos descritos para carvão ativado ou resinas.

O carregamento de ouro em solventes orgânicos pode atingir valores bastante elevados, da ordem de 200 g/L. Entretanto, tais valores implicam em um grande aumento da densidade da fase orgânica carregada, fato que pode causar o fenômeno denominado inversão: a fase orgânica permanece abaixo da aquosa. Do ponto de vista prático, procura-se trabalhar com carregamentos da ordem de 40 g Au/L de solvente, os quais são ainda de 5 a 10 vezes superiores aos obtidos com carvão ativado ou resinas (Marsden e House, 1993).

Os mecanismos de extração por solvente de interesse para a extração de ouro podem ser agrupados em 2 categorias:

- extração por troca iônica, através do qual o cianocomplexo de ouro combina-se com a molécula do extratante, de forma similar à descrita anteriormente para resinas de troca iônica. Extratantes cujos grupos funcionais são também aminas - primárias, secundárias, terciárias ou quaternárias - com propriedades semelhantes às resinas, enquadram-se nessa categoria;
- extração por solvatação de íons, no qual as moléculas do extratante substituem as águas de solvatação dos íons metálicos em solução, tornando-os solúveis na fase orgânica. Éteres (ex.: dibutil-carbitol), cetonas (ex.: metil-isobutil-cetona) e alguns compostos organofosforados (ex.: tributíl-fosfato) são exemplos de substâncias com as quais ocorre essa modalidade. A literatura (Mooiman e Miller, 1986; Marsden e House, 1993) menciona que o mecanismo de adsorção envolve a formação de um composto do tipo $M^{n+}[Au(CN)_2]^-_n$, no qual M representa o grupo funcional do extratante. Trata-se, portanto, de um mecanismo similar ao que ocorre com a adsorção de ouro em carvão ativado.

São mostrados na **Tabela 6** alguns solventes orgânicos com potencial para a extração de ouro a partir de soluções cianetadas, sendo alguns aspectos dessas extrações discutidos a seguir.

Tabela 6
Solventes orgânicos de interesse para a extração de ouro (Marsden e House, 1993)

Tipo	Nome	Fórmula	Densidade (kg/L)
Cetonas	Metil-isobutil-cetona (MIBK)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$	0,801
	Di-isobutil-cetona (DIBK)	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{C}=\text{O}$	0,806
Polifosfatos	Tri-butil-fosfato (TBP)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	0,972
	Di-n-butil-butil-fosfonato (DBBP)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ H	0,995
Éteres	Dibutil-carbitol (DBC)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	0,885
Aminas	Tri-decil-amina	$\text{H}(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$	—
	Tri-octil-amina	$[\text{H}(\text{CH}_2)_8]_3\text{N}$	0,809

Aminas

Uma grande variedade de aminas é capaz de extrair ouro a partir de soluções cianetadas. De maneira semelhante às resinas, tanto aminas de base fraca como de base forte podem ser utilizadas, com boa performance. As quaternárias são as mais seletivas para o ouro, porém a etapa de reextração é mais difícil com esse tipo de amina. Aminas terciárias, tais como tri-decil-amina e tri-octil-amina são as que apresentam maior potencial para uso em sistemas de extração de ouro e prata, principalmente pelo fato de terem maior afinidade por complexos aniônicos monovalentes, tal como $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, do que pelos complexos polivalentes dos outros metais, como, por exemplo, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ (Marsden e House, 1993).

A atividade das aminas depende do pH. Os valores de pKa (constante de dissociação) para aminas primárias, secundárias e terciárias situa-se na faixa 6,0-7,5, comparado com 9,0 para resinas de base fraca. Portanto, para que a extração com aminas desse tipo possa ser aplicada para a recuperação do ouro a partir de soluções cianetadas, é necessário aumentar o pH. Isso pode ser realizado mediante a introdução de outro solvente, denominado modificador, tal como tributil-fosfato ou di-n-butil-butil-fosfonato, que permitem operar em pH próximo de 10. Essa prática, entretanto, apresenta 2 inconvenientes: aumenta a solubilidade da fase orgânica em água, implicando em maiores perdas de solvente, e também dificulta a separação de fases (Marsden e House, 1993).

Éteres

Dibutil carbitol (DBC) pode ser usado para separar ouro durante o refino de metais do grupo da platina - PGM (Thomas et al., 1984). A seletividade desse solvente em relação ao ouro é bem maior do que a dos outros metais preciosos. Entretanto, a solubilidade do DBC em água é elevada, da ordem de 3 g/L, tornando-se um inconveniente para o uso desse processo, devido a alta perda de solvente.

Marsden e House (1993) propuseram um processo para a recuperação de ouro a partir da lixiviação em água régia da mistura com PGM, compreendendo um estágio de extração com DBC, seguido de lavagem com HCl 1-2 M e reextração com ácido oxálico. A etapa de reextração pode ser representada pela reação a seguir, indicando a regeneração do DBC para reuso na etapa de extração:



Polifosfatos

Solventes organo fosforados, tais como tributil-fosfato (TBP) ou di-n-butil-butil-fosfonato (DBBP) podem extrair ouro a partir de soluções cianetadas. Entretanto, tais compostos apresentam densidade relativamente elevada, dificultando a separação de fases. Por esse motivo, devem ser usados em combinação com aminas, como mencionado anteriormente.

A reação a seguir, na qual R representa hidrogênio ou um radical alquila e S o agente modificador (polifosfato), exprime a estequiometria da extração, que pode ser realizada em pH superior a 9,5 (Mooiman e Miller, 1986):



Conforme mencionado anteriormente, o sistema amina/polifosfato é bastante seletivo em relação ao ouro, apresentando a seguinte sequência de afinidade em relação a alguns cianocomplexos metálicos (Mooiman e Miller, 1986):



Cetonas

Metil-isobutil-cetona (MIBK) e di-isobutil-cetona (DIBK) são usadas para extrair Au de soluções de água régia em análise química de ouro. Ambas apresentam boa seletividade e alta afinidade pelo ouro, porém dificilmente virão a ser usadas em larga escala industrialmente, devido à sua alta solubilidade em água e também pelo fato de sua reextração ser difícil (Marsden e House, 1993).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamson, R.J., Gold metallurgy in South Africa, 1972, Cape & Transvaal Printers, Cape Town.
- Anon., Penjom foils the preg-robbers, Mining Journal, 2001, 337 (8653), 238-239.
- Dahya, A.S e King, D.J., Developments in carbon-in-pulp technology for gold recovery, CIM Bulletin, 1983, 76 (857), 55-61.
- Eisele, J.A., Colombo, A.F e McClelland, G.E., Recovery of gold and silver from ores by hydrometallurgical processing. In: Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, ed. por V. Kudryk, D.A. Corrigan e W.W. Liang, 1984, The Metallurgical Society of AIME, Los Angeles-CA, USA.
- Eisele, J.A., Gold metallurgy - a historical perspective, Canadian Metallurgical Quarterly, 1988, 27 (4), 287-291.
- Fleming, C.A., Recovery of gold by resin-in-pulp at the Golden Jubilee mine. In: Precious Metals '89, ed. por M.C. Jha e S.D. Hill, 1989, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale-PA, USA.
- Fleming, C.A., The potential role of anion exchange resins in the gold industry. In: EPD Congress 1998, ed. por B. Misra, 1998, San Antonio-TX, USA.
- Fleming, C.A. e Nicol, M.J., The effect of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors influencing the rate of loading and the equilibrium capacity, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1984, 84 (4), 85-93.
- Gupta, C.K. e Mukherjee, T.K., Hydrometallurgy in extraction processes, vol. 2, 1990, CRC Press, Boca Raton, USA.
- Laxen, P.A., Carbon-in-pulp processes in South Africa, Hydrometallurgy, 1984, 13, 169-192.
- Lewis, G.V., "The Penjom Process" - an innovative approach to extracting gold from carbonaceous ore. In: Randol Gold & Silver Forum, 2000, ed. por Randol International Ltd., abril 2000, Vancouver-BC, Canada.
- Marsden, J e House, I., The chemistry of gold extraction, 1993, Ellis Horwood Limited, Hertfordshire, UK.
- Michel, D., Le procédé thiosulfate comme technologie alternative à la cyanuration des matières aurifères, 2000, tese de doutorado, Université de Liège, Belgique.
- Mooiman, M.B. e Miller, J.D., The chemistry of gold solvent extraction from cyanide solution using modified amines, Hydrometallurgy, 1986, 16, 245-261.
- Muir, D.M., Winchcliffe, W.D. e Griffin, A., Research and developments in the Micron Research (W.A.) procedure for gold elution from carbon. In: Regional Conference on "Gold Mining, Metallurgy and Geology", Aus. I.M.M., outubro 1984, Perth, Australia.
- Paul, R.L., Recent developments in the extraction of gold in South Africa. In: VI Simpósio Internacional do Ouro, agosto 1990, Rio de Janeiro, Brasil.
- Ramos, L.T.S., Aumento de produtividade em usinas de tratamento de minérios - a experiência da mina de Igarapé Bahia. In: Au 98 - XI Simpósio Internacional do Ouro, setembro 1998, Rio de Janeiro, Brasil.
- Rose, T.K. e Newman W.A.C., The metallurgy of gold, 1937, Charles Griffin & Company Ltd., London, UK.

- Scott, P.D., Johns, M.W., Kotze, M.H., Lewis, G.O., Sole, K.C. e Feather, A.M., Gold resin technology and mini gold refineries. In: Randol Gold & Silver Forum '98, ed. por Randol International Ltd., abril 1998, Denver-CO, USA.
- Thomas, J.A., Philips, W.A., e Farias, A., The refining of gold by a leach-solvent extraction process. In: First International Symposium on Precious Metals Recovery, junho 1984, Reno-NV, USA.
- Van Vliet, B.V., Nature and properties of activated carbon. In: SAIMM "CIP School" (Lecture 2), 24 a 28 de fevereiro de 1986, Randburg, South Africa.
- Victorasso, E.C.L., A mina de Fazenda Brasileiro diante da nova realidade de mercado. In: Au 98 - XI Simpósio Internacional do Ouro, setembro 1998, Rio de Janeiro, Brasil.
- Yannopoulos, J.C., The extractive metallurgy of gold, 1991, Van Norstrand Reinhold, New York, USA.
- Zadra, J.B., Engel, A.L. e Heinen, H.J., Process for recovering gold and silver from activated carbon by leaching and electrolysis, 1952, US Bureau of Mines Report of Investigations, 39 p.

5

ELETORRECUPEÇÃO DO OURO

Achilles Junqueira Bourdot Dutra - COPPE/UFRJ

1. INTRODUÇÃO

O processo de eletrorrecuperação do ouro já é conhecido desde o final do século XIX; entretanto, o uso de células inadequadas para o tratamento das soluções diluídas provenientes da lixiviação, aliado ao sucesso do processo Merrill-Crowe, de precipitação do ouro com pó de zinco, retardou a ampla utilização do processo eletrolítico para a recuperação do ouro contido nas soluções oriundas da lixiviação. Foi somente no início da década de cinquenta, quando Zadra (1950) desenvolveu uma célula eletrolítica adequada para o tratamento de soluções diluídas, que juntamente com o advento da tecnologia de tratamento dos licores provenientes da lixiviação por adsorção/desorção em carvão ativado, produzindo soluções com cerca de 50 a 2000 ppm de ouro (Paul et al., 1983), que o processo de eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções provenientes da eluição do carvão ativado se difundiu. Hoje, este processo é amplamente utilizado e preferido em relação aos demais processos (Fleming, 1992). A **Figura 1** mostra um fluxograma simplificado do processo de extração de ouro, indicando as operações de adsorção/desorção em carvão ativado e de eletrorrecuperação.

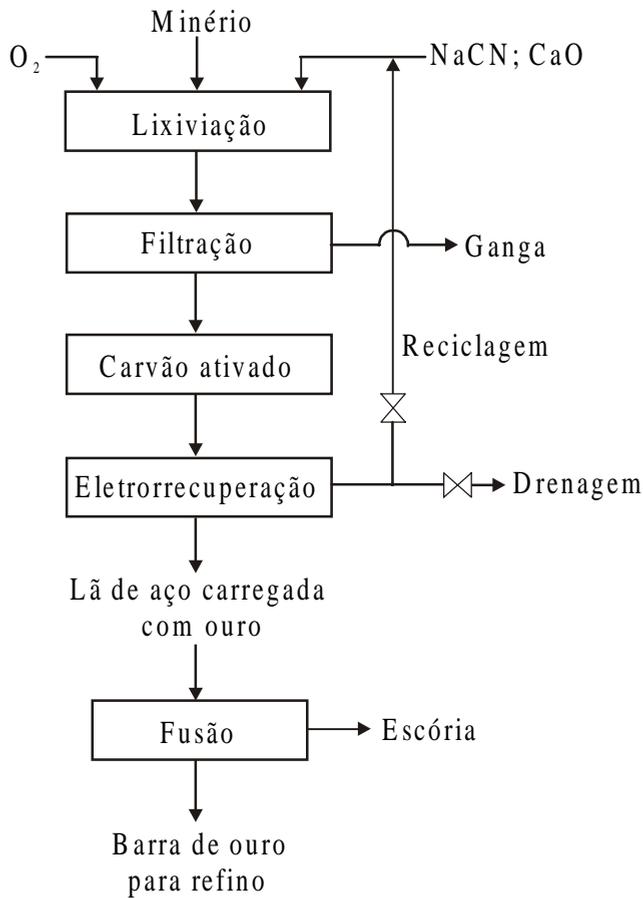


Figura 1 - Fluxograma simplificado para a produção de ouro.

A **Figura 2** mostra o desenho da célula eletrolítica desenvolvida por Zadra. Um tubo de aço inoxidável, no qual era enrolado a lã de aço, para fornecer uma grande área superficial por unidade de volume, fazia o papel de catodo. Este, por sua vez, era circundado por um cilindro de plástico, para evitar curtos-circuitos com o anodo, que consistia de uma malha de aço inoxidável envolvendo o catodo e o isolante plástico. Toda esta unidade era imersa num tanque cilíndrico, com espaço no fundo, para permitir o acúmulo de lama contendo metais preciosos que pudessem se desprender do catodo. Normalmente, estas células operavam em série. Embora tenha sido suplantada por projetos aperfeiçoados, ainda existem algumas células de Zadra originais em operação (Hoffmann, 1997).

As condições de operação típicas (Pletcher e Walsh, 1990; Hoffmann, 1997; Habashi, 1998) para a célula de Zadra original eram:

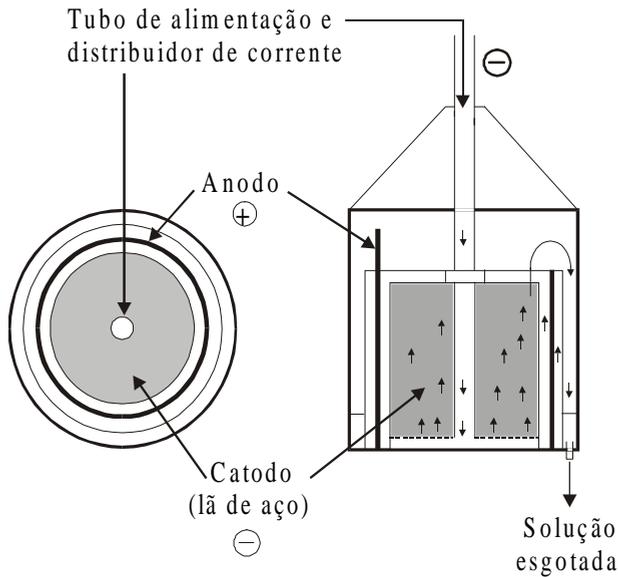


Figura 2 - Célula de Zadra para eletrorecuperação de ouro.

Tempo de residência nominal do eletrólito: 5 min.

Duração da eletrólise: 12 h - 12 dias.

Tensão aplicada: 3 a 6 V.

Corrente: 8 - 200 A (dependendo do tamanho da célula).

Eficiência de corrente: ~ 0,02% (depende fortemente da concentração de ouro no eletrólito).

Temperatura: 70 - 85°C.

Vazão do eletrólito: 10L/min.

Apesar de seu sucesso, a célula de Zadra apresentava alguns problemas:

1. O fluxo do eletrólito através do catodo poroso não era uniforme, resultando numa deposição desigual e desperdício de área catódica.
2. O espaçamento efetivo entre o catodo e o anodo era excessivo, resultando numa tensão elevada e alto consumo de energia.
3. O volume da célula não era totalmente utilizado.

Assim, surgiram vários projetos aperfeiçoados para as células eletrolíticas usadas na eletrorrecuperação de ouro, como por exemplo, os desenvolvidos no extinto USBM (Eisele et al., 1986) e no MINTEK (Briggs, 1983), apresentados nas **Figuras 3 e 4** respectivamente. A primeira dispõe de um segundo anodo e visa principalmente à obtenção de condições de transporte de massa mais eficientes através da célula, podendo, em determinadas condições, atingir eficiências de corrente da ordem de 7% para o ouro e 25% para a prata, com taxas de deposição de 8 e 16 mg/min respectivamente (Pletcher e Walsh, 1990). A segunda, com um desenho de seção retangular, visando à obtenção de um fluxo mais uniforme da solução, possui maior flexibilidade operacional. Uma variação dessa última apresenta compartimentos abaixo do catodo, para a coleta de partículas depositadas que eventualmente se desagreguem do eletrodo. Outros tipos de células, envolvendo catodo de níquel reticulado e membranas trocadoras de íons, foram desenvolvidas em laboratório (Sobral e Monhemius, 1993) para tornar mais eficiente a eletrorrecuperação do ouro, a partir de soluções diluídas. Entretanto, apesar do bom desempenho alcançado em escala de bancada, o custo dos materiais envolvidos em sua construção se constitui num obstáculo para aplicações em escala industrial. Atualmente, as células são fabricadas de acordo com as necessidades particulares de cada usina. Geralmente utiliza-se uma bateria com várias células dispostas em série.

O sucesso do processo de eletrorrecuperação de ouro, hoje em dia amplamente difundido, se deve principalmente à sua maior seletividade, facilitando as etapas posteriores de refino do ouro, e também ao fato de não haver necessidade do uso de reagentes químicos, uma vez que a redução é realizada por elétrons, decorrentes da passagem de uma corrente contínua através da célula eletrolítica.

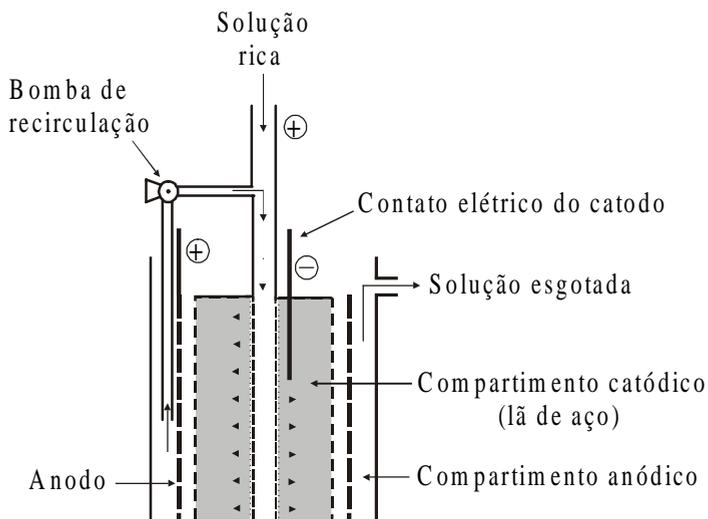


Figura 3 - Célula de Zadra modificada para favorecer o transporte de massa, desenvolvida no USBM (Eisele et al., 1986).

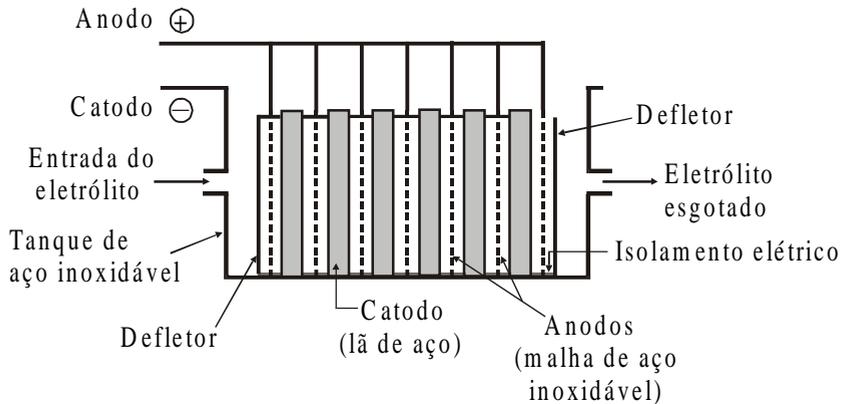


Figura 4 - Célula para eletrorecuperação de ouro com desenho de seção retangular, desenvolvida pelo MINTEK (Briggs, 1983).

2. PRINCÍPIOS DA ELETORRECUPEÇÃO

Numa célula eletrolítica, para que uma determinada reação eletroquímica em meio aquoso possa ocorrer, é necessário que a diferença de potencial aplicada entre o ânodo e o cátodo exceda o valor do potencial reversível das reações catódica e anódica e seja suficiente para vencer a queda ôhmica, devido à resistividade da solução. O valor do potencial de eletrodo (E) que ultrapassa o seu potencial reversível (E_r), dado pela equação de Nernst (equação (1)), é denominado sobrepotencial (h), de acordo com a equação (2):

$$E_r = E_0 - \ln \frac{a_{\text{Produtos}}}{a_{\text{Reagentes}}} \quad (1)$$

$$h = E - E_r \quad (2)$$

A reação de redução de uma espécie no cátodo é acompanhada por uma reação de oxidação no ânodo, normalmente, em soluções isentas do íon cloreto, a oxidação do oxigênio da água para oxigênio gasoso.

Para a redução eletrolítica de um íon metálico (Mn^+) a tensão global da célula (E_{cel} , em volts) pode ser representada por:

$$E_{\text{cel}} = E_{r, a} - E_{r, c} + h_a + h_c + IR \quad (3)$$

onde, $E_{r, a}$ e $E_{r, c}$ representam os potenciais reversíveis das reações anódica e catódica, h_a e h_c representam seus respectivos sobrepotenciais e IR , o produto da intensidade de corrente, I , que passa através da célula pela resistência, R , do eletrólito, ou seja, a queda ôhmica. As **Figuras 5a e 5b** ilustram o sistema acima descrito para uma célula eletrolítica.

A velocidade do processo de transferência de elétrons pode ser descrita pela equação (4), conhecida como equação de Butler-Volmer (Antropov, 1977), que relaciona a densidade de corrente na célula com o sobrepotencial.

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right\} \quad (4)$$

onde, α é o coeficiente de transferência e i_o , a densidade de corrente de troca, ambos parâmetros cinéticos da reação eletroquímica.

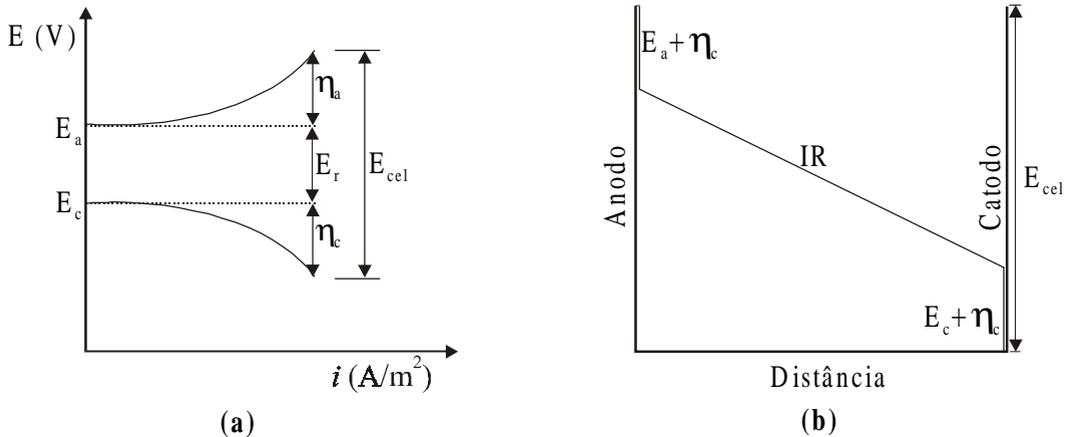


Figura 5 - (a) Curvas de polarização esquemáticas mostrando os componentes de potencial numa célula eletrolítica. (b) Ilustração esquemática da queda de potencial numa célula eletrolítica.

Para sobrepotenciais maiores que 50 mV, a reação reversa se passa numa taxa muito pequena; logo o segundo termo da equação (4) pode ser desprezado. Quanto maior o sobrepotencial, maior será a velocidade da reação, até que haja um esgotamento das espécies a serem reduzidas na superfície do catodo, de modo que a reação passa a ser controlada pela difusão destas espécies através da camada limite. Nesse ponto, quando a concentração da espécie a ser reduzida na superfície do catodo chega a zero, o processo atinge uma densidade de corrente limite, i_L , dada pela equação (5):

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad (5)$$

onde, D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa, e δ , a espessura da camada difusiva de Nernst.

O valor da densidade de corrente limite é um parâmetro importante por indicar a maior corrente, relativa à redução de uma determinada espécie, que passa pela célula. O valor da densidade de corrente limite, e conseqüentemente a velocidade de eletrodeposição, aumenta com o acréscimo da concentração (C) do íon metálico a ser depositado e também com o aumento da agitação da solução, que leva a uma diminuição da espessura da camada difusiva.

3. REAÇÕES FUNDAMENTAIS

Reações Anódicas

A principal reação anódica durante a eletrorrecuperação de ouro é o desprendimento de oxigênio, que em meio alcalino, é representado pela reação (1). Em soluções ácidas, nas quais a concentração de íons OH^- é muito baixa, a geração de oxigênio se passa pela descarga das moléculas de água, de acordo com a reação (2). Em soluções neutras, o oxigênio pode ser gerado tanto pela descarga do íon hidroxila como também pela descarga das moléculas de água (Antropov, 1977). A reação (3), oxidação do íon cianeto a cianato, também deve ser considerada (Deschênes, 1986; Marsden e House, 1992), podendo ocorrer em uma menor extensão.



A oxidação do cianeto livre na solução pelo oxigênio dissolvido, de acordo com a Reação [4], também é passível de ocorrer, uma vez que o eletrólito está supostamente saturado com oxigênio gerado anodicamente.



Reações Catódicas

Durante a eletrorrecuperação do ouro, a partir de soluções cianídricas em meio alcalino, quatro reações catódicas devem ser consideradas:



O complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ é reduzido a ouro metálico de acordo com a Reação (5). As Reações (6) e (7) representam a redução do oxigênio em meio alcalino, sendo as principais reações catódicas a competirem com a deposição do ouro, consumindo a maior parte da corrente elétrica no catodo (Paul *et al.*, 1983), uma vez que o eletrólito deve estar saturado de oxigênio dissolvido, decorrente da geração anódica de oxigênio, como já mencionado anteriormente. O efeito negativo dessas reações poderia ser minimizado pelo uso de uma membrana trocadora de íons para separar o católito do anólito, porém com a desvantagem de aumentar a resistividade da célula, o que aumentaria seu consumo energético. A Reação (8) representa o desprendimento de hidrogênio em meio alcalino, que também ocorre, juntamente com a eletrodeposição de ouro, apesar de seu potencial padrão bastante negativo, sob condições de controle por transporte de massa.

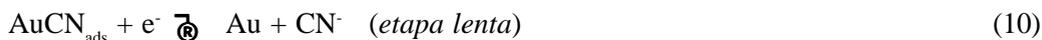
Aplicando-se a equação de Nernst na reação (5), obtém-se o potencial reversível da reação em volts:

$$E_r = -0,595 + 0,059 \log a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} - 0,118 \log a_{\text{CN}^-} \quad (6)$$

A deposição do ouro se inicia em potenciais abaixo de aproximadamente $-0,7$ V (*vs.* EPH), embora o valor exato do potencial dependa das condições da solução, tais como concentração das espécies iônicas presentes e temperatura. Estes valores geralmente estão compreendidos entre $-0,737$ e $-0,796$ V, para concentrações de ouro de 175 e 17,5 ppm respectivamente (Kirk e Foulkes, 1984).

Dependendo das condições da solução, a reação de redução do ouro é controlada por um mecanismo de transferência de carga para potenciais catódicos de $-0,85$ a $-1,0$ V, e sua velocidade pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer (equação (4)). Para potenciais catódicos mais negativos, a velocidade de deposição passa a ser controlada pelo transporte dos íons $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, através da camada difusiva, em direção ao catodo, de acordo com a equação (5). Devido às concentrações de ouro relativamente baixas no eletrólito, as células de eletrorecuperação de ouro devem ser operadas em condições de controle por transporte de massa, de modo a se obter taxas de deposição mais elevadas e de se aproveitar ao máximo toda a superfície do catodo. A corrente elétrica ideal para a deposição do ouro é aquela na qual a taxa de deposição começa a ser controlada por transporte de massa, de modo a minimizar a ocorrência de reações paralelas no catodo (Paul *et al.*, 1983).

O mecanismo da redução eletrolítica do complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ provavelmente ocorre em duas etapas, sendo apenas a segunda de natureza eletroquímica (Harrison e Thompson, 1973; Mac Arthur, 1972):



dando como resultado a reação global (5).

Para sobrepotenciais catódicos muito elevados, apenas a segunda etapa parece ocorrer. A distinção entre os mecanismos de deposição sob diferentes condições de eletrólise afetam as características físicas do ouro depositado. Em sobrepotenciais relativamente baixos, um produto denso aderente ao catodo é formado, enquanto que sobrepotenciais elevados levam à formação de um produto poroso, pouco aderente, e até mesmo dendrítico, podendo inclusive se desprender do catodo e sedimentar no fundo da cuba eletrolítica, na forma de lama. Ambos os produtos podem ser desejáveis, em circunstâncias particulares (Marsden e House, 1992):

1. Se os insumos contiverem mercúrio, a lama apresenta menos riscos à saúde, pois pode ser armazenada na própria solução, lavada e bombeada.
2. Um produto sólido no catodo deve ser de maior pureza, facilitando o refino subsequente.
3. Os catodos carregados com depósito aderente podem ser transferidos para células de redeposição (*replating*).

Vários outros metais complexados pelo cianeto, possivelmente presentes no eletrólito, podem ser reduzidos preferencialmente no catodo em relação ao complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, na faixa de potenciais normalmente utilizada na eletrorecuperação do ouro. A **Tabela 1** apresenta potenciais de eletrodo padrão de algumas espécies envolvendo o íon cianeto. Pode ser observado que os íons complexados do cianeto com metais como a prata, mercúrio, chumbo e cobre apresentam potenciais de eletrodo maiores que o do ouro, devendo portanto se depositar no catodo, contaminando o depósito. Por outro lado, metais como o níquel, ferro e zinco, cujos respectivos potenciais de redução apresentam valores mais negativos que o do ouro (em soluções de cianeto), só se depositam juntamente com o ouro quando presentes na solução em concentrações muito elevadas. A **Figura 6** apresenta a percentagem de alguns metais eletrodepositados, a partir de uma solução industrial, em função do potencial catódico. Pode ser observado que, neste caso, as principais impurezas do depósito de ouro são a prata e o cobre, e que o níquel praticamente não se co-depositaria com o ouro, pelo menos quando em concentrações inferiores a 250 ppm.

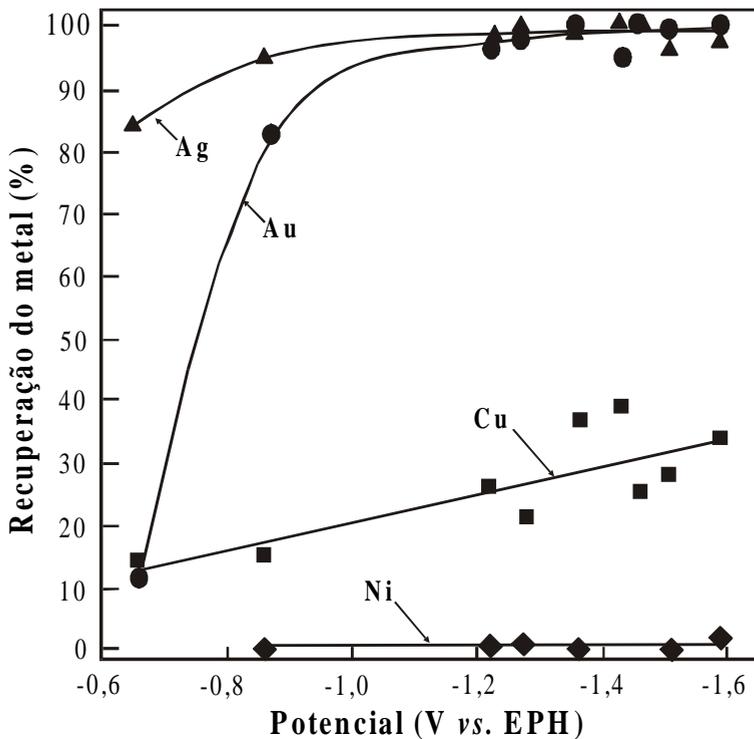


Figura 6 – Recuperação de metais a partir de soluções industriais de lixiviação de ouro em função do potencial. Fluxo: 15 mL/min; T: 22,5°C; pH = 11,4; Au: 17,5 ppm; Ag: 2,3 ppm; Cu: 300 ppm; Ni: 250 ppm (Kirk e Foulkes, 1984).

Por ser um sub-produto de valor econômico, a recuperação da prata normalmente é desejável, sendo normalmente separada do ouro durante o refino.

O mercúrio, se presente em concentrações consideráveis, prejudica seriamente a eletrorrecuperação do ouro. Deve ser removido da solução antes da eletrorrecuperação, uma vez que, além de se depositar preferencialmente em relação ao ouro, afeta a qualidade física do depósito, favorecendo a formação de lamelas, além de se constituir num risco à saúde dos operários que manuseiam os catodos.

O chumbo, quando presente no eletrólito em concentrações de até 1 ppm, apresenta um efeito catalítico favorável à eletrodeposição do ouro. Esse efeito é devido à co-deposição do chumbo, que passa a atuar na dupla camada elétrica como despolarizador para a reação de redução do ouro (Kirk e Foulkes, 1984). Por outro lado, quando presente em concentrações elevadas, ele se deposita preferencialmente em relação ao ouro, contaminando o depósito catódico.

O cobre, quando em concentrações moderadas (até 300 ppm), apresenta um efeito catalítico semelhante ao do chumbo, favorecendo a redução do ouro e da prata (Kirk e Foulkes, 1984). Entretanto, mesmo em concentrações relativamente baixas, ele se co-deposita com o ouro, contaminando o depósito catódico e interferindo na etapa de refino subsequente.

Tabela 1
Potenciais de eletrodo padrão para algumas espécies de interesse na eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções cianídricas (Bard *et al.*, 1985; Kirk e Foulkes, 1984; Marsden e House, 1992).

Reação	Potencial Padrão (V)
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,34
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1,16
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 4\text{CN}^-$	-1,127
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0,97
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0,943
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,595
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{e}^- = \text{Ag} + 3\text{CN}^-$	-0,50
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,44
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^-$	-0,401
$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 4\text{CN}^-$	-0,38*
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,33*
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$\text{AgCN} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^- + 4\text{e}^- = 4\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,148
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,361

* $[\text{CN}^-] = 0,04\text{M}$; $[\text{M}^{n+}] = 10^{-4}\text{M}$.

4. CONFIGURAÇÕES DAS CÉLULAS E CONCEITOS DE PROJETO

Todas as células eletrolíticas de eletrodo poroso podem ser classificadas, de acordo com o seu projeto, em dois grupos gerais. No primeiro grupo, o fluxo do eletrólito é perpendicular à direção do fluxo de corrente elétrica e, no segundo, o fluxo do eletrólito é transversal à direção da corrente que flui através da célula. A **Figura 7** mostra uma representação esquemática dos dois tipos de configuração. As células de Zadra (**Figura 1**) possuem um catodo de geometria cilíndrica envolvido por um único anodo e pertencem ao primeiro grupo. Já as células desenvolvidas pelo MINTEK (**Figura 3**) pertencem ao segundo grupo.

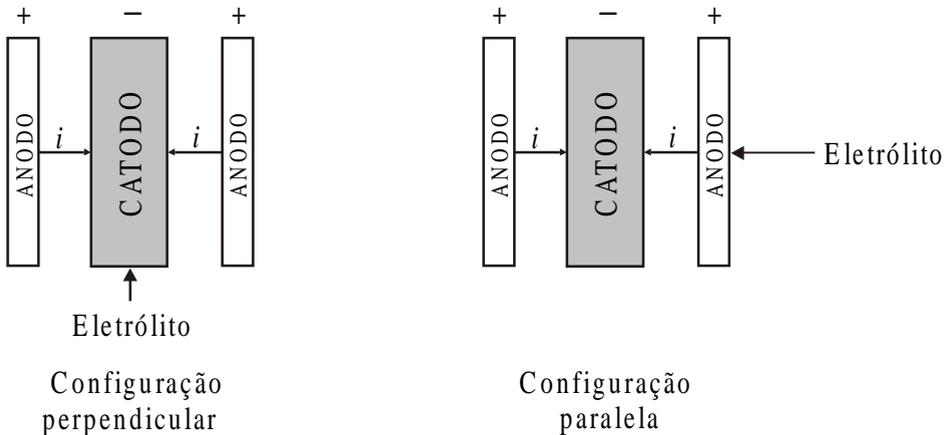


Figura 7 - Classificação das células de eletrodo poroso, de acordo com a direção do fluxo do eletrólito.

O grande problema no projeto das células de configuração perpendicular para eletrorrecuperação de metais, a partir de soluções diluídas, consiste em fazer passar toda a solução através do catodo poroso. Pelo esquema da **Figura 7**, observa-se que na configuração perpendicular não há nada que evite a passagem do eletrólito pelo espaço compreendido entre o anodo e o catodo. Este problema pode ser minimizado pelo bombeamento do eletrólito por um tubo central, com perfurações laterais ao longo de todo o seu comprimento, que também exerce o papel de anodo na célula eletrolítica, como mostra a **Figura 3**. Esta técnica foi incorporada pelas células do tipo Zadra. Aperfeiçoamentos adicionais incluem a separação dos compartimentos catódicos e anódicos com membranas trocadoras de cátions, as quais restringem a passagem do eletrólito para o compartimento anódico. Contudo, a introdução da membrana aumenta a complexidade do projeto da célula, bem como o seu custo e problemas de manutenção.

O desvio do eletrólito por fora do catodo poroso é uma característica inerente das células eletrolíticas para eletrorrecuperação de metais de configuração perpendicular. Assim, a eficiência destas células para remoção de metais num único passe (sem recirculação do

eletrólito) geralmente é baixa. A grande vantagem das células de configuração paralela é que todo o eletrólito é forçado a passar através do catodo poroso (Paul *et al.*, 1983).

Além do problema de passagem da solução eletrolítica externamente ao leito catódico, a passagem da solução através de regiões “eletricamente inativas” do catodo, isto é, regiões do catodo onde o potencial não é suficientemente elevado (em valor absoluto) para depositar o metal, também deve ser evitada. A **Figura 8** apresenta um esquema da distribuição de potencial, em um catodo poroso envolvido por dois anodos, de uma célula eletrolítica para deposição de metais. Pode ser observado que nesse caso a região central do catodo poroso é a de potencial mais baixo, insuficiente para a reação de eletrodeposição do metal de interesse, e que as regiões do catodo mais próximas ao anodo possuem o potencial catódico mais elevado, favorecendo o mecanismo de difusão para o controle da reação de redução.

O problema acima descrito é causado pela queda ôhmica, IR. Esta queda ôhmica no eletrólito provoca uma queda no potencial catódico ao longo da distância anodo-catodo, que pode ser minimizada através do uso de soluções de baixa resistividade e também de catodos de pequena espessura, isto é, menor que 20 mm, de modo a eliminar a região eletricamente inativa do leito catódico. Apesar da diminuição da espessura do catodo, em células para eletrorecuperação de ouro, ser viável em escala de laboratório, em células industriais esta modificação não é considerada muito prática (Paul *et al.*, 1983).

Nos catodos porosos de células de configuração paralela, a presença de regiões “eletricamente inativas” já não é tão prejudicial como nas células de configuração perpendicular, pois a solução é forçada a percorrer todo o trajeto ao longo da espessura do catodo, passando tanto pelas regiões inativas como pelas regiões eletricamente ativas, favorecendo uma maior eficiência na remoção do ouro da solução num único passe.

O catodo normalmente é constituído por lã de aço-carbono num cartucho de malha de polipropileno. Em alguns casos, ele pode ser constituído por lã de aço inoxidável, particularmente quando se utiliza a técnica de redeposição (*replating*). Neste caso, o catodo carregado é levado para uma outra célula, onde atuará como anodo, e ouro é então depositado num catodo plano de aço inoxidável, de onde é posteriormente extraído. Esta técnica apresenta as seguintes vantagens: o produto depositado possui maior grau de pureza, elimina a necessidade de digestão ácida do catodo, reduz o consumo de fundentes na etapa de fundição e a quantidade de material a ser fundido, evitando a perda de ouro na escória durante a fusão (Pires *et al.*, 1992).

O anodo, via de regra, é constituído por aço inoxidável AISI 316, geralmente na forma de malha (Paul *et al.*, 1983), embora outros materiais como grafita e titânio também possam ser utilizados. A grafita, apesar de sua excelente estabilidade química apresenta a desvantagem da fragilidade; já o titânio, embora apresente boa estabilidade química e mecânica, possui custo elevado (Marsden e House, 1992).

Sob o ponto de vista da engenharia química, as células eletrolíticas para eletrorrecuperação de ouro podem ser classificadas como um reator de fluxo pistonado (*plug-flow reactor*). Isto significa dizer que não deve haver mistura do eletrólito na direção do fluxo entre a entrada e a saída da célula, que as concentrações dos reagentes e produtos da reação são funções da distância compreendida entre a entrada e saída do reator e que o tempo de residência é o mesmo para todas as espécies. Além disso, a solução contendo o reagente flui com uma taxa constante através do reator, e os produtos saem continuamente.

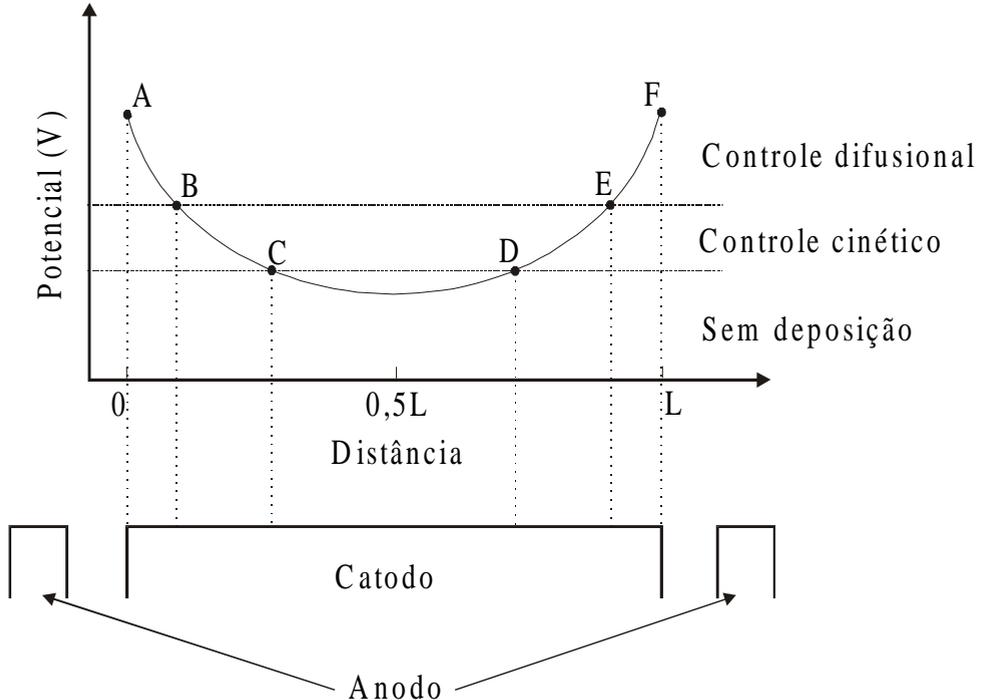


Figura 8 - Distribuição de potencial típica através de um catodo poroso de espessura L .

O modelo matemático que descreve o comportamento de uma célula desse tipo foi descrito por diversos autores (Walsh, 1993; Pletcher e Walsh, 1990; Fahidy, 1985). A equação (7) relaciona as concentrações de saída (C_{sai}) e entrada (C_{ent}) da espécie eletroativa, em um único passe, para um reator do tipo pistonado, supondo que em todos os pontos do catodo a reação seja controlada por transporte de massa. Neste caso, k_m é o coeficiente de transporte de massa ($k_m = D/d$), A , a superfície do catodo e Q_v , o fluxo volumétrico do eletrólito.

$$C_{sai} = C_{ent} \exp\left(\frac{-k_m A}{Q_v}\right) \quad (7)$$

A equação (7) mostra que para um dado fluxo volumétrico e uma dada concentração de entrada, a concentração de saída pode ser diminuída pelo aumento do coeficiente de transporte de massa ou pelo aumento da área superficial do catodo.

A fração convertida ($X_A = 1 - C_{\text{saí}}/C_{\text{ent}}$) para esse mesmo reator de fluxo pistonado pode ser expressa por:

$$X_A = 1 - \exp\left(\frac{-k_m A}{Q_V}\right) \quad (8)$$

Apesar de as células de catodo poroso poderem operar em regime de passe único, poucas usinas de extração de ouro utilizam esta forma de operação, preferindo operar com circulação contínua da solução de um tanque de armazenamento para a célula, e desta, de volta para o tanque. A maior desvantagem da operação em passe único é que haveria necessidade de se monitorar com mais frequência a concentração de ouro na saída da célula, para assegurar a operação correta da célula, evitando que soluções ainda ricas em ouro fossem removidas do circuito.

Para uma operação com múltiplos passes, isto é, com recirculação da solução, o relacionamento das concentrações de entrada da espécie eletroativa num instante inicial ($C_{\text{ent}}(0)$) e num instante qualquer ($C_{\text{ent}}(t)$), é dada por:

$$C_{\text{ent}}(t) = C_{\text{ent}}(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right) \quad (9)$$

t_T é o tempo de residência médio no tanque, dado por V_T/Q_V , onde V_T é o volume de eletrólito no tanque de armazenamento.

A fração de reagente convertida ($X_{A,t}$), num tempo t , para um reator de fluxo pistonado, operando com recirculação do eletrólito, é definida por:

$$X_{A,t} = 1 - \left(\frac{C_{\text{ent}}(t)}{C_{\text{ent}}(0)}\right) \quad (10)$$

Combinando as equações (9) e (10) obtém-se:

$$X_{A,t} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right) \quad (11)$$

Esta equação simplificada mostra que a fração convertida depende apenas do tempo adimensional, t/t_T , e da fração convertida num reator de passe único. Esta, por sua vez, depende do coeficiente de transporte de massa, da área do catodo e do fluxo do eletrólito, como mostra a equação (8). A razão t/t_T representa o número médio de ciclos do eletrólito pelo tanque de armazenamento.

5. PARÂMETROS RELEVANTES

Os principais parâmetros que influenciam a eficiência do processo de eletrorecuperação de ouro são: tensão aplicada na célula, concentração de ouro, temperatura, área catódica, hidrodinâmica do eletrólito, concentração de cianeto livre, condutividade do eletrólito, pH e concentração de outros íons.

Tensão Aplicada na Célula

Para uma recuperação eficiente do ouro, a tensão aplicada e conseqüentemente a corrente que flui através da célula, depende do projeto da célula, da temperatura de operação e do eletrólito. A tensão deve ser suficiente para suprir a queda ôhmica no eletrólito, além de fornecer energia para as reações catódicas e anódicas, como mostra a Figura 5. Em células industriais, as tensões são da ordem de 2 a 6 V, gerando correntes da ordem de 200 a 500 A, dependendo do tamanho da célula (Hoffmann, 1997; Yannopoulos, 1991).

Concentração de Ouro

A influência da concentração de ouro no eletrólito sobre a velocidade de deposição é ilustrada pelas curvas de polarização apresentadas na **Figura 9**. Elas mostram que a corrente limite dobra de valor quando a concentração de ouro na solução é aumentada de 100%, de acordo com a equação (5). Quanto maior a concentração de ouro, menor será a fração da corrente da célula usada em reações paralelas no catodo, logo, maior deverá ser a eficiência de corrente para a deposição de ouro.

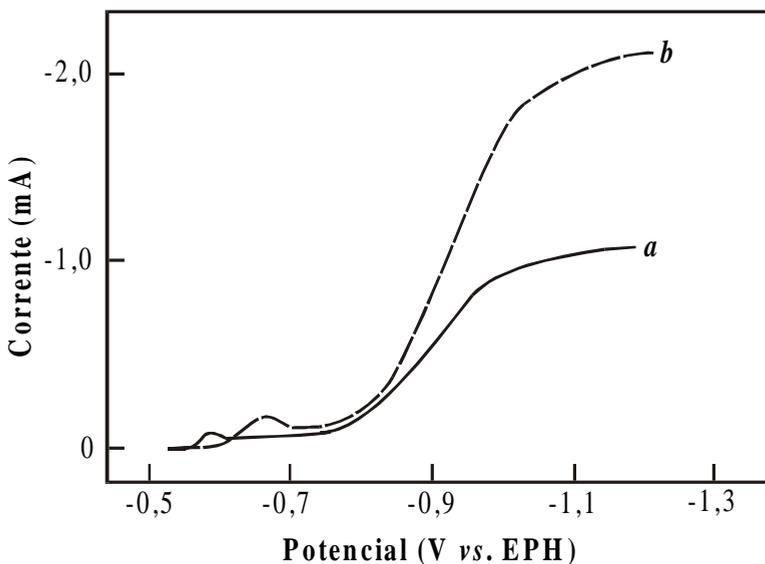


Figura 9 – Efeito da concentração de ouro nas curvas de polarização. $C_{\text{KCN}} = 3,14 \times 10^{-2} \text{M}$; velocidade de varredura: 10mV/s; Velocidade de rotação do eletrodo: 11,43Hz; C_{Au} : (a) $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$; (b) $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$ (Marsden e House, 1992).

Temperatura

A elevação da temperatura do eletrólito causa um aumento no coeficiente de difusão do complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, na condutividade da solução e uma diminuição na solubilidade do oxigênio dissolvido. O aumento do coeficiente de difusão aumenta a velocidade da reação de redução do ouro (I). O aumento na condutividade da solução leva a uma distribuição de potencial mais homogênea no catodo poroso, aumentando sua eficiência. Finalmente, a diminuição da solubilidade do oxigênio reduz a quantidade de oxigênio disponível para ser reduzido no catodo, aumentando a eficiência de corrente. Contudo, esses efeitos são relativamente pequenos se comparados com a influência da concentração de ouro na solução ou com a agitação do eletrólito, por exemplo (Marsden e House, 1992). A maior parte das células industriais operam com temperaturas na faixa de 70 a 90°C.

Área Catódica

Tendo em vista que os eletrólitos utilizados na eletrorecuperação de ouro são relativamente diluídos possuindo, em geral, concentrações de ouro inferiores a 500 ppm, o que implica uma densidade de corrente limite para redução do ouro (I) relativamente pequena, há necessidade de se utilizar uma grande área catódica por unidade de volume de célula, de modo a aumentar a velocidade de remoção do ouro da solução, através do aumento da corrente elétrica ideal para a célula. A área catódica está relacionada com a densidade de compactação do catodo, que normalmente varia de 5 a 15g/L (Marsden e House, 1992), mas pode chegar até 35g/L (Leite *et al.*, 1992).

Hidrodinâmica do Eletrólito

O grau de agitação do eletrólito tem um grande efeito no transporte de massa das espécies dissolvidas na solução, e conseqüentemente, na velocidade de eletrodeposição do ouro. Em células com eletrodos estáticos e sem agitação mecânica, como geralmente são as utilizadas na eletrorecuperação do ouro, as condições hidrodinâmicas são determinadas pela estrutura dos eletrodos, configuração da célula, vazão de alimentação da solução e taxa de recirculação do eletrólito, quando for o caso.

A eficiência de extração do ouro em um único passe diminui com o aumento da vazão de alimentação, já que o tempo de residência da solução na célula eletrolítica também diminui. Já a recirculação forçada do eletrólito, em arranjo semelhante ao apresentado na Figura 3, aumenta a recuperação do ouro para um mesmo tempo de residência (Barbosa *et al.*, 1999), pois o aumento da turbulência favorece o transporte das espécies eletroativas até a superfície do catodo.

Concentração de Cianeto Livre

O aumento da concentração de cianeto livre desloca a reação de deposição do ouro (reação [5]) para potenciais mais catódicos, segundo a equação (6). Logo uma tensão mais elevada deve ser aplicada para que o sistema seja operado na corrente limite.

Condutividade do Eletrólito

A condutividade do eletrólito determina a magnitude da queda potencial através da célula: quanto maior a condutividade da solução, menor será a queda ôhmica e mais homogênea será a distribuição de potencial no catodo poroso, o que leva a uma maior eficiência de corrente, menor consumo energético, além de favorecer a recuperação do ouro a partir de soluções diluídas, isto é, com até 10 ppm de ouro (Barbosa *et al.*, 1999). Os eletrólitos típicos usados na eletrorecuperação de ouro possuem condutividade da ordem de 2 S/m (Marsden e House, 1992). Os eletrólitos provenientes da eluição do carvão ativado normalmente já possuem uma concentração de hidróxido de sódio suficiente para fornecer à solução uma condutividade adequada. Por outro lado, as soluções provenientes da lixiviação, em geral, possuem baixa condutividade. De qualquer forma, a condutividade da solução pode ser aumentada pela adição de uma fonte de hidroxila, como hidróxido de sódio ou de potássio.

pH

Além de seu efeito na condutividade da solução, o pH também é importante na estabilidade química dos eletrodos, particularmente dos anodos de aço inoxidável, usados na maioria das células comerciais, tendo em vista que soluções com pH menor que aproximadamente 12,5 favorecem a corrosão prematura dos anodos, aumentando as concentrações de cromo e ferro em solução (Marsden e House, 1992). Estas espécies, em níveis elevados, podem ser reduzidas no catodo, prejudicando a eletrorecuperação do ouro.

Concentração de Outros Íons

Além da prata, mercúrio, chumbo, cobre e níquel, cujo efeito na reação catódica já foi mencionado anteriormente, íons sulfeto podem estar presentes em pequenas concentrações nos eletrólitos usados na eletrorecuperação de ouro. Estes íons podem ser oxidados a polissulfetos no anodo, e em seguida transportados para o catodo, onde podem reagir com o ouro ali depositado para formar complexos estáveis, causando a redissolução do metal depositado (Marsden e House, 1992).

6. CONDIÇÕES OPERACIONAIS

As usinas, em geral, operam com pelo menos duas células eletrolíticas em série para garantir uma recuperação elevada do ouro. A **Figura 10** apresenta um esquema do circuito de dessorção/eletrorecuperação do ouro utilizado pela CVRD em Itabira, MG (Leite *et al.*, 1992). Nesta usina são utilizadas cinco células cilíndricas do tipo Zadra, com capacidade de 0,4 m³, ligadas em série. O catodo é constituído de lã de aço, compactado a 35g/L, e o anodo confeccionado com chapa de aço inoxidável perfurada.

A alimentação das células eletrolíticas é feita com a solução proveniente da coluna de dessorção, que por sua vez é interrompida quando a concentração de ouro atinge 4 ppm, o que corresponde a uma extração da ordem de 96 a 98% do ouro adsorvido. Em média,

uma eluição dura cerca de três dias, e a retirada dos catodos é realizada após cerca de três a quatro dessorções (Leite *et al.*, 1992). Os catodos carregados são lavados com ácido clorídrico, e em seguida, enviados para a fundição.

Na planta do Queiroz, pertencente à Mineração Morro Velho S.A., utiliza-se um processo semelhante: a solução proveniente da eluição do carvão ativado, com cerca de 400 ppm de ouro é submetida ao processo de eletrólise, com uma recuperação de 99% do ouro. A solução exaurida, com cerca de 2 a 5 ppm de ouro, é então recirculada para os tanques de dessorção e os catodos carregados enviados para a fundição. As células eletrolíticas operam com uma tensão de 4 V e uma corrente de 250 A (Vago e Peixoto, 1992).

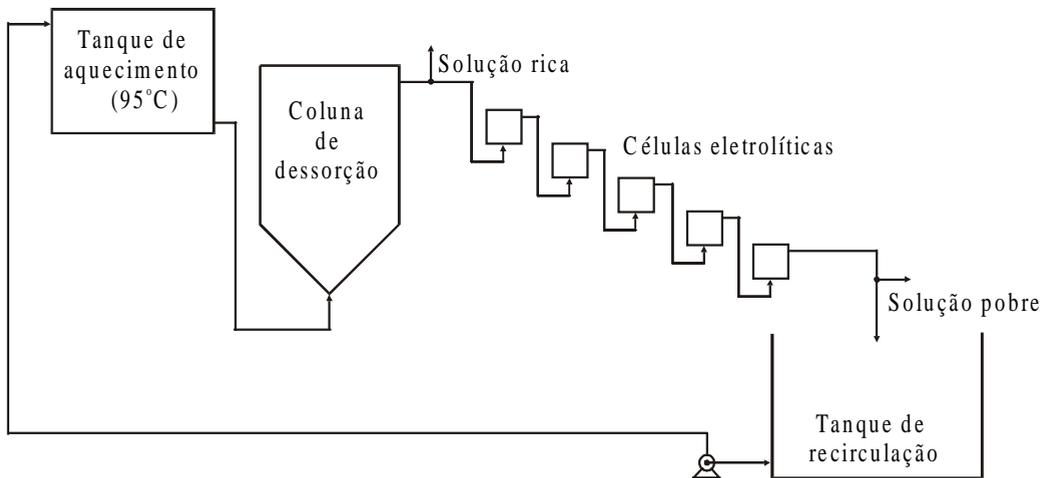


Figura 10 – Circuito de dessorção/eletrorrecação da planta de Itabira (Leite *et al.*, 1992).

Como é pequena a disponibilidade, na literatura, de dados operacionais relativos à eletrorrecação de ouro, em usinas brasileiras, a **Tabela 2** apresenta uma série de dados operacionais de quatro usinas localizadas em diferentes países. Deve ser observado que alguns sistemas são projetados para operar em um único passe, com eficiência de extração relativamente baixa (em torno de 60%), o que permite que as células sejam pequenas, representando economia no investimento de capital. Entretanto, nestes sistemas, a solução deve ser recirculada através da célula, até que uma eficiência global de extração relativamente elevada, em torno de 99%, seja atingida. Isto pode resultar num ciclo de eletrorrecação mais demorado que o de eluição do carvão ativado, limitando a produção da usina.

Tabela 2
Parâmetros operacionais da eletrorrecuperação de ouro em
algumas usinas no mundo (Marsden e House, 1992).

Usina	Mesquite (EUA)	Beisa (África do Sul)	Kambalda (Austrália)	Williams (Canadá)
Tipo de célula	Própria	Mintek	Própria	Custom Equip.Corp.
Nº de células	2	2	2	4
Configuração	Em paralela	Em paralela	Em série	Em série, 2x2
Nº de catodos	16	6	5	18
Nº de anodos	17	7	6	20
Massa de lâ de aço/catodo (kg)	1,46	0,50	0,50	2,80 ^b
Conc. Au na alimentação (g/t)	140	180	20-200	350-400
Conc. Au na saída (g/t)	1,6	9	15-20	5-10
Eficiência em passe único (%)	99	60	60	97
Eficiência global (%)	99	95	99	>97
Razão Au/lâ de aço (kg/kg)	1,5	2-4	2-3 ^a	4
Concentração de NaCN (%)	1-1,5 ^a	2 ^a	0,5	0
Concentração de NaOH (%)	1,0	0,5 ^a	2,0	1,0
Temperatura (°C)	77	-	80-90	50-60
Vazão da solução (L/min)	38	62	65	150
Corrente na célula (A)	800	500	170	650
Tensão aplicada (V)	2-4	5	4	2,5-3,5

^a Estimado a partir de dados disponíveis.

^b Catodo de malhas de aço inoxidável unidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antropov, L.I., *Theoretical electrochemistry*, 1977, Mir Publishers, Moscow.
- Barbosa, L.A.D., Dutra, A.J.B. e Sobral, L.G.S., Electrowinning of gold from diluted cyanide liquors by using a modified Zadra cell with simultaneous cyanide destruction by using UV light, In: *Proceedings of the REWAS'99 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, Vol. II, TMS-INASMET, Eds., I. Gaballah, J. Hager e R. Solozabal, September, 5-9, 1999, San Sebastian, Spain, pp. 1391-1400.
- Bard, A.J., Parsons, R. e Jordan, J., *Standard potentials in aqueous solutions*, 1985, Marcel Dekker, New York.
- Briggs, A.P.W., Problems encountered during the commissioning of the carbon-in-pulp plant at Beisa Mine. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 1983, October, 246-253.
- Deschênes, G., Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation, *CIM Bulletin*, 1986, 19, 76-83.
- Eisele, J.A., Wroblewski, M.D. Elges, M.D. e McClelland, G.E., Staged heap leaching and direct electrowinning, 1986, U.S.B.M. IC 9059.
- Fahidy, T.Z., *Principles of electrochemical reactor analysis*, 1985, Elsevier, Amsterdam.
- Fleming, C.A., Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy*, 1992, 30, 127-162.
- Leite, E.J., Andrade, L.P., Campos, C.A.F. e Ferreira, L.O., Dessorção atmosférica sem a utilização de cianeto na planta de ouro de Itabira/CVRD, In: *Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Extração do Ouro: fundamentos, prática e meio ambiente*, Eds. V.S.T. Ciminelli e M.J.G. Salum, 13-16 de setembro de 1992, São Lourenço, MG, Brasil, pp. 240-251.
- Habashi, F., *Principles of extractive metallurgy*, Vol. 4 - Amalgam and electrometallurgy, 1998, *Métallurgie Extractive Québec*, Québec.
- Harrison, J.A. e Thompson, J., The electrodeposition of precious metals; a review of the fundamental electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 1983, 18, 829-834.
- Hoffmann, J., The electrometallurgy of precious metals. In: *Aqueous Electrotechnologies: Progress in Theory and Practice*, Pre-Conference, TMS Short Course, Ed. D. Dreisinger, February 8-9, 1997, Orlando, Florida, USA.
- Kirk, D.W. e Foulkes, F.R., A potentiodynamic study of metals affecting precious metals recovery from alkaline cyanide solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 1984, 131 (4) 760-769.
- Mac Arthur, D.M., A study of gold reduction and oxidation in aqueous solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, 119 (6) 672-677.
- Marsden, J. e House, I., *The chemistry of gold extraction*, 1992, Ellis Horwood, New York.
- Paul, R.L., Filmer, A.O. e Nicol, M.J., The recovery of gold from concentrated aurocyanide solutions. In: *Proceedings of the Hydromet. Research, Development and Plant Practice*, Proc. 3rd Int. Symp. on Hydromet. 112th Amer. Inst. Min. Eng. Meeting, TMS-AIME, Eds. K. Osseo-Asare e J.D. Miller, 1983, pp. 689-704.

- Pires, M.A.L., Lopes, G.S. e Libânio, P.E.A., Introdução da prática de "replating" na operação de Igarapé-Bahia-PA/CVRD, In: Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Extração do Ouro: fundamentos, prática e meio ambiente, Eds. V.S.T. Ciminelli e M.J.G. Salum, 13-16 de setembro de 1992, São Lourenço, MG, Brasil, pp. 327-336.
- Pletcher, D. e Walsh, F.C., Industrial electrochemistry, 1990, Chapman and Hall, London.
- Sobral, L.G. e Monhemius, A.J., The electrowinning of gold from dilute cyanide liquors. In: Proceedings of the IV International Symposium on Hydrometallurgy, AIME, Ed. M.E. Wadsworth, August 1-5, 1993, Salt Lake City, Utah, USA, pp. 1129-1146.
- Vago, J.R. e Peixoto, A.V., Planta do Queiroz, In: Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Extração do Ouro: fundamentos, prática e meio ambiente, Eds. V.S.T. Ciminelli e M.J.G. Salum, 13-16 de setembro de 1992, São Lourenço, MG, Brasil, pp. 410-429.
- Walsh, F.C., A first course in electrochemical engineering, 1993, The Electrochemical Consultancy, Hants, England.
- Yannopoulos, J.C., The extractive metallurgy of gold, 1991, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Zadra, J.B., A process for the recovery of gold from activated carbon by leaching and electrolysis, 1950, U.S.B.M. RI4672.

6

REFINO DE OURO

Juliano Peres Barbosa - CETEM/MCT

1. REFINO PIROMETALÚRGICO – PROCESSO DE CLORETAÇÃO MILLER

2. INTRODUÇÃO

Os processos de refino de ouro atualmente praticados em escala industrial são:

- processo de cloretação Miller (refino pirometalúrgico);
- processo Wohlwill (refino eletrolítico).

O refino de ouro por cloretação foi originalmente desenvolvido por Francis B. Miller na Casa da Moeda de Sidney, Austrália e por ele patentado em junho de 1867, conforme Patente Britânica no 1767 “Toughening Gold Bullion, Refining-Alloyed Gold, e C.” (Miller, 1867).

O processo de cloretação Miller consiste basicamente em borbulhar gás cloro através do ouro fundido, convertendo as impurezas metálicas – geralmente, prata e metais de base (cobre, ferro, zinco e chumbo) – em seus respectivos cloretos, que sendo mais leves flutuam na superfície do ouro fundido, de onde são facilmente retirados.

Embora seja possível refinar-se ouro de qualquer liga natural ou artificial, com exceção de ligas de ouro com apreciáveis quantidades de metais do grupo da platina, o processo de cloretação é usualmente empregado no refino de *bullion* de ouro – ouro semi-refinado produzido nas fundições das minerações – contendo acima de 70% de ouro e tendo a prata como principal impureza (Adamson, 1972).

O processo de cloretação Miller pode ser usado para produzir ouro de pureza igual ou mesmo superior a 99,99%. Todavia, a baixa atividade dos traços remanescentes das impurezas, cobre e prata principalmente, quando o processo de cloretação chega próximo ao fim, resulta em uma proporção sempre crescente da reação do cloro com o ouro. O cloreto de ouro, sendo volátil, pode acarretar perdas de ouro e, conseqüentemente, requerer aparelhagens sofisticadas, para sua recuperação. Isto torna o processo oneroso. Daí, o processo de cloretação Miller ser geralmente recomendado para obtenção de ouro monetário (99,6% de pureza) (Fisher, F.G, 1987; Marsden, J.e House, I. 1993).

3. PROCEDIMENTO PRÁTICO

Resumidamente o processo consta de:

- fusão do ouro com adição de fundentes;
- injeção controlada de gás cloro;
- remoção das impurezas em forma de cloretos;
- verificação do final do refino.

Para a fusão, o ouro a ser refinado é colocado em um cadinho pré-aquecido, seguido da adição de cerca de 2% em peso de fundente. A fusão pode ser executada em qualquer tipo de forno, desde que seja possível atingir uma temperatura onde a carga se encontre fluida – 1150-1200°C . Os fornos de indução são particularmente indicados em razão de reduzirem significativamente o tempo de fusão, não contaminarem o ouro fundido e induzirem turbulência ao banho líquido garantindo sua homogeneidade. Em média, gasta-se 40-45 minutos para a fusão completa da carga, dependendo evidentemente da quantidade e natureza da carga e do tipo de forno utilizado (Stockden, H.J.e Mclean, J., 1966).

Miller, em sua patente, recomenda o uso de cadinhos de argila refratária, desaconselhando o uso de cadinhos de grafite. Esta recomendação, como será visto adiante, visa tornar os cadinhos menos susceptíveis à absorção de cloretos fundidos. A Rand Refinery utiliza com sucesso cadinhos de argila/grafite revestidos de alumina, com uma vida útil de 15-24 operações de refinis (Adamson, R.J., 1972). Os cadinhos devem possuir uma tampa com um ou mais orifícios para introdução e fixação de tubos apropriados para a injeção de gás cloro. De acordo com a patente original de Miller, esses tubos devem ser de argila refratária com um diâmetro interno de cerca de 5 mm, devendo atingir o fundo do cadinho.

Usualmente, os fundentes empregados são uma mistura de bórax, sílica e cloreto de sódio. A função do fundente é absorver as impurezas, proteger o revestimento do cadinho e inibir a volatilização dos cloretos.

A admissão do cloro no banho fundido é feita com regulagem manual da pressão pelo operador, de maneira que não haja borbulhamento excessivo do banho, que poderia ocasionar o derramamento da massa fundida. De acordo com os estudos efetuados por Statham et al.(1968), no refino de bullions proveniente da África do Sul existem 3 estágios distintos na cloretação;

Estágio 1: no estágio inicial de cloretação quando relativamente grandes quantidades de metais de base (chumbo, zinco e ferro) estão presentes, a velocidade de absorção de cloro é muito baixa, não podendo ser acelerado o fluxo de cloro sem causar violenta sacudidela e derramamento da massa fundida.

Estágio 2: quando o estágio inicial termina, a absorção do cloro ocorre rapidamente. O início desse estágio coincide com a eliminação do chumbo. O último dos cloretos voláteis a ser removido.

Estágio 3: quase ao final do refino, existe um decréscimo marcante na taxa de absorção do cloro e, se o fluxo de cloro é mantido elevado, ocorrem, outra vez, borbulhamento e derramamento da massa fundida. O início desse período final coincide com o início da evolução de cloreto de ouro.

Usualmente, o tempo de cloretação varia de 90 a 120 minutos, sendo função do fluxo de cloro e da composição do *bullion*. Já a eficiência estequiométrica de consumo de cloro para a obtenção é cerca de 80%.

À medida que se formam, os cloretos de metais de base e de prata causam um aumento no nível do líquido do cadinho e vão sendo removidos para outro cadinho pré-aquecido, visando uma posterior recuperação da prata, cobre e traços de ouro. Essa remoção regular de cloretos/escória da superfície do metal líquido facilita, indubitavelmente, a eliminação das impurezas do *bullion*. Após cada remoção – em geral três ou quatro, dependendo da composição do *bullion* – uma quantidade extra de fundentes é adicionada e a cloretação prosseguida.

Próximo ao final do refino, como anteriormente mencionado, a velocidade de absorção do cloro decai, originando uma considerável turbulência no banho fundido. Neste estágio, quando a pureza do *bullion* é de cerca de 99%, inicia-se uma evolução de vapores amarelados de cloreto de ouro e o fluxo de cloro tem de ser bastante reduzido.

O “ponto final” do refino é verificado quando os vapores estão em quantidade suficiente para formar uma mancha vermelha-amarelada sobre a superfície de um tubo refratário,

colocado sobre um orifício da tampa do cadinho. Essa indicação do ponto final do refino constitui-se mesmo em uma das vantagens do processo, pois permite precisar o final do refino sem necessidade de uma análise química.

4. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS NA VELOCIDADE DE REFINO POR CLORETAÇÃO

Os principais parâmetros que influenciam a velocidade de refino pelo processo de cloretação Miller, são:

- a) composição do *bullion*
- b) temperatura de reação
- c) fluxo e dispersão do cloro na carga fundida

a) Composição do *bullion*

O objetivo principal do refino é eliminar a prata e os vários metais de base presentes no *bullion* pela conversão destes em cloretos através de injeção de gás cloro. Assim sendo, reveste-se de fundamental importância os dados termodinâmicos relacionados à formação destes cloretos. A **Figura 1** mostra as energias livres padrão de formação dos cloretos de metais comumente presente no *bullion* (relacionadas a um mol de cloro) em função da temperatura – Diagrama de Ellingham (Kellogg, H.H). Os dados da **Figura 1** indicam que, com iguais concentrações ou atividades, o cloreto com a maior energia livre de formação negativa deveria formar-se primeiro. Deste modo, as impurezas metálicas deveriam ser eliminadas a 1150°C, na seguinte ordem: zinco, ferro, chumbo, prata e cobre.

Sabe-se, evidentemente, que essas impurezas não estão presentes em iguais concentrações em um determinado *bullion*, e que grandes variações de composição ocorrem de um *bullion* para outro. Além disso, o processo de refino está sujeito à influência das pressões de vapor dos cloretos. A **Figura 2** mostra as mudanças na pressão de vapor em função da temperatura dos vários cloretos formados durante o refino. Note-se que os cloretos de ferro, zinco e chumbo entram em ebulição em temperaturas consideravelmente mais baixas do que aquelas usadas no refino de ouro (1150°C).

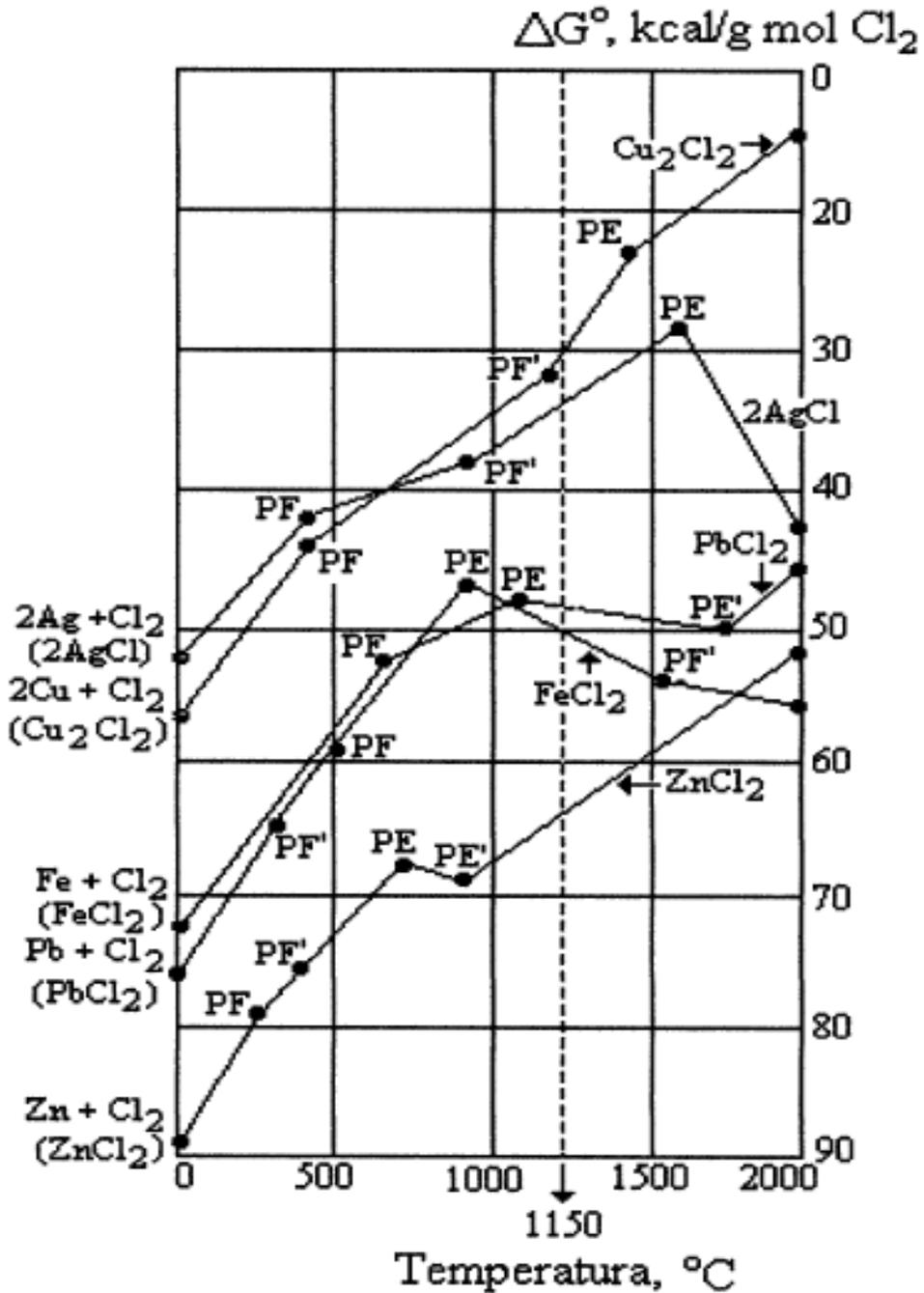


Figura 1 – Diagrama de Ellingham

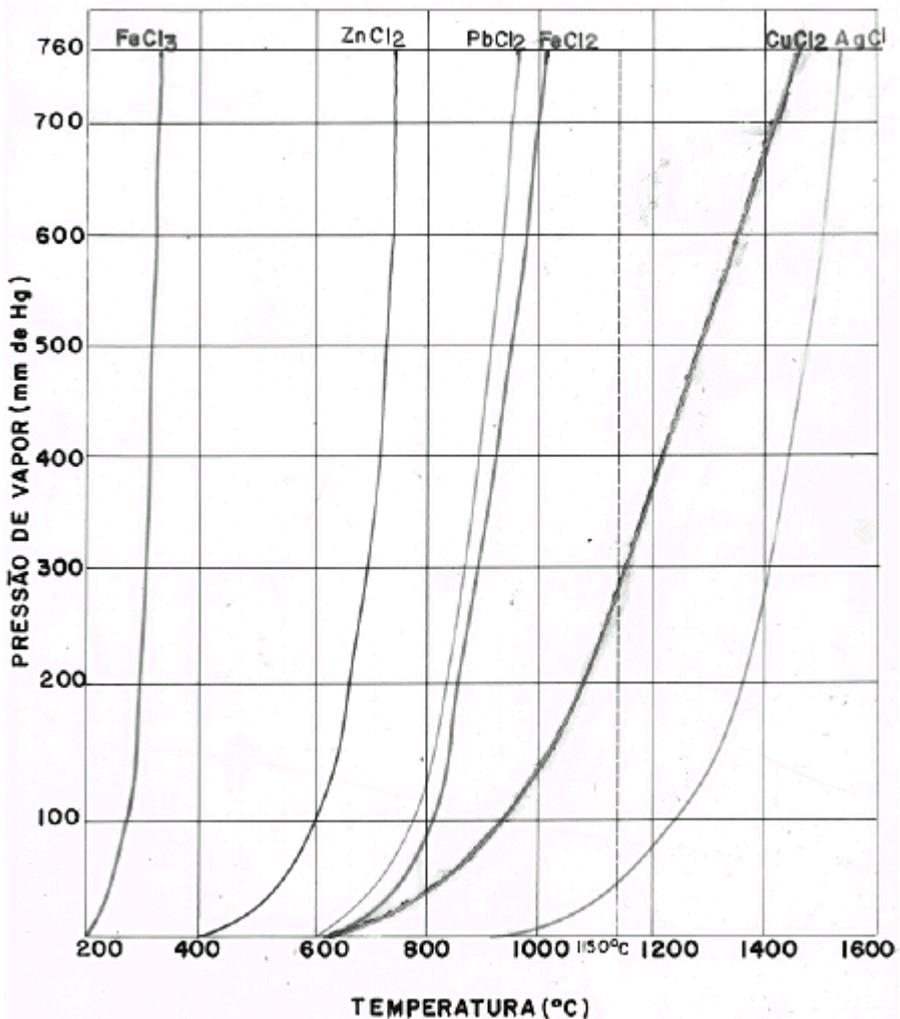


Figura 2 – Pressão de vapor dos vários cloretos metálicos em função da temperatura

Na prática, habitualmente, o ferro é a primeira impureza a ser eliminada seguida de chumbo e zinco. Como visto, seus cloretos são todos gasosos à temperatura de refino, causando alta turbulência e borbulhamento; nessa fase, o fluxo de cloro deve ser necessariamente baixo. O ferro certamente forma cloreto férrico (FeCl_3), que entra em ebulição a 315°C e não cloreto ferroso (FeCl_2), e por esta razão é o primeiro a ser eliminado. Somente após a quase completa remoção destes três elementos, o cobre e a prata começam a formar cloretos. Como esses últimos são líquidos, na temperatura utilizada para o refino, não há turbulência excessiva e o fluxo de cloro pode ser aumentado.

A **Tabela 1** mostra a variação da composição do bullion a cada intervalo de 30 minutos de cloretação e a **Figura 3** mostra o tempo de cloretação gasto na eliminação das diversas impurezas metálicas contidas em um bullion típico, oriundo das minerações da África do Sul (Adamson, R.J).

Tabela 1
Varição da composição do bullion
com o tempo de cloretação.

Tempo	Composição (%)		
	Ouro	Prata	Metais de Base
0	92,24	4,21	3,54
0,5 hora	94,88	4,30	0,82
1 hora	96,08	3,70	0,18
1,5 hora	99,36	0,40	0,18
1 h e 55 min	99,55	0,20	0,18

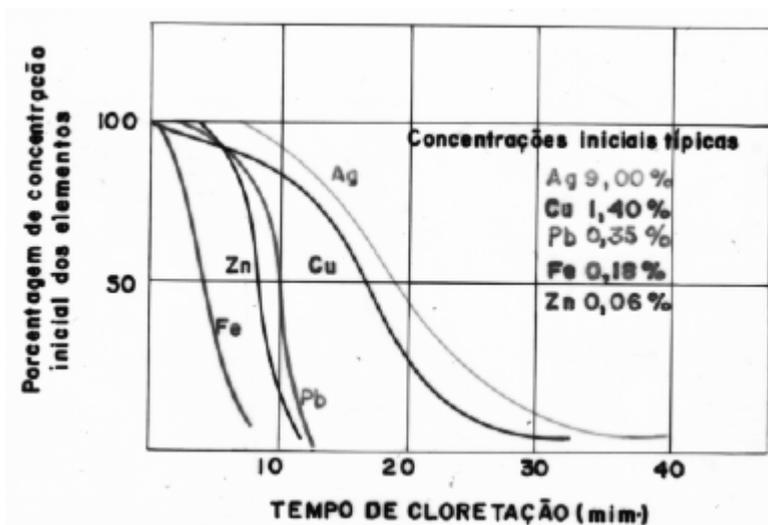


Figura 3 - Remoção das impurezas em função do tempo de cloretação

b) Temperatura

As reações que ocorrem durante o refino de ouro entre o gás cloro e os metais de base e a prata são todas exotérmicas. Deste modo, pode ser esperado que uma diminuição de temperatura, desde que se mantenha o bullion no estado fluido, favorecerá estas reações. A **Tabela 2** fornece as energias livres padrão de formação de cloretos de metais de base e de prata relacionadas a 1 (um) mol de cloro, a 1150oC (Adamson, R.J).

Tabela 2
Energia livre padrão de formação de alguns
cloretos metálicos à 1150oC

Reação	D G° (kJ/mol)
$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$	- 282,55
$Pb + Cl_2 = PbCl_2$	- 286,74
$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	- 205,11
$2 Cu + Cl_2 = Cu_2Cl_2$	- 125,58
$Ni + Cl_2 = NiCl_2$	- 230,23
$2 Ag + Cl_2 = 2 AgCl$	- 138,14

a) Fluxo e Dispersão de Cloro na carga Fundida

Durante o estágio inicial do refino, as impurezas metálicas (Fe, Zn, Pb) reagem para formar cloretos gasosos e as bolhas formadas por esses cloretos expandem e causam violentos movimentos na massa de *bullion* fundido. Depois da eliminação desses cloretos gasosos, existe um período de menor turbulência do *bullion* fundido quando o cloro é rapidamente absorvido convertendo a prata e o cobre em cloretos líquidos. Este período dura até que as concentrações de cobre e prata caiam a níveis correspondente a ouro fino. Neste ponto, há um decréscimo marcante na absorção de cloro. O efeito desses três estágios do refino sobre o fluxo de cloro máximo permissível é ilustrado na **Figura 4**.

Para acelerar a velocidade de refino, particularmente durante o primeiro estágio que pode ocupar até um terço do tempo total de refino, a solução óbvia parece ser a redução do tamanho das bolhas de cloro.

Quando da modernização da Rand Refinery, em 1966, com a introdução de operações de refino em grande escala utilizando fornos de indução, foram realizados uma série de testes objetivando sua melhor distribuição do cloro no bullion fundido.

Estes testes foram realizados, primeiramente, com a injeção de gás cloro sendo feita por 2 (dois) tubos com diâmetro interno de 13 mm. Verificou-se que o tempo necessário para o refino era bem mais longo do que quando realizado em pequena escala.

Perfurando uma série de pequenos orifícios de 2,5 mm de diâmetro nas laterais dos tubos, foi obtido um aumento substancial na velocidade de refino. A **Tabela 3** ilustra este fato.

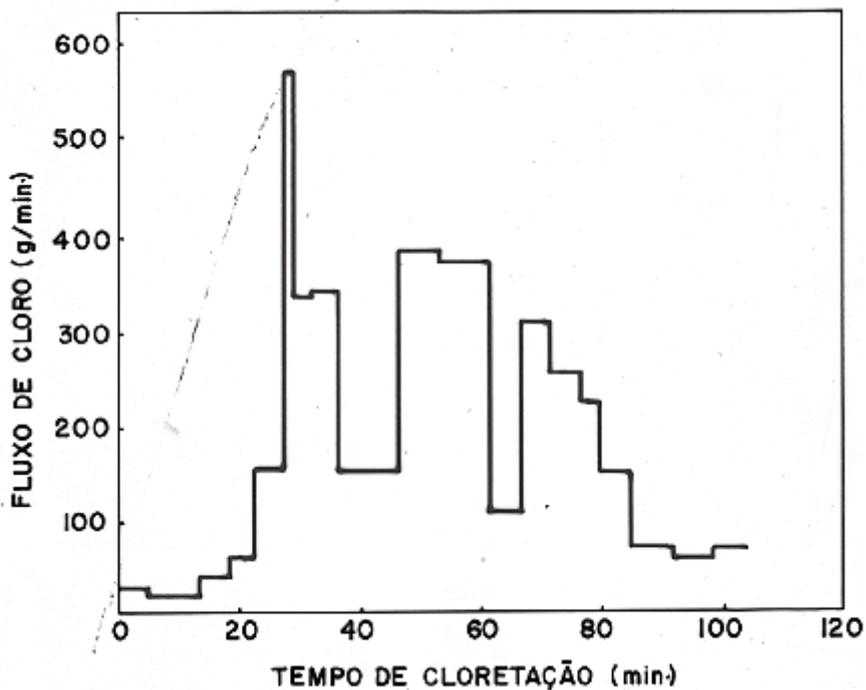


Figura 4 - Mudanças no fluxo de cloro com o tempo de cloretação

Tabela 3
Dados obtidos durante o refino de dez cargas de
bullion em forno de indução na Rand Refinery

No do teste	Massa inicial do <i>bullion</i>	Duração do teste	Massa do cloro usado	Fluxo médio de cloretação	Velocidade média de refino
	kg	minutos	kg	g/min	kg/min
1	304	165	17,6	107	1,84
2	319	235	19,7	84	1,36
3	301	182	19,7	108	1,66
4	308	156	14,4	92	1,96
5	303	184	18,4	100	1,65
6	307	124	15,6	126	2,48
7	305	100	15,4	154	3,06
8	301	105	14,9	142	2,87
9	309	110	16,9	154	2,81
10	332	103	18,1	176	3,23

Nos testes de números 1 a 5, seis orifícios de 5 mm foram perfurados em cada um dos tubos; três dos furos estando a 25 mm das extremidade inferior do tubo e dos outros três a 25 mm acima dos primeiros. A velocidade máxima de refino foi de 1,96 kg/min de bullion. No teste número 6, um dos tubos foi perfurado com uma série de orifícios de 2,5 mm e o outro com orifício de 5 mm. Em razão de ter resultado em um aumento substancial, tanto no fluxo de cloretação quanto na velocidade do refino, tubos com somente orifícios de 2,5 mm de diâmetro foram usados nos testes de números 7 a 10 e altas velocidades de refino foram conseguidas.

5. REFINO ELETROLÍTICO DO OURO - PROCESSO WOHLWILL

6. INTRODUÇÃO

O processo de eletrorefino de ouro foi desenvolvido como resultado dos experimentos efetuados, a partir de 1874, por Emil Wohlwill, então diretor da Deutsche Affinerie de Hamburgo. A princípio, as investigações tinham por objetivo o estabelecimento de um método eletrolítico de separação da platina do ouro. Para este caso o processo eletrolítico mostrou-se bastante satisfatório. Entretanto, Wohlwill verificou que a característica essencial deste processo consistia na dissolução eletroquímica dos constituintes do material rico em ouro, funcionando como anodo, e a deposição de ouro quimicamente puro no catodo; ou seja, a aplicação principal deste processo estava destinada à obtenção de ouro de elevada pureza a partir de ouro impuro (Wohlwill, 1904)

Estabelecido os princípios do processo de eletrorefino de ouro em 1878, este foi prontamente adotado pela Norddeutsche Affinerie de Hamburgo. Este processo, entretanto, só foi divulgado após ter sido patenteado por Wohlwill em 1896 (Tuttle, 1903) O sucesso foi tal, que antes de findar a primeira década do século XX já era utilizado por todas refinarias de ouro dos Estados Unidos, em substituição ao processo de refino pelo ácido sulfúrico (Tuttle, 1903, Perkins, 1904, Whitehead, 1908).

O processo de refino de ouro pelo ácido sulfúrico se constituía, basicamente, em primeiro formar uma liga do ouro a refinar com prata, em uma proporção em que o teor de prata devia ser 2,5 a 4 vezes maior do que o de ouro. Em seguida, dissolver esta liga por meio do ácido sulfúrico concentrado. Naquela época, esse processo apresentava inúmeras dificuldades e desvantagens, dentre as quais estavam: necessidade de manter em estoque grandes quantidades de prata metálica, nem sempre disponível; necessidade de recuperação da prata utilizada, bem como parte do ácido consumido - para este propósito um grande área era requerida; preços elevados do ácido sulfúrico; grande quantidade de vapores tóxicos envolvidos na operação causava problemas de poluição ambiental. Além dessas, o processo de refino pelo ácido sulfúrico nunca produzia uma completa purificação do ouro, essa desvantagem sendo agravada quando da presença de alto teor de platina que por este processo não se separava do ouro.

O processo eletrolítico superava todas essas dificuldades e desvantagens do processo de refino pelo ácido sulfúrico. O produto da operação é sempre ouro de alta pureza, o consumo de reagentes químicos é mínimo, não há evolução de vapores tóxicos, a instalação de eletrorefino requer pequena área; não existem dificuldades em se refinar ouro contendo alto teor de platina e a recuperação desta é bastante simples. Além disso, o custo do processo eletrolítico era inferior ao do processo de refino pelo ácido sulfúrico.

A dificuldade do processo eletrolítico residia no refino de ouro com alto teor de prata. Inclusive nos Estados Unidos o processo eletrolítico era somente empregado para teores de ouro acima de 94%, ou melhor, o teor máximo de prata permissível era de 6%. Na prática, realmente, para a faixa de densidade de corrente recomendada na patente original, verifica-se, para teores acima de 6% de prata, a formação de uma camada de cloreto de prata sobre o anodo, inibindo sua dissolução e fazendo com que houvesse a evolução de gás cloro.

Aparentemente, o teor limite de prata para o refino eletrolítico de ouro seria 6%. Entretanto, o próprio Wohlwill estabeleceria certas precauções a serem tomadas de modo a tornar viável o refino eletrolítico do ouro com teores bem acima desse valor. Essas precauções incluiriam a utilização de densidades de correntes menores - acarretando, por sua vez, um prolongamento do tempo de eletrólise - e a retirada por meios mecânicos, de tempo em tempo, da camada de cloreto de prata formada sobre a superfície anódica.

Uma outra desvantagem do processo eletrolítico achava-se no fato de que cerca de dez por cento do total de ouro contido no anodo passava para a lama anódica em forma de pó finamente dividido, não se depositando no catodo.

Novamente Wohlwill, em 1908, introduziria uma pequena adaptação na sua patente original que viria não só superar essas dificuldades, ampliando a aplicabilidade do processo eletrolítico, como também melhorar a sua eficiência.

A adaptação introduzida por Wohlwill consistiu na utilização de corrente pulso. Esta é obtida pela superposição de corrente alternada (C.A.) sobre corrente contínua (C.C.). As vantagens obtidas foram:

s uso de densidades de correntes maiores sem evolução de gás cloro e sem necessidade de retirada da camada de cloreto de prata do anodo;

- refino de ligas muito mais ricas em prata;
- menor quantidade de ouro acumulada na lama anódica;
- uso de menores concentrações de HCl e NaCl do eletrólito;
- temperatura do eletrólito mais baixa.

Como exemplo, Wohlwill menciona que se uma liga de ouro contendo 10% de prata é tratada de acordo com o processo original, não deve ser utilizada uma densidade de corrente anódica maior que 7,5 A/dm², e neste caso, é necessário retirar a camada de AgCl formada no anodo a cada 45 minutos. Quando se usa corrente de pulso, na razão

$$\frac{\text{C.A.}}{\text{C.C.}} = \frac{1,1}{1,0}$$

é possível manter uma densidade de corrente anódica de 12,5 A/dm² sem a necessidade de se remover mecanicamente a camada de AgCl.

Ligas de ouro contendo 20% de prata podem ser refinadas pelo processo eletrolítico utilizando-se corrente de pulso na razão

$$\frac{\text{C.A.}}{\text{C.C.}} = \frac{1,7}{1,0}$$

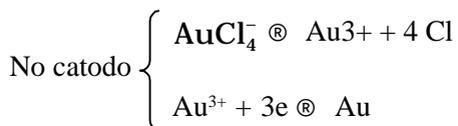
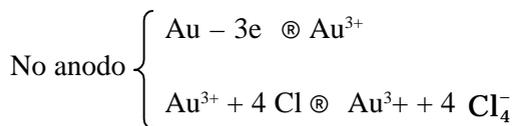
sendo possível, neste caso, usar uma densidade de corrente anódica de 12 A/dm². Com densidade de corrente mais baixas o processo é também aplicável para ligas de ouro mais ricas em prata. Usando-se unicamente C.C. o processo torna-se impraticável para ligas de ouro com teores de prata acima de 20%.

O uso de corrente de corrente de pulso envolve outra importante vantagem. No processo Wohlwill original, empregando unicamente corrente contínua, no decorrer da eletrólise, cerca de 10% do ouro contido no anodo passa para a lama em forma de pó finamente dividido; entretanto, fazendo uso da corrente de pulso, o ouro passa para a lama anódica somente no início do processo, enquanto o anodo não esteja completamente recoberto com AgCl, numa quantidade, geralmente, inferior a 1% do ouro contido no anodo.

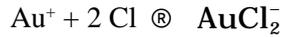
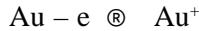
7. FUNDAMENTOS DO PROCESSO

O processo de refino eletrolítico de ouro consiste, basicamente, em eletrolisar uma solução de cloreto de ouro em meio de ácido clorídrico, usando como catodo ouro puro laminado. O eletrorefino se processa, geralmente, a uma temperatura de 65oC, utilizando-se uma densidade de corrente entre 10 e 15 A/dm². Há dissolução do ouro impuro, funcionando como anodo, e deposição de ouro quimicamente puro no catodo. O depósito catódico apresenta, normalmente, uma pureza nunca inferior a 99,95%.

As reações que ocorrem nos eletrodos são as seguintes:



A dissolução anódica do ouro, como viu-se acima, produz Au^{3+} . A reação que origina este íon, embora predominante, não é a única a ocorrer no anodo, pois uma pequena quantidade de Au^+ também se forma:



O íon dicloro-aurato (I) é instável em meio cloreto e sofre uma reação de dismutação, acarretando um aumento na quantidade de ouro contido na lama anódica e, conseqüentemente, uma diminuição da eficiência do processo.



Sabe-se que esta reação de dismutação ocorre em função das finas partículas de ouro, precipitadas desta forma, serem de maior pureza do que o anodo. Similarmente, a existência de íons AuCl_2^- em solução é verificada pelo fato de que as eficiências de corrente catódicas, baseadas em ouro trivalente, serem aparentemente mais altas do que 100%.

Os fatores que apresentam maior influência sobre a eficiência do processo de eletrorefino de ouro são:

- polarização anódica;
- reação de dismutação;
- pureza do depósito catódico.

A polarização anódica, no caso do refino de ouro, é devida à formação de uma camada de cloreto de prata sobre o anodo inibindo a sua dissolução. Para ligas de ouro contendo alto teor de prata a polarização anódica de passivação é, sem dúvida, o fator de maior influência sobre a eficiência do processo.

A polarização anódica, reação de dismutação e pureza do depósito catódica, por sua vez, são influenciadas por uma série de parâmetros que serão abordados no próximo tópico.

8. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO

a) Composição do Anodo

As impurezas comumente presentes nos anodos de ouro podem ser classificadas em dois tipos: aquelas que formam cloretos solúveis – cobre, zinco, platina e paládio – e as que formam resíduos insolúveis – prata, chumbo e metais do grupo da platina secundários (ósmio, irídio, rutênio e ródio). As impurezas insolúveis permanecem em solução, não se depositando no catodo, enquanto que as insolúveis podem permanecer aderidas no anodo ou acumularem-se na lama anódica.

A prata é considerada como a principal impureza do ouro a refinar. Não só por apresentar, usualmente, teores mais elevados, como também pelos efeitos deletérios que pode ocasionar ao processo. No eletrorefino, a prata é convertida em cloreto que permanece aderido ao anodo, reduzindo a superfície efetiva deste e aumentando, conseqüentemente, a densidade de corrente anódica e por fim acarretando a polarização do anodo. Nestes casos faz-se necessário a remoção periódica da camada de AgCl por meios mecânicos ou fazendo uso da corrente de pulso.

Outro importante efeito deletério, que a prata pode causar, é a oclusão de partículas de AgCl, que flutuam em solução, no depósito catódico reduzindo a pureza do mesmo. A utilização de anode bags - sacos apropriados para reter a lama anódica – torna-se necessário.

A platina e o paládio permanecem em solução, não se depositando no catodo. São inócuos ao processo eletrolítico. Recomenda-se recuperá-los do eletrólito antes que suas concentrações atinjam 4% e 0,5%, respectivamente, a fim de evitar suas precipitações.

Os metais do grupo da platina secundários são insolúveis e acumulam-se na lama anódica. São também inofensivos ao processo eletrolítico.

O chumbo é convertido em peróxido que pode permanecer aderido ao anodo, podendo vir causar polarização anódica. A presença de chumbo no depósito catódico pode torná-lo quebradiço. Por essas razões torna-se necessária a remoção do chumbo em operações prévias.

Anodos contendo teores de cobre superiores a 5% diminuem a eficiência do processo. O cobre acumula-se em solução podendo dar formação ao cloreto cuproso que precipita o ouro em solução para a lama anódica.

A presença de selênio, telúrio, arsênio, antimônio e bismuto podem tornar quebradiço o depósito catódico, devendo, portanto, serem removidos antes da eletrólise.

b) Densidade de Corrente

É costume referir-se ao fluxo de corrente, através de células eletrolíticas, não em termos de ampères, mas em termos de ampères por decímetro quadrado (A/dm²) de área eletrolítica, ou seja, pela densidade de corrente.

A densidade de corrente é o parâmetro mais importante na economia do processo de eletrorefino de ouro, principalmente se este for praticado em grande escala, pois o empate de capital representado pelo ouro contido nos eletrodos e eletrólito pode chegar a uma considerável soma de dinheiro.

Na prática, portanto, deve-se aplicar densidades de corrente tão altas quanto possível. Lembrando-se, obviamente, que existe uma densidade de corrente limite, pois a polarização aumenta com o aumento da densidade de corrente.

Schalch e Nicol (1978), estudando problemas associados com o eletrorefino de ouro monetário (99,6%), chegaram a conclusão que a utilização de altas densidades de corrente reduzem significativamente a formação de íons monovalentes de ouro, conseqüentemente, a reação de dismutação, e evitam a formação de depósitos dendríticos que poderiam ocasionar curtos-circuitos na célula eletrolítica.

c) Agitação

A agitação do eletrólito no eletrorefino de ouro é extremamente importante, pois apresenta influência direta sobre a polarização por concentração, além de permitir o aumento da densidade de corrente limite e a uniformização da temperatura do eletrólito.

A maior parte do ouro em solução, como foi visto, se apresenta em forma de um complexo aniônico estável ($AuCl_4^-$), e desse modo, tem de ser conduzido para bem próximo da superfície do catodo de modo que a deposição tenha lugar.

A função principal da agitação é transportar os íons ($AuCl_4^-$), para a interface e, conseqüentemente, o aumento da polarização de concentração.

Uma maior agitação do eletrólito diminui a camada difusiva de Nerst e, conseqüentemente, aumenta a densidade de corrente limite. Uma possível desvantagem da agitação vigorosa do eletrólito é que esta pode levar à contaminação do depósito catódico por flocos de AgCl desalojados do anodo.

d) Temperatura

A elevação da temperatura do eletrólito, com o conseqüente aumento da mobilidade iônica, permite a utilização de densidades de correntes de maiores intensidades.

Além disso, as solubilidades do cloreto de prata e do óxido de chumbo aumentam significativamente, reduzindo, deste modo, a polarização anódica. Portanto, a elevação da temperatura é benéfica à eficiência do processo eletrolítico, apesar de ocasionar um aumento da reação de dismutação.

e) Composição do Eletrólito

Usualmente, em soluções a quente, as concentrações de ouro do eletrólito variam de 50 – 120 g/l, enquanto os de íons Cl⁻ livres variam ente 50 – 200 g/l. Quanto maior a concentração de ouro, maior a disponibilidade de íons ($AuCl_4^-$), junto à interface catodo/eletrólito, permitindo, com isso, a utilização de densidades de correntes maiores. Similarmente o uso de baixas concentrações de ouro pode causar a exaustão de íons ($AuCl_4^-$), na interface catodo/eletrólito, podendo levar à deposição catódica de prata e/ou cobre. É de se considerar que a utilização de altas concentrações de ouro no eletrólito implica na imobilização de um elevado capital.

A necessidade da presença de excesso de íons cloreto no eletrólito pode ser explicado por dois fatos descobertos por Wholwill, por ocasião das pesquisas que o ajudaria a estabelecer os princípios do processo eletrolítico de refino de ouro:

- (1) “Em eletrólito de cloreto de ouro que não contenha outro cloreto, um anodo de ouro puro ou um anodo rico em ouro, comporta-se como um anodo de platina ou de carbono; ou seja, cloro é desenvolvido na forma gasosa enquanto o ouro não é dissolvido”.
- (2) “Essa evolução de gás cloro pode ser evitada e ouro dissolvido, se são adicionadas ao eletrólito de cloreto de ouro ácido clorídrico ou certos outros cloretos”.

O que mostra ser a presença de excesso de íons cloretos essencial ao processo de eletrorefino de ouro. Esta necessidade pode ser explicada pela fraca dissociação do complexo de cloreto de ouro formado.

Na prática, a maior parte do excesso de íons cloreto é fornecida pelo cloreto de sódio. A presença de cloreto de sódio aumenta a condutividade do eletrólito e o potencial de polarização, permitindo o uso de altas densidades de corrente sem causar polarização. Além disso minimiza os possíveis problemas de corrosão que ocorreriam pelo uso único de ácido clorídrico.

f) Corrente de Pulso

O uso de corrente de pulso, como foi visto, permite aumentar substancialmente a densidade de corrente anódica sem causar o desenvolvimento de gás cloro e sem necessidade de retirada, por meios mecânicos, da camada de AgCl formada sobre o anodo. O limite permissível da densidade de corrente anódica é tanto maior quanto menor for o teor de prata no ouro a refinar e maior a razão de intensidade de C.A. para C.C. Permite também refinar eletroliticamente ligas muito mais ricas em prata do que era possível utilizando-se unicamente C.C.

A utilização de corrente de pulso, com a conseqüente possibilidade de emprego de altas densidades de corrente anódica, envolve uma outra importante vantagem: a redução da produção de íons de ouro monovalente, diminuindo, conseqüentemente, a reação de dismutação.

O efeito da corrente de pulso sobre a camada de AgCl formada no anodo é torná-la porosa induzindo-a à queda. Ou seja, a corrente de pulso minimiza a polarização anódica. A formação de porosidade na camada de AgCl se dá em razão da corrente de pulso acarretar periodicamente uma mudança momentânea da polaridade dos eletrodos, fazendo com que o AgCl formado se reduza e re-oxide seguidamente. De acordo com Wholwill, a corrente de pulso é melhor obtida conectando-se em série um gerador de C.C. com um gerador de C.A.

O efeito eletrolítico é, de acordo com a lei de Faraday, igual ao efeito obtido pela C.C. agindo sozinha. em outras palavras, a quantidade total de ouro depositada no catodo pode ser determinada pela lei de Faraday supondo que somente C.C. esteja passando.

9. APARELHAGEM

A aparelhagem e as facilidades necessárias ao eletrorefino de ouro são descritas a seguir.

a) Fonte de Corrente

O eletrorefino de anodos com teores superiores a 94% em ouro é feito, usualmente, com a utilização de corrente contínua, sendo esta obtida por retificadores de corrente.

No caso de anodos de ouro contendo relativamente altos teores de prata (acima de 6%), não se recomenda a utilização de somente corrente contínua, como foi visto anteriormente. A polarização anódica causada em decorrência do alto teor de prata pode ser superada pelo uso de :

(a) corrente de pulso

(b) PCR (*periodic current reversal*)

A corrente de pulso é melhor obtida conectando-se em série um gerador de corrente contínua a um gerador de corrente alternada de baixa frequência.

Na PCR, segundo a patente americana no 2.452.342 da Westinghouse, a duração de cada fase de CA no eletrorefino de ouro deve variar de 2 a 40 segundos e o total de CA não pode representar mais do que 10% da quantidade total de coulombs gastos no processo.

b) Célula Eletrolítica

As células eletrolíticas são recipientes de formato retangular de dimensões em média de 400 x 300 x 300 mm (comprimento x largura x altura), confeccionadas em procelana esmaltada – a mais usual – fibra de vidro, acrílico ou vidro. Em geral, cada célula comporta 4 – 8 anodos.

c) Eletrodos

Os catodos utilizados são tiras de ouro laminado de alta pureza (99,9% Au) e 0,1 mm de espessura. A área e a massa dos anodos variam em função do tempo de refino desejado e da densidade de corrente utilizada. Usualmente, para anodos com teores superiores a 98% em ouro as dimensões são 200 x 100 x 100 mm (comprimento x largura x altura) com massa aproximada de 4 kg.

Os espaçamentos anodo-catodo variam, geralmente entre 20 – 50 mm. Os suportes dos eletrodos são feitos de uma liga com 71,5% de prata e 28,5% de cobre.

d) Agitação do Eletrólito

A agitação do eletrólito pode ser feita por agitadores mecânicos ou por borbulhamento de ar através de tubos de vidros, sendo este último o mais usual.

e) Aquecimento

O aquecimento do eletrólito pode ser feito por resistências de imersão recobertas com VITREOSIL.

f) Preparação do Eletrólito

Dois métodos são, usualmente, utilizados para a preparação da solução de cloreto áurico:

- dissolução do ouro por meio de água régia e subsequente remoção dos nitratos presentes;
- cloretação de ouro finamente dividida em solução de ácido clorídrico.

O segundo método apresenta vantagem por produzir soluções de cloreto áurico de elevada pureza, sem necessidade de posterior purificação.

A purificação do eletrólito usado torna-se necessária quando este, após certo número de eletrorefinos, atinge concentrações de impureza que possam vir prejudicar a eficiência do processo. Neste caso, faz-se a recuperação do ouro precipitando-o através da utilização de gás sulfuroso ou de sulfato ferroso. A platina é precipitada pelo cloreto de amônio e o paládio pelo hidróxido de amônio. O cobre é cementado através de aparas de ferro.

g) Registradores

Além de voltímetros e amperímetros necessários aos ajustes da faixa de voltagem e intensidade de corrente desejadas, são ainda, essenciais à medida da eficiência do processo eletrolítico, a utilização de coulômetros e registradores contínuos da diferença de potencial e corrente da célula.

A **Tabela 1** a seguir apresenta alguns parâmetros operacionais adotados em diversas refinarias.

Tabela 1 - Parâmetros Operacionais Adotados no Refino Eletrolítico do Ouro

REFINARIAS PARÂMETROS	America Smelting and Refining Co. Barber, N.J.	International Nickel Comp. of Canada Ltd., Ontário, Canadá	Norddeutsche Affinerie, Hamburgo, Alemanha	Raritan Copper Works, Perth Amboy, N.J.	U.S. Metals Refining Co., Corteret	Rand Refinery Johannesburg, África do Sul
Eletrólito						
Au (g/l)	150 – 200	90 – 100	85 – 100	120	100	70 - 90
HCl livre (g/l)	140	100	160	100	100	80 – 100
Temperatura (°C)	55 – 65	60	65 – 70	60	75	55 – 65
Agitação	-	borbulhamento de ar	-	-	borbulhamento de ar	não há
Densidade de corrente anódica (A/dm ²)	15,6	10,2	7,3 – 11	12,5	10,75	6,0
Anodo						
Composição	98,0 – 99,4% Au	99,5% Au	98,5% Au	96,5% Au	98% Au	99,6% Au
Massa (kg)	3,6 – 4,6	2,18	0,90	4,5	3,7	12
(comp. x alt. x esp.) mm	216 x 117 x 10	229 x 76 x 10	114 x 79 x 6,5	229 x 127 x 10	114 x 229 x 10	280 x 230 x 12
Nº por célula	6	6	12	6	4	4
Duração (h)	16	20	-	18,23	20	48
Catodos						
Material	Au laminado 99,98%	Au laminado 99,98%	Au laminado 99,99%	Au laminado 85,98%	Au laminado 99,98%	Au laminado 99,99%
(comp. x alt. x esp.) mm	317 x 98 x 0,076	305 x 63 x 0,102	98 x 16 x 0,127	254 x 57 x 0,089	229 x 76 x 0,127	300 x 75 x 0,25
Nº por célula	8	9	19 - 23	10	9	20
Célula						
Material						
Lama anódica						
Proporção %	-	5	-	-	5 – 8	-
Composição	80 – 97% Au	-	75 – 90% Au	-	85 – 90% Au	-
	19 – 37% Ag	-	25 – 10% Ag	-	15 – 10% Ag	-

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, R.J., "Gold Metallurgy in Soutj Africa". Chamber of Mines of South Africa, 1972.
- BARBOSA, J.P. et alli, "Projeto Refino de Ouro". CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 1979
- BARBOSA, J.P. Villas Bôas, R.C.. Refino Eletrolítico de Ouro - Processo Wohlwill - CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Série Tecnologia Mineira, nº 23. 1982.
- BARBOSA, J.P. et all, "Refino de Bullions de Ouro - Uma Breve Revisão dos Processos". XXXVIII Congresso Anual daABM -São Paulo - SP, 1983.
- FISHER F.G. (1987), "Refining of Gold at the Rand Refinery". In: The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa. Ed. STANLEY G.G., S. Afr. Inst. Metall., Johannesburg, pp. 615-653.
- KELLOGG, H.H., "Thermodynamic Relationship in Chlorine Metallurgy". Journal of Metals, June 1950, transaction AIME, Vol. 188
- MARSDEN, J. House, I. (1993), "The Chemistry of Gold Extraction", Ellis Jorwood Limm, London, pp. 458-476.
- MILLER, F.B.; Patent "Toughening Gold Bullion, Refining Alloyed Gold & C". London A.D., 1867, 17th June, no 1767.
- PERKINS, F.C., "Extracting Gold and Silver at Wallstreet Mills, Colorado", Electrochemical Industry, Vol. II, January, 1904.
- SCHALCH, E.; Nicol, M.J., "A Study of Certain Problems Associated with the Electrolytic Refining of Gold", Gold Bulletin, nº 4, II, 1978.
- STOCKDEN, H.J.; Mclean, J., "Gold Smelting with the Electric Submerged Arc Furnace". J.S.A. Institute of Mining and Metallurgy, June, 1966.
- STATHAM, E.F.; Coyle, T.J., Howat, D.D., "Some Aspects of Electrolityc Gold Refining as Applied to South African Mine Bullion", J.S.A. Inst. Min. Met., June, 1968.
- TUTTLE, D.K., "Electrolitic Refining pf Gold", Electrochemical Industry, Vol. I no 5, January, 1903.
- WHITEHEAD, R.L., "Electrolitic Refining of Gold, Silver and Copper at the United State Mint, San Francisco, Cal", Electrochemical and Metallurgical Industry, Vol. VI, no 9, September, 1908.
- WHOLWILL, E., "Electrolytic Refining of Gold", Electrochemical Industry, Vol. II, nº 6, June, 1904.
- WHOLWILL, E., "The Electrolytic Process of Refining Gold Alloys", Electrochemical Industry, Vo. II, no 7, July, 1904.

ELETORRECUPERAÇÃO DE OURO A PARTIR DE SOLUÇÕES DILUÍDAS

Luis Alberto Dantas Barbosa - CETEM/MCT

Luis Gonzaga Santos Sobral - CETEM/MCT

Achilles Junqueira Bourdot Dutra - COPPE/UFRJ

1. INTRODUÇÃO

A cianetação tem sido o principal processo para a extração de ouro desde o final do século passado. Partindo-se da lixívia cianídrica, o processo de recuperação do ouro envolve duas operações unitárias básicas que configuram a etapa de pré-concentração da solução: (1) adsorção em carvão ativado do ouro contido na lixívia e (2) a dessorção do ouro pelo uso de solução cianídrica, em concentração e pH apropriados, produzindo soluções desse metal que, em seguida, são encaminhadas ao processo de recuperação convencional do ouro (**Figura 1**).

A regeneração do carvão, para reutilização, com lavagem ácida e aquecimento, também é necessária, visto que suas propriedades são alteradas pela formação de carbonatos, gerados pela absorção de dióxido de carbono da atmosfera, com conseqüente bloqueio de sítios ativos. A extração do metal de interesse do carvão ativado é feita em temperatura da ordem de 90°C, usualmente sob pressão, gerando soluções aurocianídricas onde a concentração de ouro pode chegar até $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm). O ouro é extraído das soluções cianídricas pelo processo tradicional de eletrorrecuperação em lâ de aço. Alternativamente, as soluções geradas no tratamento de minérios auríferos, de pequenos

jazimentos, podem ser tratadas pela utilização da precipitação dos metais de interesse com zinco em pó (método Merrill-Crowe). A escassez, cada vez mais crescente, de minérios de alto teor em ouro tem modificado, significativamente, a importância do método convencional de extração desse metal.

A eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções cianídricas foi desenvolvida no final dos anos 50, no *U. S. Bureau of Mines*, por J. B. Zadra, para a obtenção desse metal e da prata, utilizando uma célula por ele desenvolvida. Como no processo desenvolvido por Zadra utilizam-se soluções diluídas, a lixiviação *in situ* (*heap leaching*), com soluções de cianeto de sódio, tornou-se, em meados dos anos 60, um processo bastante atraente, produzindo licores contendo de 0,5 a 10,0 ppm em ouro.

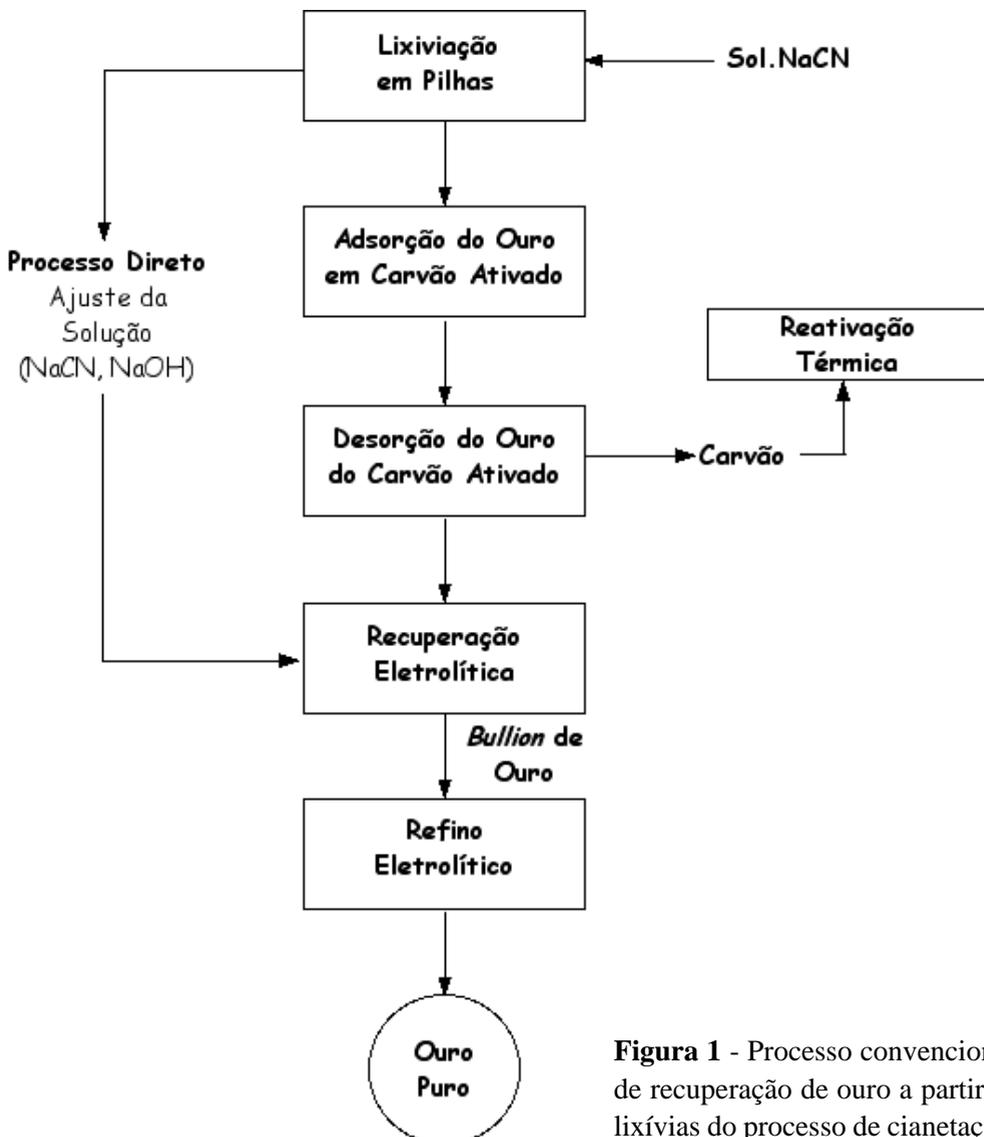


Figura 1 - Processo convencional de recuperação de ouro a partir de lixívia do processo de cianetação.

Durante a primeira metade dos anos 70 foram desenvolvidos processos inovadores, para a extração e recuperação de ouro, objetivando a concentração de soluções diluídas. O mais bem sucedido foi o *carbon-in-pulp* (CIP) que teve também como pioneiro o U. S. *Bureau of Mines*. Esse processo foi rapidamente aceito pelas indústrias, e usinas com o processo CIP foram construídas em vários países, incluindo Brasil, Estados Unidos, etc. Outra inovação, na metalurgia extrativa do ouro, foi o uso de resinas aniônicas para a adsorção de ouro provenientes de polpas de cianetação. Esse é o processo *resin-in-pulp* (RIP), testado no ano de 1984, em escala piloto, na África do Sul.

2. ELETORRECUPERAÇÃO DIRETA DE OURO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS

Do ponto de vista econômico, observa-se que soluções contendo ouro em concentrações muito baixas são recuperáveis e susceptíveis à extração eletroquímica direta (linha pontilhada da **Figura 1**). O ouro pode ser eletorrecuperado diretamente de soluções diluídas, provenientes do processo de lixiviação *in situ*, eliminando, dessa forma, os processos de pré-concentração já citados, possibilitando a obtenção do metal numa forma comercial em uma única etapa, sem gerar rejeitos adicionais.

Para que a eletorrecuperação direta de metais seja economicamente viável, é necessário que o processo seja realizado em sistemas reacionais apropriados e que se concentre a maior atenção em, pelo menos, dois aspectos: (1) o processo de lixiviação, que normalmente a antecede, deve primar pela maximização do teor de ouro na lixívia; (2) a remoção eletrolítica desses metais requer o uso de eletrodos com grande área superficial e (3) a célula deve operar eficientemente na temperatura ambiente. Com relação a esse último item, é importante o desenvolvimento de células eletroquímicas com modificações adequadas no sentido de melhorar as características de transporte das espécies eletroativas.

3. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SOLUÇÕES DILUÍDAS

Na eletrodeposição de metais, de um modo geral, a taxa de deposição é proporcional à área A do eletrodo e ao gradiente de concentração. Em se tratando de soluções diluídas pode-se considerar a Equação 1, onde δ é a espessura da camada difusiva e D , o coeficiente de difusão do íon metálico de interesse. O perfil de concentração é ilustrado na Figura 2 onde C é a concentração dos íons de interesse no seio da solução, C_e é a concentração de íons metálicos na superfície do eletrodo, V_{\max} a velocidade máxima de fluxo hidrodinâmico e W o ponto de inflexão.

$$-dm/dt = DA(C - C_e)/\delta \quad (\text{Eq. 1})$$

O perfil de velocidade da película de eletrólito, adjacente ao catodo vertical, sob condições de convecção natural, associado às diferenças de peso específico da solução dentro da camada de difusão, também é mostrado na **Figura 2**.

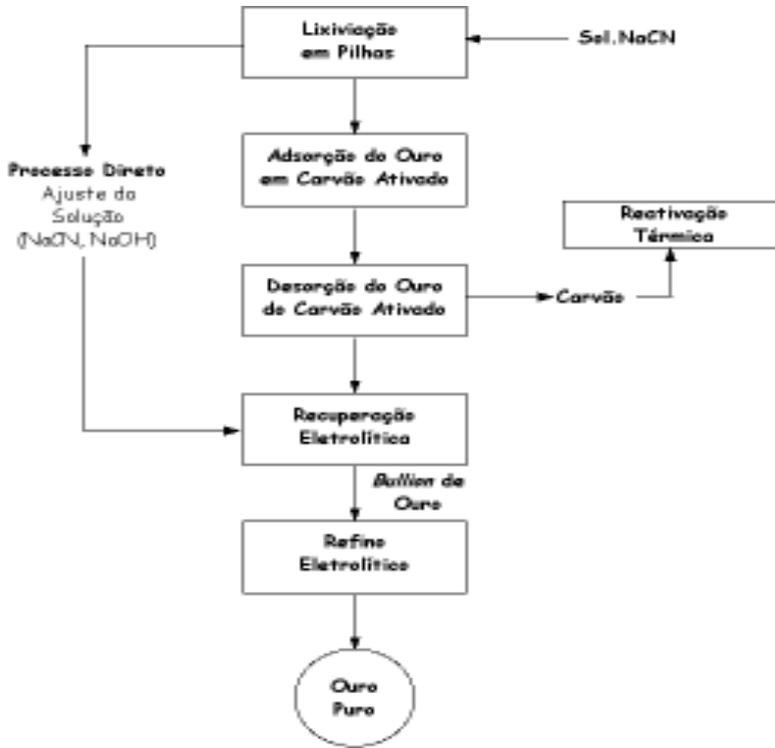


Figura 2 - Perfil de concentração e velocidade das espécies eletroativas na camada difusiva (Enriquez-Granados et al., 1982).

Em soluções diluídas, a diferença de peso específico entre o seio da solução e a solução dentro da camada limite é extremamente pequena e, portanto, a transferência de massa por convecção natural pode ser desprezada. A espessura da camada de difusão δ aumenta, em condições potenciostáticas, com a raiz quadrada do tempo t de deposição eletrolítica do metal, de acordo com a Equação 2:

$$\delta = k_1 t^{1/2} \quad (\text{Eq. 2})$$

criando assim um decréscimo contínuo de transferência de massa. O fator k_1 é definido pelo coeficiente de difusão. Sob condições galvanostáticas, entretanto, a concentração C_e dos íons, em processo de redução, na superfície do catodo cai a zero dentro do chamado tempo de transição τ , de acordo com a Equação 3:

$$\tau = k_2 (C_e^2 / i^2) \quad (\text{Eq. 3})$$

O tempo de transição pode ser diminuído diluindo-se a solução e aumentando-se a densidade de corrente catódica. O fator k_2 é definido pelo coeficiente de difusão e pela valência do

íon reduzido. A transferência de massa, associada à deposição eletrolítica do metal, pode ser também expressa pela Equação 4:

$$-dm/dt = k_3 I \varepsilon \quad (\text{Eq. 4})$$

onde I é a intensidade de corrente e ε , a eficiência de corrente. O fator k_3 é definido pelo equivalente eletroquímico do íon que será reduzido. Se a transferência de massa do processo eletrolítico é controlada principalmente por difusão, as Equações 1 e 4 podem ser combinadas produzindo a Equação 5:

$$DA(C - C_e)/\delta = k_3 I \varepsilon \quad (\text{Eq. 5})$$

dando a Equação 6 para a corrente, a qual mostra que a elevação da corrente só pode ser atingida aumentando-se a área superficial do catodo ou diminuindo-se a espessura da camada difusiva catódica. Isso ocorre porque, em se tratando de soluções diluídas, a concentração do metal de interesse C será sempre comparativamente pequena.

$$I = (D/k_3)A(C - C_e)/\delta \varepsilon \quad (\text{Eq. 6})$$

4. CÉLULAS E ELETRODOS PARA ELETORRECUPERAÇÃO DE METAIS DE SOLUÇÕES DILUÍDAS

Para o tratamento específico de soluções diluídas, vários tipos de eletrodos não-convencionais foram e estão sendo desenvolvidos, tais como: cilindros rotatórios, de leitos fixo e fluidizado, etc. O aumento da taxa de transferência de massa pode ser feito tanto por convecção forçada como pelo aumento da área efetiva do eletrodo, como é o caso dos eletrodos tridimensionais. As possibilidades de aplicação de eletrodos tridimensionais são inúmeras e vão desde o armazenamento de energia elétrica e a síntese químico-orgânica até a deposição e recuperação de metais preciosos para fins econômicos bem como metais pesados por motivos ambientais.

Nas últimas décadas foi criado um grande número de modelos de células eletrolíticas para o tratamento de soluções diluídas. Entretanto, apenas algumas delas foram introduzidas industrialmente, enquanto que as outras permaneceram sem utilização ou nunca foram testadas, ainda que em escala de laboratório. Os vários modelos são classificados como células concentradoras e células para a recuperação direta. As células concentradoras produzem soluções concentradas ou um depósito metálico, a partir do qual o metal é recuperado pirometalurgicamente ou por dissolução química, para produzir uma solução concentrada. As células de recuperação direta produzem os metais em uma forma já apropriada para comercialização. Em um sistema reacional apropriado o metal, previamente depositado no catodo da célula de eletrorrecuperação, pode ser recuperado por inversão de polaridade da célula eletroquímica original.

As células de leito poroso podem ser classificadas, de acordo com seu modelo, em dois amplos grupos. As células no primeiro grupo operam com a direção do fluxo de eletrólito

perpendicular à direção do fluxo de corrente (**Figura 3-a**). As do segundo grupo operam com os fluxos de eletrólito e de corrente em paralelo (**Figura 3-b**).

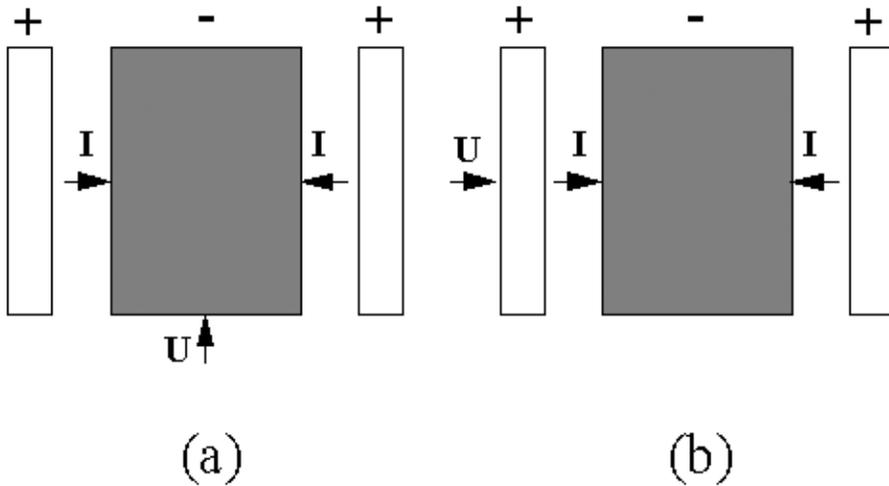


Figura 3 - Representação esquemática de eletrodos porosos compactados com as direções dos fluxos de solução (U) e corrente (I) perpendiculares (a) e paralelos (b).

O contra-eletródo, na maioria dos casos práticos, é estacionário e bidimensional, o que simplifica bastante o projeto e operação. Embora as células de leito fixo possam ser construídas em escala laboratorial, os problemas associados a um eventual aumento de escala são tais que poucas atingem os requisitos para o projeto em escala industrial.

Para o eletrodo de trabalho os termos *flow-by* e *flow-through* são amplamente utilizados para caracterizar, respectivamente, as configurações do primeiro e segundo grupos acima mencionados. A configuração perpendicular é normalmente preferida para estudos fundamentais devido à maior uniformidade da distribuição de corrente. Esses estudos mostram também que essa configuração permite uma melhor distribuição de potencial, e a obtenção de uma maior taxa de conversão das espécies eletroativas, permitindo operar sob condições hidrodinâmicas tais que o tempo de residência dessas espécies, dentro do reator, seja suficientemente longo. Tais condições permitem também a avaliação teórica e experimental da influência de parâmetros físico-químicos, geométricos e hidrodinâmicos sobre as taxas de transferência de massa e sobre a distribuição de corrente. A célula eletrolítica de Zadra, que incorpora um eletrodo de formato cilíndrico envolvido por um simples anodo, é considerada como sendo do primeiro grupo (a). As células *Mintek* e *Custom Engineering* são do segundo grupo (b).

A maior dificuldade na construção de uma célula eletrolítica, com os fluxos de corrente e de solução perpendiculares, é a eliminação de qualquer caminho preferencial para a solução. Isso pode ser minimizado bombeando-se a solução através de um tubo alimentador situado

dentro do corpo do eletrodo e permitindo que o eletrólito seja distribuído através do leito da célula por meio de orifícios posicionados ao longo do comprimento do tubo. Embora o tempo médio de residência não seja afetado pela recirculação do eletrólito, a introdução de um fluxo turbulento resulta numa compressão da camada limite, diminuindo, então, a polarização por concentração, e aumentando a taxa de deposição. Uma melhoria adicional pode ser obtida separando-se os compartimentos anódico e catódico com uma membrana catiônica. A membrana restringe o fluxo do anólito ao compartimento catódico. Entretanto, a incorporação de uma membrana aumenta a complexidade do projeto com conseqüente aumento dos custos, tanto de implantação quanto operacional, da célula.

5. PERFIL DE POTENCIAL EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS CILÍNDRICOS

A resistividade finita (R) do eletrólito causa uma queda significativa no potencial do eletrodo dentro do leito poroso. O potencial atinge o menor valor no centro do catodo. A deposição de ouro de uma solução alcalina cianídrica não ocorre satisfatoriamente até que o potencial atinja valores em torno de $-0,76$ V *versus* S.H.E. (*Standard Hydrogen Electrode*), embora o valor exato do potencial dependa das condições da solução, tais como concentração das espécies iônicas presentes, temperatura, etc. Entre $-0,70$ e $-0,90$ V (S.H.E.) a taxa de deposição é determinada pelo potencial de eletrodo (isto é, controle cinético). Em potenciais mais catódicos que $-0,90$ V (S.H.E.) a taxa de deposição de ouro, de uma solução alcalina cianídrica, é controlada pelo transporte dos íons aurocianídricos para a superfície catódica.

Na distribuição típica de potencial através de um catodo poroso (no caso, com alimentação de corrente pelo seu centro), mostrada na **Figura 4**, observa-se que nos dois lados do catodo ($d = 0$ e $d = L$) o potencial atinge o máximo valor (pontos A e F). Através das distâncias AB e EF a taxa de deposição de ouro é controlada apenas pela limitação do transporte de massa. A deposição do ouro é controlada cineticamente através das distâncias BC e DE, enquanto que entre C e D não ocorre deposição.

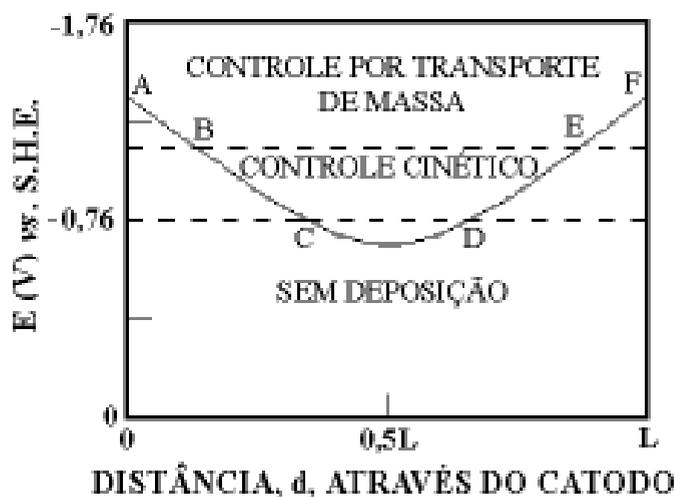
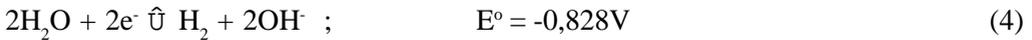
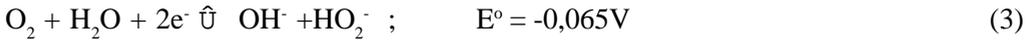
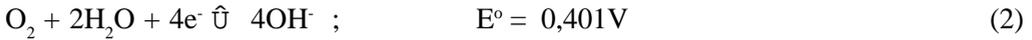
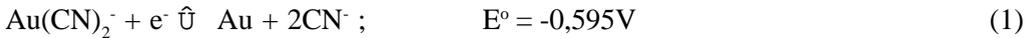


Figura 4 - Distribuição esquemática de potencial através de um catodo poroso de espessura L , envolto por um anodo cilíndrico para a deposição de ouro de uma solução alcalina cianídrica (Kammel e Lieber, 1977).

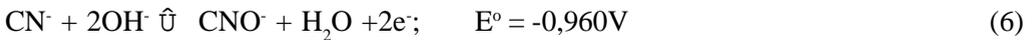
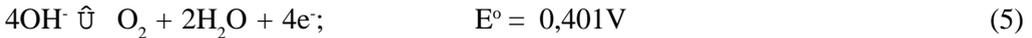
6. REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Durante o processo de eletrodeposição de ouro algumas reações catódicas devem ser consideradas:

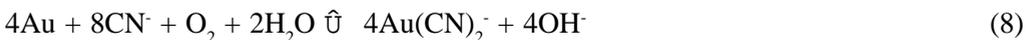


O complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ é reduzido a ouro metálico de acordo com a Reação 1. Essa reação mostra que a diminuição de cianeto livre em solução favorece a redução do complexo auro-cianídrico a ouro metálico. As Reações 2 e 3 representam a redução do oxigênio em solução alcalina. Elas são as reações catódicas principais a competir com a deposição de ouro e utilizam a maior parte da corrente elétrica disponível, visto que o eletrólito é saturado com oxigênio. Usando-se uma membrana trocadora de íons, com a desvantagem de aumentar a resistividade da célula, pode-se minimizar essa reação.

A Reação 4 representa a formação de hidrogênio em solução alcalina, que também ocorre junto com a deposição de ouro sob condições de controle da corrente por transporte de massa. No anodo, a formação do oxigênio, descrita através da Reação 5, é a reação principal, seguida pela Reação 6.



O cianeto livre também pode ser oxidado pelo oxigênio dissolvido, no seio da solução, de acordo com Reação 7, enquanto que a Reação 8 mostra a possibilidade do ouro depositado ser dissolvido pelo oxigênio gerado no anodo:



7. CONDUTIVIDADE VS. VOLUME ELETROATIVO DO CATODO

O efeito da condutividade da solução na utilização do eletrodo pode ser melhor entendido através da Equação 7, onde i representa a densidade de corrente máxima que poderia resultar, se existisse completa deposição do ouro introduzido na célula, e B é um termo adimensional que depende da concentração de saída, espessura, porosidade e área do

eletrodo, velocidade do fluido e coeficientes de transferência de massa e de difusão. Portanto, se o volume eletroativo decresce com L , logo decresce também com a condutividade K . Isso está ilustrado esquematicamente na **Figura 5**.

$$L = (K/i)E_r B \quad (\text{Eq. 7})$$

Adicionalmente, a diferença de potencial (E_r) mínima para a deposição do ouro, aumenta catodicamente quando a concentração de ouro decresce, portanto, poderia se esperar que em sistemas com recirculação de eletrólito na célula, a distância L , e daí o volume eletroativo (o volume de catodo dentro do qual existe um potencial suficiente para depositar ouro), aumentariam.

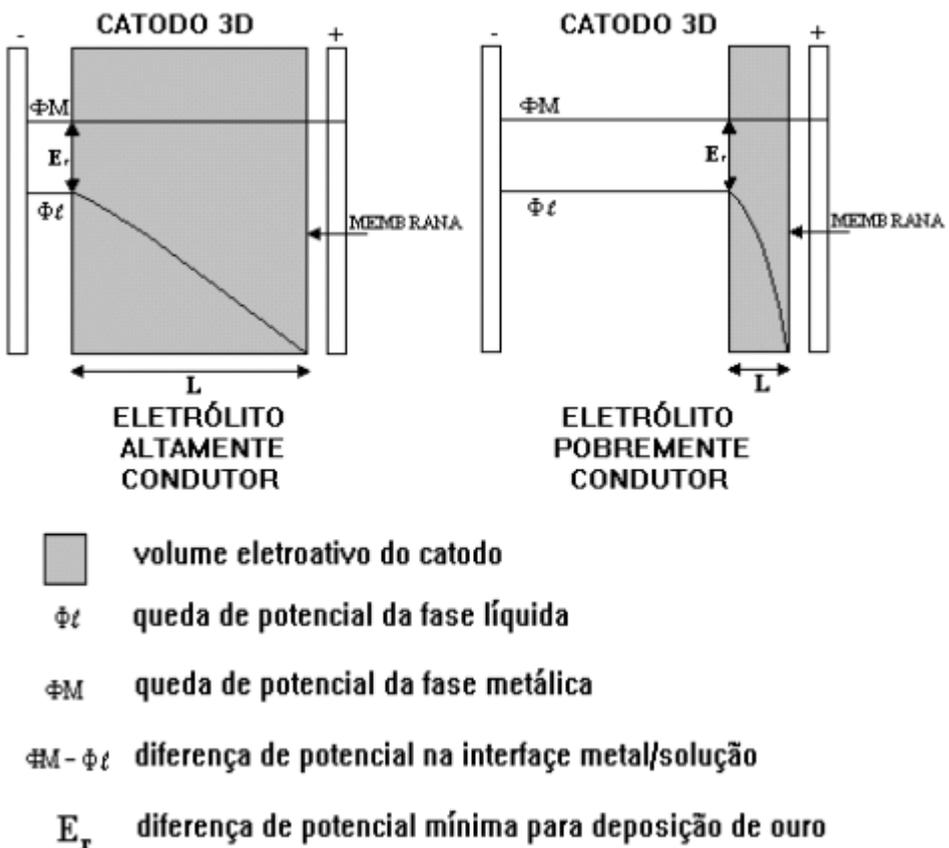


Figura 5 - Efeito da condutividade do eletrólito sobre a distribuição do potencial no compartimento catódico (Enriquez-Granados et al. 1982).

8. A REDUÇÃO DO OURO DE COMPLEXOS DE CIANETO

O estudo mais profundo da cinética envolvida na eletrodeposição de ouro é bem recente quando comparado à longa história do setor de acabamento eletrolítico superficial com esse metal. A extensão alcançada pelas aplicações industriais do recobrimento com ouro também se reflete no número de estudos encontrados na literatura relativos a processos fundamentais envolvidos em sua deposição. A facilidade de deposição de ouro (Au(I)) a partir de soluções de cianeto, que contêm ouro na forma de íons $Au(CN)_2^-$, dependerá da facilidade com que esses íons se dissociam. Segundo a lei da ação das massas, para uma reação reversível, temos:

$$\frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CN^-]^2} = \beta \quad (\text{Eq. 8})$$

onde $[Au(CN)_2^-]$, $[Au^+]$ e $[CN^-]$ são as respectivas concentrações molares desses íons em solução. O termo à direita da Equação 8, β , é uma constante que provê uma medida da estabilidade do complexo $Au(CN)_2^-$ e é chamada de constante de estabilidade.

$$[Au^+] = \frac{[Au(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} 10^{-38,3} \quad (\text{Eq. 9})$$

O valor de b_2 para o íon $Au(CN)_2^-$ já foi determinado, sendo $10^{38,8}$. Esse valor elevado implica em que o íon $Au(CN)_2^-$ é muito estável. A concentração de íons Au^+ é determinada através da Equação 10. Essa concentração é extremamente baixa, significando que altas taxas de deposição de ouro de soluções cianídricas só são possíveis por causa da polarização dos íons $Au(CN)_2^-$ que se aproximam da superfície do catodo. Em soluções cianídricas, com a devida aeração, o ouro é oxidado e se dissolve para formar o complexo aurocianeto(I), $Au(CN)_2^-$. O complexo auro-cianeto(III), $Au(CN)_4^-$, também é formado mas o $Au(I)$ complexo é mais estável. A voltametria cíclica, usada para estudar o mecanismo da dissolução do ouro mostra que o mesmo procede em três estágios. O primeiro estágio, a um potencial de -0,4V (S.C.E.), provavelmente representa a formação de uma espécie preliminar adsorvida, $AuCN$, que causa passivação temporária da superfície do ouro:



$$E = -0,6 + 0,059 \log[Au(CN)_2^-] - 0,118 \log[CN^-] \quad (\text{Eq. 10})$$

O segundo estágio, a aproximadamente -0,3 V (S.C.E.), é atribuído à reação de complexação entre o cianeto livre e a espécie preliminarmente adsorvida $AuCN_{(ads)}$:



O estágio final, de -0,6 a -0,7 V (S.C.E.), é atribuído à formação de uma camada de óxido de ouro(III) (Au_2O_3) que passiva a superfície do ouro metálico. Porém, tal passivação é improvável constituir-se em um problema na prática, por causa dos altos potenciais positivos requeridos para a passivação.

9. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OURO NA SUA DEPOSIÇÃO

A influência da concentração de ouro sobre a sua taxa de deposição é mostrada na **Figura 6**. As curvas mostram, que a corrente limite para a deposição do ouro aumenta catodicamente em 0,7 V, quando a concentração de ouro aumenta de 0,001 mg L⁻¹ para 0,05 mg L⁻¹. O conhecimento desse dado é importante quando se discute resultados de experimentos realizados sob corrente limite em soluções com diferentes concentrações de ouro.

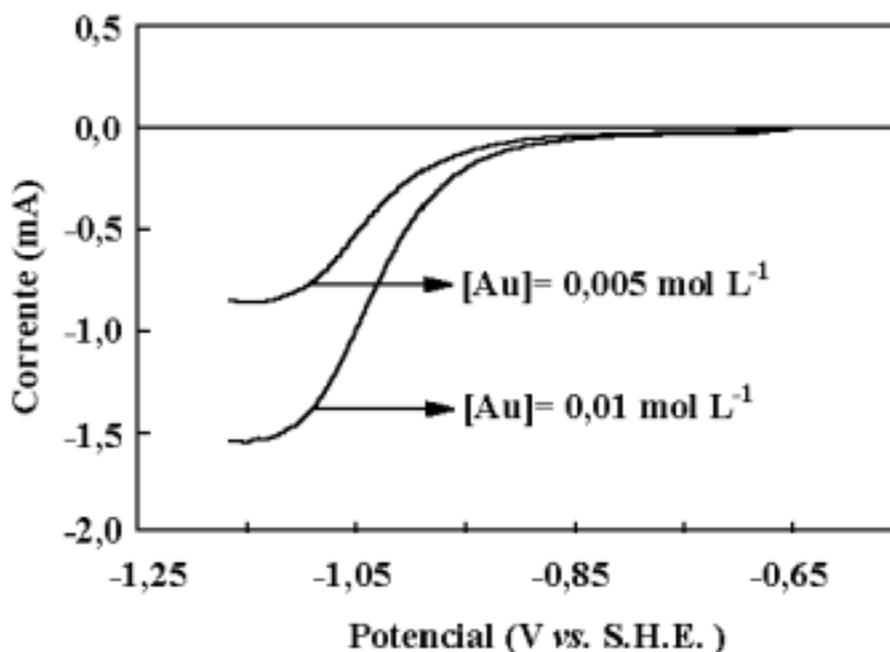


Figura 6 - Curvas de intensidade de corrente vs. potencial mostrando o efeito da concentração de ouro. [KCN]: 0,03 mol L⁻¹, rotação: 10Hz, velocidade de varredura: 0,01 V s⁻¹.

10. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO LIVRE SOBRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO DO OURO

A influência da concentração de cianeto livre na deposição de ouro, é mostrada nas curvas corrente vs. potencial da **Figura 7**. O aumento da concentração de cianeto leva as curvas a valores mais negativos (catódicos) de potencial. Isso pode ser também verificado através da reação de redução do ouro, onde um aumento da concentração de CN⁻ favorece a reação no sentido contrário à deposição de ouro. Pode-se ainda demonstrar (Equação 10) que para um aumento de dez vezes na concentração de cianeto livre ocorre uma mudança de potencial, no sentido negativo, de 0,118 V, requerendo, portanto, a aplicação de um potencial mais elevado para assegurar que o processo esteja sendo operado na corrente limite ou levemente acima dela.

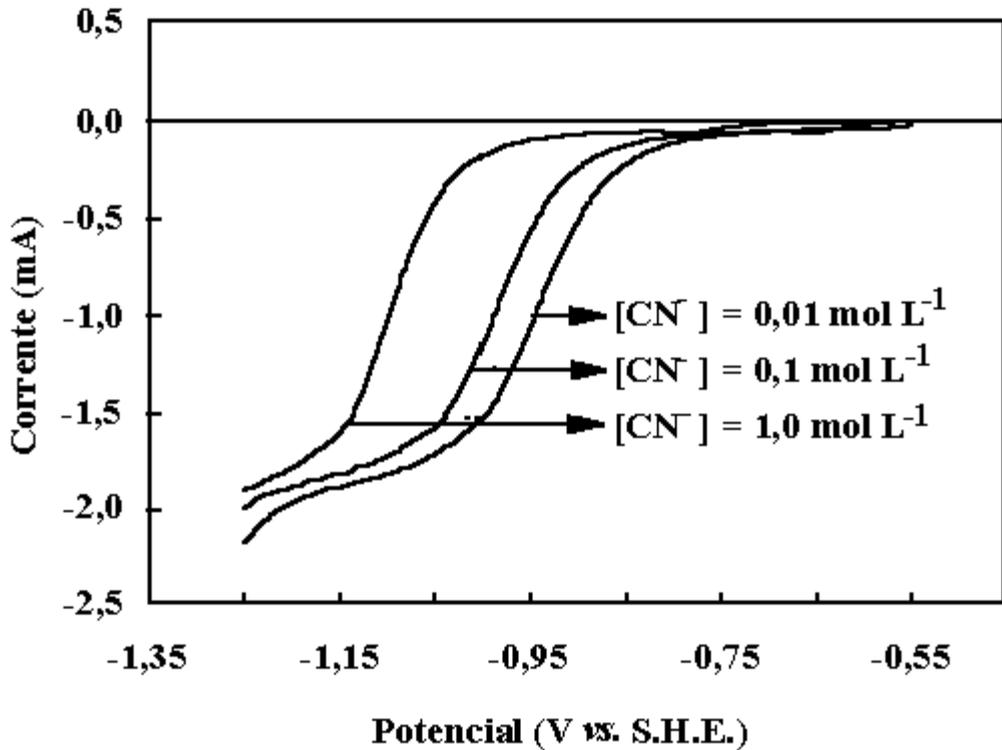


Figura 7 - Curvas de intensidade de corrente vs. potencial mostrando o efeito da concentração de cianeto. [Au]: $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura: $0,01 \text{ V s}^{-1}$, rotação: 10 Hz .

11. INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS SOBRE A DEPOSIÇÃO DE OURO

Durante a lixiviação de minérios de ouro com soluções de cianeto, podem ser dissolvidos vários metais. Embora a recuperação de ouro através de eletrolise possa ser uma alternativa atraente, por causa da possibilidade de recuperação seletiva, os efeitos das interações entre vários metais em solução não são conhecidos completamente. As dificuldades no tratamento de eletrólitos com vários componentes são, em parte, devidas aos efeitos da polarização, despolarização, co-deposição e efeitos catalíticos. Até mesmo traços de alguns metais podem causar mudanças significativas nas taxas de eletrodeposição de ouro. O mecanismo de despolarização catódica induzida por metais pesados como, por exemplo, Pb(II) , durante a eletrodeposição de ouro, precisa ser melhor entendido. O chumbo e outros metais (Hg , Tl e Bi) são causadores da despolarização da reação de deposição do ouro, agindo como catalisadores na dupla camada elétrica na superfície do catodo.

12. ASPECTOS DA ELETROCRISTALIZAÇÃO NA DEPOSIÇÃO DE OURO

A **Figura 8** mostra um diagrama esquemático do mecanismo provável durante a deposição de um metal, a partir de uma solução de um de seus complexos. Em (1) o íon de metal em seu campo de ligante; em (2) o campo de ligante é distorcido; em (3) o íon do metal é despojado de seus ligantes; em (4) o íon do metal é neutralizado formando um ad-átomo; em (5) o átomo do metal se difunde na superfície do eletrodo até o sítio de crescimento energeticamente mais favorável.

O catodo atrai predominantemente íons positivos para uma região próxima da sua superfície que é conhecida como dupla camada de Helmholtz. Adicionalmente, íons complexos, negativamente carregados, como o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, presente em soluções de auro-cianeto, quando se aproximam dessa camada são polarizados pelo campo elétrico do catodo. A distribuição dos ligantes ao redor do metal é, desse modo, distorcida ajudando a difusão do íon complexo na camada de Helmholtz. Finalmente, dentro da camada de Helmholtz o complexo se rompe, os componentes ligantes são liberados (ou camada de solvatação), íons ou moléculas, e o metal lança-se na forma de cátion do metal, positivamente carregado, o qual é depositado como metal no catodo.

O fenômeno de cristalização representa um papel importante no caso de deposição de metais. Ele inclui diferentes passos depois que o íon metálico atravessa a dupla camada elétrica e ainda está parcialmente solvatado. A fase final pode ser descrita como a incorporação do átomo do metal descarregado na estrutura cristalina do metal substrato. As seguintes etapas de cristalização podem acontecer: difusão do metal pela superfície, ad-átomos ou ad-íons do metal parcialmente carregados; a formação de núcleos bidimensionais ou tridimensionais e o crescimento dos núcleos formados.

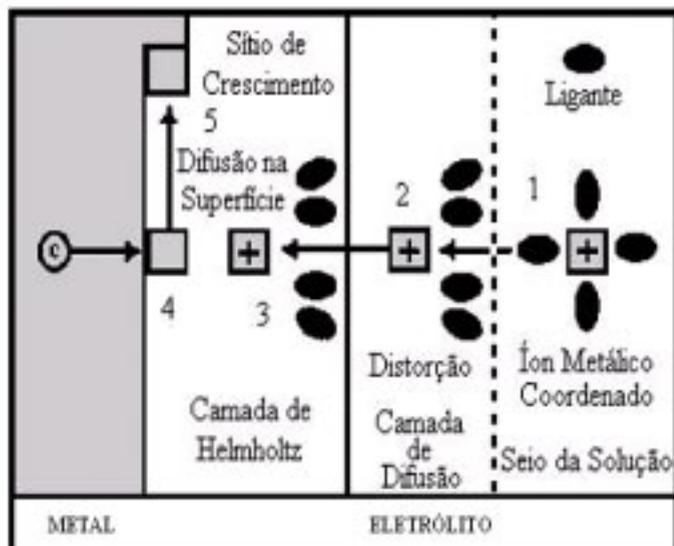


Figura 8 - Diagrama esquemático do mecanismo do processo de deposição de um metal de uma solução de um de seus complexos.

13. A TÉCNICA DO ELETRODO ROTATÓRIO

O eletrodo de disco rotatório (EDR) é a forma mais prática de eletrodo de trabalho para um tratamento hidrodinâmico completo e rigoroso. A teoria de um EDR se aplica a uma superfície plana, tão grande em diâmetro que as extremidades podem ser desprezadas em relação à superfície total. Esse plano é girado com velocidade angular constante em torno de um eixo perpendicular ao plano. Na prática esse eletrodo tem a forma de um disco, de 1 mm até vários centímetros em diâmetro, girando com velocidade constante.

A idéia física do fluxo em direção à superfície de um EDR é a seguinte: quando o disco gira, o líquido em uma fina camada adjacente adquire o seu movimento rotacional. O líquido assim direcionado tem uma velocidade tangencial e, por causa da força centrífuga, também desenvolve uma velocidade radial para fora do centro do disco. Esse padrão de fluxo, o qual move o líquido horizontalmente para fora e longe do centro do disco, exige um fluxo axial ascendente para suprir de eletrólito a superfície do disco. A camada hidrodinâmica limite, d_0 , pode ser definida, aproximadamente, como:

$$\delta_0 \approx 3 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{0.5} \quad (11)$$

onde ω é a velocidade angular do disco e ν é viscosidade cinemática do líquido. Dentro da espessura d_0 , as velocidades radial e tangencial do fluido diminuem em função da distância y , medida verticalmente a partir da superfície do disco na direção descendente. Em d_0 a velocidade tangencial, de acordo com Levich, diminui à vigésima parte de seu valor na superfície do disco. Em distâncias do disco $y > d_0$, é considerado que só existe movimento axial (vertical). Com soluções aquosas e velocidade de rotação de 16 rps (960 rpm) d_0 é da ordem de alguns décimos de milímetro. Fisicamente, d_0 pode ser visualizado como a espessura aproximada da camada líquida arrastada pelo disco rotatório. Note-se que a discussão precedente só se preocupa com o fluxo líquido e se aplica a um disco rotatório sendo usado como um eletrodo ou não. Se forem, agora, incluídos os gradientes de concentração, o problema completo de difusão convectiva pode ser resolvido. No caso habitual da eletrólise com um excesso de eletrólito suporte, as condições limite para difusão convectiva de espécies eletroativas são $C = C_b$ (concentração no seio da solução) quando y tende ao infinito e $C = 0$ em $y = 0$. Os detalhes completos desse problema foram determinados por Levich e o resultado final, em termos da densidade de corrente limite, para uma reação controlada apenas por transferência de massa (reversível), é dado por Levich como sendo:

$$i_L = 1,554nFC_b D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{Eq.12})$$

onde $\omega = 2\pi f$ [rps] é a velocidade angular do disco rotatório, ν é a viscosidade cinemática [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], C_b é a concentração da espécie eletroativa [mol m^{-3}] e i_L a densidade de corrente limite [A m^{-2}].

14. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EM FLUXO PISTONADO (*plug-flow*)

Tendo em vista que o principal objetivo de algumas companhias é a investigação da possibilidade do desenvolvimento comercial da eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções cianídricas diluídas, dados experimentais devem ser analisados para estabelecer coeficientes de transferência de massa que possam ser usados em projetos de células em escala industrial. Essas análises são baseadas na aplicação de modelos de reatores simples, adaptados a reações químicas convencionais. Assim, em um reator eletroquímico operando com fluxo pistonado, no qual o processo catódico é controlado por transferência de massa (operação na corrente limite), a seguinte relação pode ser aplicada:

$$C_{sai} = C_{ent} \exp[-k_m (A/Q)] \quad (\text{Eq.13})$$

onde C_{sai} e C_{ent} são as concentrações de entrada e de saída atingidas com uma passagem da solução através do reator com uma vazão Q . A área do eletrodo é A e k_m é o coeficiente de transferência de massa médio para o eletrodo como um todo, por suposição equipotencial. Isso é análogo à Equação 14 para o reator em fluxo pistonado no qual ocorre uma reação química de primeira ordem com uma velocidade constante r durante um tempo t de residência médio:

$$C_{sai} = C_{ent} \exp[-rt] \quad (\text{Eq.14})$$

O termo A/Q na Equação 13 é a velocidade espacial do eletrólito através da porção eletroativa do eletrodo (no caso de eletrodos porosos). Para uma célula eletrolítica, na qual os íons em solução são depositados na forma de filme metálico, a recuperação do metal de interesse, ou a conversão, é definida como:

$$f = (C_{ent} - C_{sai}) / C_{ent} \quad (\text{Eq.15})$$

A substituição da Equação 15 na Equação 13 leva à seguinte expressão:

$$f = 1 - \exp[k_m (A/Q)] \quad (\text{Eq.16})$$

Essa equação pode ser usada para projetar a célula de fluxo pistonado com uma única passagem do eletrólito, desde que k_m seja conhecido. O coeficiente de transferência de massa pode ser calculado a partir da teoria da hidrodinâmica, para uma geometria padrão, medida diretamente nos estudos em corrente limite ou deduzida de testes pilotos ou de células de pequena escala. Em sistemas em batelada, como o esboçado na **Figura 9**, onde V_r é o volume do reservatório onde o eletrólito agitado e Q , a vazão volumétrica, a concentração do metal cai exponencialmente à medida que o eletrólito recircula através do reator em fluxo pistonado. Uma adaptação da teoria de Walker, a qual leva à Equação 17, pode ser usada para mostrar como a concentração decai ao longo do processo.

$$C_t = C_0 \exp\{-[1 - \exp(-k_m (A/Q))(t/\tau)]\} \quad (\text{Eq.17})$$

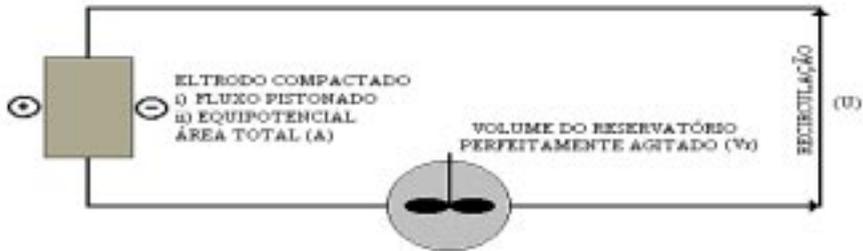


Figura 9 - Modelo de reator para eletrodo em fluxo pistonado, com o volume de eletrólito no reservatório de solução perfeitamente homogeneizado, recirculando em circuito fechado (Storck et al. 1982).

A Equação 17 traduz o comportamento de um eletrodo em fluxo pistonado com um reservatório perfeitamente agitado em circuito fechado. As variáveis tem o mesmo significado que antes, exceto que C_t é a concentração em um tempo t , e C_0 é a concentração em $t = 0$. O tempo de residência médio no circuito externo é representado por $t = V_r Q^{-1}$, e t é o tempo transcorrido. Essa equação pode ser usada para calcular os coeficientes de transferência de massa a partir de curvas de queda de concentração, determinadas experimentalmente.

Outros estudos de células com recirculação tem levado a tratamentos teóricos, os quais relatam as mudanças de concentração de reagentes com: (a) velocidade de fluxo do eletrólito, (b) área do eletrodo, e (c) volumes do eletrodo e da célula. O reator tubular com um eletrodo poroso fixo (**Figura 10**) tem sido freqüentemente usado. As características desse tipo de reator tem sido, do ponto de vista da engenharia, descrito como um sistema bem-sucedido para a deposição do metal de interesse em uma única passagem do eletrólito.

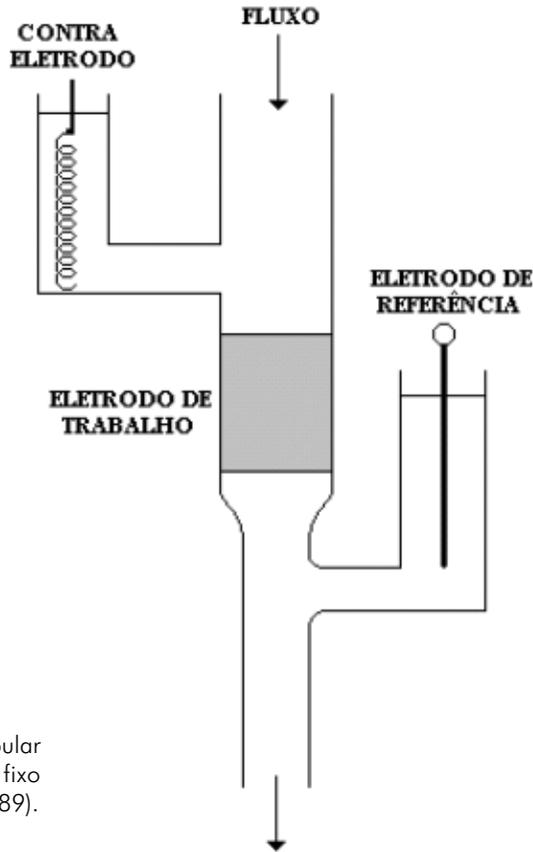


Figura 10 - Reator tubular com eletrodo poroso fixo (Langlois e Coeuret, 1989).

Em uma das formas de se descrever o comportamento eletroquímico e o desempenho de um eletrodo poroso tridimensional, em uma célula eletrolítica de leito fixo, supõe-se que a porosidade do eletrodo seja uniforme, que o tempo de operação seja suficiente para o sistema atingir condições estacionárias, e que a velocidade do processo eletródico de interesse é controlada pelo transporte das espécies eletroativas até a superfície catódica. A concentração dessas espécies C_x decresce com a distância x , dentro do catodo, de acordo com a seguinte relação:

$$C_x = C_{ent} \exp(x / \lambda) \quad (\text{Eq.18})$$

onde C_{ent} é a concentração dessas espécies entrando na célula e λ , o comprimento característico, é dado por:

$$\lambda = \delta u / (DA\nu) \quad (\text{Eq.19})$$

onde δ é a espessura da camada limite de difusão (m), u é a velocidade linear da solução através da célula (m s^{-1}), D é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), A é a área do catodo (m^2) e ν representa os vazios do catodo. Para uma célula com um

catodo constituído por um leito compactado de comprimento L , através do qual a solução deve fluir, a fração de espécies eletroativas que é depositada em cada passagem através da célula (extração, ε , em uma única passagem) é dada por:

$$\varepsilon = 1 - (C_{sai} / C_{ent}) = 1 - \exp(L / \lambda) \quad (\text{Eq.II.20})$$

onde C_{ent} e C_{sai} são, respectivamente, as concentrações das espécies eletroativas entrando e saindo da célula. Para um valor fixo do comprimento característico, λ , (supondo, então, um fluxo constante de solução e um valor constante para a área superficial e vazios do catodo), a extração em uma única passagem da solução é independente da concentração das espécies entrando na célula, dependendo apenas do comprimento do catodo.

Embora uma célula de leito compactado possa operar no modo de extração em única passagem, poucas usinas em operação escolheram essa forma. A maioria prefere o modo de extração com múltiplas passagens (com circulação da solução a partir de um tanque pulmão, passando pela célula, e voltando a esse mesmo tanque). A maior desvantagem do primeiro modo de operação (única passagem) é que a concentração de ouro deixando a célula deve ser monitorada freqüentemente para que se possa assegurar que a célula está operando corretamente. A concentração C_t , das espécies eletroativas a qualquer tempo t , após o início da operação em múltiplas passagens, segue a seguinte relação:

$$C_t = C_0 \exp(-Q\varepsilon t / V_r) \quad (\text{Eq.21})$$

onde C_0 é a concentração das espécies eletroativas em um reservatório bem agitado no início de operação da célula (em $t=0$) em mol.m^{-3} , Q é a vazão da solução ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), ε é a extração em uma única passagem da solução, t é o tempo decorrido e V_r é o volume de solução contido no reservatório (m^3).

Pode-se ver das Equações 20 e 21 que a operação e desempenho de uma célula eletrolítica que preenche os requisitos do modelo apresentado acima pode ser predito a partir do conhecimento do comprimento característico λ . As mais severas restrições ao modelo são que a deposição das espécies reativas deve ser controlada em todo o catodo por transporte dessas espécies até a superfície do eletrodo. Embora as células de leito fixo, preenchendo esses requisitos, possam ser construídas em escala laboratorial, os problemas associados a um eventual aumento de escala são tais que poucas atingem os requisitos para o projeto em escala industrial.

Em outra maneira de se descrever o comportamento eletroquímico de um reator com recirculação do eletrólito, supõe-se que o mesmo apresenta as características de fluxo pistonado e agitação ideal no reservatório de solução. Ambas as concentrações de entrada e de saída mudam com o tempo de eletrólise de modo que duas equações são necessárias para descrever a variação de concentração. A concentração de entrada é dependente da concentração de saída do reator e da eficiência de agitação no reservatório:

$$QC_{sai} = QC_{ent} + V_r (dC_{ent} / dt) \quad (\text{Eq.22})$$

onde V_r é o volume do reservatório (m^3), Q é a vazão volumétrica ($m^3 s^{-1}$), C_{ent} é a concentração de entrada ($mol.m^{-3}$), e C_{sai} é a concentração de saída ($mol m^{-3}$). A concentração de saída do reator depende de sua eficiência e da concentração de entrada. Isto pode ser expresso na forma de balanço de massa:

$$QC_{ent} = QC_{sai} + V_c(dC_{sai} / dt) + k_m AC_{sai} \quad (Eq.23)$$

onde V_c é o volume da célula eletrolítica (m^3), k_m é o coeficiente de transferência de massa ($m s^{-1}$), e A é a área do eletrodo (m^2). A solução para essas relações apresenta uma forma que não é facilmente atingida. Entretanto, para dadas condições, é possível oferecer uma solução em uma forma simples e prática:

$$-(dC / dt) = k_m A(C / V) \quad \text{para} \quad V_c \ll V_r \quad (Eq.24)$$

Sob as condições de que $V_c \ll V_r$ o reator pode ser considerado como uma parte do reservatório, isto significa que é possível identificar o reservatório como um reator de grande volume mas com uma área eletródica muito pequena.

Integrando a *Equação 24* chega-se a:

$$C = C_0 \exp(-k_m A(t / V)) \quad (Eq.25)$$

onde C_0 é a concentração ($mol m^{-3}$) inicial no seio da solução. Se a dependência de k_m em relação aos outros parâmetros é conhecida, *ele* pode ser introduzido na *Equação 25* para produzir uma relação que pode ser usada para descrever o desempenho do reator com recirculação do eletrólito em regime constante. A partir de medidas experimentais de relações *I-E* em regime constante, o desempenho do reator pode ser definido na forma de uma relação adimensional (*Equação 26*) relativa ao número de Sherwood.

$$Sh = 0,5 Re^{0,7} Sc^{0,33} \quad (Eq.26)$$

Quando k_m , baseado na *Equação 26*, é introduzido na *Equação 25*, é obtida a *Equação 27*, onde C_t é a concentração ($mol m^{-3}$) no seio da solução após um dado tempo de eletrólise, C_0 é a concentração ($mol m^{-3}$) inicial no seio da solução, V_t é o volume total do eletrólito (m^3), $d_e = 4 \epsilon A_s^{-1}(1 - \epsilon)$ é o diâmetro equivalente, sendo ϵ a porosidade (volume livre/volume ocupado pelo eletrodo) e A_s a área específica do eletrodo (m^{-1}). $Re = v d_e \nu^{-1}$ é número de Reynolds, sendo v a velocidade de fluxo linear ($m s^{-1}$) e ν a viscosidade cinemática ($m^2 s^{-1}$). $Sc = \nu D^{-1}$ é o número de Schmidt, sendo D o coeficiente de difusão ($m^2 s^{-1}$). A *Equação 27* pode ser usada para prever a variação de concentração para o modo de operação com recirculação do eletrólito, em regime permanente.

$$C_t = C_0 \exp[0,5 Re^{0,7} Sc^{0,33} DA(t / V_t) d_e] \quad (Eq.27)$$

15. MUDANÇA DE ESCALA EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Um processo factível, em escala de laboratório, pode, a princípio, ser comercializado como uma planta em escala industrial. Porém, nesta eventualidade, o processo pode sofrer modificações para permitir mudanças no tamanho do aparato. O princípio que governa essas modificações é chamado ampliação de escala (*scale up*).

Os critérios para a passagem perfeita de um sistema operando em escala laboratorial para uma escala industrial devem, na maioria dos casos, ser baseados em dois fatores:

- i. na determinação precisa do regime que controla os mecanismos da reação de interesse;
- ii. determinação e preservação (ou alteração se necessário) da geometria e parâmetros de transporte de massa;

Quando do aumento de escala de um sistema eletroquímico devem ser consideradas a queda de tensão devido à resistividade através das resistências da célula e a densidade de corrente. A queda de tensão através de uma célula eletrolítica consiste, principalmente, de três componentes que surgem de três resistências: a resistência do eletrólito (R_E), a resistência devido à polarização oriunda da variação de concentração (R_C) e a resistência devido à polarização de ativação (R_A).

Quando se trabalha em torno da corrente limite, condição normalmente usada nas indústrias, a resistência devido a polarização de ativação (R_A) pode ser desconsiderada. Assumindo tal condição, o problema do *scale-up* pode ser considerado sob duas formas distintas: regime controlado pela resistência *ohmica* e regime controlado por transferência de massa ou convecção natural.

No regime controlado pela resistência *ohmica* a queda de tensão é dependente apenas de R_E . Portanto, da lei de Ohm temos:

$$i = V(K/d) \quad (\text{Eq.28})$$

onde

i = densidade de corrente, A cm⁻²

K = condutividade específica do eletrólito, ohm⁻¹ cm⁻¹

d = distância entre eletrodos, (cm)

V = queda de tensão através da célula, (V)

Para o *scale-up* o modelo e o protótipo devem obedecer a Equação 13 e deve ter a mesma relação Kd^{-1} enquanto se opera com I e V constantes.

No regime controlado por transferência de massa ou convecção natural, ou seja, se for imposto que não existe nenhuma convecção forçada (movimento de eletrólito por agitação

artificial), então a queda de tensão nesse regime é dependente de R_E e R_C . No entanto, as contribuições exatas de R_E e R_C não podem ser preditas teoricamente. Porém, as variáveis envolvidas em tal situação são conhecidas. Pelo menos oito dessas variáveis parecem influenciar diretamente nos fenômenos de transferência de massa no sistema em tais condições, o que torna os cálculos necessários bem mais complexos. Nesse caso, uma aproximação empírica deve ser adotada. Um exemplo é a aplicação do teorema de Buckingham, onde são consideradas as variáveis densidade de corrente (i), tensão da célula (V), resistividade específica (q), distância entre eletrodos (d), altura do eletrodo (h), difusividade do eletrólito (D), viscosidade cinemática (ν) e força de flutuação ($g \cdot \Delta \rho \cdot \rho^{-1}$). Para a viabilização do *scale-up*, essas variáveis devem ser expressas em termos de quatro dimensões fundamentais: M , unidade de massa, L , unidade de comprimento, T , unidade de tempo, Q , unidade de carga e, conseqüentemente, formando grupos adimensionais obtidos por simplificação matemática, que devem ser mantidas durante a ampliação de escala.

16. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A eletrorrecuperação de ouro de soluções cianídricas diluídas, utilizando-se catodos tridimensionais (estruturas metálicas reticuladas, lã de aço etc.), apresenta-se como um processo bastante promissor, sendo acessada a habilidade desses catodos quando da eletrorrecuperação de ouro de soluções cianídricas diluídas. Tais estruturas suportam a passagem de elevadas vazões de eletrólito assegurando um aumento no transporte das espécies eletroativas de interesse e com isso uma elevada eficiência de extração.

A eletrorrecuperação de ouro de tais lixívias diluídas representa uma economia substancial considerando que uma série de operações e processos unitários são eliminados, como mostrado na **Figura 1**.

Na operação contínua do processo de eletrorrecuperação de ouro, a mudança do processo de deposição para a remoção do ouro depositado pode representar a obtenção de soluções concentradas em ouro, que podem ser tratadas posteriormente por agentes redutores tradicionais (bissulfito de sódio – NaHSO_3 , SO_2 etc.), e a liberação da área catódica para a continuidade do processo de eletrorrecuperação a partir das lixívias diluídas.

17. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R. N., *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Malcel Dekker Inc., New York, 1969.
- BARD, J., Parsons, R. e Jordan, J., *Standard potentials in aqueous solution*, International Union of Pure and Applied Chemistry, New York, 1985.
- BOCKRIS, J. O'M. e Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, p. 1103, Plenum, N.Y. (1970).
- BOSLEY, D., "Recovery of gold from solution by cementation", *The Extractive Metallurgy of Gold in South African*, Edited by G. G. Stanley, vol. 1, 331(1987).
- BRANDON, N. P., Mahmood, M. N., Page, P. W. e Roberts, C. A., "The direct electrowinning of gold from dilute cyanide leach liquors", *Hydrometallurgy*, 18, 305(1987).
- CHU, K. P., Fleichman, F. e Hills, G. J., "Packed bed electrodes, I-The electrochemical extraction of copper ions from dilute aqueous solutions", *J. Appl. Electrochem.*, 4, 323(1974).
- DAVIDSON, R. J., Brown, G. A. e Hanf, N. W., "The intensive cyanidation of gold-plant gravity concentrates", *J. S. Afr.Inst. Min. Metall.*, 78, 146(1978).
- ELGES III, C. H. e Eisele, J. A., "Direct electrowinning of gold", *Proc. Electrochem. Min. Met. Proc.*, P.E. Richardson, S. Srinivason and R. Woods (Eds.), The Electrochemical Society, 1984, pp.501-512.
- ENRIQUEZ-Granados, M. A., Hutin, D. e Storck, A., "The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime. Part II: experimental study", *Electrochimica Acta*, 27, 2, 303(1982).
- ENRIQUEZ-Granados, M. A., Valentin, G. e Storck, A., "Electrochemical removal of silver using a three-dimensional electrode", *Electrochimica Acta*, 28, 10, 1407(1983).
- FILMER, O., "The electrowinning of gold from carbon-in-pulp eluates", Carbon-in-Pulp Seminar, July, 49(1982), The Aus. I.M.M., Perth and Kalgoorlie Branches and Murdoch University.
- FLEMING, C. A. e Cromberge, G., "Small-scale pilot-plant tests on the resin-in-pulp extraction of gold from cyanide media", *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 84(11), 369(1984).
- HARRINSON, J. A. e Thompson, J., "The Reduction of Gold Cyanide Complexes", *J. Electroan. Chem.*, 40, 113 (1972).
- HEINEN, H. J., Peterson, D. G. e Lindstrom, R. E., "Processing ores using heap leach-carbon adsorption methods", RI.8388, *Bureau of Mines* (1979).
- HEINEN, H. J. e Porter, B., "Experimental leaching of gold from mines waste", RI.7250, *Bureau of Mines* (1969).
- KAMMEL R., e Lieber, H-W., "Direct electrowinning of gold" *Z. Galvanotechnik*, 68, 241(1977).
- KIRK, D. W. e Folkes, F. R., "A potentiodynamic study of metals affecting precious metals recovery from alkaline cyanide solutions", *J. Electrochem. Soc.*, April, 760(1984).
- LANGLOIS, S. e Coeuret, F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part I: material characterization", *J. Appl. Electrochem.*, 19, 43(1989).
- LANGLOIS, S. e Coeuret, F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part II: diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam", *J. Appl. Electrochem.*, 19, 51(1989).
- LATIMER, W. M., *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed., p. 201, Prentice-Hall, N.Y. (1959).

- LEVICH, V. G., *Physico-chemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1962).
- MARSHALL, R. J. and Walsh, F. C., "A review of some recent electrolytic cell designs", *Surface Technology*, 24, 45(1985).
- MATIC, D., "Packed bed reactor with continuous recirculation of electrolyte", *J. Appl. Electrochem.*, 9, 15(1979).
- MCINTRE, J. D. E. e Peck, W. F., Jr., "Electrodeposition of Gold (depolarization effects induced by metal ions)", *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1800 (1976).
- MERWIN, R. W., Potter, G. M. e Heinen, H. J., "Heap leaching gold ores in northeastern Nevada", AIME preprint 69-AS-79(1969).
- MOOIMAN, M. B., Miller, J. D. e Hiskey J. B., "Gold and Silver Heap and Dump Leaching Practice", Hiskey, J. B. (Ed.), AIME, 1983, pp. 101-103.
- NEWMAN, J. and Tiedmann, W., "Flow-through and flow-by porous electrodes" *Electrochem. Eng.*, 11, 353(1978).
- NICOL, M. J., Schallch, E. e Balestra, P., "A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold", *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, February, 191(1979).
- PICKETT, D. J., *Electrochemical Reactor Design*, Second edition, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- PICKETT, D. J., "The analysis of a batch electrochemical reactor with continuous recirculating electrolyte", *Electrochimica Acta*, 18, 835(1973).
- POTTER, G. M., "Recovering gold from stripping waste and ore by percolation cyanide leaching", TRP 20, *Bureau of Mines* (1969).
- RAATS, M. S., Boon, U. F. and Heiden, G., "Fluidized bed electrolysis for removal or recovery of metals from dilute solutions", *Chemistry and Industry*, 13, 465(1978).
- RAO, A.S., "Problem of scale-up in electrochemical systems", *Journal of Applied Electrochemistry*, 4 (1974) 87-89.
- RISCH, T. e Newman, J., "A theoretical comparison of flow-through and flow-by porous electrodes at the limiting current", *J. Electrochem. Soc.*, 131, 11, 2551(1984).
- SIODA, R. E., "Application of flow electrolysis on porous electrodes for electrodeposition", *J. Electroanalyt. Chem.*, 56, 149(1974).
- SIODA, R. E., "Certain comparative aspects of the flow electrolysis on porous electrodes", *Electrochimica Acta*, 19, 57(1974).
- SIODA, R. E., "Limiting current on porous graphite electrodes under flow conditions", *J. Appl. Electrochem.*, 5, 221(1975).
- SOBRAL, L. G. S., *The Electrowinning of Gold from Dilute Cyanide Liquors Using a Three-dimensional Nickel Foam*, Tese de Doutorado, Imperial College, London, 1993.
- STORCK, A., Enriquez-Granados, M. A. e Roger, M., "The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime. Part I: theoretical study", *Electrochimica Acta*, 27, 2, 293(1982).
- WALKER, T. S. e Wragg, A. A., "The modeling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor systems", *Electrochimica Acta*, 22, 1129(1977).
- ZADRA, J. B., Engel, A. L. e Heinen, H. J., "Process for recovering gold and silver from activated carbon by leaching and electrolysis", *Bureau of Mines* RI 4843(1952).

ELETROOXIDAÇÃO DE MINÉRIOS REFRATÁRIOS CONTENDO OURO

Juliano Peres Barbosa - CETEM/MCT

1. INTRODUÇÃO

Os minérios contendo ouro que não respondem, satisfatoriamente, à lixiviação direta com cianeto ou qualquer outro agente lixivante são conhecidos como refratários. A principal causa desse inconveniente é a ocorrência do ouro altamente disseminado na matriz dos sulfetos, arsenietos e, algumas vezes, em minerais contendo antimônio. Uma classificação simplificada desses minérios, carregados com ouro, foi proposta por LaBrooy *et al.* (1994). Se a porcentagem de recuperação de ouro é superior a 90%, o minério é considerado não-refratário e se a recuperação é inferior a 50%, ele é dito altamente refratário.

Diversos processos tem sido propostos para o tratamento pré-oxidativo de minérios refratários, tais como sulfetos, como etapa prévia à cianetação. Esses processos tem em comum o rompimento das estruturas cristalinas, ditas refratárias, por oxidação com a adição direta ou pela geração indireta de reagentes químicos oxidantes, por ação de bactérias específicas, próprias dos minérios em questão, pela ustulação dos sulfetos, com geração de SO_2 , e pela oxidação sob pressão, em autoclave, transformando sulfeto em hematita. O fluxograma da **Figura 1** mostra, de forma sucinta, as várias etapas subseqüentes a esses processos pré-oxidativos até a etapa de recuperação eletrolítica do metal de interesse.



Figura 1 – Fluxograma dos processos pré-oxidativos mais usuais com suas etapas subseqüentes.

2. PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO

A técnica de eletrooxidação das estruturas refratárias de concentrados auríferos, de diferentes composições mineralógicas, caracteriza-se pela ação de agentes oxidantes fortes, gerados num sistema reacional apropriado, por ocasião da oxidação eletrolítica dos íons cloreto presentes no meio reacional. Nesse processo, diferentemente dos processos pré-oxidativos supracitados, o ouro poderá ser recuperado, como mostra o fluxograma da **Figura 2**, ao longo do processo de eletrooxidação através da sua deposição na superfície do catodo e sob potencial catódico adequado.

CONCENTRADO REFRACTÁRIO



ELETROOXIDAÇÃO



Au

Figura 2 – Fluxograma do processo de eletrooxidação com produção simultânea de ouro.

O processo de electrooxidação foi estudado previamente pela Agência norte-americana de Minas, no tratamento de uma polpa de minério preparada com um minério finamente dividido e uma solução de salmoura. A vantagem principal desse tipo de eletrólise é que o material a ser tratado pode ser usado em sua forma original, *i.e.* finamente dividido. Em um determinado reator, a natureza do eletrodo particulado proporciona uma área superficial mais elevada do que o eletrodo compacto. Essa característica aumenta a produção e reduz o custo de instalação.

Outra característica importante do processo de eletrooxidação é que algumas etapas de custo elevado são eliminadas, quando comparado a outros processos com objetivos similares, visto que, o ouro dissolvido deposita no catodo simultaneamente à abertura dos sulfetos.

No processo de eletrooxidação são utilizados sistemas operacionais como os mostrados nas **Figuras 3 e 4**. Para dar início ao processo, o material a ser lixiviado é suspenso na solução de cloreto de sódio, eletrólito do sistema reacional e, em seguida, introduzidos os eletrodos de grafita e, por último, a energização do sistema, ou seja, a passagem de corrente, para dar início ao processo eletrolítico.

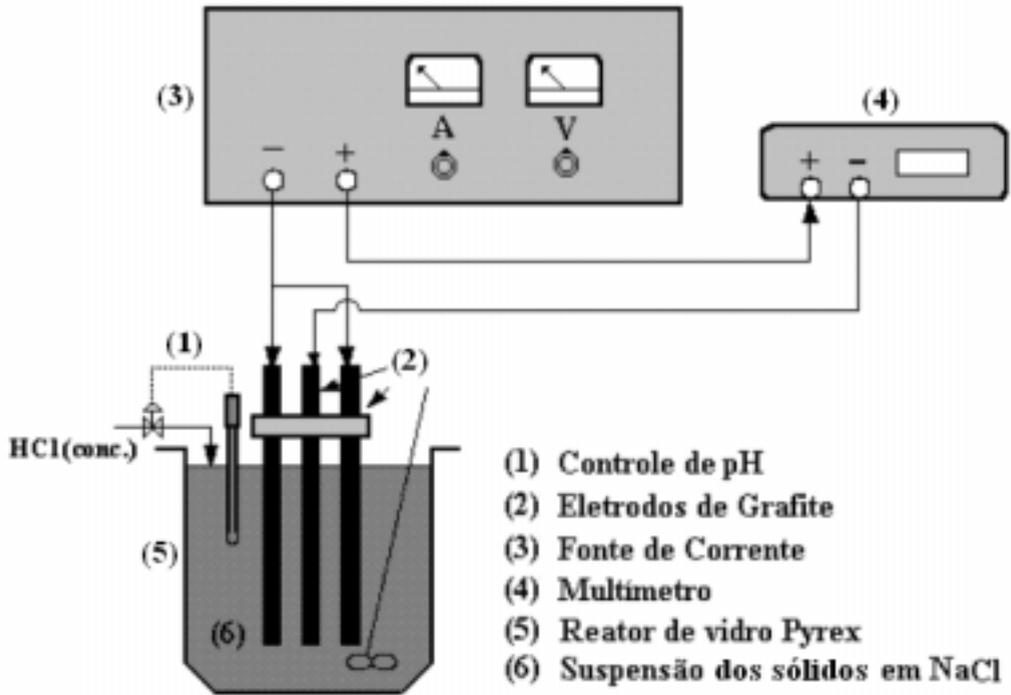


Figura 3 - Exemplo de sistema reacional utilizado em processos de eletrooxidação: célula com anodo e catodo em um único compartimento.

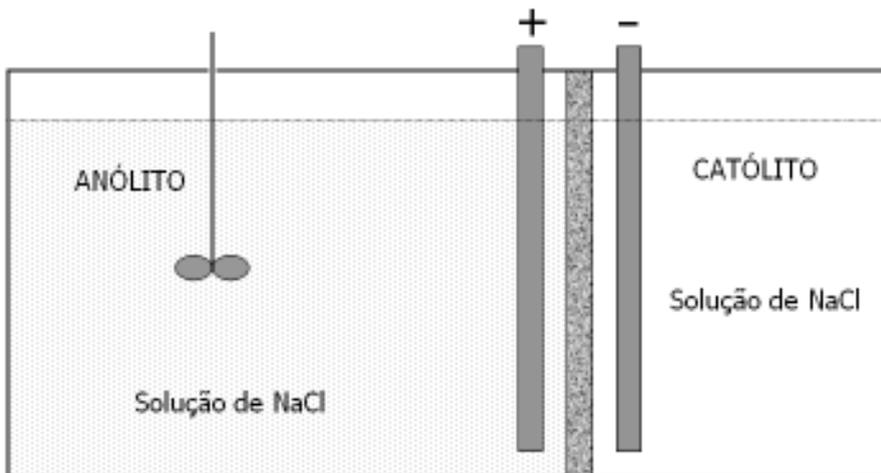


Figura 4 - Exemplo de sistema reacional utilizado em processos de eletrooxidação: célula com diafragma separando anólito e católito.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO DE SULFETOS

O processo eletrolítico inicia-se, uma vez suprida a corrente, com a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso, na superfície anódica:



Na superfície catódica a água é, inicialmente, reduzida com produção hidrogênio e íons hidroxílas



Simultaneamente, o ácido hipocloroso é gerado, no seio da solução, através da reação química do cloro, gerado no anodo, com a fase aquosa:



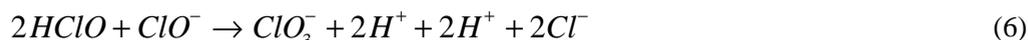
o qual se dissocia com formação dos íons hipoclorito e hidrogênio; reação essa, diretamente dependente do pH do meio:



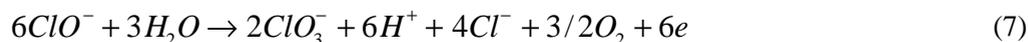
Esses íons hidrogênio reagem com os íons hidroxílas, produto da reação catódica, para formar água:



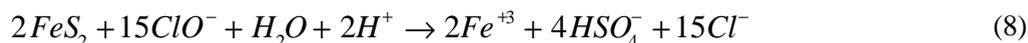
Durante o processo eletrolítico, após um certo período, a produção de íons hipoclorito (ClO^-) não mais aumenta como esperado, fato atribuído à geração química de íons clorato (ClO_3^-):



Ou a geração eletroquímica:



Uma vez produzidas, as espécies $HClO$ (ácido hipocloroso) e ClO^- (íon hipoclorito) inicia-se a oxidação dos sulfetos, tal como pirita, cuja reação pode ser expressa da seguinte forma:



Em soluções suficientemente oxidantes e em pH abaixo de 2, os íons Fe^{2+} são, em seguida, oxidados aos íons férricos (Fe^{+3}), como mostra a reação seguinte:



Os íons Fe^{+3} são, por si só, agentes oxidantes e podem tomar parte da reação de oxidação das espécies mineralógicas refratárias. No entanto, a pirita é considerada inerte à ação dos íons férricos em particular, mas sua atuação como agente oxidante é catalizada na presença de diversas outras espécies, tais como os íons cúprico (Cu^{+2}) e carvão ativado.

Durante a eletrólise, a geração do ácido hipocloroso (HClO) e dos íons hipoclorito (Cl^-) vai depender do pH do meio e poder de oxidação aumenta com a diminuição do pH, visto que a geração do ácido hipocloroso é favorecida.

O controle do pH é necessário, pois visa evitar a formação do enxofre elementar durante o processo de oxidação dos íons sulfeto a sulfato conforme diagrama Eh x pH mostrado na **Figura 5**. Observa-se nesse diagrama que na faixa de pH acima de 10 isso é possível. Dessa forma pretende-se evitar que o enxofre gerado encapsule as partículas de pirita, calcopirita, etc. ainda não reagidas, impedindo a abertura total desses sulfetos. A utilização de reagentes alternativos, tal como o cloreto de amônio (NH_4Cl), também tem como finalidade a não formação do enxofre elementar

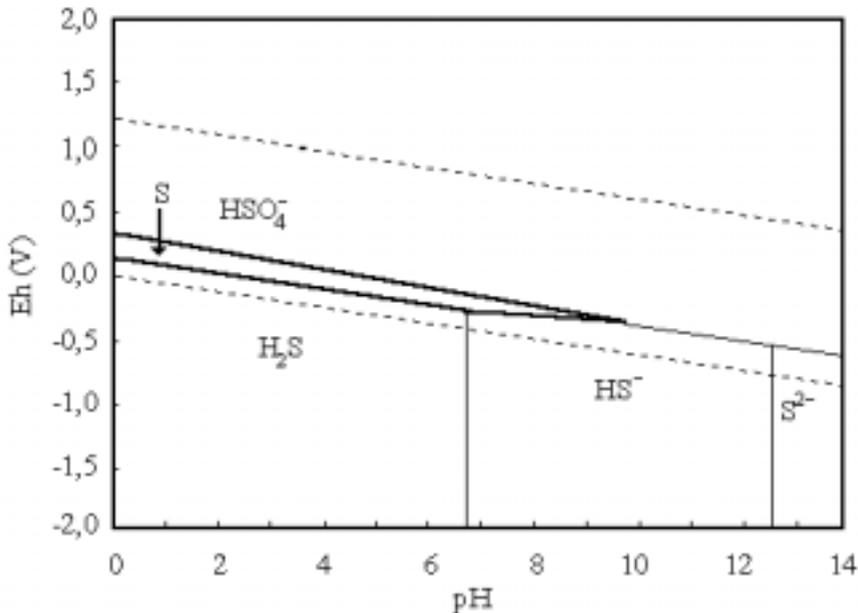


Figura 5 – Diagrama Eh x pH do sistema S- H_2O a 37 °C

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando as informações supracitadas, conclui-se que o ouro contido nos chamados minérios refratários pode ser extraído, diretamente na sua forma elementar, numa única etapa operacional, com a prática da eletrooxidação que utiliza, tão somente, o cloreto de sódio como reagente, não representando riscos ambientais, até porque as lixívias são recicladas ao processo de extração/eletrooxidação. Adicionalmente, é importante comentar que os testes realizados com água do mar, que normalmente apresenta uma concentração em cloreto de sódio da ordem de $0,9 \text{ moles dm}^{-3}$, apresentaram resultados semelhantes aos obtidos quando da realização dos testes com solução sintética desse reagente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRANTES, L.M. Costa, M.C., "Electrooxidation as a pre-treatment for gold recovery, Hydrometallurgy", v 40 n 1 / 299, (JAN 1996).
- ARSLAN, F. Duby, P. F., "Electrooxidation of pyrite in sodium chloride solutions Hydrometallurgy", v 46 n 1 / 2157, (AUG 1997).
- BANDYOPADHYAY, D., Singru, R. M. and Biwas, A. K., "Study of the roasting of chalcopyrite minerals by Fe Mossbauer Spectroscopy", *Minerals Engineering*, 973-978, August 2000.
- CLIMO, M., Watling, H. R. and Van Bronswyir, W., "Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate", *Minerals Engineering* (October 2000) 1219-1229
- KAMMEL, R., "Metal recovery from dilute aqueous solutions by various electrochemical reactors" *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, Edited by Renato G. Bautista and published by Plenum Press, p.617, 1978.
- LA BROOY, S.R., Linge G.S., Walker, G.S., "Review of gold extraction from ores", *Minerals Engineering* 7 (10) (1994) 1213-1241.
- LEHMANM, M. N., O' Leary, S. and Dunn, J. G., "An evolution of pretreatment to increase gold recovery ore containing arsenopyrite and pyrrhotite", *Minerals Engineering*, 1-18, vol.13, no:1, January 2000.
- LU, Z. Y., Jeffrey, M. I. and Lawson, F., "The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions", *Hydrometallurgy*, vol.56, no.2. June 2000.
- MARSHALL, R. J. and Walsh, F. C., "A review of some recent electrolytic cell designs", *Surface Technology*, 24, 45(1985).
- MCKAY, D. R. and Halpern, J., "A kinetic study of the Oxidation of Pyrite in Aqueous Suspension",. Transactions of the Metallurgical Society of the AIME, p.301, (June 1958).
- SCHEINER, B. J., Lindstrom R. E. and Henrie, T. A., "Oxidation Process for improving Gold Recovery From Carbon-Bearing Gold Ores", Bureau of Mines, RI 7573, 14 pp., (1971).
- SCHEINER, B. J., Lindstrom, R. E. and Shanks, D. E., "Recovery of Mercury From Cinnabar Ores by Electrooxidation",. Bureau of Mines, RI 7750, 14 pp., 1973.
- SOBRAL, L. G. S., Santos, R. L. C. and Barbosa, L. A. D., "Electrolytic Treatment of Mercury Loaded Activated Carbon From a Gas Cleaning System",. 4th Brazil-Germany Workshop for Exchange in Environmental Sciences and Technology. Rio de Janeiro, Brasil, Março, 9 pp, (1999).
- THOMAS, G., "The Autoclave Oxidation of Auriferous Concentrate",. Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Ontario, (1954).

REAGENTES ALTERNATIVOS AO CIANETO

Roberto de Barros Emery Trindade - CETEM/MCT

Olavo Barbosa Filho - PUC-Rio

1. INTRODUÇÃO

O processo de cianetação é o mais empregado mundialmente pela indústria de extração de ouro. O garimpo, encontrado basicamente na região amazônica, faz uso do processo de amalgamação com mercúrio. No Brasil, todas as usinas de extração de ouro empregam o cianeto como principal reagente.

A cianetação é uma técnica conhecida desde o final do século passado, quando, em 1887, uma patente britânica foi concedida a John Steward MacArthur (Trindade e Monhemius, 1993). Para o desenvolvimento desse trabalho ele contou também com a colaboração dos irmãos Robert e William Forrest, ambos médicos, os quais foram os que realmente fizeram a descoberta pioneiramente na cidade de Glasgow, Escócia (Habashi, 1987). A patente, com o título de “Process of obtaining gold and silver from ores”, rapidamente se tornou conhecida como o “processo de cianetação”, graças sobretudo a dois fatores: (1) simplicidade operacional; e (2) sucesso em escala industrial. Hoje, o processo de cianetação já incorpora grande experiência industrial e aperfeiçoamentos tecnológicos, surgidos ao longo dos mais de cem anos de sua aplicação industrial.

No entanto, há casos em que o processo de cianetação apresenta limitações ou dificuldades tecnológicas, as quais podem inviabilizar a sua aplicação econômica. Estes casos incluem:

Tratamento de minérios refratários

Consideram-se refratários os minérios não diretamente tratáveis pelo processo de cianetação. Incluem-se nesta categoria os sulfetos de uma forma geral, assim como minérios com elevados teores de material carbonoso, o qual adsorve o complexo ouro-cianeto, prejudicando a recuperação do metal em fase aquosa. Este efeito de adsorção deletério é referido em inglês como *preg robbing*. A cianetação de minérios refratários requer, via de regra, etapas preliminares de tratamento, tais como ustulação ou lixiviação sob pressão.

Presença de cianíidas

Entende-se por cianíidas quaisquer constituintes do minério causadores de um consumo excessivo de cianeto, podendo alcançar valores anti-econômicos. Os casos mais frequentes são os minérios ricos em cobre, embora a presença elevada de outros metais, tais como ferro e zinco, também implique em consumo adicional de cianeto.

Cinética de lixiviação muito lenta

O processo de cianetação pode apresentar baixas velocidades de dissolução de ouro, causadas sobretudo pela baixa solubilidade do oxigênio na água, da ordem de 8 mg/L a 25°C. A cinética lenta é, portanto, uma característica intrínseca ao processo de cianetação. Qualquer situação que cause redução na solubilidade do oxigênio agrava ainda mais este problema. São exemplos temperaturas superiores a 25°C ou aplicações de difícil aeração, como as verificadas no interior das pilhas de lixiviação (Trindade e Monhemius, 1993; Trindade et al., 1994).

pH da solução

O pH da solução durante a cianetação deve ser mantido sempre em torno de 10,5. Isto implica na necessidade de neutralização de polpas oriundas de pré-tratamentos tais como a lixiviação bacteriana ou sob pressão de minérios sulfetados. Em tais circunstâncias um processo de lixiviação do ouro conduzido em pH ácido poderia ser economicamente mais interessante (Caldeira e Ciminelli, 1992).

Segurança ocupacional e controle da poluição ambiental

O cianeto é uma substância altamente tóxica e, portanto, deve ser manipulada e descartada para o meio ambiente com extremo cuidado. Isto requer procedimentos operacionais específicos e consideráveis investimentos no tratamento dos efluentes das usinas de cianetação.

Os problemas mencionados acima têm servido de motivação para a busca de reagentes alternativos ao cianeto, tendo-se observado nos últimos anos um renovado interesse em tais

lixiviantes (Hiskey and Atlury, 1988; Marsden and House, 1992; Sparrow and Woodcock, 1995; Trindade, 1994; Barbosa-Filho e Monhemius, 1994a e 1994b; Caldeira e Ciminelli, 1993). No presente capítulo, os lixiviantes alternativos considerados são classificados em dois grupos, a saber: os que atuam em meio ácido e os que atuam em meio alcalino. A **Tabela 1** reúne os reagentes alternativos que têm sido mais investigados, o respectivo ligante, o pH de lixiviação e o principal complexo responsável pela solubilização do metal.

Tabela 1
Principais reagentes alternativos ao cianeto para metalurgia extrativa do ouro

Reagente	Ligante	pH	Principal complexo de Au formado
Tiouréia	NH_2CSNH_2	1-4	$[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$
Bromo	Br^-	1-7	AuBr_4^-
Iodo	I^-	1-5	AuI_2^-
Cloro	Cl^-	1-4	AuCl_4^-
Tiocianato	SCN^-	1-3	$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$
Tiosulfato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	8-11	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

Dentre esses lixiviantes, a tiouréia e o tiosulfato têm sido apontados como os que apresentam maiores possibilidades de eventual aplicação industrial.

Bromo, cloro, iodo e tiocianato possuem aspectos químicos e termodinâmicos bastante semelhantes. Em sistemas que operam em meio ácido (*e.g.* tiouréia e tiocianato), o oxidante mais comum é o Fe^{3+} , enquanto que sistemas que operam em meio alcalino (*e.g.* cianeto e tiosulfato) utilizam o oxigênio dissolvido.

2. TIOURÉIA

Histórico

A tiouréia é o lixivante alternativo que tem recebido maior atenção de pesquisadores interessados na lixiviação de ouro e prata. Este interesse deve-se sobretudo a dois fatores:

- a tiouréia não é tão tóxica quanto o cianeto;
- altas taxas iniciais de dissolução.

De fato, têm-se observado taxas iniciais de diissolução cerca de dez vezes mais elevadas do que aquelas do processo convencional de cianetação (Chen et al., 1980; Hiskey, 1981). A possibilidade de dissolver ouro empregando-se a tiouréia foi reconhecida pela primeira

vez por Moir, em 1906. Nessa ocasião, foram estabelecidas as principais características do processo, incluindo-se:

- 1 - operação em meio ácido, com pH entre 1,5 e 3,0;
- 2 - possibilidade de utilização do Fe^{3+} como agente oxidante;
- 3 - dissolução do ouro sob a forma de um complexo catiônico, diferenciando-se, portanto, do complexo aniônico $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

Moir não se limitou à etapa de lixiviação, tendo também demonstrado que o ouro dissolvido por soluções de tiouréia poderia ser recuperado mediante precipitação (cimentação) com pó de zinco. Após esta investigação inicial, o interesse pela tiouréia diminuiu consideravelmente em razão do já mencionado sucesso alcançado pelo então recém descoberto processo de cianetação.

Somente décadas mais tarde, em 1975, Groenewald, empregando técnicas eletroquímicas, concluiu que o consumo excessivo do reagente durante o processo de lixiviação recomenda cuidadoso acompanhamento do potencial eletroquímico, o qual não deve ultrapassar cerca de 430 mV, com relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Em trabalho posterior (Groenewald, 1976), foram revistas as principais características da lixiviação de ouro pela tiouréia. O alto consumo do reagente foi novamente citado como podendo inviabilizar o processo economicamente.

Chen et al. (1980), empregando a técnica do disco rotativo investigaram o mecanismo de dissolução do ouro pela tiouréia. Por não favorecer a dissolução do cobre o emprego da tiouréia pode ser atraente em situações onde o teor de cobre no minério causaria um consumo excessivo de cianeto.

Há todavia situações nas quais as vantagens da tiouréia não são tão aparentes. Pyper e Hendrix (1981) a empregaram em um minério contendo ouro finamente disseminado, não tendo observado uma marcante vantagem cinética com relação ao cianeto; mesmo assim, a eficiência de extração conseguida com o emprego da tiouréia superou aquela obtida com o cianeto. No mesmo trabalho, o sulfato férrico foi eficazmente empregado como oxidante e a reciclagem da solução foi mencionada como sendo possível e efetiva na diminuição do consumo de tiouréia.

Partiu de Schulze (1984) uma das primeiras sugestões para mitigar o excessivo consumo de tiouréia, consistindo na adição de SO_2 à solução. Este procedimento permite controlar o potencial redox entre a tiouréia e o seu principal produto de oxidação (dissulfeto de formamidina), como será visto no próximo ítem.

Deschênes e Ghali (1988) investigaram comparativamente a ação do peróxido de hidrogênio, sulfato férrico e oxigênio (ar) como oxidantes, na lixiviação de um concentrado calcopirítico com cerca de 38 gAu/t. O peróxido de hidrogênio foi considerado o mais apropriado, tendo

sido obtida uma baixa recuperação de ouro com o emprego de oxigênio do ar. A adição de SO_2 e o pré-condicionamento do concentrado com H_2SO_4 são ainda mencionados como adequados para minimizar o consumo de tiouréia.

Zegarra *et al.*. (1989) empregaram a tiouréia para extrair prata e ouro de um minério de manganês de baixo teor. O alto consumo de tiouréia, no entanto, mostrou-se anti-econômico no caso de tais minérios conterem apenas prata.

Em 1977 foi apresentado por Groenewald um dos primeiros trabalhos de revisão dos aspectos físico-químicos do sistema ouro-tiouréia.

Em anos posteriores, a lixiviação de minérios refratários com tiouréia foi investigada por vários pesquisadores (Caldeira e Ciminelli, 1993; Moussoulos *et al.*, 1984; Groenewald, 1977; Yen e Wyslouzil, 1988). Em alguns casos o minério passa por uma pré-oxidação sob pressão, sendo a subsequente extração de ouro efetuada com soluções de tiouréia contendo ácido sulfúrico e sulfato férrico como agente oxidante. Foram investigados os efeitos de parâmetros como temperatura, tempo, presença de SO_2 (gasoso e adicionado por borbulhamento na solução), concentrações de tiouréia e de íon férrico.

Gabra (1984) desenvolveu um estudo cinético da lixiviação de um concentrado pirítico contendo 50 gAu/t por soluções de tiouréia. Ele observou que o emprego de oxigênio puro ou do ar como agente oxidante não foi necessário em razão do alto teor de ferro(III) no concentrado.

Nomvalo (1986) estudou o emprego de tiouréia para a extração de ouro presente em resíduos da lixiviação ácida de urânio na África do Sul. Como a tiouréia é empregada também em meio ácido, tornou-se tecnicamente possível a extração direta do ouro sem necessidade de neutralização da polpa.

Sandberg e Huiatt (1986) investigaram a recuperação de ouro, prata e chumbo de um sulfeto complexo de chumbo e zinco, tendo obtido recuperações da ordem de 85% de Au e Ag.

Saucedo *et al.* (1987) usaram tiouréia para dissolução de ouro e prata de um concentrado contendo 50 gAu/t e 365 gAg/t. As extrações máximas alcançadas foram de 95,8% para o Au e 95,3% para Ag, mas a decomposição da tiouréia durante o processo de dissolução não foi discutida em detalhe.

Eisele, J.A. *et al.* (1988), em um estudo publicado pelo U. S. Bureau of Mines, compararam os resultados obtidos empregando cianeto e tiouréia em 14 minérios com diferentes teores de ouro e prata. Os resultados indicaram ser o cianeto mais eficiente na grande maioria dos casos. A tiouréia provavelmente só deveria ser considerada em situações muito específicas como, por exemplo, em sistemas de lixiviação compelidos, por quaisquer motivos,

a operar em meio ácido. Conclusão semelhante foi apresentada por Van Staden e Laxen (1989) ao sereferirem à lixiviação *in-situ* de ouro em galerias subterrâneas na África do Sul.

Prasad *et al.* (1991), referindo-se a minérios com baixos teores de ouro (menos de 1,5 g Au/t), indicaram a possibilidade de uso da tiouréia para lixiviação em pilha ou *in-situ*.

A obtenção de ouro a partir de materiais secundários não metálicos, foi investigada pela primeira vez por Becker *et al.* (1983). Neste caso, a matéria-prima consistiu de uma porcelana contendo ouro para fins ornamentais, com teores entre 10 e 100 g/t. O processo consistiu na lixiviação por solução de tiouréia seguida de recuperação do ouro por meio de resina de troca iônica.

Li e Miller (1999) estudaram a cinética da reação de dissolução do ouro por soluções de tiouréia adicionando diretamente o dissulfeto de formamidina como oxidante, ao contrário do que tem ocorrido nos demais estudos comentados acima, nos quais o dissulfeto de formamidina é formado durante a própria lixiviação, como produto intermediário do processo de decomposição oxidativa da tiouréia. Além disso, aparentemente, em algumas situações o consumo de tiouréia na extração de ouro pode ser drasticamente reduzido com a adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em pó na solução lixiviante (Deng *et al.*, 2001). Neste caso foi observado que o sulfito de sódio controla a decomposição da tiouréia e dificulta a formação de enxofre elementar, responsável pela formação de filmes sobre as partículas de ouro, dificultando o acesso do reagente ao metal. A adição de sulfito pode significar uma possibilidade de mitigar o elevado consumo de tiouréia, aumentando as possibilidades de seu emprego como reagente alternativo.

Aplicação comercial

No mundo, pelo menos uma usina piloto foi comissionada pela New England Antimony Mines in Hillgrove, New South Wales, Inglaterra (Hisshion e Walter, 1984). Como a lixiviação com cianeto não se mostrou eficaz, optou-se por uma solução ácida de tiouréia, com sulfato férrico como oxidante, para solubilizar o ouro do concentrado de antimônio (estibinita, Sb_2S_3), previamente flotado, e com um teor de 30-40 gAu/t. O tempo necessário à dissolução foi de menos de 15 minutos e o metal foi posteriormente adsorvido com sucesso em carvão ativado, mesmo com um teor de ouro em solução tão baixo quanto 0,5 ppm. A tiouréia, cujo consumo específico foi menor do que 2 kg/t, pôde ser recirculada após reajuste do potencial redox com peróxido de hidrogênio.

Na usina de Sonora, Jamestown, nos Estados Unidos, a tiouréia foi também testada em escala piloto. O objetivo foi comparar esses resultados com os obtidos pelo processo tradicional de cianetação e estudar a possibilidade de aplicação em escala industrial (Chadwick, 1986).

Recuperação do ouro em solução

Uma importante revisão da literatura foi apresentada por Deschênes (1986). Pouco depois, vários métodos pelos quais o ouro pode ser recuperado de uma solução ácida de tiouréia

foram descritos também por Yen e Wyslouzil (1988), incluindo as técnicas de CIP (*carbon-in-pulp*) e RIP (*resin-in-pulp*).

O uso de resinas de troca iônica foi investigado por Sorensens e Bjerne (1988). A subsequente eluição do metal foi feita com solução de tiosulfato amoniacal, sendo o ouro removido sob a forma de complexo aniônico com o íon tiosulfato.

Shibata *et al.* (1987) investigaram a ação de vários solventes orgânicos comerciais na recuperação de ouro presente em soluções de tiouréia. O melhor resultado foi obtido com uma solução de 50% v/v de tri-n-octilamina (TOA), que propiciou extração superior a 92%.

Deschênes (1987) investigou a recuperação pela técnica de redução pelo hidrogênio gasoso sob pressão, em um projeto onde outras técnicas foram também investigadas.

Rosato *et al.* (1990) estudaram a recuperação, pela técnica de CIP, d ouro e prata solubilizados em uma etapa prévia de lixiviação de um resíduo oriundo da extração de zinco. Ainda com relação à adsorção em carvão ativado do ouro complexado pela tiouréia, Lu e Bai (1992) apresentaram resultados de um estudo sobre a cinética e mecanismo desta etapa.

A adsorção do complexo ouro-tiouréia em material carbonoso produzido a partir de casca de arroz foi investigada por Nakbanpote *et al.* (1999). Neste caso, o objetivo foi o aproveitamento de cascas de arroz disponíveis na Tailândia. Os resultados revelaram que o material fabricado com casca de arroz, processado a 300°C, pode ser utilizado com êxito como uma alternativa para adsorção de complexos ouro-tiouréia.

Juarez e Dutra (2000) investigaram a eletro-recuperação de ouro a partir de soluções de tiouréia. Os testes indicaram que a redução do ouro é favorecida por baixas concentrações de tiouréia e de dissulfeto de formamidina. Teoricamente, o ouro pode também ser recuperado eletroliticamente a partir de soluções contendo uma mistura de tiouréia e álcool (Urbanski *et al.*, 2000). Neste caso, a solução foi obtida da etapa de eluição do ouro previamente adsorvido em carvão ativado, após ser lixiviado com tiouréia.

Considerações físico-químicas

A tiouréia, cuja fórmula química é $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, é uma substância orgânica de cor branca, cristalina, solúvel em água e álcool, com ponto de fusão de 180-182°C. À temperatura ambiente, a solubilidade da tiouréia é de cerca de 140 g/l (Kirk-Othmer, 1978). As estruturas químicas da uréia e da tiouréia estão representadas na **Figura 1**.

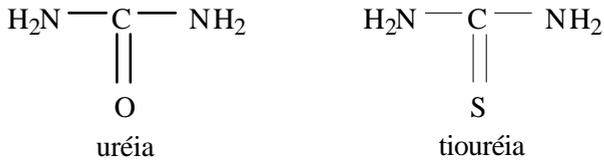
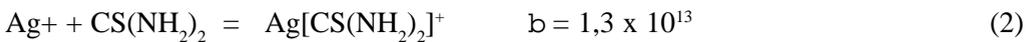
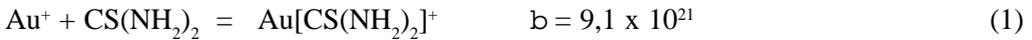


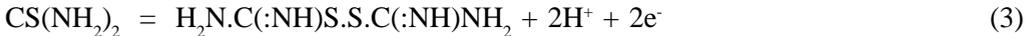
Figura 1 - Estruturas químicas da uréia e da tiouréia

Comercialmente, a tiouréia pode ser obtida pela reação do gás sulfídrico (H₂S) com cianamida (NC-NH₂), (Kirk-Othmer 1982): A tiouréia reage com ouro e prata em solução aquosa para formar complexos catiônicos estáveis. Simplificadamente:



O complexo auroso é praticamente a única espécie ouro-tiouréia solúvel em água.

A lixiviação de minérios de ouro com tiouréia é normalmente conduzida em pH em torno de 1,5. Em pH acima de 3,5, a tiouréia se oxida com a formação do dissulfeto de formamidina não protonado, FMDH₆ (Reddy e Krishnan, 1970), conforme a reação:



Em meio ácido (pH abaixo de 5,5), a tiouréia pode se oxidar para formar o dissulfeto de formamidina protonado, FMDH₂₊₈, cuja fórmula é vista na **Figura 2**. O potencial redox para o par tiouréia/FMDH₈₊₂ foi determinado como sendo de aproximadamente 0,42 V (ENH) (Preisler e Berger, 1947).

O potencial padrão para a reação de dissolução do ouro pela tiouréia é de 0,38 V. Portanto, em meio ácido é o FMDH₂₊₈ que age diretamente sobre o ouro como agente oxidante, produzindo o complexo segundo a reação:



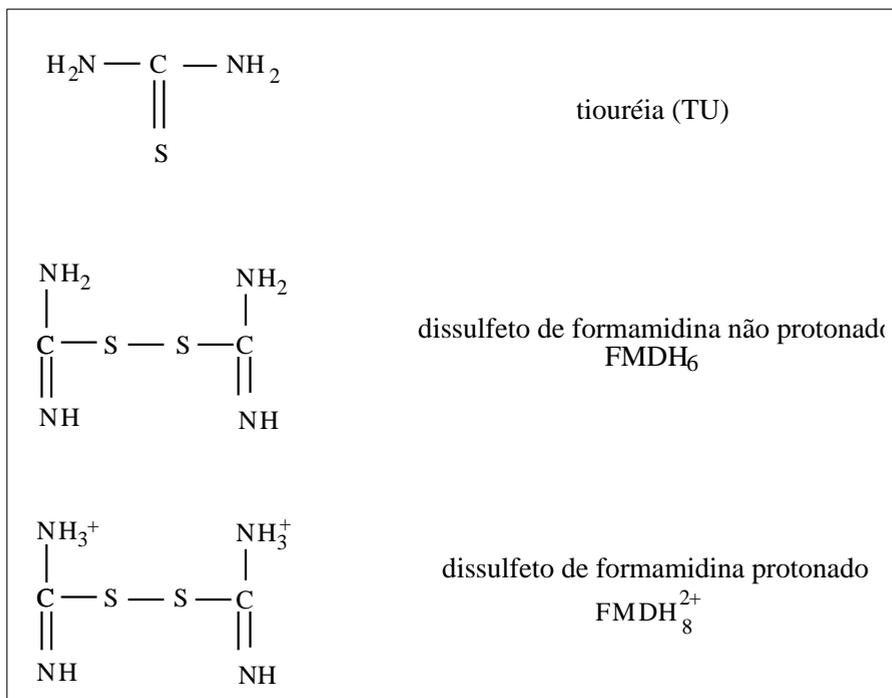
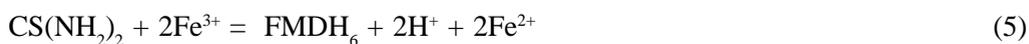


Figura 2 – Representação química da tiouréia e do dissulfeto de formamidina, seu produto imediato de oxidação.

O agente oxidante mais utilizado na lixiviação de ouro é o íon férrico, o qual age diretamente sobre a tiouréia, de acordo com a reação:



Outros oxidantes, como por exemplo peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido de Caro (H₂SO₅), já foram também utilizados (Huyhua e Gundler, 1986).

A **Figura 3** mostra o diagrama Eh x pH do sistema ouro-tiouréia a 25oC, publicado por Gaspar *et al.* (1994). Nele se observa a área onde o complexo formado pela reação 4 acima é termodinamicamente estável. As linhas tracejadas delimitam a região de estabilidade da água.

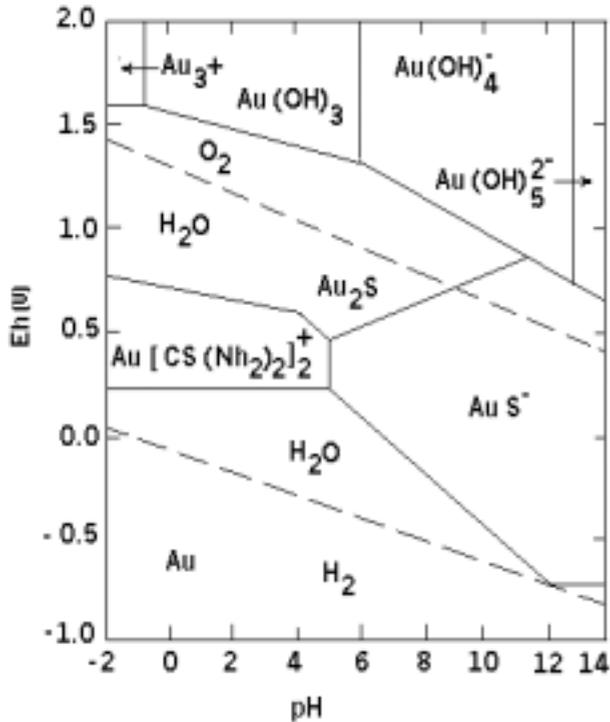
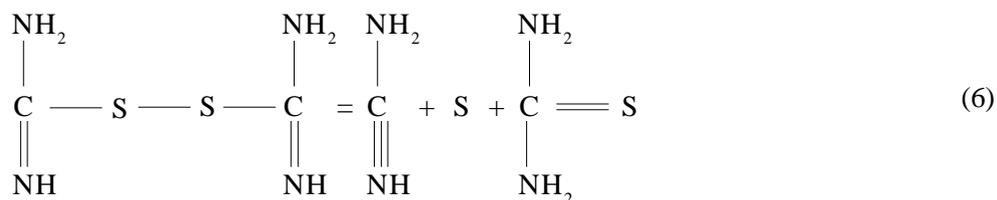


Figura 3 – Diagrama Eh x pH do sistema ouro – tiouréia – água: [tiouréia] = 10⁻¹M; [Au] = 10⁻⁶ M (Gaspar *et al.*, 1994)

É importante enfatizar que, no mecanismo de dissolução do ouro, a formação do FMDH₈2⁺, produto imediato da oxidação da tiouréia, é um passo preliminar indispensável. Entretanto, o FMDH₈2⁺ é menos estável do que a tiouréia, decompondo-se irreversivelmente em uréia e sulfato. Este fato torna necessário um cuidadoso controle do potencial de oxidação-redução durante o processo, de modo a minimizar a decomposição oxidativa da tiouréia.

Convém repetir que os processos acima descritos ocorrem em meio ácido. Por outro lado, em meio alcalino, o dissulfeto de formamidina apresenta-se na forma não protonada, FMDH₆, a qual se decompõe para formar enxofre elementar, tiouréia e cianeto, de acordo com a reação:



Em estudo eletroquímico Groenewald (1975) observou que os sobrepotenciais de oxidação abaixo (e próximos) de 0,4V produzem superfícies de ouro limpas e taxas de dissolução relativamente elevadas. Acima deste valor, o metal apresenta superfície escurecida, sugerindo a presença de enxofre elementar. Ademais, os voltamogramas apresentavam um declínio da densidade de corrente (com um correspondente declínio na taxa de dissolução de ouro) em sobrepotenciais de oxidação superiores a 0,4 V. Tal diminuição foi atribuída a uma rápida oxidação da tiouréia e ao recobrimento da superfície do metal pelos produtos de sua oxidação

Uma das sugestões para minimizar a decomposição oxidativa da tiouréia, como já visto (Schulze, 1984), consiste na adição de agentes redutores, como o SO_2 . Este procedimento, entretanto, nem sempre produz os resultados esperados (Nomvalo, 1986).

Coletando os dados termodinâmicos então disponíveis, Hiskey e Atlury (1988) elaboraram um diagrama Eh x pH simplificado para o sistema tiouréia-água, apresentado na **Figura 4**. As espécies consideradas para a obtenção deste diagrama encontram-se na **Figura 2**.

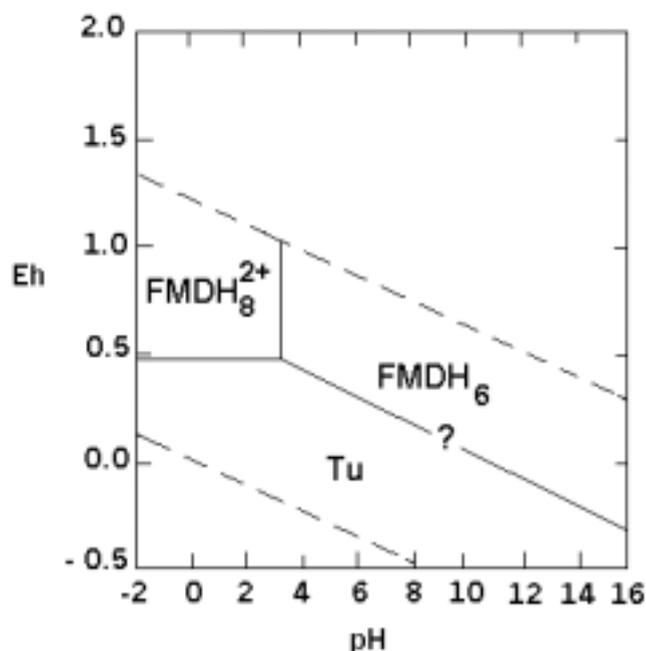


Figura 4 – Diagrama Eh x pH para o sistema tiouréia-água (Hiskey e Atlury, 1988).

Em comparação com o cianeto, a lixiviação com tiouréia apresenta algumas vantagens:

- as velocidades de reação iniciais podem ser até dez vezes mais elevadas;
- o consumo de tiouréia na presença de metais como cobre e ferro tende a ser menor, uma vez que esses elementos formam complexos com o cianeto, elevando o consumo deste reagente;
- vários oxidantes podem ser empregados com a tiouréia, entre os quais o íon férrico, o peróxido de hidrogênio, o hipoclorito de sódio e outros.
- alguns minérios refratários à cianetação podem apresentar melhores resultados quando tratados com solução de tiouréia.

Em contrapartida, a lixiviação com tiouréia requer um cuidadoso controle de pH, da concentração do reagente e, principalmente, do potencial de oxidação-redução no meio.

3. BROMO

Histórico

O brometo (Br⁻) forma complexos estáveis com o ouro em meio ácido ou neutro. Data do século XIX o conhecimento de que o bromo (Br₂) é capaz de oxidar o ouro. O processo foi inicialmente descrito por Duflos e Lange, em 1840, conforme citado por Rose (1894). Naquele trabalho pioneiro, o ouro foi oxidado pelo bromo e complexado pelos íons brometo, estabilizando-se em solução.

No entanto, a utilização do bromo não tem encontrado respaldo industrialmente, sobretudo pelos seguintes motivos:

- o bromo é corrosivo;
- o bromo possui uma elevada pressão de vapor, o que facilita a liberação de vapores lacrimojantes (à pressão atmosférica, o ponto de ebulição do bromo encontra-se pouco acima de 50°C) (Dreisinger, 1989; Kirk-Othmer, 1982).

No final dos anos 80, a companhia Great Lakes Chemical Corporation, dos EUA, desenvolveu o reagente 1,3-dibromo-5,5-dimetilidantoina, usado em um reagente de lixiviação que recebeu o nome comercial de Geobrom 5500. A sua estrutura química é apresentada na **Figura 5** (Great Lakes, 1989). Segundo a empresa, esse reagente apresenta pressão de vapor inferior à do bromo, é menos corrosivo e atua simultaneamente como oxidante e complexante para a dissolução do ouro (Great Lakes, 1991).

Em seguida, percebeu-se que o Geobrom 5500, embora eficiente para dissolver o ouro, tornava os custos de operação proibitivos. Por esse motivo, foi posteriormente substituído por um novo reagente, totalmente inorgânico, denominado Geobrom 3400, cujo uso é patentado (Howarth et al., 1990; Great Lakes Material Safety Data Sheet, 1991).

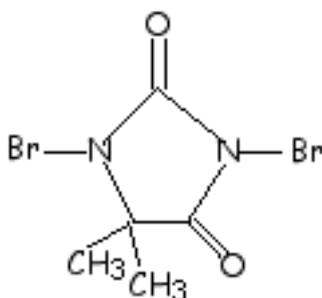


Figura 5 - Estrutura química do Geobrom 5500 (Great Lakes Chemical Corp., 1989).

Não existe grande número de publicações tratando especificamente da dissolução de ouro pelo sistema bromo/brometo. A maioria emprega o Geobrom 3400 como reagente principal. Pesic e Sergent (1991) sugerem que a taxa de dissolução com este produto pode ser aproximadamente 10 vezes superior àquela obtida na cianetação convencional. Uma comparação entre a lixiviação com Geobrom 5500 e a cianetação convencional é apresentada por Sergent *et al.* (1989), que trabalharam com um concentrado sulfetado refratário contendo 85% de pirita.

Em trabalho semelhante, Dadgar (1990) compara os resultados obtidos com cianeto e Geobrom 3400 em dois concentrados refratários previamente ustulados a 650-750°C, contendo cerca de 250 gAu/t e 450 gAu/t. O teste com bromo levou 6 horas para dissolver 95% do ouro, enquanto que com o cianeto requereu entre 24 a 48 horas.

Fink e Putnam (1942) patentearam um processo no qual a dissolução de ouro em uma solução contendo bromo é acelerada pela presença de íons brometo e/ou cloreto, envolvendo ainda a adição de oxidantes como cloro ou hipoclorito. Em trabalho patenteadado (von Michaelis, 1987; Kalocsai, 1987), a adição de um agente oxidante com um cátion protônico, tal como o NH_4^+ , foi sugerida como forma de acelerar a taxa de dissolução de ouro em uma solução contendo bromo livre. Lorenzen *et al.* (1993) sugerem ainda a possibilidade de oxidar o ouro eletroquimicamente para dissolvê-lo em uma solução contendo íons brometo.

A extração de ouro de alguns minérios com soluções contendo íons brometo foi testada, comparando-se os resultados com o cianeto (Trindade *et al.*, 1995). Em algumas condições, a dissolução com o sistema bromo foi superior ao cianeto, mas de uma forma geral o sistema apresentou-se complexo, especialmente com relação à manutenção do potencial redox ao longo do processo.

A recuperação do ouro das lixívias foi estudada por diversos pesquisadores. Pesic e Storhok (1992) investigaram a adsorção do ouro em carvão ativado a partir de uma solução contendo bromo e íons brometo. O ouro foi adsorvido sob a forma do complexo AuBr_4^- e a presença de bromo livre em solução reduziu a taxa de adsorção do ouro, em razão da adsorção competitiva do próprio bromo no carvão.

Mensah-Biney *et al.* (1992) dissolveram 1,0 g de ouro em uma solução contendo NaBr e Geobrom 5500 e estudaram a adsorção do metal em uma resina trocadora de ânions, obtendo adsorção acima de 90%).

Dadgar e Sanders (1990) utilizaram também resinas de troca iônica para recuperar ouro de soluções contendo Geobrom 3400. Foram obtidas recuperações superiores a 99%, sendo o equilíbrio atingido em cerca de 3 horas em todos os casos.

Howarth *et al.* (1990) sugerem que os custos do emprego do sistema bromo/brometo podem ser reduzidos se o reagente for eletroquimicamente regenerado e reciclado ao circuito de lixiviação. Para testes dessa natureza, foi utilizado um minério previamente ustulado a 750°C, contendo 4,86 g Au/t.

Considerações físico-químicas

O bromo é um elemento não metálico da família dos halogênios. À temperatura e pressão ambientes apresenta-se como um líquido corrosivo, escuro, de cor avermelhada. Possui alta pressão de vapor e seu odor é bastante irritante aos olhos e às vias respiratórias. Uma de suas principais aplicações é como reagente anti-chama para materiais poliméricos.

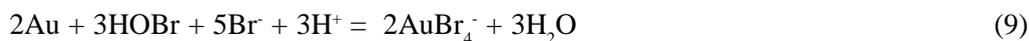
Muitas das reações do bromo (Br_2) são resultado de suas propriedades como poderoso agente oxidante. Na dissolução do ouro essa propriedade é igualmente importante. Em uma solução ácida contendo o íon brometo (Br^-), adicionado como NaBr, por exemplo, o ouro metálico é oxidado a Au^I ou Au^{III} em presença de bromo e mantido em solução sob a forma de complexos com AuBr_2^- ou AuBr_4^- . O diagrama Eh x pH do sistema Au-Br em solução aquosa está representado na **Figura 6**. O complexo auroso, AuBr_2^- , é formado em meio ácido ou neutro, em potenciais em torno de 0,79 V (ENH). Em potenciais mais elevados (a partir de 0,90 V), forma-se o complexo áurico, AuBr_4^- . O potencial padrão para o par Br_2/Br^- em água é de 1,087 V. A reação de dissolução é comumente representada por:



O íon brometo é o agente complexante e o bromo, o agente oxidante. Liebhafsky (1934), no entanto, mostrou que o bromo hidrolisa-se com formação de ácido hipobromoso, HBrO , de acordo com a reação:



O HOBr é, efetivamente, o agente oxidante. O ouro pode então ser dissolvido segundo a reação



A geração do bromo *in situ* é possível pela oxidação do brometo pelo cloro ou hipoclorito, conforme sugerido por Fink e Putnam (1942). As reações podem ser representadas por:



O emprego de outros agentes oxidantes, como íon férrico, peróxido de hidrogênio e oxigênio, adicionados em conjunto ou não, a uma solução contendo íons brometo é uma possibilidade já considerada (Trindade *et al*, 1994). Neste caso, os testes foram conduzidos em um sistema de disco rotativo, bem como com minérios. No mesmo estudo, verificou-se ser possível a utilização do Fe^{3+} como único oxidante, mas a taxa de dissolução foi baixa.

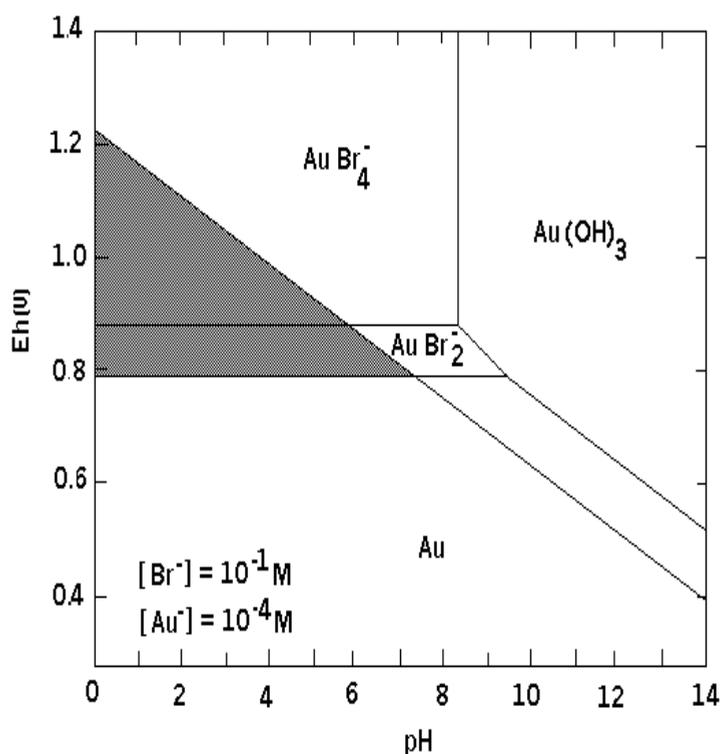


Figura 6 - Diagrama Eh x pH para o sistema Au - Br- em solução aquosa (25°C).

Isoladamente, o peróxido de hidrogênio não produziu resultados satisfatórios (Trindade *et al.*, 1994, Bray e Livingstone, 1923) uma vez que, à temperatura ambiente, o H_2O_2 funciona tanto como oxidante do brometo (reação 12) quanto como redutor do bromo (reação 13).



A soma das reações 12 e 13 corresponde à decomposição do peróxido de hidrogênio a água e oxigênio:



Huyhua e Gundler (1986) mencionam um outro reagente, denominado Bio-D, comercializado nos Estados Unidos. Contudo, testes de laboratório não encontraram vantagem no seu uso, comparativamente ao cianeto e nenhum trabalho em escala piloto foi amplamente divulgado até o momento.

Em comparação com o cianeto e à tiouréia, as principais vantagens do sistema bromo/brometo para lixiviação de ouro são:

- apresenta taxas de dissolução elevadas;
- não é excessivamente tóxico (embora o manuseio do bromo exija cuidados, incluindo-se a linha Geobrom de reagentes);
- pode ser utilizado em larga faixa de pH (neutro a ácido) e, portanto, pode ser útil em situações onde o emprego do cianeto demande a neutralização do material a ser lixiviado;

Em contrapartida, podem ser citadas desvantagens tais como:

- o emprego do bromo está ainda longe de ter aceitação industrial e sobrepujar o desenvolvimento tecnológico alcançado pelo processo de cianetação;
- os custos agregados ao bromo ainda não foram devidamente avaliados;
- a recuperação do ouro de soluções contendo bromo ainda não foi devidamente estudada.

4. CLORO E IODO

Histórico

O cloro foi usado na lixiviação de minérios e concentrados de ouro na segunda metade do século XIX, sobretudo na Austrália e nos EUA (Marsden e House, 1992). No início do século XX, porém, foi sendo gradualmente substituído pelo cianeto. A prática da cloração na Austrália foi descrita no início do século por Clark (1904). Tanques de percolação (ou

vats) permitiam elevadas extração de ouro. A polpa com o minério era submetida à cloração passando-se gás cloro (Cl_2) gerado externamente ou *in situ*, seja pela ação do ácido sulfúrico sobre cloreto de sódio ou eletroliticamente.

A taxa de dissolução de ouro com cloro pode ser muito mais elevada do que a com cianeto, sobretudo porque uma concentração alta de cloro e cloreto pode ser mantida em solução. Além disso não existe tendência de passivação da superfície do ouro durante a cloração. Entretanto, são necessárias condições fortemente oxidantes para promover a formação do complexo (AuCl_4^-) e mantê-lo em uma região de estabilidade termodinâmica. A presença de prata pode diminuir a taxa de dissolução com a formação de um filme de cloreto de prata insolúvel (Marsden e House, 1992).

O cloreto reage preferencialmente com sulfetos. Embora, a princípio, essa característica possa ser considerada uma vantagem, o elevado consumo de cloro (cerca de 8 mol/mol pirita) implica em custos proibitivos e, portanto, somente minérios com alto teor de ouro podem ser tratados economicamente. A ustulação prévia tende a diminuir o consumo de cloro na etapa de lixiviação. A recuperação do ouro pode ser feita com resina na lixiviação (*resin in leach*) (Li *et al.*, 1995). Metais como cobre e zinco se dissolvem com facilidade na solução. Nas condições necessárias para dissolver o ouro, o cloro irá provavelmente reagir com esses metais e ser consumido. A presença de material carbonoso na ganga também implica em consumo adicional do reagente. Alternativas incluem a lixiviação prévia de um minério oxidado contendo Au e Cu com ácido para remover o cobre e, em seguida, a lixiviação com cloro para dissolver o ouro (Khazelov *et al.* 1975, Ramadorai, 1993).

Em seu trabalho Fagan (1992) utilizou o sistema cloro/cloreto para lixiviar ouro de aluvião. Os resultados revelam que partículas de ouro de até cerca de 3 mm de diâmetro podem ser totalmente dissolvidas por este processo.

Já para minérios contendo material carbonoso, a presença de carvão ativado na lixiviação clorídrica (*carbon in leach*) proporcionou a recuperação de mais de 90% do ouro, em comparação com os 20% obtidos na lixiviação clorídrica simples ou na cianetação (Sandberg e Greaves, 1991). Este processo foi denominado *carbon-in-chlorine* e pode ser útil no tratamento de minérios contendo material carbonoso, a fim de evitar o *preg robbing*.

Um outro sistema de lixiviação que tem recebido alguma atenção é o composto por iodo e íons iodeto. O iodo atua como agente oxidante e o iodeto como complexante. As primeiras aplicações desse sistema tinham a intenção de recuperar ouro de equipamentos eletrônicos descartados ou de sucatas semelhantes (Homick, 1976; Wilson, 1973; Angelidis *et al.*, 1995; Qi e Hiskey, 1993). A taxa de dissolução do ouro apresentou-se proporcional às concentrações de iodo e iodeto e não foi marcadamente afetada por mudanças de pH na faixa de 2 a 10. A taxa obtida em uma solução $5 \times 10^{-3} \text{M I}_2$ e $1 \times 10^{-2} \text{M NaI}$ foi comparável àquela obtida em cianetação convencional, com cerca de $2,8 \times 10^{-3} \text{M KCN}$.

Outros oxidantes tais como o hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e oxigênio, foram utilizados com soluções de íons iodeto (Davis e Tran, Qi e Hiskey, 1991), sem efeito significativo na dissolução de ouro.

O fluxograma conceitual de um circuito de lixiviação *in situ* de minério de ouro de aluvião por soluções de iodo-iodeto foi proposto por Jacobson e Murphy (1989). Uma adaptação desse fluxograma é apresentada na **Figura 7**. Foi sugerida uma solução contendo 9g/l NaI e 1g/l I₂, em uma faixa de pH de 3,5 a 9,5. A recuperação do ouro da lixívia seria feita por uma célula eletrolítica com uma membrana semi-permeável, após a qual o iodo poderia ser regenerado. O iodeto seria recuperado por uma resina de troca iônica. O processo foi considerado econômico e aceitável sob o ponto de vista ambiental.

Uma solução contendo iodo-iodeto foi também usada para tratar concentrados auríferos de pirita-arsenopirita, submetidos a ustulação prévia (Angelidis e Kydros, 1995). A dissolução do ouro foi rápida e seletiva, mas houve excessivo consumo do agente lixiviante, atribuído principalmente a reações paralelas com prata, chumbo e cobre presentes, os quais formam compostos insolúveis. Estes resultados sugerem que o consumo excessivo de reagente parece ser comum aos halogênios (cloro, bromo e iodo). A reciclagem desses reagentes em circuitos fechados deve, portanto, ser constantemente considerada.

É interessante salientar que a aplicação de um sistema misto contendo tiocianato e iodeto pode reduzir significativamente o consumo de iodo em virtude do sinergismo que ocorre nesse sistema misto (Barbosa-Filho e Monhemius, 1994).

A cinética de dissolução de ouro em uma solução contendo iodo/iodeto foi estudada por Meng e Han (1996), utilizando oxigênio sob pressão, em autoclave. Foram investigados Os efeitos da velocidade de agitação, temperatura, pressão parcial de oxigênio e concentração dos reagentes sobre a taxa de dissolução.

A recuperação do ouro de soluções contendo iodo/iodeto não foi amplamente investigada. Carvões ativados carregados com ouro dissolvido em soluções de halogênios foram caracterizados por análise termogravimétrica (Hiskey e Qi, 1996). Estas análises (TGA e DTA) confirmaram a existência de espécies dos halogênios dentro da microestrutura do carvão. Os resultados sugeriram que o mecanismo de adsorção do ouro pelo carvão varia conforme o ligante, o mesmo ocorrendo com a afinidade dos respectivos complexos pelo carvão ativado. Esta afinidade varia na ordem Au-I > Au-Br > Au-Cl.

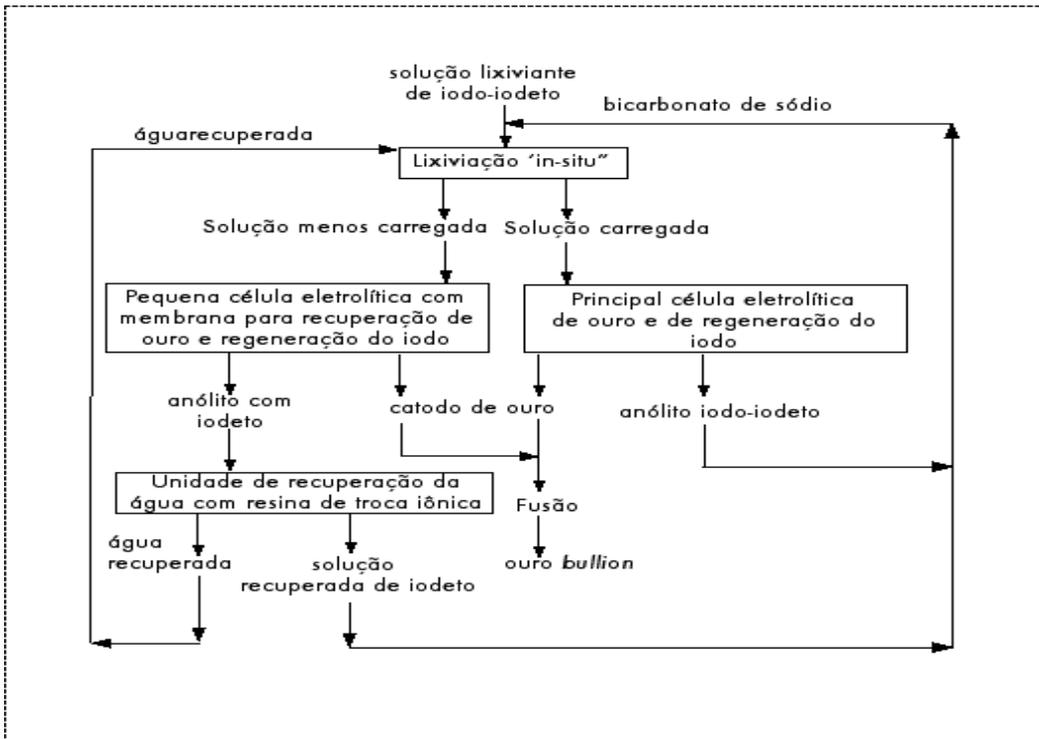


Figura 7 - Fluxograma conceitual de processo de lixiviação *in situ* de minério de ouro de aluvião, usando solução de iodo-iodeto (adaptado de Jacobson e Murphy, 1989).

Considerações físico-químicas

Assim como nos demais processos, na dissolução do ouro por soluções de íons cloreto a presença de um oxidante é fundamental. O cloro (Cl_2) na presença de cloreto dissolve rapidamente o ouro metálico formando o complexo AuCl_4^- . A reação ocorre rapidamente, em pH abaixo de 2,5, ou seja:



O complexo áurico AuCl_4^- é a única espécie estável nas condições passíveis de serem encontradas em sistemas de lixiviação, e.g., 10-2M Cl^-). A existência da espécie AuCl_2^- em tais condições não é termodinamicamente viável, pois ocorre desproporcionamento de acordo com a reação:



O valor da constante de equilíbrio desta reação, correspondente à expressão abaixo, foi determinado por Hiskey e Atlury, 1988, como sendo igual a $1,3 \times 10^8$ a 25°C .

$$K_{eq1} = \frac{[\text{AuCl}_4^-] [\text{Cl}^-]^2}{[\text{AuCl}_2^-]^3}$$

Vê-se, portanto que há uma forte tendência do equilíbrio se deslocar para a direita.

A **Figura 8** apresenta o diagrama Eh x pH do sistema Au-Cl-H₂O a 25°C. É evidente a semelhança entre este diagrama e aqueles dos sistemas Au-Br-H₂O e Au-I-H₂O (Figuras 6 e 9 respectivamente). A região cinza denota a área de estabilidade do complexo em solução aquosa, indicando que alixiviação deve ser efetuada em pH menor que cerca de 2,2 e potenciais acima 1,1 V. Vale mencionar que o potencial padrão para o par Cl₂/Cl⁻ é E_o = 1,35 V (ENH), o que sugere a efetividade do Cl₂ como oxidadnte neste sistema de lixiviação.

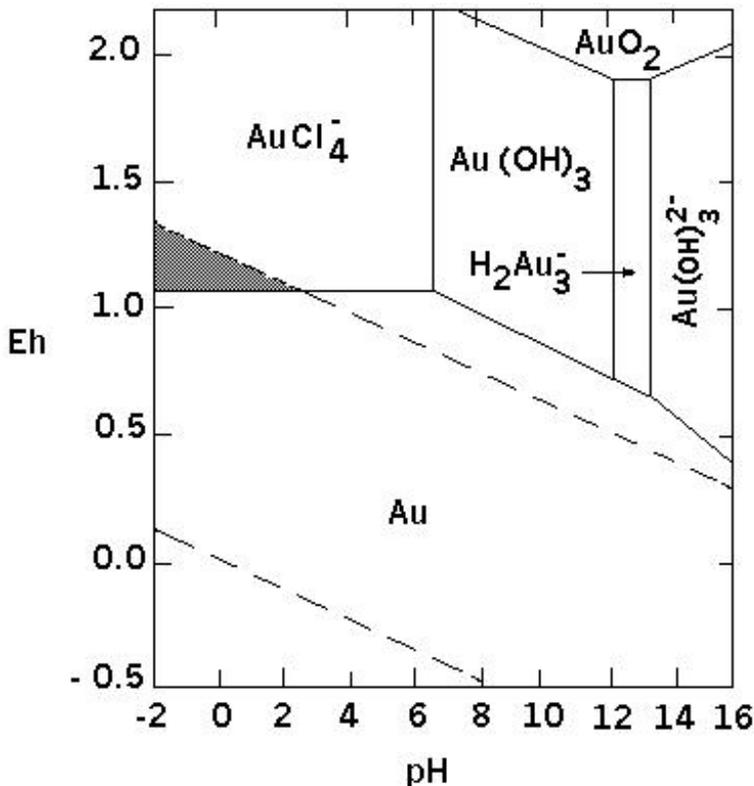


Figura 8 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-cloro-água a 25°C. [Cl] = 0,01M, [Au] = 5x10⁻⁵M (Hyskey e Atlury, 1988).

Hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e/ou íons férrico são teoricamente oxidantes capazes de promover a dissolução de ouro nesse sistema, com desempenho semelhante àquele já visto com o bromo (Trindade *et al.* 1994).

Sandberg e Huiatt (1986) utilizaram uma solução ácida de cloreto férrico na lixiviação de concentrados de galena, colocando vários metais em solução. A maior parte do ouro permaneceu no resíduo, o qual continha também enxofre elementar.

Oxigênio e hipoclorito de sódio em autoclave também já foram testados com o objetivo de aproveitar temperaturas mais elevadas (Demopoulos et al., 1989; Yen e Pindred, 1989). Condições típicas foram da ordem de 200°C, 689 kPa, 50% NaClO, 20% HCl e 20g/l NaCl. Foram obtidas extrações superiores a 90%, em alguns casos atingindo quase 99%.

No que se refer ao sistema iodo-iodeto, deve-se notar que o iodo. (sólido) é bastante insolúvel em água pura. Todavia, sua solubilidade aumenta na presença de íons iodeto. A dissolução se processa através da formação de poliodetos como I_3^- e I_4^{2-} além do I_2 aquoso. Espécies superiores a I_3^- não são, via de regra relevantes, pois as concentrações de iodeto nas lixiviações são no máximo de 0,1 M. O equilíbrio pode ser escrito simplificadamente por:



O diagrama Eh x pH do sistema Au-I-H₂O em solução aquosa está representado na **Figura 9** (Hiskey e Atlury 1988).

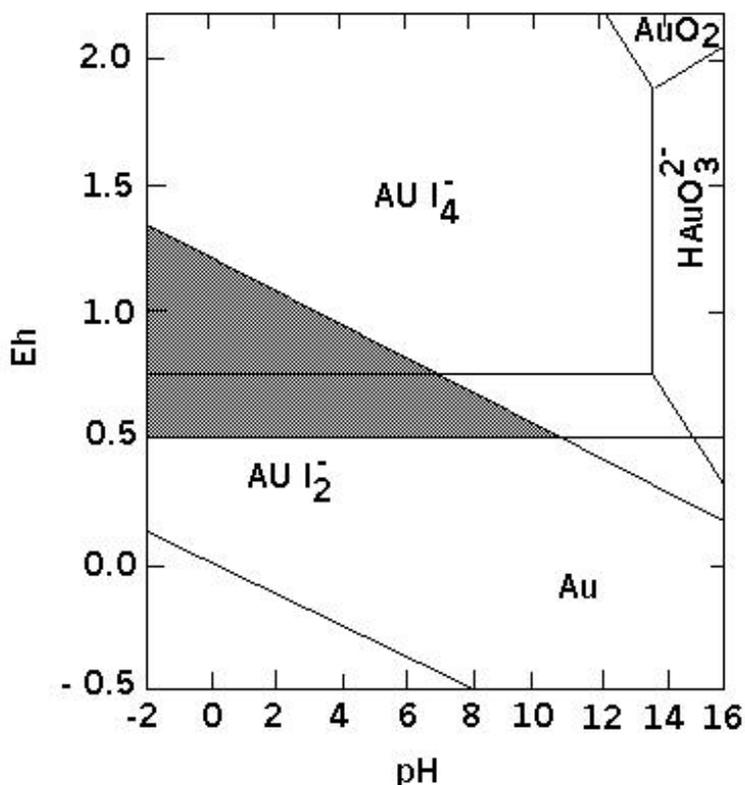


Figura 9 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-iodo-água a 250°C. $[I^-] = 0,01M$; $[Au] = 10^{-5}M$ (Hiskey e Atlury 1988).

O diagrama ilustra o campo de estabilidade do complexo AuI₂⁻, o qual atinge valores de pH superiores a 10 em um potencial até cerca de 0,15V; acima deste valor a espécie estável passa a ser o AuI₄⁻.

O iodo permite a formação de poli-iodetos solúveis. A reação 17 exemplifica este fato, indicando a formação do íon triiodeto. Esta se torna significativa quando as soluções contêm mais do que cerca de 10^{-3}M de iodo dissolvido. Poliiodetos só são formados em concentrações de iodo mais elevadas.

O I_3^- atua como oxidante no sistema de acordo com as reações:



Aplicando a equação de Nernst ao par I_3^-/I^- (reação 19) obtém-se:

$$E = 0,54 - 0.02967 \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]}$$

Se a concentração das duas espécies deste par for igual o potencial de oxidação será de cerca de 0,54 V, suficiente portanto para promover a oxidação do ouro e colocá-lo em solução como complexo com o íon iodeto.

Barbosa e Monhemius (1994) mencionam a possibilidade de usar o par iodo-tiocianato (SCN^-) para lixiviação do ouro, com o íon férrico atuando como oxidante. A vantagem do iodo-iodeto frente ao tiocianato é que as formas oxidadas I_2 e I_3^- são estáveis em água, o que não ocorre com as espécies $(\text{SCN})_2$ e $(\text{SCN})_3^-$, facilmente hidrolisáveis. A **Tabela 2** apresenta os potenciais padrão de meia-célula para os pares de brometo, iodeto e tiocianato em solução aquosa a 25°C (Bard et al., 1985).

Tabela 2
Potenciais padrão de meia-célula para os pares de brometo, iodeto e tiocianato em solução aquosa a 25°C (Bard et al., 1985).

Meia célula	Eh (V)
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^- (\text{aq})$	0,621
$(\text{SCN})_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{SCN}^-$	0,77
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^- (\text{aq})$	1,09
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	1,35

Os dados da **Tabela 2** situam o sistema iodo – iodeto como aquele que opera com os potenciais mais baixos, em comparação com os sistemas tiocianato, bromo e cloro.

5. TIOCIANATO

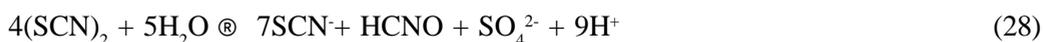
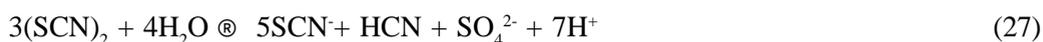
Histórico

A dissolução de ouro pelo tiocianato foi inicialmente comprovada pela por White (1905), no início do século XX. O tema foi retomado apenas em 1986 quando Fleming publicou os resultados de uma investigação sobre extração simultânea de ouro e urânio com soluções de sulfato-tiocianato (Fleming, 1986). A investigação foi desenvolvida com minérios piríticos ácidos da África do Sul. As soluções usadas tinham concentrações de NH_4SCN entre 0,05 e 0,26 M e Fe (III) foi adicionado inicialmente como agente oxidante, com adições eventuais de pirolusita, MnO_2 , para manter o potencial. O pH foi mantido constante entre 1 e 3, com valor ótimo de 1,5. Considerou-se que o ouro dissolvido permanecia em solução sob a forma de complexos com o íon tiocianato. O trabalho de Fleming buscava uma alternativa tecnológica que viabilizasse economicamente a produção de urânio da África do Sul, efetuando para tanto a co-extração do ouro nas mesmas condições de potencial e pH requeridos para a lixiviação do urânio em meio sulfúrico.

Posteriormente, os aspectos físico-químicos deste sistema foi estudado detalhadamente por Barbosa-Filho e Monhemius (1989, 1992, 1994).

Considerações físico-químicas

A dissolução do ouro pelo tiocianato requer potenciais relativamente elevados (acima de 600 mV), nos quais são produzidas espécies intermediárias tais como $(\text{SCN})_2$ e $(\text{SCN})_3^-$. Estas espécies desempenham papel fundamental no mecanismo de dissolução do ouro, agindo como oxidantes e, ao se reduzirem, como complexantes do metal. Resultados experimentais (Barbosa-Filho e Monhemius, 1989, 1992) mostraram que existe uma forte correlação entre os processos simultâneos de dissolução do ouro e de autoredução dos complexos de Fe(III)-tiocianato. O processo global de autoredução desses complexos pode ser explicado pelas reações:



Por serem as mais lentas, as reações 21 e 22 constituem a etapa controladora do processo. A espécie SCN^\cdot é um radical livre, altamente reativo, resultante da decomposição dos complexos férricos. Esta decomposição corresponde à chamada autoredução desses complexos, ou seja, à redução do Fe (III) a Fe (II) com a consequente liberação dos íons SCN^\cdot e formação do complexo ferroso.

As reações 23, 24 e 25 levam à produção de $(\text{SCN})_2$ e $(\text{SCN})_3^-$ (Barbosa-Filho e Monhemius, parte 2, 1994; Itabashi, 1984; Baxendale, 1968). Estas espécies estão relacionadas entre si pela reação 26. Não se espera que este equilíbrio se estabeleça em solução aquosa, em razão da rápida hidrólise do $(\text{SCN})_2$, que leva a produtos mais estáveis conforme as reações 27 e 28. À medida que a autoredução progride, ocorre a redução do potencial redox do sistema. Neste processo, as espécies intermediárias são produzidas e tem papel relevante no mecanismo de dissolução de ouro, agindo como oxidantes e, ao se reduzirem à SCN^\cdot , como complexantes do ouro, conforme já mencionado.

No diagrama Eh x pH do sistema Au – SCN – H_2O , apresentado na **Figura 10**, observa-se que o ouro pode ser dissolvido em meio ácido (tipicamente pH entre 1 e 2). Isto permite que oxidantes como Fe^{3+} , peróxido de hidrogênio ou dióxido de manganês sejam utilizados no processo. O potencial de lixiviação situa-se entre 600 e 700 mV (ENH). O ouro é dissolvido basicamente sob a forma dos complexos $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$. A distribuição dos complexos de ouro em função das atividades de SCN livre no sistema é vista nas **Figuras 11 e 12**, referente aos complexos com ouro (I) e ouro (III), respectivamente.

O mecanismo de dissolução do ouro em soluções de tiocianato corresponde às reações abaixo, nas quais o radical livre SCN^\cdot é produzido pelo processo de autoredução dos complexos ferro (III) - tiocianato (reações 21 a 28, acima) (Barbosa-Filho, 1992):



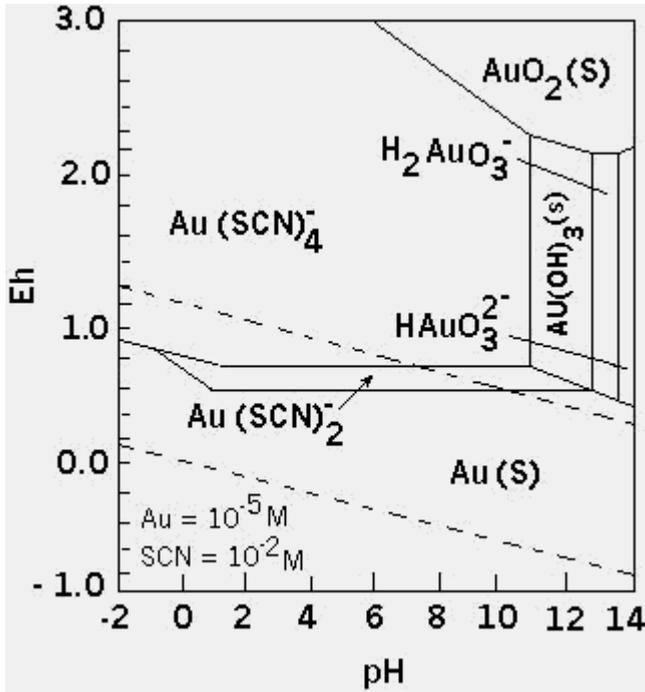


Figura 10 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-tiocianato-água a 25°C. [SCN] = 0,01M, [Au] = 10⁻⁵M (Barbosa e Monhemius, 1994)

O processo inicia-se com a adsorção do SCN (reação 29), seguida da formação do radical livre SCN[•] (reação 30), o qual oxida o ouro metálico formando o composto AuSCN adsorvido (reação 31). Este é então dissolvido pela ação do SCN[•] em solução (reação 32).

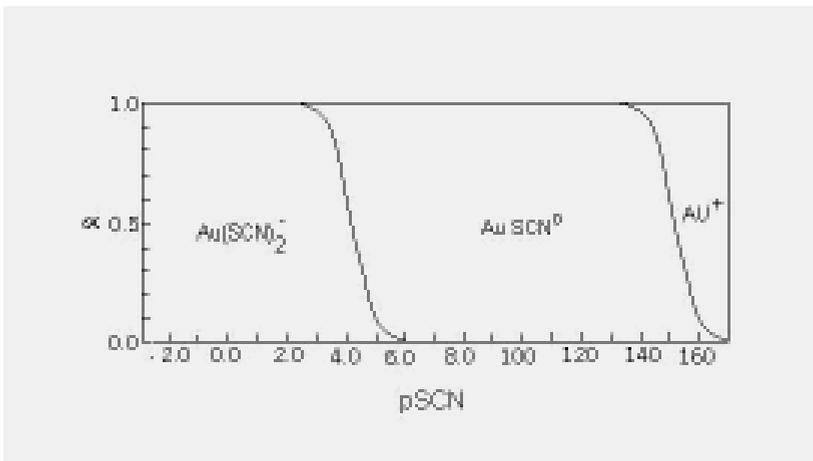


Figura 11 - Diagrama de distribuição dos complexos de ouro(I)-tiocianato (Barbosa-Filho, 1992)

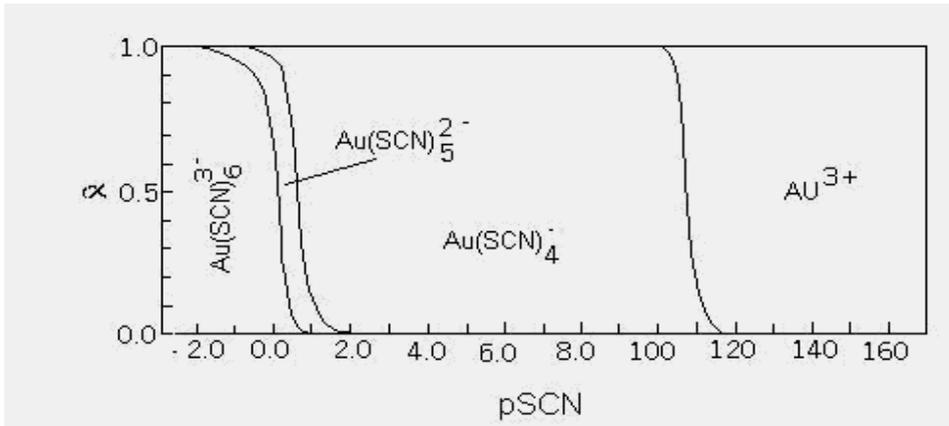


Figura 12 - Diagrama de distribuição dos complexos de ouro (III)-tiocianato (Barbosa-Filho, 1992)

A etapa seguinte, de recuperação do ouro dissolvido, ainda não foi amplamente investigada. Sabe-se, entretanto, que a adsorção em carvão ativado é tecnicamente viável (Ravaglia, 1996). A adsorção apresenta melhor rendimento em soluções contendo concentrações iniciais mais baixas de Fe^{3+} e tiocianato, sugerindo uma adsorção competitiva entre essas espécies.

Ainda sobre a lixiviação, um interessante efeito é observado quando se adiciona iodeto à soluções contendo $Fe(III)$ e tiocianato. Forma-se, assim, um sistema de lixiviação misto iodeto-tiocianato, cujo desempenho é ilustrado na **Figura 13** (Barbosa-Filho e Monhemius, 1994).

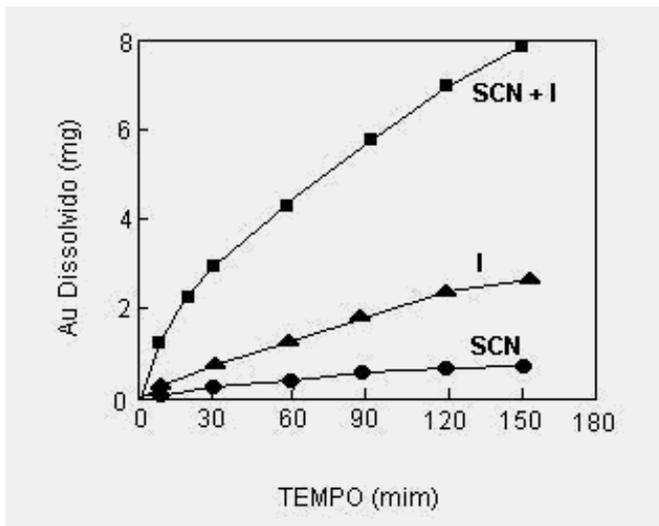


Figura 13 - Efeito da adição de íons iodeto sobre a dissolução de ouro de um disco rotativo em uma solução contendo $Fe(III)$ e tiocianato a $25^{\circ}C$ e $pH\ 1,5$. $[SCN^{-}] = 0,055M$, $[Fe^{3+}] = 0,055M$, velocidade de rotação de 700 rpm (Barbosa-Filho e Monhemius, 1994).

Nota-se um pronunciado efeito sinérgico, atribuído à participação de espécies mistas de iodo-tiocianato, particularmente I_2SCN^- e $I(SCN)_2$, no mecanismo de dissolução. Neste caso a taxa de dissolução é tão elevada quanto a obtida em sistemas como tiouréia e iodo/iodeto. Sobre este último, porém, a vantagem do sistema misto reside em permitir uma considerável diminuição da concentração de iodo (I_2) em solução.

6. TIOSSULFATO

Histórico

A possibilidade do uso do tiosulfato para extração de ouro e prata foi relatada pela primeira vez em 1857 no que se chamou processo von Panger (Liddel, 1945) e, logo em seguida, por White (1905), que se utilizou do tiosulfato e de vários agentes oxidantes para dissolver pedaços de folha de ouro. Essas tentativas, no entanto, foram esquecidas em razão do sucesso do processo de cianetação. Mesmo assim, pouco mais tarde, em 1912, Leher citava a formação de um complexo solúvel de tiosulfato com ouro.

Em 1957, Kakovskii publicou um estudo termodinâmico sobre a dissolução de metais nobres em sistemas compostos por amônia e tiosulfato.

Uma patente americana referente à recuperação de ouro e cobre de concentrados calcopiríticos foi concedida em 1978 à empresa Sherrit Gordon (Berezowsky et al, 1978).

Berezowsky e Sefton (1979) empregaram tiosulfato, amônia e uma mistura dos dois sistemas a fim de demonstrar a hipótese de que o ouro é dissolvido exclusivamente como um complexo com tiosulfato. Os autores também propuseram o uso de tiosulfato de sódio amoniacal para recuperar ouro e prata contido em resíduos provenientes de lixiviação sulfúrica de concentrados de cobre. Após duas horas de lixiviação a 40°C, foram obtidas extrações da ordem de 88% Au e 83% Ag, a partir de um material contendo 24,6% Cu, 5 g/t Au e 132,5 g/t Ag. Com base nesse estudo foi proposto um fluxograma conceitual simplificado, o qual é apresentado na **Figura 14**.

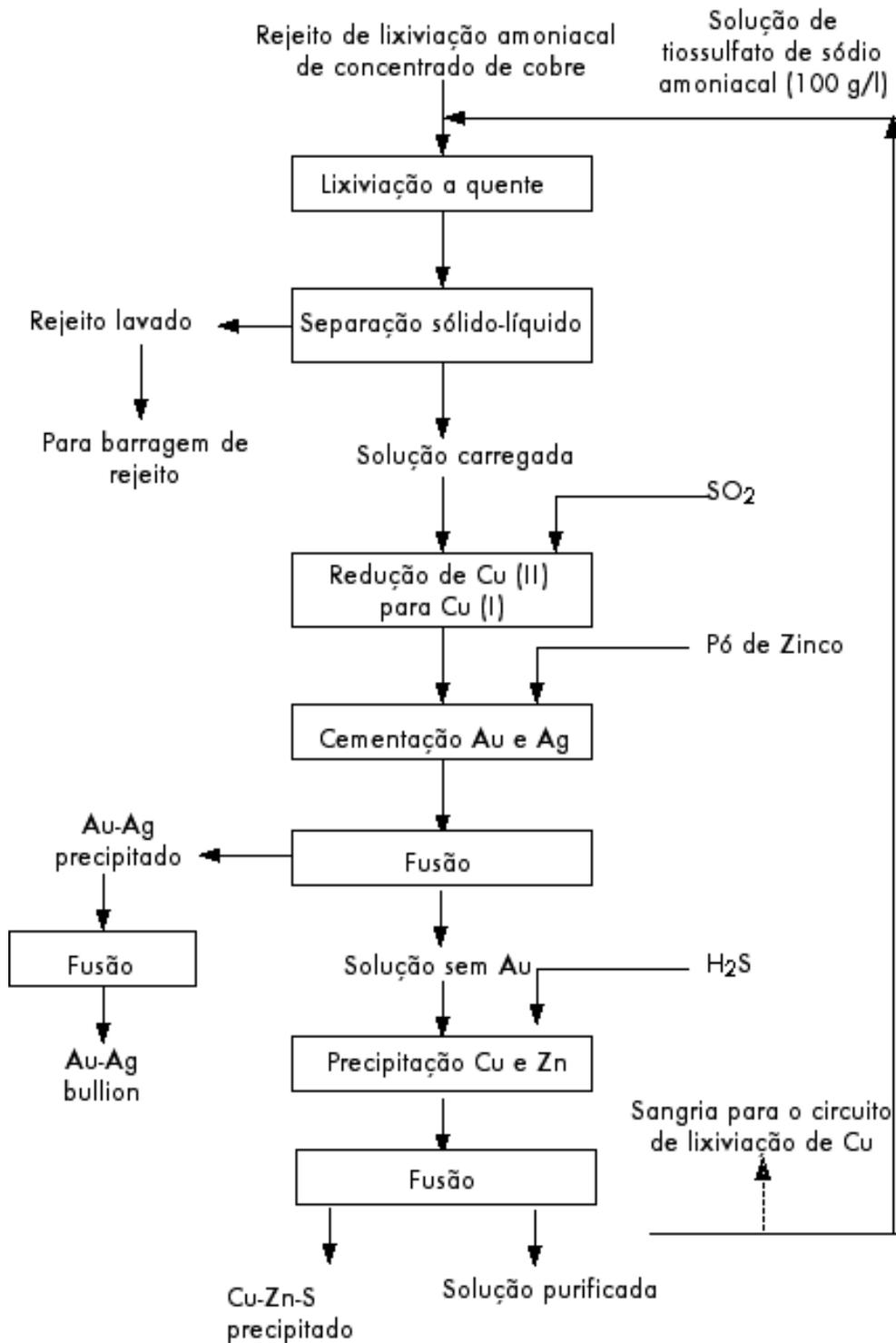


Figura 14 - Fluxograma simplificado do processo proposto por Berezowsky e Sefton (1979) para recuperação de ouro por lixiviação com tiosulfato de sódio amoniacal.

Tozawa e colaboradores (1981), em um importante trabalho, investigaram a ação do tiosulfato sobre amostras de folhas de ouro lixiviadas em autoclave e propuseram diversas explicações a respeito dos mecanismos de dissolução do metal, em diferentes temperaturas.

Block-Bolten e Torma (1986) estudaram a dissolução de ouro com tiosulfato em um rejeito de flotação de minério sulfetado. Outros pesquisadores investigaram o sistema tiosulfato, empregando também técnicas eletroquímicas (Langhans *et al.*, 1992; Tao *et al.* 1993; Li *et al.*, 1995; Yen *et al.*, 1999; Guan e Han, 1996).

Alguns dos raros estudos sobre a cinética de lixiviação foram desenvolvidos por Barbosa-Filho *et al.* (1994; 1997) e por Breuer e Jeffrey (2000). Aylmore e Muir (2001) revisaram o processo em termos do mecanismo de reação, termodinâmica, estabilidade do tiosulfato e opções quanto à recuperação do ouro dissolvido.

Estudos realizados com minérios brasileiros contendo elevado teor de Cu revelaram extração de ouro superior a 60%, após 24 horas de lixiviação, com um minério sem tratamento prévio e contendo cerca de 2,9% Cu e 2 g/t Au (Carageorgos e Trindade, 1999). Em outro trabalho, com amostras provenientes da mina de Igarapé Bahia da Companhia Vale do Rio Doce, foram alcançadas extrações de ouro superiores a 85% com minérios contendo de 1 a 5,2% de cobre total, após lixiviação por 24 horas (Freitas *et al.*, 2001). Os resultados foram considerados promissores, embora o consumo de tiosulfato tenha se mostrado demasiadamente elevado. De fato, esta parece ser um dos principais empecilhos para uma eventual aplicação industrial do tiosulfato como agente lixivante.

Schmitz *et al.* (2001) investigaram a recuperação de ouro contido em um minério com material carbonoso e fizeram uma comparação com a cianetação convencional, prejudicada pelo fenômeno do *pregrobbing*. Este fenômeno de pré-adsorção de ouro também foi investigado por Feng e Deventer (2001). Em ambos os casos foram propostos mecanismos e verificou-se que a ocorrência da pré-adsorção do complexo ouro-tiosulfato está intimamente associada à concentração de tiosulfato livre. A presença do tiosulfato pode, em princípio, reduzir consideravelmente ou mesmo eliminar a pré-adsorção.

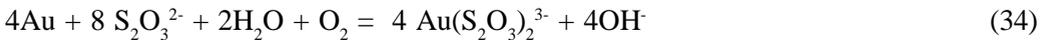
Barbosa-Filho *et al.*, (1997) investigaram aspectos fundamentais da lixiviação com tiosulfato utilizando um sistema de disco rotativo. Foram apresentadas conclusões relativas aos efeitos de diversos parâmetros tais como temperatura, pH e concentrações de reagentes.

Considerações Físico-Químicas

Kakovskii (1957) publicou um estudo termodinâmico sobre a dissolução de metais nobres em sistemas compostos por amônia e tiosulfato. A constante de instabilidade, K_2 , para o complexo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ foi calculada e apresentada conforme a reação:



A dissolução do ouro por soluções de tiosulfato em presença de oxigênio dissolvido corresponde à reação (Berezowsky e Sefton, 1979):

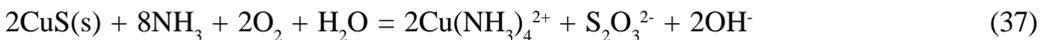


Nos testes em autoclave acima mencionados realizados por Tozawa e colaboradores (1981) a temperatura foi variada entre 18 e 180°C, verificando que a dissolução de ouro apresentava dois pontos máximos, um a 65°C e outro a 140°C. Este comportamento foi atribuído a três diferentes fatores. O primeiro seria um decréscimo da concentração de tiosulfato em razão de sua oxidação, a qual seria acelerada em temperaturas acima de 65°C. O segundo fator, ocorrendo simultaneamente ao primeiro, seria uma diminuição de íons cúpricos disponíveis para o processo, os quais estariam sendo precipitados sob a forma de CuS (s), segundo as reações:



O terceiro fator, ainda a partir de 65°C e abaixo de 100°C, seria a deposição sobre o ouro metálico de uma camada passivadora do CuS(s) formado.

Acima de 100°C esta camada passivadora seria mais facilmente removida permitindo um novo aumento na taxa de dissolução do ouro, levando ao segundo ponto máximo, a 140°C. De fato, a remoção desta camada passivadora envolveria a regeneração do tiosulfato e de amino-complexos de cobre conforme a reação:



Todavia, é importante notar que o trabalho de Tozawa foi realizado em autoclave. Em tanques abertos, e com borbulhamento de ar atmosférico, o efeito da temperatura é da mesma forma marcante, observando-se duas regiões distintas na faixa de 20 a 60°C, conforme ilustrado na **Figura 15** (Barbosa-Filho et al., 1997). A energia de ativação na primeira região, isto é, até cerca de 30°C, é superior a 105 kJ/mol, sugerindo um controle pela reação química ocorrendo na superfície do metal. Realmente, a taxa de dissolução aumentou mais de 4 vezes (de $0,29 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ para $1,23 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) quando a temperatura foi aumentada de 20 para 30°C. À medida que a temperatura se elevou acima de 30°C (e até 60°C), o seu efeito diminuiu consideravelmente, refletindo um decréscimo da energia de ativação para cerca de 24 kJ/mol. Embora este último valor não caracterize um controle puramente difusional, ele sugere que nesta região de temperatura a reação química não é a única etapa controladora do processo. Em termos práticos, isso significa que a agitação da solução passa a exercer um efeito gradualmente mais relevante à medida que a temperatura ultrapassa a faixa dos 30°C. Deve-se apenas ressaltar que, embora seja um parâmetro importante e útil, a energia de ativação não pode por si só definir estritamente o mecanismo de uma reação, que pode ser bastante complexo.

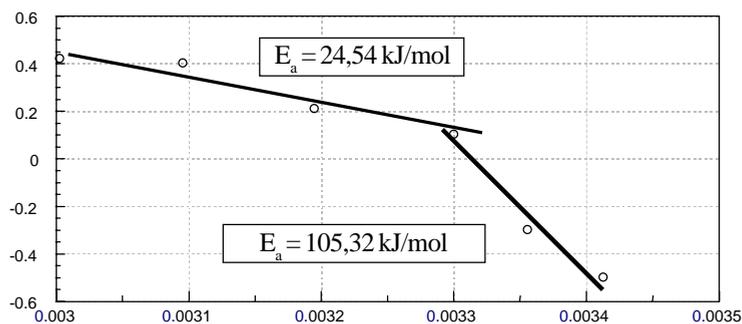
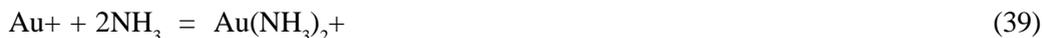
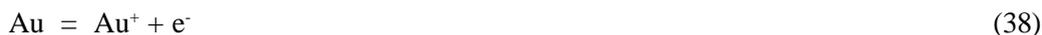


Figura 15 – Energia de ativação para a dissolução de ouro em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,25 M; CuSO_4 0,04 M; NH_4OH 0,50 M e sob velocidade de rotação 600 RPM (testes com disco rotativo) (Barbosa-Filho et al. 1997)

Block-Bolten e Torma (1986) estudaram a dissolução de ouro com tiosulfato em um rejeito de flotação de minério sulfetado. A extração de ouro atingiu 99%, em dois estágios de lixiviação em contra-corrente. Os valores encontrados para a energia de ativação sugeriram um controle químico da reação.

Diversos autores (Hiskey e Atlury, 1988; Abbruzzese et al., 1995; Li et al, 1995; Barbosa-Filho et al., 1994) contribuíram para elucidar o mecanismo de dissolução do ouro em soluções de tiosulfato amoniacal. Em uma etapa inicial, o ouro é oxidado e prontamente complexado pela amônia, formando-se na superfície o complexo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ (reações 37 e 38). Em seguida este complexo reage com o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em solução, sendo convertido ao complexo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, comparativamente mais estável (em pH de 8 a 9,5). O processo catódico concomitante consiste na redução do cobre (II) a cobre (I), ambos já complexados pela amônia (reação 39). Este mecanismo está ilustrado na **Figura 16** (adaptada de Jiang et al., 1993).

Reação anódica:



Reação catódica:



O oxigênio dissolvido age diretamente sobre o complexo cuproso, reoxidando-o à forma cúprica, mantendo assim a continuidade do processo. Nota-se que a amônia catalisa a dissolução anódica do ouro enquanto que os íons cobre catalisam a reação catódica.

Em termos globais, este primeiro mecanismo envolve as reações seguintes:

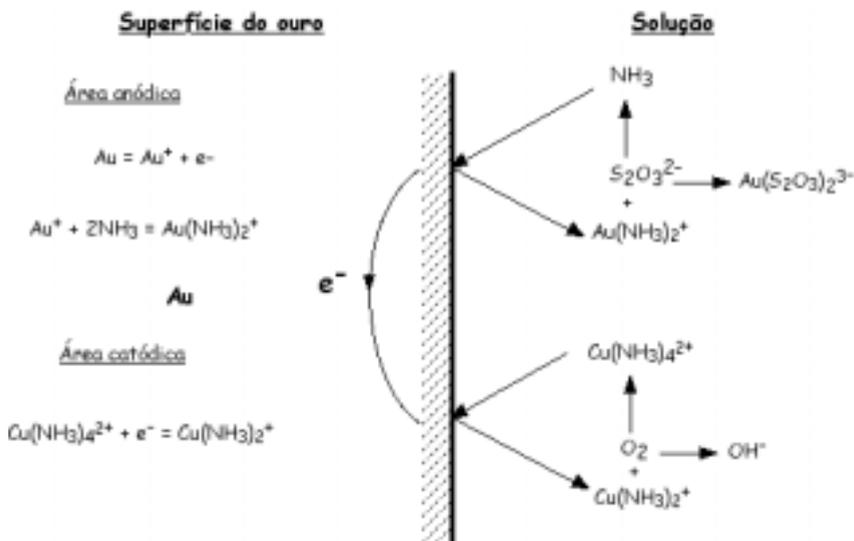
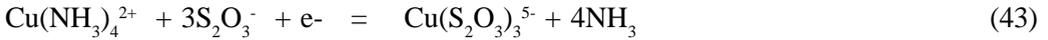
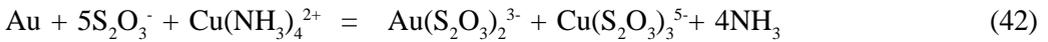
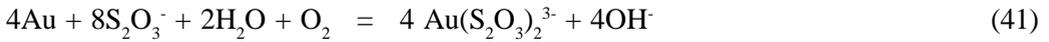
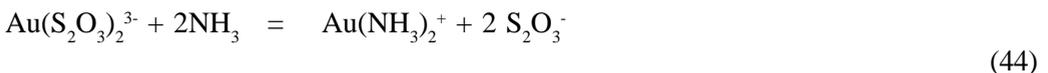


Figura 16 – Mecanismo eletroquímico catalítico da lixiviação de ouro em tiosulfato amoniacal (adaptado de Tao et al., 1993).

Sabe-se que o complexo $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ é mais estável em valores de pH um pouco abaixo de 8,5. Acima deste valor, predomina o complexo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ como se observa na **Figura 17** e reação 44.



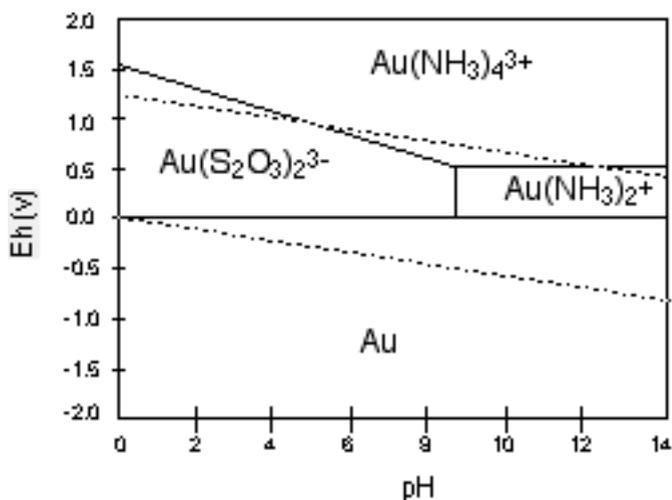
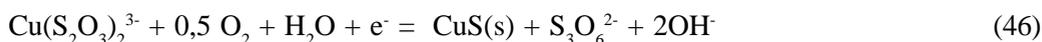


Figura 17 - Diagrama Eh-pH do sistema ouro-amônia-tiosulfato-água a 25°C. Amônia 0,1M, tiosulfato 0,1M, Au 5×10^{-5} M (adaptado de Li et al., 1995).

Durante a lixiviação, a oxidação do tiosulfato pode levar à formação de uma camada passivadora na superfície do ouro, formada pela deposição de enxofre coloidal ou pela precipitação de sulfeto cúprico, esta representada pelas reações:



A adição de sulfito de sódio pode estabilizar os íons tiosulfato, reduzindo a precipitação de CuS (reações 47 e 48, abaixo). Uma outra providência é a adição de sulfato (reação 49):



A remoção da camada passivadora envolve não só a regeneração dos íons tiosulfato, mas também a regeneração das aminas de cobre.



É importante notar a participação fundamental dos íons cobre como catalisadores de transferência de elétrons neste mecanismo. É esta presença indispensável do cobre em solução que torna o sistema tiosulfato particularmente atraente quando se trata da lixiviação de minérios com altos teores de cobre.

Os estudos realizados por alguns pesquisadores (Flett, 1983; Zipperian, 1988; Hemmati, 1989) conduziram à proposição de uma variante mecanística. Segundo esta, a dissolução de ouro se processo segundo a reação:

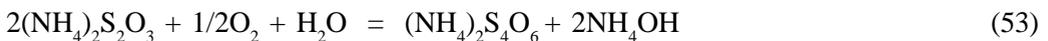


Neste contexto, a adição de CuSO_4 à solução de tiosulfato resultaria na formação do tiosulfato cuproso e íons tetratonato, segundo a reação:



Nesta caso, o tetratonato é formado pela oxidação do tiosulfato e os íons cúpricos são reduzidos ao estado cuproso. O tiosulfato cuproso é insolúvel em água, tornando-se solúvel apenas quando há excesso de tiosulfato. Considerações estequiométricas indicam que a razão molar mínima entre tiosulfato e cobre em solução deve ser 2,5:1.

Em condições oxidantes (presença de oxigênio dissolvido), ocorre a oxidação do tiosulfato a tetratonato:



A adição de sulfito de amônio reduz o tetratonato a tiosulfato, ou seja:



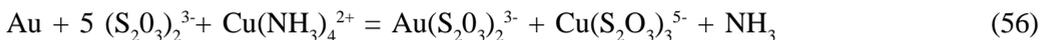
Portanto, a adição de sulfito minimiza a formação de tetratonato, estabelecendo-se o equilíbrio:



Na ausência do íon sulfito, o equilíbrio tende para esquerda para produzir sulfeto, ensejando a precipitação de sulfetos metálicos, tais como o CuS e o Au_2S . Isto iria aumentar o consumo de tiosulfato, reduzir a concentração de ouro em solução e provocar a deposição da camada passivadora de CuS .

As considerações mecanísticas mencionadas acima indicam que, nos sistemas de lixiviação com soluções de tiosulfato, há que se controlar, além da temperatura e do pH, as concentrações de amônia, íons cobre, tiosulfato e oxigênio dissolvido. Trata-se portanto de um sistema cuja otimização é relativamente complexa quando comparada com a da cianetação

Li *et al.* (1995) propuseram uma modificação na forma de apresentar a dissolução do ouro, a fim de melhor refletir a influência do cobre e seu papel de catalisador do processo:



A recuperação do ouro contido em lixívia de tiosulfato amoniacal tem sido objeto de estudo de alguns pesquisadores (Ravaglia, R., 2001; Ravaglia e Barbosa-Filho, 2001; Guelves e Pedraza, 1997; Carageorgos e Trindade, 1999). Os métodos de recuperação investigados incluem adsorção em carvão ativado, extração por solvente e cementação. Este último foi o que recebeu maior atenção, tendo sido objeto de estudo termodinâmico, cinético e mecanístico, utilizando pós de zinco, ferro, alumínio e cobre. As melhores eficiências de extração, próximas de 100%, foram obtidas com os pós de zinco e de cobre, os quais apresentaram desempenhos semelhantes. Tendo-se em conta a necessária presença do cobre no sistema tiosulfato, o uso do pó de cobre apresenta-se como opção mais conveniente por não introduzir íons estranhos ao sistema.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBRUZZESE, C., Fornari, P., Massida, R., Veglio, F., Ubaldini, S., *Hydrometallurgy*, v. 39, 265 (1995).
- ANGELIDIS, T.N. ; Kydros, K.A., Selective gold dissolution from roasted auriferous pyrite-arsenopyrite concentrate, *Hydrometallurgy*, v.37, 475 (1995).
- ANGELIDIS, T.N., Kydros, K.A. ; Matis, K.A., A fundamental rotating disk study of gold dissolution in iodine-iodide solutions, *Hydrometallurgy*, v.34, 49 (1993).
- AYLMORE, M.G. ; Muir, D.M., Thiosulphate leaching of gold – a review, *Minerals Engineering*, v.14, 135 (2001).
- BARBOSA-FILHO, O., O uso de soluções de Fe (III)-tiosulfato para lixiviação de ouro, parte I e II, “III Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Gold Extraction: fundamentals, practice and environment”, 52, São Lourenço, MG, Brasil, 13 a 16 de setembro (1992).
- BARBOSA-FILHO ; Monhemius, A.J., Leaching of gold in thiocyanate solutions. Parte 2: redox processes in Fe(III)-thiocyanate solutions, *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*, v.103, 111, May-August (1994).
- BARBOSA-FILHO, O. ; Monhemius, A.J., Thermochemistry of thiocyanate systems for leaching gold and silver ores, “Precious Metals ’89”, ed. by M.C. Jha and others, pub. by TMS-AIME, 307 (1989).
- BARBOSA-FILHO, O. ; Monhemius, A.J., Iodide-thiocyanate leaching system for gold, “Hydrometallurgy 94”, 425, July 11-15, Cambridge, England, ed. by the IMM (1994)
- BARBOSA-FILHO, O., Trindade, R.B.E., Carageorgos, T. ; Barbosa, J.P., Main aspects on the dissolution of gold in thiosulphate solutions, 5th Southern Hemisphere Meeting on Minerals Technology, p. 213 6-9 May (1997).
- BARBOSA-FILHO, O., Trindade, R.B.E. e Araújo, R.V., Contribuição ao estudo da dissolução de ouro pelo tiosulfato: um estudo com disco rotativo, I Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, v.4, p.265, São Paulo, Brasil, 9-14 de outubro (1994).
- BARD, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J., Standard Potentials in Aqueous Solution, International Union of Pure and Applied Chemistry, Marcel Dekker, Inc., USA (1985).
- BAXENDALE, J.H., Bevan, P.L.T. ; Stott, D.A., Pulse radiolysis of aqueous thiocyanate and iodide solutions, *Transactions of the Faraday Society*, v.64 (3), 2389 (1968).
- BECKER, E. et al., Gold recovery from non-metallic secondary raw materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers, *Hydrometallurgy*, 11, 265 (1983).
- BEREZOWSKY, R.M.G. et al., Recovery of precious metals from metal sulphides, US Patent 4,070,182, January 24 (1978).
- BEREZOWSKY, R.M.G. ; Sefton, V.B., Recovery of gold and silver from oxidation leach residues by ammoniacal thiosulphate leaching, presented at the 108th AIME Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, USA (1979).
- BLOCK-BOLTEN, A. ; Torma, A.E., Thiosulphate leaching of gold from sulphide wastes, *Metalurgy*, 40, no. 7, 687, July (1986).

- BRAY, W.C. ; Livingstone, R.S., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide in a bromine-bromide solution and a study of the steady state, *Journal of the American Chemical Society*, 45, 1251, May (1923).
- BREUER, P.L. ; Jeffrey, M.I., Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia, *Minerals Engineering*, 13, p. 1071 (2000).
- CALDEIRA, C.L. ; Ciminelli, V.S.T., Thiourea leaching of a refractory gold ore, XVIII International Mineral Processing Congress, 1123, Sydney, 23-28 May (1993).
- CARAGEORGOS, T.; Trindade, R.B.E., Investigação preliminar da recuperação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal utilizando extração por solventes, correspond ncia interna, CETEM, Rio de Janeiro, R.J. (1999).
- CARAGEORGOS, T. e Trindade, R.B.E., Relatório final de projeto, RT 33/98, CETEM, Rio de Janeiro, R.J. (1998).
- CHADWICK, J., Jamestown to be the largest U.S. gold milling operation, *International Mining*, 24, Sept. (1986).
- CHEN, C.K. et al., A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation, *Hydrometallurgy*, 5, 207 (1980).
- CLARK, D., "Australian Mining and Metallurgy", Critchley Parker, Oub., Melbourne (1904).
- DADGAR, A., Refractory concentrate gold leaching: cyanide vs. bromine, *JOM*, 37, Dec. (1989).
- DADGAR, A. ; Sanders, B.M., Recovery of gold from Geobrom 3400 leach solution with ion exchange resin, TMS annual meeting, Anaheim, California, Feb. 18-22, EUA (1990).
- DAVIS, A. ; Tran, T., Gold dissolution in iodide electrolytes, *Hydrometallurgy*, v.26, 163 (1991).
- DEMOPOULOS, G.P., Papangelakis, V.G., Buchanan, B.R. ; Mainwaring, P.R., Direct solubilization of refractory gold by pressure chloride leaching, "Extractive Metallurgy '89, p.603, IMM, London, 1989.
- DENG, T.L., Liao, M.X., Wang, M.H., Chen, Y.-W. ; Belzile, Nenhancemente of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system, *Minerals Engineering*, vol.14, 263 (2001).
- DESCHÊNES, G., Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation, *CIM Bulletin*, 79, 76, Nov. (1986).
- DESCHÊNES, G., Investigation on the potential techniques to recover gold from thiourea solution, in proc. International Symposium on Gold Metallurgy, Canada, ed. by R.S. Salter and others, Pergamon Press, 359 (1987).
- DESCHÊNES, G. ; Ghali, E., Leaching of gold from chalcopyrite by thiourea, *Hydrometallurgy*, v. 20, 179(1988).
- DREISINGER, D., Environmental issues in the aqueous processing of gold, *J. Met.*, 36, Dec. (1989).
- EISELE, J.A. et al., Leaching gold-silver ores with sodium cyanide and thiourea under comparable conditions, U.S. Bureau of Mines, RI 9181 (1988).
- FAGAN, R.K., Chlorine based in-situ leaching of alluvial gold deposits, in *Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals*, ed. by V.N. Misra et al., Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne (1992).

- FENG, D. ; Van Deventer, J.S.J., Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores, *Minerals Engineering*, v. 14, 1387 (2001).
- FINK, C.G. ; Putnam, G.L., Bromine process for gold ores, US Patent 2283198, May 19th (1942).
- FLEMING, C.A., A processo for simultaneous recovery of gold and uranium from South African ores, in "Gold 100-Proceedings of the International Conference on Gold", v.2, Extractive Metallurgy of Gold, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 301 (1986).
- FLETT, D.S., Wilson, J.C., Chemical study of thiosulphate system for precious metal recovering, Proc. XIX International Mineral Processing Congress, v.4, Colorado, USA, October (1995).
- FREITAS, L.R., Trindade, R.B.E. ; Carageorgos, T., Thiosulphate leaching of gold-copper ores from Igarapé Bahia mine (CVRD), VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, CETEM, v. 2, p.384, Rio de Janeiro, 27 May - 1 June (2001).
- GABRA, G., A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea, in "Precious Metals: Mining, Extraction and Processing", ed. by V.Kudryk and others, pub. by TMS-AIME, p. 145, N.York (1984).
- GELVES, G.A.; Pedraza, J.E., Ammonium thiosulphate like clean alternative for recovery of recovery gold, 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, p. 209, Buenos Aires, Argentina, 6-9 maio (1997)
- GASPAR, V. et al., Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution, *Hydrometallurgy*, 34, 369 (1994).
- Great Lakes Chemical Corporation, Geobrom 5500, Product information, PO Box 2200, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA, Aug. 15th (1989).
- Great Lakes Chemical Corporation, Geobrom 3400 - Material safety data sheet, PO Box 2200, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA, Aug. 15th (1991).
- Great Lakes Chemical Corporation, Geobrom 3400, Product information, PO Box 2200, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA, Nov. 1st (1991).
- GROENEWALD, T. Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ion, *Journal of Applied Electrochemistry*, 5, 71 (1975).
- GROENEWALD, T., The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea, *Hydrometallurgy*, 1, 277 (1976).
- GROENEWALD, T., Potential applications of thiourea in the processing of gold, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 217, Jun.(1977).
- GUAN, Y.C. ; Han. K.N., An electrochemical study on the dissolution behaviour of gold in ammoniacal solutions at temperatures above 100°C, SME - Annual Meeting & Exhibit, Salt Lake City, EUA, 63, March 11-14 (1996)
- HABASHI, F., One hundred years of cyanidation, *CIM Bulletin*, 80, 108, September (1987).
- HEMMATI, M.; Hendrix, J.I.; Nelson, J.H.; Milosavljevic, E.B., Study of the thiosulphate leaching of gold carbonaceous ore and the quantitative determination of thiosulphate in leached solutions, Extraction Metallurgy'89, IMM, p. 665, London, 10-13 July (1989).

- HOWARTH, J. et al., Electrochemical regeneration of bromine in a gold ore leach/recovery circuit, Great Lakes Chemical Co., W. Lafayette, Indiana 47906 EUA.
- HISKEY, J.B., Thiourea as a lixiviant for gold and silver, presented at the 110th AIME meet., Chicago, Illinois, 83, Feb. 22-26 (1981).
- HISKEY, J.B. ; Qi, P., Thermal analysis of activated carbon loaded with different halides, SME - Annual Meeting & Exhibit, Salt Lake City, EUA, 63, March 11-14 (1996).
- HISKEY, J.B. ; Atlury, V.B., Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 4, 95 (1988).
- HISSHION, R.J. ; Waller, C.G., Recovering gold with thiourea, *Mining Magazine*, 237, Sept. (1984).
- HOMICK, R.P., Gold reclamation process, U.S. Patent 3,957,505 (1976).
- HUYHUA, J.C. ; Gundler, I.H., Kinetics of leaching gold and silver in acidic thiourea solutions, International Symposium on Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics, AIME, 247 (1986).
- ITABASHI, E., Identification of electrooxidation products of thiocyanate ion in acidic solutions by thin layer spectroelectrochemistry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.177, 311 (1984).
- JACOBSON, R.H. ; Murphy, J.W., Gold solution mining, "Precious and Rare Metal technologies", ed. by A.E. Torma and I.H. Gundler, 157, Elsevier, Amsterdam (1989).
- JUAREZ, C.M. ; Dutra, A.J.B., Gold electrowinning from thiourea solutions, *Minerals Engineering*, vol.13, 1083 (2000).
- KAKOVOSKII, I.A., Theory of hydrometallurgy of noble metals, *Izvetzia Academia Nauk. SSR, Otd. Techno. Nauk.*, No. 7, 29 - 34 (1957).
- KALOCSAI, G.I.Z., Dissolution of noble metals, US Patent 4684404, Aug. 4th (1987).
- KHAZELOV, B.D., Pirmagomedov, D.A. ; Gubailovskii, V.V., Extraction of gold from copper blended ores by chlorine solutions, *Chemical Abstracts*, vol.83, 101159c (1975).
- KIRK-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 rd. ed., 4, 226, John Wiley & Sons, N. York (1978).
- KIRK-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 rd. ed., 6, 842, 10, 439, 24, 628, John Wiley & Sons, N. York (1982).
- KIRK-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. ed., 4, John Wiley & Sons, N. York (1982).
- LANGHANS, J.W. et al., Copper-catalyzed thiosulphate leaching of low grade gold ores, *Hydrometallurgy*, 29, 191 (1992).
- LEHER, V., The transportation and deposition of gold in nature, *Economic Geology*, 7, 744 (1912).
- LI, J. e Miller, J.D., Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine as oxidant, SME Annual Meeting, Denver, Colorado, 1-3 March, preprint 99-62 (1999).
- LI, J. et al., The ammoniacal thiosulfate system for precious metal recovery, XIX International Mineral Processing Congress, v.4, p.37, San Francisco, Oct. (1995).
- LI, J. Miller, J.D. ; Wan, Y.R., Copper-Catalyzed Ammoniacal thiosulphate leaching of gold and silver - solution chemistry, *Hydrometallurgy* (1994).

- LI, X., Ké, J. Meng, X. ; Li, B., Chlorine leaching of gold-bearing sulphide concentrate and its calcine, *Hydrometallurgy*, vol.29, 205 (1992).
- LIDDEL, D.M., "Handbook of non-ferrous metallurgy - Recovery of Metals", vol.2 McGraw-Hill, New York, 337 (1945).
- LIEBHAFSKY, H.A., The equilibrium constant of the bromine hydrolysis and its variation with temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 56, 1500 (1934).
- LORENZEN, L. et al., The electrochemical dissolution of gold in bromide medium, presented at Complex Ores Symposium, 6-8th April, Camborne School of Mines, Cornwall TR15 3SE, England (1993).
- LU, D.J. e Bai, G.H., The kinetics of the adsorption of gold from thiourea solutions by charcoal, *Hydrometallurgy*, 28, 95 (1992).
- MARSDEN, J. e House, I., "The Chemistry of Gold Extraction", Ellis Horwood Ltd, 1992.
- MOIR, J., Thiocarbamide - a new solvent for gold, *Journal of the Chemical, Metallurgical and Mineral Society of South Africa*, 332, May (1906).
- MOUSSOULOS, L. et al., Recovery of gold and silver from arseniferous pyrite cinders by acidic thiourea leaching, in "Precious Metals: Mining, Extraction and Processing", ed. by V.Kudryk and others, pub. by TMS-AIME, 323, N.York (1984).
- MENSAH-BINEY, R. et al., Loading of gold bromo species onto anion exchange resin, *Mining Engineering.*, March (1992).
- MENG, X. ; Han, K.N., The dissolution kinetics of gold in moderate aqueous potassium iodide solutions with oxygen under pressure, SME - Annual Meeting & Exhibit, Salt Lake City, EUA, 63, March 11-14 (1996).
- NAKBANPOTE, W., Thiravetyan, P. ; Kalambaheti, C., Preconcentration of gold by rice husk ash, proc.Minerals Engineering'99, 44, Falmouth, Cornwall, UK, Sept. 22-24 (1999).
- NOMVALO, Z.T., Thiourea leaching of Witwatersrand ore, proc. of "Gold 100-Int. Conf. on Gold", pub. by SAIMM, 2, 565, Johannesburg (1986).
- OUTOKUMPU HSC Chemistry for Windows version 1.1 (1993), Outokumpu Research Oy, Information Service, P.O. Box 60, SF 28101 PORI, Finland.
- PESIC, B. ; Sergeant, R. , A rotating disk study of gold dissolution by bromine, *JOM*, 35, Dec. (1991).
- PESIC, B. ; Storhok, V.C., Adsorption of gold on activated carbon in bromide solutions, *Metallurgical Transactions B.*, 23B, 557, Oct. (1992).
- PRASAD, M.S. et al., Modern trends in gold processing-overview, *Min.Engng.*, 4, 1257 (1991).
- PREISLER, P.W. ; Berger, L. Oxidation-reduction potential of thiou/dithio systems: thiourea-formamidine disulphide, *Journal of the American Chemical Society*, 69, 322 (1947).
- PYPER, R.A. ; Hendrix, J.L., Extraction of gold from a carlin-type ore using thiourea, in "Gold and Silver, Leaching, Recovery and Economics", proc. 110th AIME-TMS meet., Chicago, Illinois, 93, Feb. 22-26 (1981).
- QI, P.H. ; Hiskey, J.B., Dissolution kinetics of gold in iodide solutions, *Hydrometallurgy*, v.27, 47 (1991).

- QI, P.H. ; Hiskey, J.B., Electrochemical behaviour of gold in iodide solutions, *Hydrometallurgy*, v.32, 161 (1993).
- RAMADORAI, G., Halogen solvents in precious metals ores processing, in “Precious Metals 1993”, ed. by R.K. Mishra, International Precious Metals Institute, Allentown, 265 (1993).
- RAVAGLIA, R., Adsorção em carvão ativado do ouro contido em lixívias de tiocianato, dissertação de mestrado, Dept. de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, 12 de dezembro de 1996.
- RAVAGLIA, R., Recuperação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal, Tese de doutorado, PUC-Rio, DCMM, abril (2001).
- RAVAGLIA, R.; Barbosa Filho, O., Cementação de ouro a partir de soluções de tiosulfato amoniacal, VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, CETEM, v. 3, p.245, Rio de Janeiro, 27 May - 1 June (2001).
- REDDY, S.J. ; Krishnan, V.R., Electrochemical oxidation of thiourea, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 27, 473 (1970).
- ROSATO, L.I. et al., Precious metal recovery from zinc plant residue by thiourea leaching, in “Lead-Zinc’90” ed. by T.S. Mackey and R.D. Prengaman, pub. by TMS, 109 (1990).
- ROSE, T., “Metallurgy of Gold”, Charles Griffin Co., London (1894).
- SANDBERG, R.G. ; Huiatt, J.L., Ferric chloride, thiourea and brine leach recovery of Ag, Au and Pb from complex sulphides, *JOM.*, 18, Jun. (1986).
- SANDBERG, R.G. ; Greaves, J.N., Carbon-in-chlorine treatment of refractory gold ores, “World Gold’91, 19, Australasina Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne (1991).
- SAUCEDO, L.A.M. et al., Tioureação de concentrados gravimetricos auro-argentiferos de la mina “Echandia”, anais II Southern Hemisphere Meeting on Minerals Technology., Rio de Janeiro, 2, 401, May (1987).
- SCMITZ, P.A., Duyvesteyn, S., Johnson, W. P., Enloe, L. ; McMullen, J., Ammoniacal thiosulphate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter, *Hydrometallurgy*, v.60, 25 (2001).
- SCHULZE, R.G., New aspects in thiourea leaching of precious metals, *JOM.*, 62, Jun. (1984).
- SERGEANT, R.H. et al., A comparison of bromine and cyanide leaching for refractory gold concentrate, in “Precious and rare metal technologies” ed. by A.E. Torma and I.H. Gundler, Elsevier, 149, N.York (1989).
- SHIBATA, J. et al., Recovery and concentration of gold from a thiourea leach solution, proc. Symposium on Solvent Extraction, London, 69 (1987).
- SORENSEN, E. ; Bjerne. A.B., Recovery of gold from gold-thiourea loaded ion-exchanger, proc. First International Conference on Hudrometallurgy (ICHM’88), ed. by Z. Yulian and X. Jiazhong, Pergamon Press, p. 517, 1988.
- SPARROW, G.J. ; Woodcock, J.T., Cyanide and other lixiviant leaching systems for gold with some practical applications, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14, 193 (1995).
- STANELY, G.G. (ed.), “The extractive metallurgy of gold in South Africa”, The Camber of Mines of South Africa, v.2, Johannesburg (1987).

- TAO, J.; Jin, C.; J.; Xu, S., Electrochemistry and mechanism of leaching gold with ammoniacal thiosulphate, XVIII Interantional Mineral processing Congress, Sydney, Austrália, vol.5, 1141, May 23-28 (1993).
- TAO, J.; Jin, C.; J.; Xu, S., A kinetic study of gold leaching with thiosulphate, IV International Symposium on Hydrometallurgy, AIME, chapter 7, 119, Salt Lake City, USA, August 1-5 (1993).
- TOZAWA, K., Inui, Y. ; Umetsu, Y., Dissolution of gold in ammoniacal thiosulfate solution, *TMS Paper Selection* , A81-85, 110th AIME Annual Meeting, USA (1981).
- TRINDADE, R.B.E. ; Monhemius, J.M., The use of anthraquinone as a catalyst in the cyanide leaching of gold, *Minerals Engineering*, 6, June (1993).
- TRINDADE, R.B.E., Reagentes alternativos ao cianeto na metalurgia do ouro: o bromo, *Mineração Metalurgia*, no.531, ano 58, 24 (1994).
- TRINDADE, R.B.E., Rocha, P.C., Barbosa, J.P., Dissolution of gold in oxidized bromide solutions, "Hydrometallurgy 94", 527, July 11-15, Cambridge, England, ed. by the IMM (1994).
- TRINDADE, R.B.E., Araújo, R.V.V. ; Barbosa, J.P., Recovery of gold with bromide containing solutions, XIX International Mineral Processing Congress, SME, v.4, chapter 18, S Francisco, USA, Sept (1995).
- URBANSKI, T.S., Fornari, P. ; Abbruzzese, C., Gold electrowinning from aqueous-alcoholic thiourea solutions, *Hydrometallurgy*, 55, 137 (2000).
- VON MICHAELIS, H., The prospects for alternative leach reagents, *Engineering & Mining Journal*, 42, June (1987).
- VAN STADEN, P.J. ; Laxen, P.A., "In-stope" leaching with thiourea, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 221, Aug.(1989).
- WHITE, H.A., The solubility of gold in thiosulphate and thiocyanate, *The Journal of the Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa*, 6, 109 (1905).
- WILSON, H.W., Process for separation and recovery of gold, U.S. Patent 3,778,252 (1973).
- YEN, W.T. ; Pindred, R.A., Pressure oxidation of refractory gold ore with sodium hypochlorite, "Precious Metals 1989", 335, International Precious Institute, Allentown (1989).
- YEN, W.T. ; Wyslouzil, D.M. Gold recovery from the thiourea leach solution, proc. First International Conference on Hudrometallurgy (ICHM'88), ed. by Z. Yulian and X. Jiazhong, Pergamon Press, 506 (1988).
- YEN, W.T. ; Wyslouzil, D.M., Pressure oxidation and thiourea extraction of refractory gold ore, proc. of "Gold 100-Int. Conf. on Gold", pub. by SAIMM, 2, 579, Johannesburg (1986).
- YEN, W.T., Guo, H. ; Deschenes, G., Developments in percolation leaching with ammoniacal thiosulphate for gold extraction of mild refractory ores, TMS - Annual Meeting & Exhibit, 66, Feb 28 - March 4 (1999).
- ZEGARRA, C.R. et al., Thiourea leaching of manganiferous gold-silver ores, in "Precious and Rare Metal Technologies", ed. by A.E. Torma and I.H. Gundler, 209. Elsevier, Oxford (1989).
- ZIPPERIAN, D.; Raghavan, S.; Wilson, J.P., Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulphate leaching from a rhyolite ore, *Hydrometallurgy*, v. 19, p. 361 (1986).

DRENAGEM ÁCIDA E GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MINERAÇÃO

Laura De Simone Borma - LNCC/MCT

Paulo Sérgio Moreira Soares - CETEM/MCT

1. INTRODUÇÃO

A instalação de um empreendimento mineral usualmente proporciona à comunidade localizada em sua área de influência o aumento da oferta de emprego e renda, da disponibilidade de bens e serviços, da arrecadação de impostos e a melhoria da qualidade de vida. Em contrapartida pode também significar alterações indesejáveis na paisagem e nas condições ambientais.

A superação da contradição representada pelos benefícios e custos ambientais associados à instalação de um empreendimento mineral é um dos desafios mais importantes a serem solucionados no início do século XXI. A incorporação dos princípios do desenvolvimento sustentável ao projeto, instalação, operação e descomissionamento destes empreendimentos certamente faz parte da solução. Dentre estes princípios, devem ser privilegiados métodos de produção mais limpa, de minimização do consumo de materiais e energia e geração de efluentes, além da maximização de benefícios sociais.

Alguns dos principais aspectos e impactos ambientais decorrentes das atividades de mineração que deverão ser gerenciados no processo de incorporação de métodos de produção mais limpa a estas atividades estão representados esquematicamente no diagrama da **Figura 1** (adaptado de van Huyssteen, 1998). Entre estes, o impacto associado à contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos pelas denominadas *drenagens ácidas de mina* (DAM) é provavelmente um dos mais significativos.

A DAM pode ser definida como a solução ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) são oxidados em presença de água. Esta solução age como agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico. Caso o percolado alcance corpos hídricos próximos pode contaminar suas águas tornando-as impróprias para uso por muito tempo depois de cessadas as atividades de mineração.

A DAM pode ocorrer onde o mineral ou metal de interesse encontra-se associado a sulfetos. Sua ocorrência tem sido relatada na extração de ouro, carvão, cobre, zinco ou urânio, entre outros e a disposição adequada dos resíduos destas operações, evitando-se que sejam expostos à condições oxidantes em presença de água, é fundamental para a prevenção e minimização da DAM (Miller, 1992; Souza, 1995; Soares *et al.*, 2000; Souza *et al.*, 2001).

Além de ocorrerem em pilhas e depósitos (barragens) de resíduos, drenagens ácidas em instalações de mineração podem também se dar em galerias de minas subterrâneas, pilhas de lixiviação, pilhas de estoque de minério e cavas de mina a céu aberto.

A denominação *drenagem ácida de rochas* (DAR) é algumas vezes empregada em lugar de DAM. Isto ocorre particularmente quando se faz referência a drenagens ácidas geradas a partir de depósitos ou pilhas de material estéril produzido nas operações de lavra. DAR é também usada para denominar a drenagem ácida que pode ocorrer como resultado de atividades não relacionadas à mineração como por exemplo, a partir de um material rico em sulfetos movimentado em trabalhos de construção civil.

Uma vez que a drenagem ácida é tratada neste Capítulo sempre associada a atividades de mineração, optou-se por empregar no texto apenas a denominação *drenagens ácidas de mina* (DAM).

A abordagem detalhada da gestão de resíduos e drenagens ácidas em mineração exige o exame aprofundado de aspectos geotécnicos, hidrológicos, hidrogeológicos, climáticos, físico-químicos, químicos, microbiológicos, econômicos e ambientais entre outros, fugindo ao escopo do presente Capítulo que tem por objetivo sobretudo introduzir o tema ao leitor. Com este propósito o texto que se segue é dividido em duas grandes seções. Na primeira

são comentados princípios gerais da gestão de resíduos sólidos de mineração geradores de ácido e na segunda, apresentados fundamentos da prevenção, controle de geração e mitigação das drenagens ácidas de mina produzidas por estes resíduos.

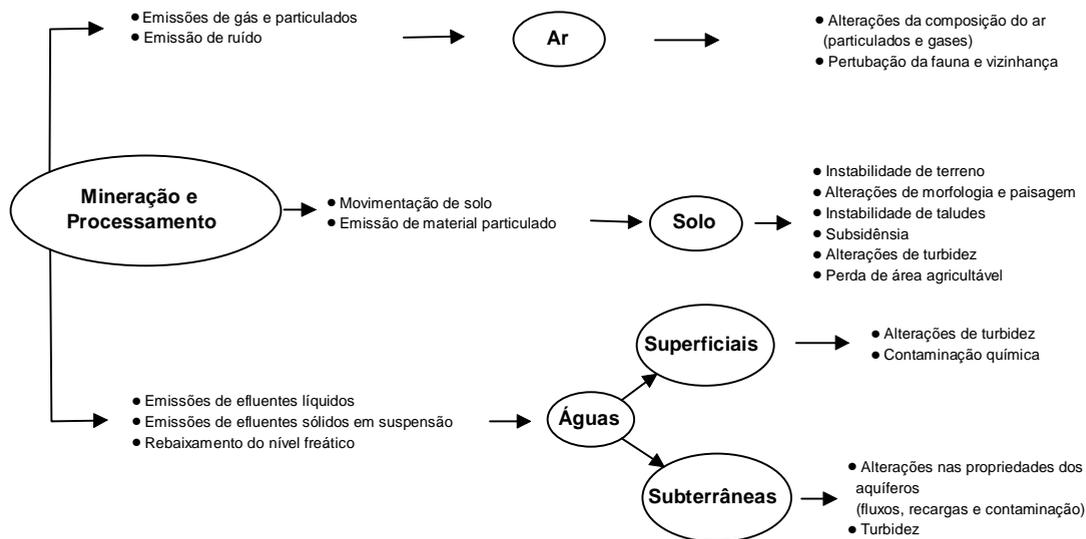


Figura 1 – Aspectos e impactos ambientais da mineração e processamento mineral associados ao meio físico (van Huyssteen, 1998)

2. DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE MINERAÇÃO

Resíduos sólidos contendo sulfetos produzidos em instalações de mineração e beneficiamento, quando dispostos de forma inadequada podem gerar drenagens ácidas de mina. A prevenção, minimização e tratamento destas drenagens requer um sistema de gestão que estabeleça critérios para escolha do local e forma de disposição. Estes critérios são estabelecidos a partir da análise de fatores tais como o *tipo de resíduo*, suas *características físicas, químicas e mineralógicas* e seu *potencial de geração de ácidos* além de *aspectos específicos da área de disposição* (clima, geologia, distância em relação aos cursos d'água, etc). A análise destes fatores condiciona a necessidade da implantação de *obras de engenharia para redução de percolado e estruturas de retenção de contaminantes* que visam a proteção dos recursos hídricos na área do empreendimento (Ritcey, 1989).

Os elementos gerais deste sistema de gestão são apresentados de forma esquemática no fluxograma da **Figura 2** (adaptado de Hutchinson ; Ellison, 1992) e comentados a seguir.

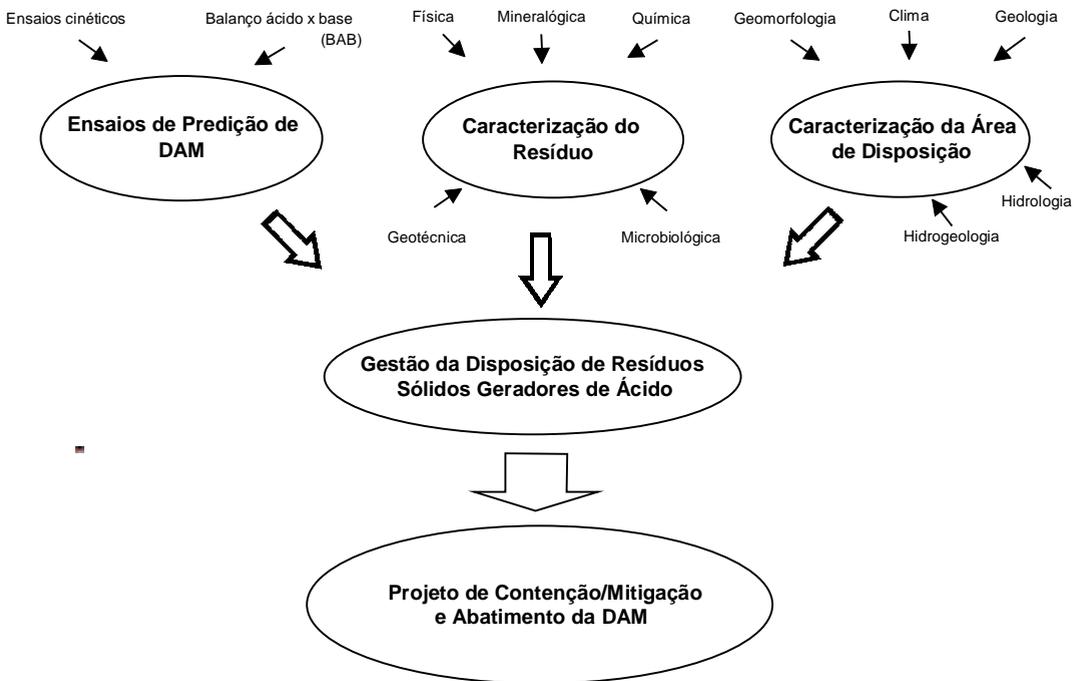


Figura 2 - Elementos gerais de um sistema de gestão para disposição de resíduos geradores de ácido

Tipos de resíduos

Resíduos sólidos gerados das operações de lavra e processamento mineral podem ser classificados preliminarmente em estéreis e rejeitos.

Estéreis são materiais de cobertura, camadas intermediárias ou circundantes do mineral de interesse, extraídos fisicamente através do uso de explosivos ou escavadeiras e muitas vezes dispostos em pilhas sem estruturas de contenção. As pilhas deste resíduo são, em geral, de granulometria bastante variada e, na ausência de compactação, apresentam elevada porosidade, o que facilita a penetração de oxigênio gasoso e águas pluviais em seu interior.

Rejeitos são resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa. Uma vez que estas implicam em cominuição e classificação do minério, os rejeitos apresentam distribuição granulométrica pouco dispersa e usualmente mais fina que os estéreis. São frequentemente depositados em áreas confinadas (barragens ou bacias) dotadas de estruturas de contenção.

O estéril das operações de lavra de minérios sulfetados de ouro ou de sulfetos polimetálicos dos quais se extrai este metal, caso contenha sulfetos e seja submetido a condições de disposição inadequadas, pode ser potencialmente gerador de DAM.

Rejeitos resultantes da operação de lixiviação em instalações para o processamento de minérios auríferos sulfetados porém, não são geradores de ácido. Este é o caso de minérios auríferos refratários onde o ouro encontra-se frequentemente ocluído em sulfetos e não disponível ao cianeto de sódio, empregado industrialmente na lixiviação. Neste caso, o minério é submetido a uma etapa de oxidação dos sulfetos, que torna o metal disponível. Os rejeitos da cianetação, sem a presença de sulfetos, não oferecem riscos de geração de DAM.

Um minério aurífero rico em sulfetos, no entanto, pode não ser refratário. Desta forma, será lixiviado sem oxidação prévia. A cianetação é realizada industrialmente com pH entre 10,0 e 11,0 e o rejeito desta operação é usualmente disposto em barragens como uma polpa alcalina e sob água. Os riscos de geração de DAM, nestas condições, são pequenos.

As operações de beneficiamento que antecedem a lixiviação deste minério, no entanto, podem envolver etapas de concentração gravítica e flotação que geram rejeitos contendo sulfetos. Estes serão geradores de DAM se dispostos de forma inadequada.

Características dos resíduos

A caracterização física, química, mineralógica e a identificação do potencial de geração de ácido (DAM) de resíduos de mineração são essenciais para gestão dos impactos ambientais da disposição.

A determinação das propriedades físicas contribui para o estabelecimento de práticas adequadas de empilhamento tais como a definição da altura e inclinação dos taludes, além de medidas para a redução da erosão pela ação da água e do vento. Permite também definir as condições de uso dos resíduos em estruturas de contenção e, através de ensaios específicos, prever a permeabilidade das pilhas de resíduos às águas pluviais e aos contaminantes dissolvidos, o que é de particular importância para o desenvolvimento de projetos envolvendo a prevenção e controle da DAM.

As principais características dos resíduos e propriedades físicas associadas, (Hutchinson; Ellison, 1992) são apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1
Características dos resíduos e propriedades físicas associadas

Características	Propriedades físicas associadas
Empilhamento/ Armazenamento	Resistência ao cisalhamento Condutividade hidráulica (que determina a habilidade de um dado material drenar líquidos em função de sua distribuição granulométrica)
Resistência à erosão pela ação da água e do vento	Distribuição granulométrica Coesão
Capacidade de infiltração	Condutividade hidráulica Inclinação dos taludes da pilha de resíduos Capacidade de suporte ao crescimento da vegetação
Quantidade de líquido drenado	Teor de umidade inicial Retenção específica – função da distribuição granulométrica
Aproveitamento para construção de aterros	Durabilidade Resistência ao cisalhamento Condutividade hidráulica Compatibilidade química com os fluidos a serem retidos (estabilizados)
Aproveitamento para construção de revestimentos (“liners”), prevenção e controle da DAM	Condutividade hidráulica Compatibilidade química com os fluidos a serem estabilizados

A caracterização química de um resíduo é realizada através da determinação das concentrações analíticas de seus constituintes.

Os resultados desta determinação podem auxiliar na tomada de decisão quanto a procedimentos especiais de disposição. Estes procedimentos podem ser impostos pela legislação aplicável à jurisdição onde está localizada a empresa e/ou pelas normas técnicas e práticas corporativas que ela adota (NBR 1328, 1993; NBR 1329, 1993).

Ensaio complementares de caracterização química podem ainda ser realizados de forma a avaliar a solubilização e transporte dos constituintes do resíduo, nas condições de disposição. Estes consistem na lixiviação dos resíduos e comparação de sua composição antes e após o ensaio. Detalhes acerca da metodologia destes e outros ensaios correlatos são apresentados em EPA, 1992 e em Yong *et al.*, 1992.

A caracterização mineralógica, por sua vez, permite determinar os minerais que constituem o resíduo e sua forma de ocorrência (formato da partícula, distribuição no sólido, etc). Estas informações, entre outras, contribuem para estabelecer hipóteses sobre os mecanismos de geração e neutralização de ácido, o que auxilia na definição de estratégias de disposição.

A realização de ensaios de caracterização de resíduos com o fim específico de determinar o potencial de geração de drenagens ácidas não é, presentemente, prática amplamente disseminada no País. Algumas empresas de mineração realizam ensaios de previsão da ocorrência de DAM e adotam medidas preventivas, como parte de sua estratégia de gestão ambiental. Em países como o Canadá e em alguns estados dos EUA, testes de previsão da DAM foram incorporados aos processos de licenciamento de empreendimentos minerais (MEI/Canada, 1997; Curtis, 1999).

Aspectos específicos da área de disposição

As condições naturais predominantes na região onde se localiza o depósito, tais como as formações geológicas subjacentes, clima e proximidade de corpos hídricos são também relevantes para a gestão da disposição dos resíduos, no que diz respeito à geração de DAM.

Aspectos geológicos e hidrogeológicos

O material natural (geologia) sobrejacente às reservas de água subterrânea e subjacente ao depósito de resíduo pode reter naturalmente alguns dos constituintes solúveis. Esta retenção pode ser de natureza hidráulica e/ou química. A retenção hidráulica é proporcionada essencialmente por formações geológicas de baixa condutividade (tipicamente¹ menor ou igual a 10^{-6} cm/s) que limitam o fluxo descendente da água que infiltra e percola através do resíduo. A retenção química, também chamada atenuação, ocorre quando a concentração dos contaminantes eventualmente presentes na água é reduzida, no fluxo descendente, por processos químicos, físico-químicos e/ou biológicos. Uma discussão detalhada dos fenômenos de retenção natural é apresentada em Hutchinson ; Ellison, 1992.

Aspectos climáticos

A água de chuva que não evapora nem escoar superficialmente, mas infiltra-se e percola através do resíduo, constitui-se no principal veículo de transporte de substâncias químicas para além da área de disposição. Particularmente nos climas úmidos, onde a precipitação anual excede os 600 mm, a quantificação da percolação e da subsequente formação do percolato é importante para a prevenção e mitigação da formação de drenagens ácidas. É a partir desses valores que devem ser dimensionadas as estruturas de retenção de contaminantes e as obras de engenharia que visam a redução da produção de percolato. Nos climas semi-áridos e áridos, particularmente em áreas onde a precipitação média anual é inferior a 250 mm, estes cuidados são usualmente menos importantes. É fundamental a realização de um balanço hídrico na área do empreendimento como parte integrante do projeto de disposição de resíduos.

Localização em relação aos corpos hídricos

A distância da área de disposição dos resíduos geradores de ácido em relação ao ambiente aquático receptor (corpos hídricos superficiais e subterrâneos) é importante na determinação da vulnerabilidade das águas à contaminação. Águas superficiais localizadas próximas à área de disposição, por exemplo, são mais facilmente alcançadas pelos efluentes, estando portanto mais expostas à contaminação. Da mesma forma águas subterrâneas que encontram-se a pequena profundidade (inferior a 3 metros) são mais sujeitas a contaminação, que pode ser evitada com a aplicação de estruturas de retenção de percolados.

Como prática geral é conveniente que em projetos de gestão de resíduos geradores de DAM, as áreas de disposição sejam localizadas distantes de corpos hídricos, reduzindo-se assim a probabilidade de que os efluentes venham a alcançá-los.

Além disso, estes projetos devem prever o monitoramento sistemático das águas superficiais e subterrâneas vulneráveis à contaminação através da avaliação de parâmetros relativos à sua qualidade e disponibilidade.

De maneira geral, a fim de identificar os efeitos da instalação de um empreendimento mineral sobre a qualidade das águas da região onde ele se encontra, é recomendável a execução de um programa de monitoramento que anteceda a implantação. Um programa prévio de monitoramento envolvendo a coleta das informações listadas a seguir, entre outras, permite a avaliação da extensão dos efeitos adversos da DAM sobre os recursos hídricos locais e a proposta de medidas preventivas ou corretivas ainda na fase de projeto.

para águas superficiais:

- identificação e quantificação dos usuários das águas potencialmente afetadas pela área de disposição;
- medidas de fluxo médio e máximo do corpo hídrico para as estações, seca e chuvosa;

- determinação das variações da qualidade da água ao longo do ano para diferentes fluxos: temperatura, oxigênio dissolvido, sólidos em suspensão, principais ânions, cátions e metais, características biológicas e microbiológicas;
- determinação da geometria do corpo hídrico (rio, córrego, lago, etc).

para águas subterrâneas:

- medidas de nível d'água e identificação de usuários;
- medida do volume de água disponível no aquífero e taxa de recarga;
- determinação do coeficiente de armazenamento e condutividade hidráulica do material granular ou rocha fraturada na qual o aquífero se localiza;
- determinação das variações de qualidade da água

3. DRENAGENS ÁCIDAS DE MINA

A oxidação dos sulfetos que pode dar lugar ao surgimento de DAM é um processo natural acelerado pela movimentação de materiais sólidos, característica dos processos de lavra e beneficiamento. As atividades de escavação e desmonte de rochas alteram as condições de permeabilidade ao ar, facilitando o contato do oxigênio com a superfície do material reativo. O rebaixamento do lençol d'água em minas superficiais e subterrâneas tem efeito semelhante, uma vez que expõe à penetração de oxigênio áreas que inicialmente encontravam-se inundadas (Ritchie, 1994).

Sendo catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5, a oxidação dos sulfetos e conseqüente acidificação das águas que percolam as áreas de disposição de resíduos é inicialmente uma reação de cinética lenta e não é a única condição necessária à formação de drenagem ácida.

O ácido produzido durante a oxidação pode ser consumido em reações com outros componentes naturais eventualmente presentes no resíduo tais como os carbonatos e aluminossilicatos (Hutchinson ; Ellison, 1992; Mendonça *et al.*, 2001). A matéria orgânica eventualmente presente nos estéreis e rejeitos de mineração tem também potencial para retardar a DAM. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica, ao se oxidar, produz gás carbônico (CO₂), que tende a expulsar o oxigênio dos poros do resíduo. A reduzida precipitação pluviométrica é também um fator inibidor da DAM.

Drenagens ácidas de mina ocorrem significativamente quando são satisfeitas simultaneamente as seguintes condições (Hutchinson ; Ellison, 1992):

- O resíduo contém sulfetos em quantidade suficiente para reagir química e biologicamente, gerando ácido em volume e velocidade maior que aquela pela qual pode ser neutralizado pelos alcalis presentes no meio;

- As propriedades físicas dos resíduos são tais que permitem a infiltração de água e oxigênio em quantidade suficiente para promover a ocorrência de reações químicas e biológicas;
- O clima é úmido o bastante para que a água da chuva se infiltre e percole através do resíduo e/ou o resíduo esteja localizado em uma área exposta às águas que o atravessam, transportando a drenagem ácida ao meio ambiente.

A **Figura 3** apresenta um diagrama dos principais processos associados à geração de DAM.

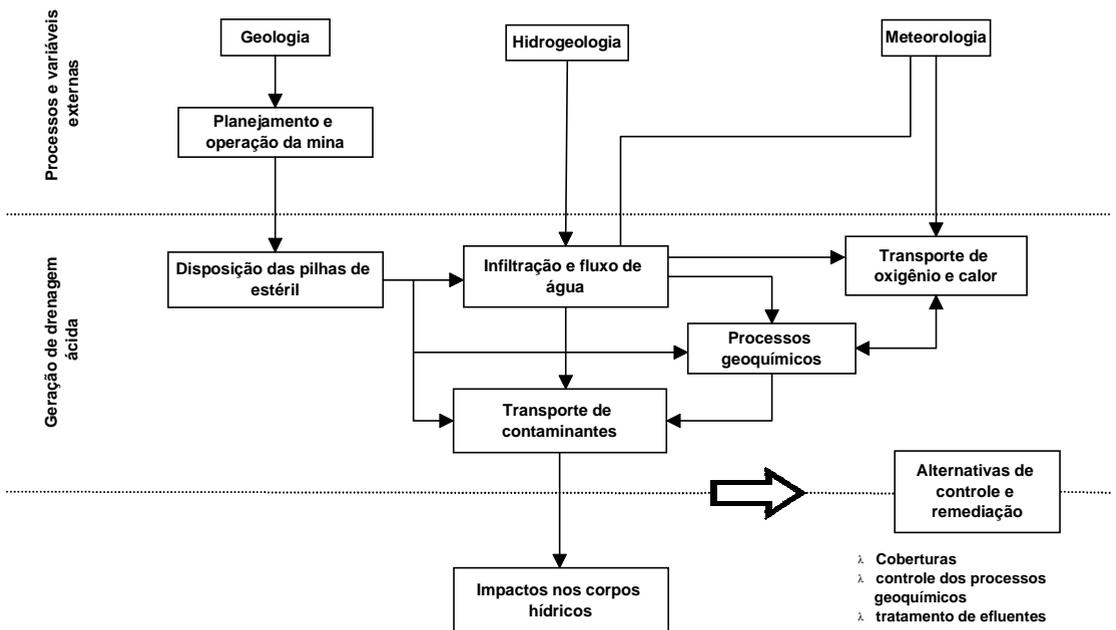


Figura 3 - Principais processos associados à geração de drenagens ácidas

¹ Valor típico de rochas não fraturadas ou argilas em formações geológicas naturais

Geração da DAM

Processos geoquímicos

Embora a pirita seja mais amplamente citada nos estudos de DAM, vários outros sulfetos são freqüentemente encontrados em rejeitos de mineração. Alguns destes e os produtos resultantes de sua oxidação são apresentados na **Tabela 2**. Observa-se que esses minerais têm em comum, quando de sua oxidação, a produção de ácido sulfúrico.

Tabela 2
Alguns dos sulfetos mais comuns e seus produtos de oxidação
(adaptado de Hutchinson; Ellison, 1992)

Mineral	Espécies aquosas após oxidação completa ¹	Possíveis Minerais secundários formados a pH neutro e após completa oxidação ²
Pirita FeS ₂	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de ferro e sulfatos; Gipsita
Marcassita FeS ₂	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de ferro e sulfatos; Gipsita
Pirrotita Fe _{1-x} S	Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de ferro e sulfatos; Gipsita
Calcopirita CuFeS ₂	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de ferro e sulfatos, Hidróxidos de cobre e Carbonatos; gipsita
Calcocita Cu ₂ S	Cu ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de cobre e Carbonatos; gipsita
Bornita Cu ₅ FeS ₄	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de ferro e sulfatos, Hidróxidos de cobre e Carbonatos; gipsita
Arsenopirita FeAsS	Fe ³⁺ , AsO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de ferro e sulfatos; Arsenatos de ferro e Cálcio; gipsita
Molibdenita MoS ₂	MoO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de Fe, sulfatos, Molibdatos, óxidos de molibdênio; gipsita
Esfalerita ZnS	Zn ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de zinco e carbonatos; Gipsita
Galena PbS	Pb ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de chumbo, Carbonatos, sulfatos; gipsita
Cobalita CoAsS	Co ²⁺ , AsO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ⁺	Hidróxidos de cobalto, Carbonatos; arsenatos de ferro e Cálcio; gipsita

¹ Espécies intermediárias tais como o íon ferroso (Fe²⁺) e S₂O₃²⁻ podem também ocorrer (Stumm; Morgan, 1981; Goldhaber, 1983);

² Outros minerais podem ser formados associados ou em alternativa aos listados em função do ambiente,

Tomando como exemplo a pirita, o processo de geração de DAM pode ser representado de forma simplificada pela equação:

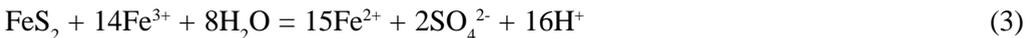


Na realidade, a oxidação da pirita é um processo que ocorre em vários estágios, alguns dos quais simultâneos, em função do tempo de exposição ao oxigênio atmosférico, dos processos microbiológicos e das condições predominantes no interior da pilha ou depósito de resíduos. As reações químicas associadas a estes estágios são comumente representadas pelas seguintes equações:

oxidação da pirita pelo O_2 atmosférico (oxidação direta):



oxidação da pirita pelo Fe^{3+} (oxidação indireta):



oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} :



precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



A oxidação direta pela reação com o oxigênio e água ocorre segundo a equação (2). A velocidade dessa reação é dependente da superfície da pirita exposta ao oxigênio, da concentração de oxigênio no meio e da temperatura.

Além do oxigênio, a oxidação da pirita pode se dar pela presença do íon férrico (Fe^{3+}) em solução (equação (3)). Esse processo é também denominado oxidação indireta. Segundo Singer; Stumm, 1970, essa é uma reação rápida desde que exista Fe^{3+} em concentração suficiente para que ela ocorra. A medida em que o Fe^{3+} presente no sistema é consumido, a velocidade de oxidação decresce e passa a ser dependente da velocidade de produção desse íon, representada pela equação (4).

Segundo Apello; Postma, 1994 a cinética da oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}), representada pela equação (4), além de dependente do pH, é afetada também pela ação de bactérias em especial as do tipo *Thiobacillus Ferrooxidans*. Para valores de pH acima de 4, a velocidade de oxidação do Fe^{2+} aumenta rapidamente com o aumento do pH. Entretanto, nestas condições, o Fe^{3+} não estará disponível para oxidação da pirita, tendendo a precipitar como hidróxido férrico (equação (5)). Para pH inferior a 4,5, a velocidade de oxidação do íon ferroso é mais lenta.

As bactérias *Thiobacillus Ferrooxidans* podem acelerar a produção de Fe^{3+} em mais de cinco vezes em relação aos sistemas puramente abióticos. Entretanto, em função do exposto acima, este efeito só é observado para baixos valores de pH (Nordstrom, 1982).

A **Tabela 3** apresenta de forma resumida, as características gerais dos três principais estágios de oxidação da pirita, segundo Kleinmann *et al*, 1981.

Tabela 3
Estágios sequenciais da oxidação da pirita

Estágios de oxidação da pirita	
Estágio 1	<p>Reação (2): desenvolve-se em meio abiótico e por ação de bactérias;</p> <p>Reação (5) desenvolve-se em meio abiótico e é mais lenta à medida em que o pH decresce.</p> <p>Observações: pH acima de ~4,5; alto teor de sulfato e baixa concentração de ferro total; pouca ou nenhuma acidez.</p>
Estágio 2	<p>Reação (2): desenvolve-se em meio abiótico e por ação direta de bactérias;</p> <p>Reação (5) desenvolve-se a uma velocidade determinada primeiramente pela atividade da bactéria <i>T. ferrooxidans</i>.</p> <p>Observações: pH entre 2,5 e 4,5; elevado teor de sulfato e elevada acidez; cresce concentração de ferro total; reduzida relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.</p>
Estágio 3	<p>Reação (4) desenvolve – se a uma velocidade determinada pela ação da bactéria <i>T. ferrooxidans</i>;</p> <p>Reação (3) desenvolve – se a uma velocidade determinada principalmente pela velocidade da reação (4).</p> <p>Observações: pH inferior a ~2,5; alta concentração de sulfato, elevada acidez e relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.</p>

Velocidade global de geração da DAM

A cinética dos processos geoquímicos envolvidos na geração da drenagem ácida pode ser afetada por fatores tais como concentração de oxigênio na superfície da partícula de sulfeto, granulometria das partículas, superfície específica do mineral sujeito à oxidação, presença de bactérias, temperatura, concentração do íon férrico, pH do meio, etc (Robertson, 1994). Para que estes fatores atuem plenamente, no entanto, é necessário que haja oxigênio disponível no interior da pilha de resíduos ao longo de todo o processo de oxidação. A quantidade deste reagente, por sua vez, depende da porosidade e da presença de água nos poros da pilha.

Na prática, o oxigênio pode ser transportado para o interior dos depósitos de resíduos segundo os seguintes mecanismos: a) dissolvido na água da chuva; b) por advecção ou difusão através dos poros preenchidos com ar e c) pela ação do vento sobre as pilhas. A difusão do oxigênio através dos poros preenchidos com ar é o mais significativo desses mecanismos e vêm sendo sistematicamente estudado ao longo dos últimos anos (Ritchie, 1994).

Uma vez que a concentração máxima de oxigênio dissolvido na água a temperatura ambiente é reduzida (8,26mg/L a 25° C), a manutenção de água dentro dos poros das pilhas de resíduos limita a quantidade de oxigênio disponível para a oxidação dos sulfetos. Conforme exposto adiante, esta é uma das estratégias empregadas para impedir a geração de DAM, conforme exposto mais adiante.

Previsão da DAM

Diversas metodologias foram desenvolvidas, sobretudo por especialistas norte americanos e australianos, com o objetivo de prever a ocorrência de DAM em áreas de disposição de resíduos e estabelecer antecipadamente uma estratégia de controle e minimização de impactos. Estas metodologias compreendem a realização de caracterização física, química e mineralógica do resíduo, complementada por procedimentos específicos para determinação do potencial de geração e neutralização de ácido. Tais procedimentos, em geral, envolvem a realização de balanços ácido - base e de ensaios cinéticos.

O denominado balanço ácido-base (BAB) consiste na contabilização da quantidade de substâncias geradoras e neutralizadoras de ácido presentes no resíduo. Para efeito de cálculo, considera-se que todo o enxofre presente no resíduo encontra-se na forma de pirita sendo esta a única substância geradora de acidez. Calcula-se, a seguir o potencial de geração de acidez (PA), que é definido como a quantidade estequiométrica de carbonato de cálcio (CaCO₃) necessária para neutralização de todo o ácido produzido pela oxidação da pirita. Analogamente a quantidade de substâncias neutralizadoras presentes no resíduo é contabilizada como massa equivalente de carbonato de cálcio e denominada *potencial de neutralização* (PN). A relação entre os valores de PN e PA expressos em quilogramas de carbonato de cálcio equivalente por tonelada de resíduo é usado para classificação do

resíduo em potencialmente gerador ou não gerador de ácido. O critério segundo o qual o resíduo é classificado, no entanto, pode variar de acordo com o órgão classificador.

A **Tabela 4** apresenta critérios de classificação baseados na razão **PN:PA** utilizados pelos órgãos licenciadores de atividades de mineração nos EUA e Canadá.

Detalhes sobre a metodologia de determinação do BAB são discutidos em Sobeck *et al.*, 1978; Environment Australia, 1997, Miller; Jeffery, 1995; MEND/CANMET, 1991).

Tabela 4
Alguns critérios para classificação de resíduos como não geradores de ácido nos EUA e Canadá (Souza, 2001).

Local	PN:PA
British Columbia (Canada)	3
California (EUA)	3
Idaho (EUA)	2
Montana (EUA)	3
Nevada (EUA)	1,2

Embora não leve em conta as reações de neutralização de cinética lenta tais como a dissolução dos argilominerais e aluminosilicatos eventualmente presentes nos resíduos, o BAB é simples e de execução rápida e é recomendável que seja extensivamente usado em projetos onde a drenagem ácida apresenta-se como um aspecto relevante.

Os ensaios cinéticos demandam usualmente mais tempo de execução e são utilizados em complemento ao BAB. Podem ser realizados em reatores com o formato de colunas nas quais o resíduo é carregado e submetido a ciclos de molhamento e secagem, uma vez que estes deverão ocorrer nas condições de campo às quais o resíduo estará submetido. A avaliação sobre o potencial de geração de ácido do resíduo é realizada a partir da análise dos efluentes aquosos resultantes do ensaio.

Detalhes sobre a metodologia de ensaios cinéticos podem ser encontrados em em (Borma, 1998; Elberling *et al.*, 1994; Bennett *et al.*, 1993; Nicholson *et al.*, 1988; 1990 e 1994 e Yanful *et al.*, 1993).

Algumas estratégias para minimização da geração e a remediação da DAM

Uso de coberturas

Considerando que a água, o oxigênio e os sulfetos são os principais reagentes que devem estar simultaneamente em contato para a geração de drenagens ácidas de mina a partir de resíduos, uma estratégia eficiente para minimização da geração consiste em limitar este contato. Os métodos usuais empregados para este fim são:

- cobertura das áreas de disposição de resíduos com uma lâmina d'água através do alagamento das áreas de disposição. O método é conhecido como cobertura úmida (“wet cover”) ou disposição sub-aquática;
- cobertura dos resíduos reduzindo a penetração do oxigênio e da água em seu interior através do uso de materiais sólidos. O método é conhecido como cobertura seca (“dry cover”), cobertura de solo ou disposição sub-aérea.

Coberturas úmidas

O estratégia de uso de coberturas úmidas para a minimização da geração de DAM consiste na inundação controlada de áreas de disposição de resíduos ou na elevação do nível d'água dentro delas.

Uma vez que o coeficiente de difusão do oxigênio na água é cerca de 4 ordens de grandeza menor que seu coeficiente de difusão no ar, a disposição sub-aquática de materiais geradores de acidez pode evitar a oxidação por meio do bloqueio da entrada de oxigênio no sistema. Para o emprego deste tipo de disposição são fundamentais os estudos sobre a geoquímica dos resíduos, atividade biológica e o transporte dos contaminantes (MEND/CANMET, 1994).

O uso de coberturas úmidas é atraente sobretudo em locais onde o nível do lençol freático pode ser restabelecido ou elevado de forma a submergir os rejeitos geradores de acidez.

A utilização de lagos naturais para disposição sub-aquática não é recomendável, uma vez que além de acarretar assoreamento, pode aumentar a acidez das águas de cobertura comprometendo o ecossistema lacustre. O aumento de acidez ocorre como consequência das reações de oxidação dos resíduos de disposição recente sob água. Estas reações podem continuar ocorrendo por um algum tempo, antes que finalmente cessem por deficiência de oxigênio.

O uso de cavas e antigas bacias de rejeito reduz o investimento necessário para a disposição sub-aquática segura dos resíduos, uma vez que podem ser aproveitadas as estruturas de contenção construídas anteriormente para retenção de sólidos e água. Considerando que receberão nova destinação, tais estruturas necessitam de avaliação prévia quanto à capacidade de reter água e contaminantes a curto e longo prazos. Quando a disposição

sub-aquática exige a construção ou alteamento de barragens, por outro lado, pode tornar-se economicamente inviável.

Coberturas secas

As coberturas secas, ou coberturas de solo, são uma alternativa quando os aspectos climáticos, topográficos, hidrológicos, ambientais ou econômicos não indicam a inundação da área de disposição de resíduos como solução para mitigação da geração de drenagens ácidas. Coberturas secas tem sido aplicadas em larga escala na América do Norte e Austrália.

Estes tipos de coberturas podem ser classificadas quanto à sua finalidade, em:

a) Coberturas para controle da infiltração de oxigênio

Para que uma cobertura de solo seja eficiente na redução do fluxo de oxigênio, ela deve ser mantida saturada ou próxima a saturação com água ($S > 90\%$). Isso ocorre pelo fato de que a difusão do oxigênio na água é significativamente menor que no ar. A condição de saturação implica que os vazios do solo estão unicamente preenchidos com água, retardando a difusão do oxigênio. As características ideais para esse tipo de cobertura são:

- baixa permeabilidade e boa capacidade de retenção de água – solos de granulometria fina são os mais indicados para esse fim;
- escoamento superficial pequeno e lento – a ausência de declive aumenta a infiltração e diminui o escoamento superficial;
- minimização da transpiração – ausência de vegetação.

b) Coberturas para minimização do fluxo de água

O principal objetivo dessa cobertura é limitar a infiltração, reduzindo assim o volume de percolado que atravessa a zona oxidada do interior da pilha de resíduo podendo alcançar as águas subterrâneas.

Projetada com este objetivo, a cobertura deve otimizar a evapotranspiração, o escoamento superficial e a capacidade de armazenamento de água. As características ideais desse tipo de cobertura são:

- baixa permeabilidade à água ($K = 10^{-4}$ a 10^{-6} cm/s);
- elevada capacidade de armazenamento de água: obtida com o uso de solo com grau de saturação residual elevado (solos siltosos são melhores que solos argilosos ou compactados);
- uso camadas espessas (1 metro no mínimo);
- escoamento máximo – construção de declive;
- transpiração elevada.

Esse tipo de cobertura é muito similar àquelas utilizadas em aterros de resíduos sólidos urbanos. Ela pode consistir de uma camada de argila compactada, coberta com material

granular e uma camada para suporte da vegetação. Uma camada arenosa sob a camada de argila pode ser usada como uma barreira capilar ou filtro. Alternativamente à camada de argila compactada pode ser utilizada uma geomembrana ou “liner” geossintético.

O uso de coberturas para controle do fluxo de água seria mais adequado em depósitos de resíduos de disposição antiga e já extensivamente oxidados, onde usualmente é encontrada grande quantidade dos produtos de reações de oxidação e ácidos. Neste caso, o objetivo é diminuir ou interromper o transporte do material solúvel já oxidado.

Uma barreira para minimização do fluxo de oxigênio, por sua vez, seria mais adequada para aplicação em depósitos de resíduos de disposição recente, pouco oxidados, e em áreas de reduzida precipitação de chuvas, onde o controle da disponibilidade de oxigênio para reação de oxidação seria mais importante na redução da geração de drenagem ácida do que a redução do fluxo de água através do resíduo.

c) Coberturas para minimização do fluxo de oxigênio e água

Quando não se conhece em detalhe as características de geração de drenagem ácida do depósito ou quando tais depósitos contém, sabidamente, material de disposição recente e antiga, é indicado o uso de uma cobertura que tenha por objetivo reduzir simultaneamente o acesso da água e do oxigênio ao resíduo.

Sistemas de cobertura com estas características, projetados para uso em regiões úmidas com elevados índices pluviométricos consistem, tipicamente, de uma camada de material argiloso compactado coberta por uma camada adicional, projetada para prevenir a erosão e oferecer suporte à vegetação. Estes sistemas usualmente incorporam, abaixo da camada argilosa, uma camada de material permeável, em geral arenoso, formando uma barreira capilar que auxilia na retenção de água no interior da camada argilosa, reduzindo as perdas por evaporação (**Figura 4**). A manutenção do grau de saturação da camada argilosa garante a eficiência desse sistema de cobertura como barreira à difusão do oxigênio (Yanful, 1993; Yanful *et al.*, 1993 e Nicholson *et al.*, 1989).

Segundo Schackelford; Nelson, 1996, o efeito de barreira capilar resulta da ocorrência de fluxo não saturado através de uma camada de solo de granulometria fina sobrejacente a uma camada de solo de granulometria mais grosseira (p.e argila sobre areia, areia sobre pedregulho, etc). O funcionamento de uma barreira capilar baseia-se nas propriedades hidráulicas de meios porosos não saturados e na capacidade de armazenamento de água do material utilizado na cobertura (Fredlund; Rahardjo, 1993).

Conforme discutido anteriormente, as condições climáticas predominantes na região onde se localiza a área de disposição devem ser levadas em conta para efeito do projeto das estruturas de retenção de contaminantes. Este cuidado deve ser estendido também aos projetos da cobertura úmida ou seca. É importante ter em mente que um projeto de cobertura

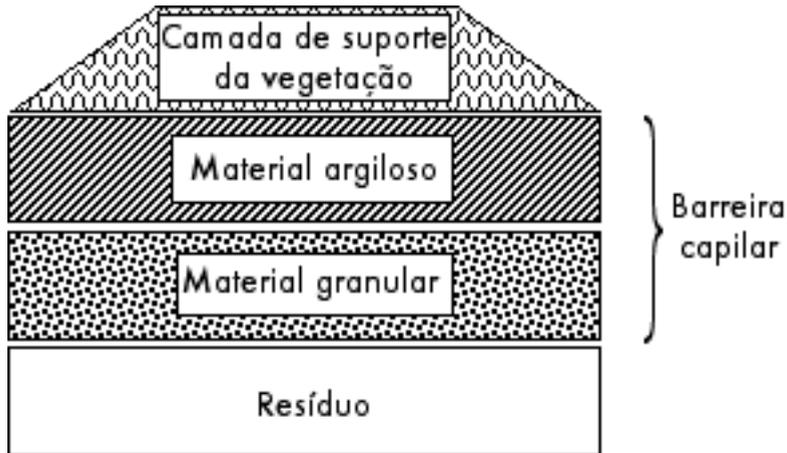


Figura 4 – Esquema de uma barreira capilar típica.

desenvolvido para uma determinada área não pode ser transposto com sucesso para outro local de condições climáticas diferentes.

O uso de coberturas (úmidas ou secas), embora reduza substancialmente o volume de DAM gerado e conseqüentemente, os custos de sistemas de tratamento de efluentes, não elimina por completo a necessidade destes sistemas. Na prática, uma solução integrada de prevenção e controle da geração de DAM envolve, em geral, o uso de coberturas, sistemas de drenagem (canais, diques, poços, etc) e uma unidade de tratamento de efluentes. Por outro lado, há casos em que os problemas causados pela DAM podem ser resolvidos satisfatoriamente com soluções simples, sem a aplicação de coberturas e envolvendo apenas a coleta e tratamento dos efluentes ácidos. É recomendável que, ao se escolher uma estratégia para mitigação da DAM, sejam comparados os custos e eficiência das alternativas envolvendo soluções com e sem o uso de coberturas.

Sistemas de tratamento de efluentes ácidos - DAM

As alternativas mais comuns para o tratamento dos efluentes ácidos característicos de uma DAM envolvem a neutralização da acidez e conseqüente precipitação e imobilização das espécies dissolvidas.

Nestes sistemas, os agentes neutralizantes mais largamente utilizados são o calcário (CaCO_3), a cal virgem (CaO) ou a hidratada (Ca(OH)_2) e a soda cáustica (hidróxido de sódio - NaOH) às vezes de forma combinada. A principal desvantagem do método reside no fato de que a lama resultante da precipitação tem alto teor de metais e, em caso de redissolução, os metais anteriormente imobilizados podem ser transportados contaminando o meio ambiente.

Reações bioquímicas naturais conduzidas de forma controlada são também empregadas como uma das etapas do tratamento da DAM (Patiño, 2001; Kalin e Chaves, 2001; Kilty *et al.*, 2001).

Os sistemas de tratamento com o emprego de agentes neutralizantes ou por meio de reações bioquímicas naturais podem ser classificados em *ativos* e *passivos*.

Denominam-se sistemas *ativos* àqueles que fazem uso de energia mecânica para promover a mistura dos agentes neutralizantes com os efluentes da DAM. Nesta categoria encontram-se, por exemplo, as estações de tratamento de efluentes dotadas de tanques agitados.

Nos sistemas *passivos*, por outro lado, o tratamento é promovido por meio da passagem dos efluentes líquidos através de dispositivos estacionários (áreas inundadas, poços, canais, drenos) onde são colocados os agentes neutralizantes (sistemas passivos abióticos) ou onde é realizado o tratamento bioquímico (sistemas passivos bióticos).

Os tratamentos passivos bióticos podem ser realizados em áreas inundadas classificadas em *aeróbias* ou *anaeróbias*.

Áreas inundadas aeróbias – são caracterizadas por grandes superfícies e pequena lâmina d'água onde atuam predominantemente bactérias aeróbias. A pequena profundidade favorece a oxidação e os metais são precipitados na forma de hidróxidos. São recomendadas quando o pH do efluente a ser tratado é fracamente ácido;

Áreas inundadas anaeróbias – são caracterizadas por grandes superfícies com substrato orgânico recoberto com uma lâmina d'água de espessura superior à das áreas aeróbias. O substrato redutor favorece os processos químicos e microbiológicos que geram alcalinidade e elevam o pH, ao mesmo tempo em que consomem oxigênio e reduzem a quantidade de sulfato. A presença de vegetação auxilia a estabilização do substrato e fornece matéria orgânica adicional, favorecendo as reações de neutralização.

Alternativamente, tratamentos passivos bióticos podem também ser realizados por meio de dispositivos estacionários (leitões de areia ou diques de bacias de decantação) inoculados com bactérias através dos quais é percolado o efluente. As reações bioquímicas que se desenvolvem no interior destes dispositivos promovem a precipitação e imobilização das espécies solúveis (Diels *et al.*, 2001).

Como estratégia complementar ao uso de coberturas e ao tratamento de efluentes para a mitigação da geração e dos efeitos da DAM, é também empregado o *desvio de águas*. Sob esta denominação podem ser reunidas as estratégias adotadas com o propósito de evitar o contato das águas com o resíduo, desviando-as e minimizando a geração de ácido.

Algumas das alternativas comumente adotadas para o *desvio de águas* são:

- Perfuração e instalação de poços de bombeamento nos rejeitos/estéreis;
- Execução de drenos verticais e horizontais com materiais permeáveis para captação da água ácida e posterior tratamento;
- Instalação de drenos de fundo e laterais para escoamento da água para fora do material gerador – associado a um sistema de coleta e tratamento
- Canais e diques periféricos
- Canais e diques de coleta
- Bacias de captação

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APELLO C.A.J. ; POSTMA, D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution* A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, Netherlands, 1994.
- BENNETT, J.W.; COMARMOND, M.J. ; RITCHIE, A.I.M. *Oxidation rates of Aitik dump material: column studies*, Austral. Nuclear Sci. Technology Org. Report, ANSTO/C337, Australia, 1993.
- BORMA, L.S. *Acidificação e liberação de metais pesados em sedimentos dragados ricos em sulfetos de Fe* Tese D.Sc., Programa de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- CURTIS, W.R.; DYER, K.L.; WILLIAMS JR., G.P. *A Manual for Training Reclamation Inspectors in the Fundamentals of Hydrology*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Forest Experiment Station, Kentucky, USA, 1999.
- DIELS, L.; SPAANS, P.H.; VAN ROY, S.; HOOYBERGHS, L.; WOUTERS, H.; WALTER, E.; WINTERS, J.; MACASKIE, L. FINLAY, J.; PERNFUSS, B.; WOEBKING, H.; PUMPEL, T.; TSEZOS, M. *Heavy metals removal by sand filters inoculated with metal sorbing and precipitating bacteria*, *Biohidrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development*, Part B, V.S.T. Ciminelli and O. Gracia Jr. (editors), p317-326, Elsevier Science, B.V., 2001.
- ELBERLING, B.; NICHOLSON, R.V.; REARDON, E.J. AND TIBBLE, P.A. *Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release* *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 31, p. 375, 1994.
- ENVIRONMENT AUSTRALIA *Managing sulphidic mine wastes and acid drainage*, Best Practice Environmental Management and Mining, series, Australia, 83p., 1997.
- EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY *Batch - type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*, Technical Resource Document, EPA/530/SW-87/006-F, p. 76-86, Washington, USA , April 1992.
- FREDLUND, D.G., RAHARDJO, H., *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*. 1a edição, John Wiley & Sons, United States, 1993.
- GOLDHABER, M.B. *Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C*, *Am. J. Sci.*, 283: 193-217, 1983.

- HUTCHINSON, I.P.G. ; ELLISON, R.D. Mine Waste Management, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 1992.
- KALIN, M., ALVES, W.L. C. Acid Reduction Using Microbiology (ARUM) Treating AMD Effluent Emerging from an Abandoned Mine Portal, *Biohidrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Part B*, V.S.T. Ciminelli and O. Gracia Jr. (editors), p 289-296, Elsevier Science B. V., 2001.
- KILTY, H. ROUSSY, J., TOBIN, J.M., DEGORCE - DUMAS, J.R. Acid mine water treatment: a laboratory scale study, *Biohidrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Part B*, V.S.T. Ciminelli and O. Gracia Jr. (editors), p p. 357-365, Elsevier Science B. V., 2001.
- KLEINMANN, R., CRERAR, P. ; PACELLI, R. Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation, *Mining Engineering*, March, 1981.
- MEI/CANADA, Ministry of Employment and Investiment, B.C. Heath Safety and Reclamation Code for Mines in British Columbia, B.C., Canada, 1997.
- MEND/CANMET Technical Report: New Methods for Determination of Key Minerals Species in Acid Generation Prediction by Acid-Base Accounting, Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, ed. by Canada Centre for Mineral and Energy Technology - CANMET, Ottawa, Canada, 1991.
- MEND/CANMET Technical Report: Evaluation of alternate dry covers for the inhibition of acid mine drainage from tailings, Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, ed. by Canada Centre for Mineral and Energy Technology - CANMET, Ottawa, Canada, 1994.
- MENDONÇA, R.M.G., SOARES, P.S.M., van HUYSSSTEEN, E. Algumas Considerações sobre os Mecanismos de Geração de Drenagem Ácida de Rochas e Medidas Mitigadoras, *Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, vol. 3, pp. 382-386, Rio de Janeiro, Brazil, May, 2001.
- MILLER, S. Acid Mine Drainage from Mine Waste and Mining Operations, *Proceedings of the Acid Mine Drainage Workshop*, Straban, Tasmania, July, 27-30, 1992 pp. 39-89, Tasmanian Chamber of Mines, 1992.
- MILLER, S.; JEFFERY, J.J. Advances in the prediction of acid generating mine waste materials", in *Proceedings of the Second Australian Acid Mine Drainage Workshop, Charters Towers Queensland. 28-31, March 1995*, Eds. N. J. Grundon & L.C. Bell, pp. 33-43, Australian Centre for Minesite Rehabilitation Research, Brisbane, Australia, 1995
- NBR 1328, Elaboração e apresentação de projeto de disposição de rejeitos de beneficiamento, em barramento em mineração, ABNT, Rio de Janeiro, 1993.
- NBR 1329, Elaboração e apresentação de projeto de disposição de estéril, em pilha em mineração, ABNT, Rio de Janeiro, 1993.
- NICHOLSON, R.V.; GILLHAM, R.W. ; REARDON, E.J. Pyrite Oxidation in Carbonate-Buffered Solution:1 Experimental Kinetics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1077-1085, 1988.
- NICHOLSON, R.V.; GILLHAM, R.W. ; CHERRY, J. Reduction of Acid Generation in Mine Tailings through the use of Moisture-Retaining Cover Layers as Oxygen Barriers, *Canadian Geotechnical Journal*, 26(1): 1-8, 1989.

- NICHOLSON, R.V.; GILLHAM, R.W. ; REARDON, E.J. Pyrite Oxidation in Carbonate-Buffered Solution: 1 Rate Control by Oxide Coatings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 395-402, 1990.
- NICHOLSON, R.V., Iron-Sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies, MAC Short Course Handbook, Vol. 22, pp. 163-183, J.L. Jambor ; D.W. Blowes (eds.), Waterloo, Ontario, May 1994.
- NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in *Acid Sulphate Weathering*, D.K. Nordstrom, Ed., *Soil Sci. Soc. Amer.*, Spec. publ. nº 10, 1982.
- PATIÑO, E. Passive treatment of acid solutions from biolaching processes, *Biohidrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development*, Part B, V.S.T. Ciminelli and O. Gracia Jr. (editors), p 487-492, Elsevier Science B. V., 2001.
- RITCHIE, A.I.M. *Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport*, MAC Short Course Handbook, Vol. 22, pp. 201-246. J.L. Jambor ; D.W. Blowes (eds.), Waterloo, Ontario, May 1994.
- ROBERTSON, W.D. *Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport*, MAC Short Course Handbook Vol. 22, pp. 163 -183, J.L. Jambor ; D.W. Blowes (eds.), Waterloo, Ontario, May 1994.
- RITCEY, G.M. *Tailings Management Problems and Solutions in the Mining Industry*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- SHACKELFORD, C.D., NELSON, J.D. "Geoenviromental Design Considerations for Tailings Dams". In: *Proceedings of the International Symposium on Seismic and Environmental Aspects of Dams Design: Earth, Concrete and Tailings Dams*, v.1., pp. 131-186, Santiago, Chile, 14-18 Out. 1999
- SINGER, P.C. ; STUMM, W., *Acid Mine Drainage - The Rate-Determining Step*, Science, pp. 1121-1123, (167), 1970.
- SOARES, P.S.M., BORMA, L.S., SOUZA, V.P., SCHULTZE, J.P. Alternatives for Mitigation of Acid Mine Drainage in a Coal Mine, *Proceedings VI International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*, pp. 589-594, Calgary, Aberta, Canada, Jun 2000.
- SOBECK, A.A.; SCHULLER, W.A.; FREEMAN, J.R. ; SMITH, R.M. *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils*, U.S. Environmental Protection Agency - EPA 600/Z-78-054, 1978.
- SOUZA, V.P. *Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais*, Dissertação MSc, Dept de Eng. Minas, USP, São Paulo, 1995.
- SOUZA, V.P. *Formação de Barreira Geoquímica para o Abatimento de Drenagens Ácidas de Pilhas de Estéril Piritoso*, Tese DSc, Dept de Eng. Minas, USP, São Paulo, 2001.
- SOUZA. V.P., SOARES, P.S.M., RODRIGES FILHO, S. *Acid Rock Drainage I - Laboratory Studies on Acid Generation from a Coal Mine Overburden*, *Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, vol 2, pp. 603-608, Rio de Janeiro, Brazil, May, 2001.
- STUMM, W. ; MORGAN, J.J., *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1981.

- van HUYSSTEEN, E. Overview of Environmental Baselineing in Baselineing – Reference Manual – CD rom, CANMET/INTEMIN, Ottawa, Canada, first ed., 1998.
- YANFUL, E.K. Oxygen diffusion through soil covers on sulfidic mill tailings, ASCE, Journal of Geotechnical Engineering, 119 (8), p. 1207-28, 1993.
- YANFUL, E.K.; BELL, A.V. ; WOYSHNER, M.R. Design of a composite soil cover for an experimental waste rock pile near Newcastle, New Brunswick, Canada, Canadian Geotechnical Journal, 30: 578-587, 1993.
- YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O ; WARKENTIN, B.P. Principles of Contaminant Transport in Soils, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1992.

O GARIMPO DE OURO NA AMAZÔNIA: ASPECTOS TECNOLÓGICOS, AMBIENTAIS E SOCIAIS



Marcello Mariz da Veiga - Universidade de British Columbia - UBC (Canadá)

Alberto Rogério B. Silva - ARBS Consultoria Belém-Pará

Jennifer J. Hinton - Universidade de British Columbia - UBC (CANadá)

1. MINERAÇÃO ARTESANAL E DEFINIÇÕES

Em 1993, estimou-se que cerca de 6 milhões dos 30 milhões de trabalhadores na mineração mundial estavam engajados no que se chama “mineração artesanal” ou “garimpagem” como é definido no Brasil. Esses mineiros espalhados em 40 países extraíam mais de 30 diferentes tipos de minerais (Noetstaller, 1995). Em 1999, A Organização Internacional do Trabalho (ILO), estimou que o número de mineiros artesanais cresceu, totalizando cerca de 13 milhões (**Tabela 1**) em 55 países, o que leva a crer que de 80 a 100 milhões de pessoas dependem desta atividade para sobreviver. O ouro, por sua característica de fácil venda e alto valor, tem sido o bem mineral mais extraído pelos mineiros artesanais em todo o mundo. Em 1995, estimou-se que mais de um milhão de mineiros atuavam na América Latina com uma produção de 115 a 190 toneladas de ouro com o maior contingente no Brasil (200.000 a 400.000) produzindo de 30 a 50 toneladas (Veiga, 1997).

Tabela 1
Número de mineiros artesanais no mundo (ILO, 1999)

Continente	Número de mineiros (milhões)
Ásia/Pacífico	6,7 - 7,2
África	3,0 - 3,7
América Latina	1,4 - 1,6
Países desenvolvidos	0,4 - 0,7
Total	11,5 - 13,2

Desde os bateadores individuais que tentam a sorte nos barrancos dos rios até as operações de dragagem que processam 5 milhões de m³ de material por ano, todas podem ser classificadas como “mineração artesanal” (artisanal mining, em inglês; ou minería artesanal, em espanhol). O modo de trabalho é que caracteriza a “mineração artesanal”. O termo é utilizado em todo o mundo para fazer referência a todos os mineiros pequenos, médios ou grandes, legais ou ilegais que utilizam procedimentos rudimentares para extrair ouro (ou mineral) de depósitos secundários ou primários. Um mineiro artesanal baseia-se no instinto para encontrar minério, na necessidade de alimentar sua família, na necessidade de pagar suas contas e no sonho de ficar rico. A **Tabela 2** faz uma comparação entre as principais características que diferenciam a mineração artesanal da convencional. Na América Latina, os mineiros artesanais ganham diferentes nomes que em muitos casos são derivados de palavras regionais ou têm conotação negativa por exemplo:

- Brasil: garimpeiros
- Chile e Argentina: pirquineros
- Colômbia: barequeros
- Costa Rica: coligalleros
- México: gambusinos
- Nicarágua: güiriseros
- no Sul do Peru: chichiqueros
- Rep. Dominicana: lavaderos de oro
- Suriname e Guiana: porknockers

No Brasil o termo “garimpagem” relaciona-se a atividade que o “garimpeiro” faz nos locais chamados “garimpos”. A palavra “garimpeiro” é depreciativa, uma vez que na sua origem no século XVIII, era atribuída a “contrabandistas que catavam diamantes a furto nos distritos onde era proibida a entrada de pessoas estranhas ao serviço legal da mineração”. (Ferreira, 1980).

Tabela 2
Algumas diferenças entre mineração convencional e artesanal

Mineração Convencional	Mineração Artesanal
geologia, sondagem	instinto, erros e acertos
caracterização do depósito	minério fácil de extração
engenharia	curiosidade e intuição
planejamento e viabilidade	resultados de curto-prazo; subsistência
equipamentos sofisticados	equipamentos rudimentares
estabilidade	transiente e migratório
investimento e controle de custos	dinheiro rápido

Em muitos países, as leis relativas às atividades de mineração artesanal não se baseiam nas características do tipo de tecnologia utilizada, mas na escala de produção ou no tipo de minério extraído (ex: aluvião). No Brasil, a lei nº 7.805 de 20.07.89 estabelece que os minérios aluvionares, coluvionares e eluvionares estariam à disposição de serem minerados por “atividade garimpeira organizada”, isto é associações ou cooperativas de garimpeiros (Barreto, 1993). A legislação brasileira exclui os garimpeiros da extração de ouro de depósitos primários, que, na realidade, foram em grande maioria, descobertos pelos próprios garimpeiros. A história tem mostrado que sem suporte técnico e investimento, os depósitos primários, normalmente ricos em sulfetos, são pesadelos para os mineiros artesanais. Assim, não parece ter sentido regulamentar a atividade garimpeira pelo tipo de depósito geológico a ser trabalhado, uma vez que existe um controle “natural” da atividade artesanal. Infelizmente, a maioria dos governos de países em desenvolvimento não provê assistência de qualquer tipo aos mineiros artesanais. Esta seria uma forma pela qual os mineiros poderiam ter acesso a tecnologias e garantias legais das jazidas que descobriram. Os governos têm um papel fundamental em estabelecer o arcabouço legal que seja visivelmente vantajoso ao mineiro artesanal; de outra forma ele irá (e tem estado) inevitavelmente trabalhar ilegalmente (Bugnosen et al, 2000;. Hentschel et al., 2001).

A estrutura econômica dos mineiros artesanais não difere muito de qualquer outra atividade capitalista. O conceito de máximo lucro com um mínimo de investimento é uma característica sempre presente. Independente do tamanho da operação, uma hierarquia é sempre existente com deveres e regras estabelecidas para cada participante. O “dono do garimpo”,

normalmente o maior investidor, é quase sempre o empregador que divide parte do ouro produzido com seus “empregados”. Como em qualquer sociedade, alguns querem evoluir, aprender o ofício, mas outros querem apenas os benefícios imediatos.

Existe uma ampla lista de razões pela qual um indivíduo se torna mineiro artesanal. Para muitos, a atração pelo ouro e a possibilidade de ficar rico rapidamente é o motivo mais forte. Muitos fazendeiros tornaram-se garimpeiros por acaso, simplesmente pela descoberta de ouro em suas terras. Contudo, a maioria dos garimpeiros é fruto da marginalização social e da falta de uma política rural justa e estruturada. Muitas pessoas provenientes de comunidades rurais extremamente pobres encontram na garimpagem a única opção econômica.

A mineração artesanal representa uma situação embaraçosa para as elites dos países em desenvolvimento, que procuram mostrar ao mundo seus avanços tecnológicos e a evolução dos seus conceitos de modernidade. Contudo, a garimpagem representa uma atividade absolutamente coerente com a falta de planejamento de desenvolvimento rural da maioria dos países em desenvolvimento. Um grupo de estudiosos reunidos pela Organização das Nações Unidas para Desenvolvimento Industrial (Unido) em Viena, em 1997, concluiu que, em todo mundo, a mineração artesanal é uma atividade importante como fonte de emprego que contribui para alívio da pobreza e, se bem organizada e assistida, pode vir a contribuir para o desenvolvimento sustentável das comunidades rurais (Dahlberg, 1997). Infelizmente, poucos exemplos bem sucedidos dos benefícios da mineração artesanal são conhecidos, sendo a maioria deles pequenos projetos na África.

2. HISTÓRIA DA GARIMPAGEM NA AMAZÔNIA

No princípio do século XVI, o interesse dos países da península ibérica estava centrado em extrair ouro e prata de suas colônias. Com a descoberta, em 1545, de prata em Cerro Potosi, Bolívia, pelos espanhóis e com o acordo de formação da União Ibérica (1580-1640), os portugueses reduziram suas expedições geológicas ao Brasil, pois a abundante prata boliviana e mexicana supria as necessidades deles.

O ouro está intimamente ligado à nossa história. Quatro grandes ciclos do ouro caracterizam a mineração nacional: o primeiro, de 1500 a 1700, o segundo, entre 1700 e 1800, o terceiro, de 1800 a 1980 e o último de 1980 até o presente, melhor definido na Amazônia (Coppola, 1994).

Em meados do século XVII, a Coroa Portuguesa resolveu incentivar a prospecção de ouro e como recompensa, além do prêmio e participação no achado, aos descobridores mais destacados eram conferidos títulos de nobreza e cargos militares. Esta mudança de enfoque não somente era devida à modificação do relacionamento Portugal e Espanha

como também pelo alto déficit experimentado pelo reino português e a profunda crise que enfrentava a Europa. Foi somente em 1730 que, pela primeira vez, se regulamentou os métodos e os processos de extração do ouro e o imposto de 5 mil réis por escravo empregado no serviço foi implantado.

Segundo Calógeras o primeiro documento acusando produção de ouro no Brasil é relativo ao ano de 1681, para as minas de Paranaguá, São Paulo, e de acordo com o quinto (taxa de 20%) recolhido, a produção total teria sido de 106,3 kg. A produção brasileira até 1822 é calculada em 1822 toneladas, das quais a quase totalidade era oriunda dos processos artesanais. Em 1750, o Brasil era o maior produtor mundial de ouro, com média anual de 500 mil onças, ou 15.5 t (Metamig, 1981; Coppla, 1994).

Apesar da descoberta de ouro em Mato Grosso por bandeirantes, somente em 1747 foi descoberto, pela primeira vez, ouro na região do Rio Tapajós, Pará. Apenas como comparação, a Califórnia produziu em nove anos 752 t (1848-1856) ou seja 83,5 toneladas/ano, a Rússia, no mesmo período, 239,3 t, isto é 26,6 toneladas/ano, a África do Sul somente em 1899 produziu 113 toneladas, o Canadá, de 1896 a 1900, somente no Klondyke produziu 42 toneladas ou 8,4 toneladas/ano. Enquanto isso, a nossa maior produção em Minas Gerais concentrou-se entre 1741 e 1760 com 187,4 toneladas, com média anual de 9,4 toneladas.

Na história do Brasil, uma clara relação entre o extrativismo e a colonização era observada no passado. Muitas vilas foram formadas como resultado da extração do ouro e a diversificação econômica foi uma consequência natural de uma sociedade organizada. Nos anos 1970 e 1980, o governo brasileiro adotou a política de colonização da Amazônia, onde foram criados vários pólos de expansão agrícola para exploração dos recursos naturais (ex: látex, castanha do Pará, agropecuária). A falta de assistência técnica rural associada à pobreza de nutrientes dos solos resultou em dramáticos prejuízos para aqueles que se aventuraram a sair do sul do país.

Quando vários países quebraram o tratado de Breton-Woods (assinado em 1944) que fixou o preço do ouro em US\$ 35/onça (31,1 g) por longo tempo, o preço do metal experimentou uma subida gradual nos anos 70, até atingir o recorde de US\$ 850/onça, em 1980. Isto incentivou a se trabalhar depósitos auríferos que até então não eram considerados econômicos.

Associando-se o alto preço do ouro com a falta de perspectiva econômica das sociedades rurais, a exploração mineral tornou-se uma atividade extremamente atrativa para um esquadrão de brasileiros desprivilegiados. Neste contexto, a garimpagem também tinha conotação positiva de ocupação territorial e era incentivada pelo governo militar como uma forma de estabelecer núcleos de colonização na Amazônia. Somente em meados dos anos 80, com a onda ambientalista que atingiu o mundo, a garimpagem passou a ser uma atividade marginal (Barbosa, 1992) sendo alvo de críticas e animosidade pelas elites nacionais e internacionais.

É reconhecido que a moderna corrida ao ouro na Amazônia foi intensificada pela descoberta de Serra Pelada, em janeiro de 1980. O mérito dessa descoberta é atribuído ao peão de nome Aristeu, a serviço do senhor Genésio Ferreira da Silva, proprietário da Fazenda Três Barras. Constatada a abundância de ouro, houve grande corrida de pessoas para esse local, de modo que em março de 1980 já existiam cerca de cinco mil pessoas garimpando na Grota Rica. Em abril de 1980, ocorreu o início da garimpagem no Morro da Babilônia. A partir de 20 de maio de 1980, já com a presença do DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral) e da Docegeo (empresa de pesquisa da Companhia Vale do Rio Doce-CVRD), foi montado um esquema governamental para controlar e orientar as diferentes atividades que ali se desenvolviam e, para tal, se fizeram presentes diversos órgãos do governo federal e estadual. Em outubro de 1980, houve necessidade de paralisar os trabalhos de desmonte manual para serem executados serviços de terraplenagem. O aprofundamento das catas de Serra Pelada fez com que surgissem problemas de desmoraamentos, visto que os garimpeiros, acostumados a trabalhar o ouro secundário, não davam a devida atenção para a segurança de trabalho. Em julho de 1983 um acidente vitimou 19 garimpeiros. Ao final de 1983, existiam 3.973 catas de mineração, distribuídas em uma cava de forma elipsoidal com 30 mil m² de área e profundidade de cerca de 60 metros. Os direitos minerais do depósito pertenciam a CVRD, que havia feito seu requerimento de pesquisa para manganês e ferro e não havia reconhecido a presença de ouro na área.

Ao fim dos anos 70, com a perda de popularidade, o governo brasileiro resolveu intervir criando uma série de Reservas Garimpeiras na Amazônia (**Tabela 3**), promovendo, assim, a migração de trabalhadores para o local, de forma a “pagar a dívida externa” e aumentar reservas monetárias até então consumidas pelo aumento do preço do petróleo. Essas Reservas Garimpeiras, cuja área soma 31,5 mil km², representam 13,3% da área garimpada na Amazônia. Em 1983, cerca de 100 mil homens (mulheres não eram permitidas) de diferentes partes do Brasil e do mundo trabalhavam como formigas em Serra Pelada (**Figura 1**) para produzirem 14 toneladas de ouro naquele ano. Até 1990, cerca de 90 toneladas de ouro foram manualmente extraídas de uma única cava (Feijão e Pinto, 1992).

Tabela 3
Reservas Garimpeiras na Amazônia (Silva, 1994)

Localização	Nº da Portaria	Data	Area (ha)
Rondônia	1345	10/07/1979	18935
Rondônia	1034	31/07/1980	26642
Roraima	143	03/02/1984	12000
Itaituba, PA	882	28/07/1983	2874500
Serra Pelada, PA	Lei 7194	11/06/1984	100
Cumarú do Norte, PA	25	10/01/1984	95145
Peixoto de Azevedo, MT	550	10/05/1983	121000

Atualmente a cava de Serra Pelada está inundada (lençol freático) e menos de 800 garimpeiros tentam sobreviver reprocessando rejeitos ou dragando material do fundo da cava (**Figura 2**). A CVRD anunciou em 1997 ter encontrado através de sondagens cerca de 150 toneladas de ouro na área de Serra Pelada. Isto atraiu novamente garimpeiros e especulou-se o retorno de milhares de pessoas ao garimpo. Todavia, problemas geológicos e estruturais não ratificaram a previsão e com isso o garimpo continuou latente, sem maiores fluxos de mineiros para a região.

A partir de Serra Pelada os garimpeiros se espalharam pela Amazônia e em 1989, mais de um milhão de garimpeiros trabalhavam na Amazônia Brasileira em pelo menos dois mil garimpos, produzindo cerca de 100 t de ouro por ano (Feijão e Pinto, 1992). Hoje em dia, menos de 200 mil garimpeiros tentam a vida nos garimpos amazônicos produzindo cerca de 20 t/ano, de acordo com o IBGM (2001). Isto representa 30% da produção brasileira de ouro. O DNPM acredita que os garimpos brasileiros estejam produzindo apenas 10 t de ouro/ano (Nery e Silva, 2000) e em toda a Amazônia a produção seria de 7 toneladas ano em 2000. A produção aurífera oficial da Amazônia no período 1991-2000 encontra-se na **Tabela 4**.

Foto: Arthur Bernadelli



Figura 1 - Serra Pelada em 1983

Foto: John Meech



Figura 2 - Serra Pelada em 1997

Com a exaustão dos depósitos de fácil extração de ouro (ex: minérios intemperizados, coluvionares, aluvionares, etc.), os atuais baixos preços do ouro (cerca de US\$ 260/onça) e os altos custos de combustível, muitos dos garimpos foram desativados em áreas mais remotas e de baixo teor de ouro. Muitos garimpeiros emigraram para países vizinhos como a Venezuela, a Guiana e o Suriname em busca de terrenos mais ricos. Nenhum processo de recuperação ambiental foi empregado e hoje as áreas garimpadas na Amazônia estão condenadas a serem regiões de alta degradação ambiental e social, esquecidas pelas autoridades governamentais.

Nas décadas de 70 e 80, muitas das áreas descobertas por garimpeiros foram requeridas por empresas de mineração. Muitas delas alegaram depois terem suas concessões invadidas por garimpeiros. Outras, realmente foram vítimas de invasões irresponsáveis. Empresários da mineração passaram a conviver não só com o risco, mas, também, com a insegurança, ao verem seus investimentos sucumbidos e os depósitos minerais dilapidados.

Cerca de 236 mil km² ou 4,34% da área total da região Amazônica brasileira, são afetados pela garimpagem de ouro (**Figura 3**). Somente no Estado do Pará, essas áreas atingem 150 mil km², das quais o Tapajós é maior área garimpeira do país e do mundo – 100 mil km² – e também a mais importante, em termos de produção.

GARIMPOS DE OURO DA AMAZÔNIA



ÁREA REAL (km²)

PARÁ	MATO GROSSO	AMAZONAS	AMAPÁ	RORAIMA	MARANHÃO	RONDÔNIA
150.000	30.000	20.000	15.000	12.000	8.000	1.000

Figura 3 - Principais regiões de garimpagem na Amazônia Brasileira (Silva, 1994)

Tabela 4

Produção garimpeira de ouro na Amazônia (em toneladas) (Silva, 2000)

Ano	Amazônia	Pará	Tapajós
91	31,0	17,4	11,1
92	28,1	12,2	11,0
93	26,6	15,3	10,0
94	21,0	11,8	8,4
95	18,4	10,0	6,0
96	11,4	6,0	3,5
97	12,5	6,3	3,2
98	11,6	4,2	3,5
99	6,5	4,0	3,4
00	7,0	4,2	3,6
Total	174,1	91,4	63,7

A produção aurífera oficial dos garimpos da região do Tapajós, no período 1991-2000, representou cerca de 70% da produção paraense que por sua vez representou 52,5% da produção garimpeira da Amazônia (**Tabela 4**). No ano de 1991 a produção industrial de ouro, sob a responsabilidade da Companhia Vale do Rio Doce, representava cerca de 7% da produção total do Pará, sendo a grande maioria, 93% , proveniente dos garimpos ativos do Tapajós (59,3%), Cumaru-Redenção-Tucumã (26,2%) e de outras áreas (7,8%). Em 2000, o quadro se inverteu, sendo a produção industrial da mina do Igarapé Bahia (CVRD) a fonte mais importante de ouro do Estado do Pará e do Brasil. A produção garimpeira representou apenas 27,6% do total de ouro produzido no Pará (**Tabela 5**).

Tabela 5
Produção aurífera do Estado do Pará (indústria e garimpos) (Silva, 2000)

Ano	Pará (indústria)	Pará (garimpos)	Tapajós (garimpos)	C-T-R (garimpos)	Outros (garimpos)
91	1,3	17,4	11,1	4,9	1,4
92	4,8	12,2	11,0	1,0	0,2
93	5,7	15,3	10,0	4,0	1,3
94	6,6	11,8	8,4	3,0	0,4
95	10,8	10,0	6,0	3,4	0,6
96	12,0	6,0	3,5	2,1	0,4
97	10,0	6,3	3,2	2,0	1,1
98	11,5	4,2	3,5	0,5	0,2
99	12,0	4,0	3,4	0,4	0,2
00	11,0	4,2	3,6	0,4	0,2

Nota: C-T-R = Cumaru-Tucumã-Redenção

3. TECNOLOGIAS USADAS NOS GARIMPOS

A garimpagem de ouro na Amazônia normalmente envolve a extração de minérios aluvionares, coluvionares ou eluvionares, que, em muito casos, mas não necessariamente, apresentam ouro liberado da ganga silicatada, sendo assim mais facilmente concentrado por processos gravíticos. No passado, os equipamentos usados eram pequenas calhas concentradoras ou bateias. Uma das grandes inovações trazidas pela corrida ao ouro nos anos 80, foi a mecanização. Ainda que empregada de forma rudimentar, o extensivo uso de equipamentos movidos à diesel trouxe uma outra perspectiva de produção à garimpagem. Com maiores volumes de terra sendo extraídos por tratores e escavadoras, minérios de mais baixos teores puderam ser minerados.

Como há 3500 anos na Roma antiga, a amalgamação de ouro ainda é o processo de extração preferido pelos mineiros artesanais de todo mundo. Poucos mineiros artesanais utilizam cianetação por exigir maior controle e conhecimento técnico. O mercúrio forma compostos intermetálicos com todos os metais exceto Fe e Pt. Os três principais amálgamas formados com o ouro são: $AuHg_2$, Au_2Hg e Au_3Hg . Na prática, os amálgamas de ouro produzidos manualmente nos garimpos, possuem entre 60 e 70% de ouro. Amalgamação é um processo eficiente para extrair ouro de granulometria superior a 200 mesh (0,074 mm) (Wenqian e Poling, 1983). O processo é simples, barato e quando usado corretamente as emissões mercuriais são insignificantes (0,05% segundo Farid et al, 1991). Nos garimpos, mesmo custando um preço cinco vezes superior ao preço internacional, o mercúrio ainda é um reagente barato pois 1kg de Hg custa cerca de 1g de ouro (Veiga e Fernandes, 1990). Infelizmente, o baixo preço do mercúrio não incentiva sua recuperação e contribui para a poluição ambiental.

No Brasil, como em muitos países em desenvolvimento, o uso de mercúrio na mineração é ilegal. O Brasil não é produtor de mercúrio primário, todavia, o metal é importado para uso industrial (lâmpadas fluorescentes, fábricas de cloro-soda, contactos elétricos, etc.) e dentário. Em 1989, foi estimado que mais de 170 toneladas de um total de 337 t de Hg foram importadas para o Brasil e ilegalmente desviadas para o garimpo (Ferreira e Appel, 1991). Em 1998 e 1999, 90 e 50 t de Hg foram, respectivamente, importadas para o Brasil provenientes da Rússia, Espanha, Argélia e Finlândia (DNPM, 2000).

Os minérios friáveis, como os aluviões (produto de alterações intempéricas) e coluviões (material carreado de encostas) são normalmente minerados com monitores hidráulicos. O solo superficial é removido sem nenhum cuidado de preservá-lo. Monitores são bicos d'água de alta pressão que promovem a "fluidização" do minério que é bombeado em polpa de baixa densidade (ex: 5%) para uma calha concentradora. Construída com estrutura de madeira, as calhas (ou caixas) concentradoras ou "cobra fumando", como chamam os garimpeiros, são canaletas inclinadas (4 a 5%) com aletas transversais que permitem a retenção do ouro. Apesar de sua característica de concentrar o ouro mais grosseiro que 0,10 mm, o uso de carpetes aumenta as chances de reter partículas de ouro mais finas (Lins e Farid, 1992). Nestas operações, não existe cuidado de retenção de rejeitos. No começo da corrida ao ouro na Amazônia, garimpeiros simplesmente derramavam mercúrio no solo acreditando que a amalgamação se realizava "in situ". Na verdade, o mercúrio e o ouro bombeados com a polpa de minério se combinavam nas aletas da calha concentradora, dando a impressão que o mercúrio (azougue) possuía características mágicas de procurar o ouro no chão. Esta prática deu lugar a outra também de pouca eficiência e de grande impacto ambiental: a amalgamação de todo o minério. Isto se realiza derramando mercúrio nas aletas das calhas concentradoras. Ora, o atrito da areia e cascalho causa dispersão e perda de mercúrio da ordem de 3 partes de mercúrio para cada parte de ouro produzido com os rejeitos.

Os minérios aluvionares são normalmente extraídos por dragagem. Esta se dá por meio de bombas de 5 a 12 polegadas de diâmetro, sugando cascalho a uma profundidade de até

30m. Este procedimento pode ser feito por lanças, que são tubulações com sistema de cabeças cortantes que permitem penetrar nas crostas duras de fundo de rios ou por mergulhadores. Estes mineradores submarinos ficam mais de 4 horas submersos segurando sugadores de polpa de cascalho. Devido a baixa visibilidade, os acidentes fatais causados por desmoronamento de encostas submarinas são freqüentes. Também freqüentes são os cortes de fornecimento de ar aos mergulhadores pelos adversários, que buscam os pontos de maior concentração de ouro nos rios.

A concentração gravítica se dá a bordo por meio de calhas concentradoras acarpetadas cuja recuperação de ouro normalmente é inferior a 50%. Alguns poucos garimpeiros utilizam placas amalgamadoras de cobre a bordo. Estas são calhas de superfícies lisas de cobre que, após ativação com ácido nítrico, é amalgamada com mercúrio. O atrito do cascalho dragado com esta superfície causa perda de mercúrio e baixa recuperação de ouro. Quando mercúrio não é empregado nas calhas concentradoras ou nas placas amalgamadoras, é utilizado na amalgamação dos concentrados gravíticos com o uso de um misturador de alta velocidade. A amalgamação, neste caso, é ineficiente e partículas finas de mercúrio são perdidas quando os rejeitos de amalgamação são despejados nos rios (Pfeiffer et al., 1991). Como o mercúrio associado a estes rejeitos de amalgamação não tem mobilidade no fundo do rio, causa a formação de “pontos quentes (“hot spots”), isto é pequenas áreas com alta concentração do poluente. O mercúrio metálico, contudo, necessita se oxidar para aumentar sua solubilidade e tornar-se um poluente da biota aquática.

A extração de ouro de depósitos de minérios filonares primários é um processo bem mais complicado. O uso de explosivos, quase sempre de maneira ilegal, é apenas um exemplo dos riscos envolvidos na extração subterrânea. Desabamentos têm feito grande número de vítimas em todas atividades artesanais da América Latina. Este tipo de mineração requer conhecimentos de estabilidade da rocha, escavação de túneis e poços, transporte de minério, etc. que normalmente não são acessíveis aos garimpeiros. Para justificar os altos custos de escavação e baixo volume de minério trazido para a superfície, garimpeiros buscam minérios de alto teor (> 10-20 g/t) e com ouro livre, isto é, não associado a sulfetos e passíveis de amalgamação. Quase sempre estes requisitos não são encontrados e são muito poucas as operações subterrâneas em minérios de veios de quartzo primários que prosperam. Um exemplo disto encontra-se em Poconé, Mato Grosso, próximo ao Pantanal Matogrossense. No começo dos anos 90 mais de 4.500 garimpeiros trabalhavam em 100 garimpos na região. Minerando veios de quartzo de baixo teor encaixados em filitos ferruginosos intemperizados, a produção mecanizada com escavadoras, caminhões e concentradoras centrífugas de 32 t/h de capacidade (réplicas da centrífuga Knelson fabricada no Canadá) alcançava volumes de até 5 milhões de m³ anuais. Em alguns garimpos, o total de ouro produzido chegou a 10 toneladas. Reinvestindo em equipamentos que supostamente pudessem extrair ouro de níveis mais profundos, foram inúmeros os garimpeiros que faliram, fruto da ausência de informação geológica associada à inexperiência em planejamento e método de lavra.

Quando somente concentrados gravíticos são amalgamados apropriadamente, altas recuperações e menores emissões de mercúrio são obtidas. Em barris rotativos, adiciona-se uma parte de mercúrio para 70 a 100 partes de concentrado. Após 30 a 40 minutos de operação com apenas uma pitada de soda cáustica para eliminar gorduras naturais da superfície do ouro, o amálgama é separado da parte mineral por bateamento em caixa d'água. Amalgamações em tempo prolongado causam a perda de coalescência do mercúrio, isto é formação de gotículas (“esfarinhamento”) que dificulta sua recuperação (Veiga, 1997). Também o uso de bolas de aço ou barras de moagem nos barris causa “esfarinhamento” do mercúrio. Idealmente, somente o uso de uma ou duas bolas grandes de borracha é aconselhado para melhorar o contato mercúrio-partícula de ouro. O uso de agentes oxidantes como permanganato de potássio ou de agente complexantes, como o cloreto de sódio, causa a redução da tensão superficial do mercúrio (Taggart, 1945), mas também aumenta a solubilidade do mercúrio em água, trazendo problemas ambientais.

Como visto anteriormente, as placas amalgamadoras de cobre são condenadas em todo o mundo pela a perda de mercúrio pelo atrito. Duas empresas brasileiras (Goldtech e Rio-Sul Ambiental) comercializam placas amalgamadoras especiais fabricadas pela deposição eletrolítica de mercúrio e prata, formando uma película extremamente aderente à superfície de cobre. Estas placas são utilizadas na extração (limpeza) de mercúrio de rejeitos de amalgamação (Veiga et al., 1995). Obviamente, não deve ser considerada a possibilidade de uso dessas placas na amalgamação do minério todo, contudo as placas são eficientes na amalgamação de concentrados, diminuindo o tempo de amalgamação, dispensando a separação da amálgama dos minerais pesados e reduzindo a perda de mercúrio. Infelizmente o alto preço e a pouca divulgação desta tecnologia não popularizaram o uso dessas placas nos garimpos.

Após a amalgamação, a amálgama com excesso de Hg deve ser separada dos minerais pesados. Isto normalmente ocorre por bateamento em caixas d'água, poços escavados no chão ou em margem de rios criando “pontos quentes”. Os rejeitos de amalgamação ainda possuem alto conteúdo de mercúrio (de 100 a 500 ppm¹) e devem ser estocados em separado ou dispostos em aterro cobertos com solo laterítico e isolados do ar e dos ácidos húmicos dos solos que têm a capacidade de dissolver Hg metálico (Meech et al, 1998).

A estocagem de Hg em pH alcalinos não é recomendada, uma vez que a espécie solúvel $\text{Hg}(\text{OH})_2^\circ$ (aq) pode ser formada. Uma vez separada a amálgama da porção mineral, o excesso de mercúrio não combinado com ouro é removido por filtragem através de torção manual da amálgama em um pedaço de pano. De 70 a 90% do mercúrio introduzido no processo de amalgamação, pode ser reciclado após a filtração manual (Farid et al, 1991). A amálgama resultante contém cerca de 60% de ouro. A filtração por centrifugação, como demonstrado na Venezuela produz uma amálgama com 80% de ouro (Veiga, 1997). Este simples aperfeiçoamento técnico permite a maior reciclagem do mercúrio e seu menor manuseio.



Figura 4 - Garimpeiro decompondo amálgama em uma pá usando tocha de acetileno. Nota-se a óbvia exposição do trabalhador aos vapores de mercúrio .

A decomposição da amálgama pode ser feita química ou termicamente. A decomposição de amálgamas com ácido nítrico 30% produz mercúrio pernittrato ($\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que é altamente tóxico cujos vapores podem ser fatais à concentrações de $0,05 \text{ mg/m}^3$ no ar. Quando o mercúrio pernittrato combina-se com álcool, forma o fulminato ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$), componente explosivo de detonadores. O mercúrio em solução nítrica pode ser cementado (redução galvânica) com fios de cobre ou alumínio, reciclando-se, assim, o mercúrio metálico. Infelizmente, a prática utilizada em alguns garimpos na Colômbia e Guiana é de derramar as soluções nítricas de Hg nos rios (Corponariño, 1995). A grande maioria dos mineiros artesanais em todo mundo utiliza a decomposição térmica das amálgamas. Usando tochas de acetileno ou propano para evaporar o mercúrio em panelas, pás, tigelas, obtém-se uma esponja de ouro chamada *doré* (Figura 4). Quando isto ocorre, o mercúrio da amálgama é emitido para a atmosfera alcançando concentrações locais de $60 \text{ mil } \mu\text{g/m}^3$ (Malm, 1991)² onde parte é absorvido pelos pulmões dos trabalhadores criando enormes problemas de saúde.

1 Um solo não contaminado possui de 0,05 a 0,3 ppm Hg, podendo chegar, em casos extremos, em zonas mineralizadas, a teores naturais de 0,7 a 1 ppm Hg.

2 níveis de base Hg em cidades são da ordem de $0,01 \mu\text{g/m}^3$ (Matheson, 1979); o limite para exposição do público é $1,0 \mu\text{g/m}^3$ (Malm, 1991) e o limite de exposição industrial de curto prazo é $50 \mu\text{g/m}^3$ (BC-MEMPR, 1992)

Uma vez nos pulmões, os vapores mercuriais são oxidados formando complexos mercúricos solúveis que podem inibir ações enzimáticas (Jones, 1971) e facilmente atravessar a barreira sangue-cérebro (Chang, 1979). A meia vida biológica do mercúrio no sangue é da ordem de 3 dias, sendo excretado através da urina e fezes. Mesmo neste curto período de tempo, alguma parte do Hg já pode afetar o sistema nervoso. Em exposição de moderada duração à vapores de alta concentração de Hg, os rins são os órgãos mais afetados. O cérebro é atingido em casos de exposição a vapores de baixa a moderada concentração por períodos prolongados. Sintomas de intoxicação de vapores mercuriais variam sendo os mais comuns: problemas respiratórios, reação emocional exagerada, gengivite, problemas renais, tremores, distúrbio neurológico e, em casos extremos, morte. (Veiga, 1994). A manifestação mais comum de exposição crônica a vapores de Hg é o gosto metálico na boca, úlceras bucais, afrouxamento dos dentes e o desenvolvimento de uma linha azul nas gengivas.

Retortas usadas na decomposição térmica de amálgamas, representam uma redução significativa da emissão mercurial, porém ainda são pouco aceitas pelos garimpeiros. Uma retorta é constituída de um compartimento onde o amálgama é aquecido por uma tocha ou um leito de carvão incandescente e um tubo condensador que pode ser resfriado por água ou ar. Quase todos sais de mercúrio são voláteis a temperaturas acima de 460 °C. Mais de 95% do mercúrio das amálgamas de ouro podem ser condensada e reusadas.

Muitos garimpeiros não utilizam retortas porque não estão convencidos da ação intoxicante dos vapores de mercúrio, nem entendem os impactos à sua saúde ou ao meio ambiente. Alguns acreditam que o ouro fica absorvido nas paredes de aço das retortas. Outras vezes o processo de retortagem é demorado (1 hora) e pode incentivar ataques de bandidos. Retortas de vidro foram desenvolvidas pela firma alemã Thermex para que garimpeiros pudessem visualizar a evaporação e condensação do mercúrio. A grande desvantagem destas retortas é a baixa capacidade (30 g de amálgama), sua fragilidade e alto custo (custam 1 onça = 31,1 g de ouro ~ US\$ 260). Uma solução criativa foi desenvolvida pelo professor Raphael Hypolito, da Universidade de São Paulo: uma retorta feita de tubos e conexões d'água (Veiga *et al*, 1995). Custando menos de US\$ 10, esta retorta tem sido amplamente difundida na África, Filipinas e alguns países da América do Sul pela organização inglesa Intermediate Technology Development Group (ITDG). Infelizmente, no Brasil as autoridades brasileiras (Ibama) recusam-se a difundí-la, justificando que a perda de mercúrio através das juntas pode ser alta (até 10%). Na Papua Nova Guiné e China, mineiros artesanais inventaram um processo de condensar mercúrio, utilizando uma lata em cima de outra contendo a amálgama. Com um fogareiro elétrico, a gás ou a carvão, a amálgama é decomposta e o mercúrio condensa nas paredes da lata superior sendo recuperado (Hinton *et al*, 2002). Até mesmo um processo rudimentar utilizado por prospectores de ouro norte-americanos de retortar amálgamas dentro de uma batata (Basque, 1991) é melhor que vaporizar mercúrio com uma tocha em uma tigela ou pá. A **Tabela 6** mostra que a perda de mercúrio depende fundamentalmente do método de amalgamação e retortagem usado.

A decomposição térmica da amálgama (com ou sem retorta) produz uma esponja de ouro contendo cerca de 20 g de Hg residual por kg de ouro. Quando este ouro é vendido nas casas compradoras em pequenas vilas ou cidades, os compradores fundem o ouro às vistas dos garimpeiros para eliminar (escorificar) impurezas minerais associadas. Neste processo o mercúrio residual é desprendido contaminando o ambiente de trabalho e as redondezas do estabelecimento. Existem evidências de que pessoas vivendo próximas a estas casas de ouro estão sofrendo os efeitos da contaminação (Veiga, 1997). Exaustores com lavadores de gases ou equipados com filtros de carvão ativado impregnados com iodeto de potássio poderiam reduzir drasticamente a emissão mercurial. Infelizmente no Brasil, existe pouca inspeção e pressão das autoridades para a obrigatoriedade desses dispositivos.

Tabela 6
Influência do método de amalgamação na perda de mercúrio

Método de Amalgamação	Hg_{perdido} : Au_{produzido}
Todo o minério	3
Somente concentrado, sem uso de retorta	1
Somente concentrado, com uso de retorta	0,001

Marins et al. (1991), analisando solos ao redor de 32 casas compradoras de ouro, concluíram que a maioria do mercúrio metálico se deposita próximo a fonte de emissão, isto é dentro de um raio de 1 km. Isto é consistente com outro estudo em Alta Floresta executado pelo CETEM (1991).

Muitos garimpeiros ignoram os danos ocupacionais e ambientais do mercúrio e, movidos pela pressa e pouca segurança, acabam sendo vítimas desta ignorância. Casos fatais de intoxicação mercurial por deficiência renal são relatados (Veiga, 1996). Existe um consenso entre estudiosos da garimpagem de que é possível a introdução de soluções simples e seguras para melhorar a recuperação do ouro e reduzir a emissão mercurial. Para isto é necessária vontade política dos governos e da sociedade civil de trazer informação ao garimpeiro e buscar soluções factíveis e adequadas a sua realidade. Um exemplo, são os Centros de Amalgamação existentes na Venezuela onde os garimpeiros pagam para ter seus concentrados amalgamados e retortados por operadores treinados (Veiga, 1996; Veiga e Beinhoff, 1997). Claro que esta não é uma solução universal, pois depende das condições geográficas dos garimpos e só pode ser implementada quando houver organização e cooperação entre garimpeiros.

Qualquer que seja o método de lavra e de processamento do ouro empregado no garimpo, este deve apresentar características de ser “rápido, simples e barato”. Mudanças nas técnicas de garimpagem devem ser acompanhadas por rápido retorno do dinheiro investido na empreitada e baixo investimento de capital. Um mineiro artesanal não pagará um centavo

por um equipamento se este não lhe retornar dois centavos (Priester, 1995). Outros aspectos práticos como a disponibilidade de materiais (ex: componentes mecânicos) e custo operacional (ex: custo de combustível) têm influência significativa na introdução de técnicas alternativas na garimpagem. É evidente que uma tecnologia para ser bem aceita por garimpeiros deve ser pré-testada, demonstrada e acompanhada de treinamento (Barry, 1995). Contudo, o sucesso de implementação de assistência técnica deve considerar diversidade de culturas, religiões, condições sócio-econômicas, conhecimentos e percepções dos garimpeiros (Bugnosen, 1997). Como as características geológicas dos depósitos de ouro e condições sócio-econômicas dos trabalhadores variam de região para região, é bastante irreal advogar uma solução única para as atividades garimpeiras.

4. ASPECTOS AMBIENTAIS

Os impactos ambientais da garimpagem podem ser divididos em *físicos e biológicos*. Os impactos **físicos** são caracterizados pela destruição da capa vegetal e de solos assim como pelo assoreamento de rios. O revolvimento do solo promove intensa erosão das margens (barrancos) de rios, carreando sólidos em suspensão e mercúrio associado a matéria orgânica para o sistema de drenagem. Este processo pode ser uma das principais vias de entrada de mercúrio natural ou antropogênico nos sistemas aquáticos amazônicos (Roulet et al, 1998; Roulet et al., 2001).

Os impactos **biológicos** iniciam-se nos impactos à qualidade das águas por intermédio do assoreamento, pela descarga de derivados do petróleo, tais como óleo diesel e graxa, pelo uso exacerbado de detergentes utilizados para dispersar minério e, o mais grave, pelo uso inadequado do mercúrio.

O mercúrio metálico liberado pelo garimpo ou por outras fontes de poluição, quando no ambiente, pode ser oxidado e metilado. A metilação, isto é, transformação de compostos mercúricos em metilmercúrio (CH_3Hg^+), a forma mais tóxica de mercúrio, é um processo que na maioria dos casos envolve bactérias. Jensen and Jernelov (1969) foram os primeiros a indicar que a metilação de compostos mercúricos (Hg-II) ocorria em sedimentos aquáticos através de ação de bactérias. Ainda existem questionamentos sobre o mecanismo microbiano que produz metilmercúrio, mas acredita-se que o processo principal relaciona-se com a síntese errada de metilcobalamina (vitamina B12) por bactérias anaeróbicas (Hecky et al., 1987).

Os processos de metilação ficaram conhecidos somente nos anos 70 e 80. No início dos anos 80 começaram os estudos das transformações biogeoquímicas do mercúrio na Amazônia, que coincidiu com a ocupação garimpeira. Nesta época, a qualidade analítica e os níveis de detecção de mercúrio não eram satisfatórios no Brasil. Por isso não existem dados confiáveis dos níveis de mercúrio ambiental anteriormente ao garimpo. Atualmente,

estudos paleogeoquímicos (perfil de sedimentos de lagoas) buscam conhecer os níveis pretéritos de deposição atmosférica de Hg na Amazônia. Assim, por muito tempo, todo mercúrio encontrado em peixes da Amazônia era atribuído totalmente aos garimpeiros.

Hoje em dia é reconhecido que o garimpo não é a única fonte de poluição mercurial na Amazônia. Altos níveis de mercúrio são observados em peixes em locais a centenas de quilômetros distantes de garimpos e por isso, muitos autores, têm investigado outras fontes de emissão e mobilização do mercúrio, tais como intemperismo, erosão dos solos, evaporação de Hg das águas, solos e plantas, deposição de mercúrio de minerações de prata e ouro no século passado em países vizinhos, atividades industriais, queima de florestas e combustíveis fósseis além de outras fontes difusas. É conhecido que a volatilização e transporte atmosférico do Hg pode se dar a grandes distâncias, daí o mercúrio armazenado na Amazônia pode ser oriundo de atividades industriais no sul do país ou em países vizinhos (Villas Boas, 1999). A mobilidade do mercúrio pode ser ainda exacerbada pelas queimadas de florestas que deslocam o mercúrio emitido por várias fontes e depositam-no no solo, assim como o mercúrio natural incorporado na vegetação. Números exatos da emissão mercurial proveniente das queimadas são difíceis de se obter, uma vez que dependem da densidade de floresta e concentração de Hg natural na vegetação. Uma estimativa de emissão de Hg entre 0,78 e 1,76 kg/km² de floresta queimada foi apresentada por Lacerda (1995) e Veiga et al. (1994). Em 1995, algo próximo a 30.000 km² de florestas foram queimadas na Amazônia o que permite estipular que cerca de 23 a 52 t de Hg podem ter sido emitidas para atmosfera. Artaxo et al. (2000), analisando partículas de fumaça na Amazônia, estimaram que 30% do mercúrio no ar são provenientes da vegetação, cerca de 60% dos garimpos e o restante de fontes dispersas. Vários estudos apontam as deposições atmosféricas de Hg entre 10 e 16 µg/m³/ano (Fosberg et al., 1999; Lacerda et al. 1999; Lacerda e Marins, 1997). Assim, considerando uma área de aproximadamente 5 milhões de km², pode-se estimar que entre 50 e 80 toneladas de Hg de diferentes procedências podem ser anualmente depositadas na Amazônia brasileira.

Uma vez no ambiente, o mercúrio metálico pode se oxidar e se complexar com ácidos húmicos dos solos. Assim, a situação mais favorável à mobilização do mercúrio é quando ele se deposita em locais aerados e ricos em matéria orgânica. O primeiro passo para a metilação mercurial é a transformação (oxidação-complexação) do Hg metálico em composto solúvel de Hg(II) tais como quelatos do tipo Hg-humato ou Hg-fulvato, bastante comuns nas águas escuras, ricas em matéria orgânica da Amazônia (Veiga et al., 1999). Os complexos orgânicos de mercúrio são biodisponíveis, isto é, são acumulados pela biota aquática. O mecanismo de transformação dos complexos orgânicos em metilmercúrio ainda é desconhecido, mas pode-se especular que este processo também envolve ação bacteriana. Recentemente foi descoberto que invertebrados terrestres têm a capacidade de transformar esses complexos em metilmercúrio em seus intestinos através da ação de bactérias do tipo redutoras de sulfato (Veiga e Hinton, 2001). O metilmercúrio dificilmente é detectado em águas pois existe grande afinidade de combinar-se com grupos proteicos e

ficar retido nos tecidos dos organismos. Dessa forma, a biota aquática é melhor indicador de poluição mercurial que a água.

A principal via de bioacumulação do metilmercúrio é pela dieta. Sendo bioacumulado rapidamente e eliminado muito lentamente (meia-vida de 70-84 dias), o metilmercúrio é biomagnificado, isto é, passado para os organismos superiores da cadeia alimentar. Por esse motivo, os peixes carnívoros apresentam as maiores concentrações de metilmercúrio. A população ribeirinha da Amazônia, que depende do peixe como principal fonte de proteína, tem apresentado níveis de metilmercúrio no sangue até 300 vezes mais altos que os níveis normais (Malm et al, 1997). A absorção do metilmercúrio pelos intestinos é superior a 90%, passando rapidamente para a corrente sanguínea. A acumulação nos rins é menor que no caso de intoxicação por mercúrio metálico, por isso a urina não é um bom indicador de contaminação por metilmercúrio. O principal órgão afetado pelo metilmercúrio é o cérebro produzindo efeitos neurológicos graves.

Os clássicos sintomas de contaminação a altos teores de metilmercúrio são: perda da visão periférica, perda de tato, perda de audição, dificuldade de fala e perda de equilíbrio. Os dois primeiros sintomas são indicativos do início da “doença de Minamata” (H. Akagi, Instituto Nacional da Doença de Minamata, Japão, comunicação pessoal). Intoxicação crônica de pequenas doses de metilmercúrio muitas vezes não revela nítidos sintomas. Mulheres na idade de engravidarem são os principais grupos de risco, uma vez que o metilmercúrio penetra a barreira placentária e passa ao feto. Em Minamata, centenas de crianças nasceram cegas ou dementes vítimas da exposição cogenital ao metilmercúrio (**Figura 5**). Nestes casos, os sintomas de intoxicação não foram visíveis nas mães.

A “doença de Minamata” foi pela primeira vez detectada em 1953, mas somente em 1959, cientistas da Universidade de Kumamoto atribuíram os sintomas ao metilmercúrio consumido através de peixes e de moluscos. De 1932 a 1968 a companhia Chisso produziu acetaldeído, utilizando óxido de mercúrio como catalizador. O metilmercúrio era formado na reação e descarregado (cerca de 400 toneladas) com os efluentes na baía de Minamata. Moradores de Minamata e vizinhanças, que consumiam extensivamente peixes e frutos do mar sofreram as piores conseqüências desta irresponsabilidade industrial. Até 1997, 10.353 pessoas, das quais 1.246 faleceram, foram certificadas pelo governo japonês como vítimas da “doença de Minamata”.

Sintomas da doença de Minamata nunca foram comprovados na Amazônia, mas constatação de efeitos neurológicos em pessoas que se alimentam freqüentemente de peixe com médios a altos níveis de metilmercúrio têm sido reportadas (Lebel et al., 1996; Lebel et al., 1998; Dolbec et al., 2000). O metilmercúrio é excretado lentamente pelas fezes (de 1 a 4% por dia) e uma pequena parte pelo cabelo. Normalmente, o nível de metilmercúrio no cabelo é 300 vezes mais alto do que a concentração no sangue. Uma pessoa comendo freqüentemente peixe pode esperar uma concentração de mercúrio no cabelo (C em ppm) dada pela a

Foto: Shisei Kuwabara



Figura 5 - Criança japonesa nascida com a Doença de Minamata

seguinte equação: $C = 0.285 \times P \times C_p$, onde P é a quantidade de peixe consumida por dia e C_p é a concentração de Hg em ppm no músculo do peixe (Veiga, 1994). Assim, uma pessoa ingerindo diariamente 200 g de peixe, como é típico na Amazônia, com uma concentração de Hg, por exemplo, de 0,5 ppm (concentração máxima recomendada pela Organização Mundial de Saúde), deve esperar um teor de Hg no cabelo por volta de 30 ppm. Esta é uma aproximação, pois a equação acima depende de muitas outras variáveis relacionadas a excreção e metabolismo de cada indivíduo. Os níveis de Hg em cabelos da população ribeirinha da Amazônia são normalmente altos (Malm et al., 1997). Teores de Hg em cabelo inferiores a 5 e 10 ppm são aceitáveis para não impor nenhum risco ao feto (em caso de grávidas) e ao adulto respectivamente (Boischio e Henshel, 2000). Infelizmente teores de até 84 ppm Hg foram analisados em cabelos de mães da região garimpeira do Rio Madeira (Boischio e Cernichiar, 1998).

Outros tipos de impactos biológicos dos garimpos são conseqüências da ocupação mal planejada de áreas remotas. A carência de saneamento e assistência médica nos garimpos têm reflexos dentro e fora do universo garimpeiro. Seus efeitos mais agudos são traduzidos na destruição de sítios ecológicos e proliferação de doenças como AIDS, tifo, hepatite, febre amarela e malária.

A educação ambiental deve ser incentivada através de projetos que também eduquem inspetores de minas e ambientais, para que esses, em contacto mais freqüente com garimpeiros, possam apresentar soluções práticas adequadas à realidade do garimpo. Para mudar o atual modelo de exploração de ouro, é necessário a introdução de conceitos de desenvolvimento sustentável, vendo o garimpo como uma oportunidade de colonização e diversificação econômica, não como uma atividade oportunista, repleta de vícios e conseqüências desastrosas.

5. ASPECTOS SOCIAIS

A característica transiente, migratória e muitas vezes ilegal dos mineiros artesanais modernos na América Latina, em particular no Brasil, não tem trazido os mesmos benefícios de assentamento observados nos períodos coloniais. O ciclo da atividade de mineração artesanal é bem conhecido: descoberta, imigração, relativa prosperidade econômica, seguida de exaustão do recurso mineral (material secundário), emigração e decadência econômica. A mecanização dos garimpos contribuiu ainda mais para a aceleração deste ciclo. Drogas, prostituição, doenças, jogo, abuso de álcool e degradação de princípios morais são conseqüências freqüentes da ocupação caótica de garimpos, formando *currutelas*, aglomerações que recebem os garimpeiros. É óbvio que os benefícios econômicos obtidos pelos mineiros não compensam as deploráveis condições sócio-econômicas deixadas nas comunidades formadas pelo garimpo. Após a exaustão do minério de ouro facilmente extraído, as minas são abandonadas e quem permanece nos locais tem que conviver com o legado da devastação ambiental, extrema pobreza e pouca oportunidade de desenvolvimento econômico alternativo. Milhares de garimpos estão sendo abandonados como resultado deste ciclo de mineração mal planejado

A criação de muitos municípios, originados de maneira caótica, através da corrida ao ouro têm causados sérios problemas aos gestores municipais. No Pará, os casos mais conhecidos são Curionópolis, Eldorado de Carajás, Cachoeira do Piriá, etc. Muitas destas comunidades sofrem a falta de opções econômicas, escassez de visão de futuro e liderança, além de viverem em extrema pobreza, normalmente buscando reprocessar rejeitos de garimpo. Muitas das habitações nessas comunidades são construídas em cima de rejeitos mercuriais, como é o caso de Cachoeira do Piriá (Veiga et al., 2001). Grande parte dos municípios buscam hoje a diversificação econômica. Alta Floresta, por exemplo, que, em 1990, no auge do garimpo tinha uma população de 120.000 pessoas, hoje conta com menos de

38.000 habitantes e seus produtos agrícolas são de baixa aceitação em outros centros comerciais pelo receio da contaminação mercurial. Usando as cavas abandonadas para criação de peixes, a Associação de Aquacultura de Alta Floresta trouxe incentivos de investimento e alternativas econômicas para aqueles que estavam se dedicando exclusivamente ao garimpo. A Universidade Estadual de Mato Grosso, juntamente com a Fundação Oswaldo Cruz têm estabelecido um monitoramento meticuloso dos níveis de mercúrio nos peixes (Farias et al, 2001). Como a alimentação é feita por ração, dificilmente os peixes de cativeiro incorporam altos níveis de mercúrio.

6. FUTURO DO GARIMPO

Apesar de diversas intervenções ocorridas nas regiões garimpeiras, a maioria delas não surtiu o efeito desejado, por motivos como:

- ações paternalistas
- morosidade nas ações
- incompetência de gerenciamento do poder público
- falta de uma visão integrada de transformação do garimpo em colonizações sustentáveis
- desorganização dos garimpeiros
- imposição de ações à margem dos anseios dos grupos envolvidos
- centralização de atitudes.

Foi com uma visão progressiva que o Programa Camga/Tapajós procurou dar um salto qualitativo significativo na região do Tapajós. Dos avanços do programa participaram, através de um fórum democrático, todos os segmentos envolvidos, levando em conta que assim, as responsabilidades são divididas e as margens de erros diminuídas.

A tendência de todos os garimpos de ouro é semelhante no mundo inteiro, ou seja, a transformação da atividade artesanal em industrial. A medida que o ouro superficial e de fácil extração for se exaurindo, o garimpeiro tenta a sorte extraindo ouro primário. Sem o domínio técnico, o garimpeiro vê seus investimentos sendo dragados pelos altos custos operacionais. Quando os garimpeiros possuem titulação minerária, através de concessão (Alvará de Pesquisa), ou permissão (Permissão de Lavra Garimpeira), o passo natural é vender ou se associar com empresas de mineração que possuam competência técnica.

Atualmente, grande parte das empresas de mineração já vêem o garimpeiro não como um rival, mas como um prospector. O trabalho dos garimpeiros elimina a fase de risco da geoquímica de prospecção, e facilita o bloqueio de alvos mineralizados. Muitas empresas de prospecção canadenses (*junior companies*) negociaram áreas com garimpeiros e todos foram beneficiados no processo. A passagem gradual da garimpagem para uma atividade industrial de pequeno a médio porte exige a organização da comunidade e sua

capacitação intelectual, pois, só assim, existem interlocutores capazes de acelerar as decisões. Por isso, a Associação dos Mineradores de Ouro do Tapajós (Amot), em Itaituba-PA, tem tido papel importante na assistência técnica e jurídica ao garimpeiro. Itaituba também foi pioneira montando sua Secretaria de Mineração e Meio Ambiente, que é a grande aceleradora dos avanços ocorridos no principal município produtor de ouro do Brasil. O acesso a tecnologias limpas também pode ser conseguido através desta organização e capacitação. A criação de centros de processamento mineral comuns aos mineiros artesanais é demonstrada no Zimbábue, Burkina Faso, Gana, Mali e Tanzânia, como uma opção factível para, não só reduzir investimentos, como também para buscar soluções econômicas e alternativas para a comunidade (Mugova, 2001). Tomando-se como modelo esses centros e o próprio Tapajós, num horizonte determinado, é possível visualizar a formação de núcleos mineiros, onde o bem mineral possa ser explotado, utilizando-se tecnologias limpas com o mínimo de impacto ambiental e gerando-se opções econômicas para estabelecer uma comunidade sustentável na Amazônia.

Os governos, as elites e as empresas de mineração têm papel importantíssimo nesta inserção do garimpeiro na economia formal. A coexistência entre empresas de mineração e garimpagem é possível, como exemplifica o projeto Las Rojas, na Venezuela. De modo a desocupar a sua área de prospecção e evitar invasões, a firma canadense Placer Dome estabeleceu juntamente com os mineiros artesanais um local de garimpagem. Com treinamento, organização e investimento da empresa, os mineiros tiveram acesso à tecnologias mais adequadas e limpas assim como à ideias de diversificação econômica como agricultura, avicultura, etc. (Davidson, 1995).

A mineração industrial de grande porte, ao contrário da atividade garimpeira, é intensiva em capital e carece de pouca mão-de-obra. Por esse motivo há de se criar alternativas para a população excedente, e a única saída é através de assentamentos agrícolas, como em Mali ou de soluções criativas como na África do Sul, onde empresas produtoras de ouro criaram núcleos de ensino de joalheria para comunidades mineiras.

O garimpo deve ser tratado, prioritariamente, utilizando conceitos de desenvolvimento sustentável. Apesar da extração mineral não ser uma atividade sustentável pois o recurso natural é exaurido, os conceitos de sustentabilidade aplicam-se perfeitamente na concepção e operação mineral. Os aspectos econômicos, sociais e ambientais não podem ser divorciados. Os conceitos de alto lucro em curto tempo e a qualquer preço devem dar lugar a métodos que gerem menos efluentes e rejeitos, que desperdicem menos energia e que tragam benefícios econômicos que possam gerar satisfação social aos trabalhadores e às comunidades envolvidas.

Em reunião em Londres (20.11.2001), promovida pelo projeto Mineração, Minerais e Desenvolvimento Sustentável (MMSD), ficou evidenciado que o nível de produção de conhecimento técnico dos mineiros artesanais da América Latina, África, Indonésia, China

e Filipinas são bastante diferentes e qualquer introdução de novas tecnologias deve ser embasada em aspectos regionais. Também ficou claro pelo depoimento de 45 delegados de várias partes do mundo que muito pouco tem sido feito para buscar soluções e novos métodos menos poluentes para o setor de mineração artesanal. A maior parte das iniciativas são de monitoramento humano e ambiental. A **Figura 6** mostra as regiões onde foram aplicados vários programas de monitoramento de mercúrio, realizados por cerca de 30 institutos de pesquisa de várias partes do mundo.

Foram cerca de 8.333 amostras de sedimentos, água e de material biológico coletadas e analisadas. A região Amazônica tem muitas vezes servido como laboratório vivo para pesquisas acadêmicas, onde seres humanos são meros doadores de urina, sangue e cabelo. Na maioria dos casos, os resultados não são apresentados aos doadores e a única maneira deles saberem os níveis de Hg em seus organismos é lendo artigos científicos. O monitoramento ambiental sem dúvida é importante mas deveriam vir acompanhados da implementação de soluções para o problema. Até então são raríssimos os projetos no Brasil enfocando soluções para o garimpo.

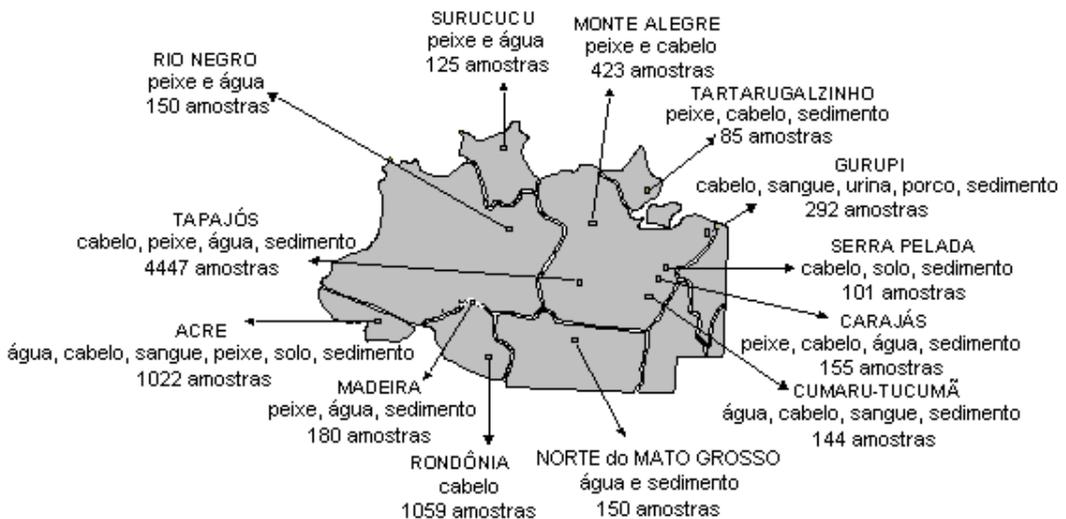


Figura 6 - Distribuição geográfica de amostras coletadas na Amazônia para monitoramento de mercúrio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, L., 1992. Garimpo e Meio Ambiente: Águas Sagradas, Águas Profanas. In: *Garimpo, Meio Ambiente e Sociedade Indígenas*, p.49-65. Ed. L. Barbosa; A.L. Lobato; J.A. Drummond, EDUFF- Ed. Universitária Fluminense, Niterói, RJ.
- BARRY, M., 1996, Regularizing Informal Mining: A Summary of the Proceedings of the International Roundtable on Artisanal Mining, *IEN Occasional Paper*, No. 6.
- BASQUE, G., 1991. *Gold Panner's Manual*. Sunfire Pub. Ltd., Langley, BC, 108p.
- BC-MEMPR - British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, 1992. Health, Safety and Reclamation Code for Mines in British Columbia. Resource Management Branch, Victoria, British Columbia, Canada, p.65 section 2.
- BOISCHIO AA; Cernichiari E., 1998. Longitudinal Hair Mercury Concentration in Riverside Mothers along the Upper Madeira River (Brazil). *Environmental Research*, v. 77, n.2, p.79-83.
- BOISCHIO, A.A.P.; Henshel, D., 2000. Fish Consumption, Fish Lore and Mercury Pollution - Risk Communication for the Madeira River People. *Environmental Research*, Section A84, p.108-126.
- BUGNOSEN, E., 1997, Technological Options in Abating Mercury Pollution Caused by Small Scale Gold Miner. In: *Introducing New Technologies for Abatement of Global Mercury Pollution Derived From Artisanal Gold Mining*, UNIDO Headquarters, Vienna, Austria, July, 1997.
- BUGNOSEN, E., Twigg, J., and Scott, A., 2000, Small-scale Mining Legislation and Regulatory Frameworks. *Industry and the Environment*, v.23, p. 50-53.
- CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), 1989. Projeto Poconé - Relatório Anual, Rio de Janeiro, Brazil.
- CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), 1991. Diagnóstico Preliminar dos Impactos Ambientais Causados pela Garimpagem de Ouro em Alta Floresta-MT. Relatório Técnico 11/91. Cetem / CNPq, Rio de Janeiro.
- CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), 1994. Estudo dos Impactos Ambientais Decorrentes do extrativismo Mineral e Poluição Mercurial no Tapajós – Pré-diagnóstico. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro-RJ. Cetem /Seicom, 1994.
- CHANG, L.W., 1979. Pathological Effects of Mercury Poisoning. In: Nriagu, J.O. (Ed), *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, p.519-580. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam.
- COPPOLA, M. 1994. Gold Rush in Brazil. In: *Randol at Vancouver '94 - Latin America Mining Opportunities*. p.43-50. Vancouver, BC, Canada, Oct 31-Nov. 2, 1994.
- CORPONARIÑO, Cooperación Autonoma Regional para el Desarrollo de Nariño, 1995. Evaluation of Social and Environmental Consequences of Mining with Excavators in Department of Nariño. Convenium Canada-Colombia, Fidufes-Corponariño. INCOAMPRO (in Spanish).
- DAHLBERG, H., 1997, The Transformation from Artisanal to Small Scale Gold Mining: An Outline for Sustainable Development. In: *Introducing New Technologies for Abatement of Global Mercury Pollution Derived From Artisanal Gold Mining*. Unido Headquarters, Vienna, Austria, July, 1997.

- DAVIDSON, J., 1995, Enabling Conditions for the Orderly Development of Artisanal Mining with special reference to experiences in Latin America, International Roundtable on Artisanal Mining, Washington, D.C., May 17-19, 1995.
- DEPARTAMENTO Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2000. Mercúrio. Anuário Mineral Brasileiro, Brasília. <http://www.dnpm.gov.br/>
- DOLBEC J, Mergler D, Sousa Passos CJ, Sousa de Moraes S, Lebel J., 2000. Methylmercury Exposure Affects Motor Performance of a Riverine Population of the Tapajós River, Brazilian Amazon. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, v. 73, p.195-203.
- FARIAS, R.A., Hacon, S., Caires, S.M., Rossi, A.P., Campos, R., Argento, R., Castro, S.E., 2001, Evaluation of Contamination by Mercury in Fish Farming in Garimpo Mining Area in the Northern Region of Mato Grosso, Brazil. In: *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Book of Abstracts, p.214. Minamata, Japan, 15 – 19 de outubro de 2001.
- FARID, L.H.; Machado, J.E.B.; Silva, O.A. ,1991. Controle de Emissão e Recuperação de Mercúrio do Garimpo. In: *Poconé: Um Campo de Estudos do Impacto Ambiental do Garimpo*, p. 27-44, M.M.Veiga, F.R.C. Fernandes (eds), CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brazil.
- FEIJÃO, A.J. & Pinto, J.A., 1992. Amazônia e a saga do Ouro do Século 20. In: *Garimpo, Meio Ambiente e Sociedade Indígenas*, p.18-36. Ed. L. Barbosa; A.L. Lobato; J.A. Drummond, EDUFF- Ed. Universidade. Fluminense, Niterói, RJ
- FERREIRA, A. B. H., 1980. *Dicionário da Língua Portuguesa*. Editora Nova Fronteira.
- FERREIRA, R.C., Appel, L.E., 1991. Fontes e Usos do Mercúrio no Brasil. *Estudos e Documentos*, v.13. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro.
- FOSBERG, B.R., Jardim, W.F., Zeidemann, V.K., Fadini, P.S., Carneiro, A., Padovani, C.R., Silva-Fosberg, M.C., Roulet, M., Lucotte, M., Nakazono, E.M., Martins, A.E., Chagas, E.C. (1999). The Biogeochemistry of mercury in the Negro River basin (Brazilian Amazon). In: *5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Book of Abstracts p.153. Rio de Janeiro, 23-28 de maio de 1999.
- GUIMARÃES, G., Brandão, J. de F. & Guimarães L. R., 1984. *Garimpos Brasileiros da História aos Fatos Atuais*. DNPM/Brasília.
- HECKY, R.E.; Bodaly, R.A.; Ramsey, D.J., Ramlal, P.S.; Strange, N.E., 1987. Evolution of Limnological Conditions, Microbial Methylation of Mercury and Mercury Concentrations in Fish in Reservoir of Northern Manitoba. In: *Technical Appendices to the Summary Report of the Canada-Manitoba Agreement on the Study and Monitoring of Mercury in the Churchill River Diversion*. v.3, p.1-7.
- HENTSCHEL, T, Hrushka, F., and Priester, M., 2001. Artisanal and Small-Scale Mining, Working Paper. Apresentação na Reunião do MMSD (Mining, Minerals and Sustainable Development Project.), 19-20 de novembro de 2001, London, UK, 59p.
- HINTON, J.J., Veiga, M.M., and Veiga, A.T.C., 2002, Clean Artisanal Gold Mining: An Integrated Approach. *Journal of Clean Technologies*, (in press).
- HINTON, J.J. and Veiga, M.M., 2001, Mitigation of Mercury Pollution in an Artisanal Gold Mining Community, Cachoeira do Piriá, Brazil. In: *6th International Conference on*

Mercury as a Global Pollutant, Book of Abstracts, p. 197. Minamata, Japan, 15-19 de outubro de 2001.

- IBGM - Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (2001). Estimativa de Produção de Ouro no Setor de Mineração. <http://www.ibgm.com.br/Estat002.htm#3>
- ILO, 1999, Social and Labour Issues in Small-scale Mines. Report for the Tripartite Meeting on Social and Labour Issues in Small-scale Mines, Geneva 17-22 May, 1999.
- JENSEN, S. and Jernelov, A. (1969). Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms. *Nature*, v.223, p.753-754.
- JONES, H.R., 1971. *Mercury Pollution Control*. Noyes Data Co., New Jersey.
- LACERDA, L.D., Marins, R.V., 1997. Anthropogenic Mercury Emissions to the Atmosphere in Brazil: The Impact of Gold Mining, *J. Geochemical Exploration*, v.58, p.223-229.
- LACERDA, L.D., 1995. Amazon Mercury Emissions. *Nature*, v.374, p.20-21.
- LACERDA, L.D., Ribeiro Jr., M.G., Cordeiro, R.C., Turcq, B., Sifeddine, A., 1999. Atmospheric Deposition to Northern South America during the Last 1000 Years. In *5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Book of Abstracts, p. 65, Rio de Janeiro, 23-28 de maio de 1999.
- LEBEL J, Mergler D, Branches F, Lucotte M, Amorim M, Larribe F, Dolbec J. 1998. Neurotoxic Effects of Low-level Methylmercury Contamination in the Amazonian Basin. *Environ Res.* v.79, n.1, p.20-32.
- LEBEL J, Mergler D, Lucotte M, Amorim M, Dolbec J, Miranda D, Arantes G, Rheault I, Pichet P. 1996. Evidence of Early Nervous System Dysfunction in Amazonian Populations Exposed to Low-levels of Methylmercury. *Neurotoxicology*, v.17, n.1, p.157-67.
- LINS, F.A.F. e Farid, L.H., 1992. Concentração Gravítica. In: *Aspectos Diversos da Garimpagem*, Capítulo 13. Série Tecnologia Mineral, v.54. p.31-51. Ed. F. Lins, CETEM, Rio de Janeiro.
- MALM, O., 1991. Contaminação Humana e Ambiental de Mercúrio dos Garimpos de Ouro do Rio Madeira, Amazônia. Tese de Doutorado da UFRJ-Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. Rio de Janeiro, 106 p.
- MALM, O., Guimarães, J.R.D., Castro, M.B., Bastos, W.R., Viana, J.P., Branches, F.J.P., Silveira, E.G., Pfeiffer, W.C., 1997. Follow-up of Mercury Levels in Fish, Human Hair and Urine in the Madeira and Tapajós Basins, Amazon, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, v.97, p.45-51.
- MEECH, J.A.; Veiga, M.M.; Tromans, D., 1998. Reactivity of Mercury from Gold Mining Activities in Darkwater Ecosystems. *Ambio*, v.27, n.2, p. 92-98.
- METAMIG - Metais de Minas Gerais, 1981. *Ouro*. 3a. edição. Belo Horizonte. 222 p.
- MUGOVA, A., 2001. The Shamva Mining Center Project. Apresentação na Reunião do MMSD (Mining, Minerals and Sustainable Development Project.). 19-20 de novembro de 2001, London, UK. 6 p.
- NERY, M.A.C. and Silva, E.A., 2000. Ouro: Sumário Mineral Brasileiro. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília. <http://www.dnpm.gov.br/>
- NUNES, H. de F., 2000. O Estado do Pará e a Democratização do Subsolo. Delta Gráfica e Editora. Belém-PA.

- PFEIFFER, W.C.; Malm, O.; Souza, C.M.; Lacerda, L.D.; Silveira, E.G.; Bastos, W.R., 1991. Mercury in the Madeira river ecosystem, Rondônia, Brazil. *Forest Ecology and Management*, v.38, p. 239-245.
- PRIESTER, M., 1995. Small-Scale Mining in Latin America. *SMI Bull.*, n.8, p.1.
- RAMOS, C. R. & Silva, A. R.B., 1990. Uma Visão da Macroeconomia Paraense: Perspectiva da Economia Mineral. *Revista Pará Desenvolvimento*. v 27, Belém-PA, Idesp.
- ROULET, M.; Guimarães, J.R.D. and Lucotte, M. 2001 Methylmercury Production and Accumulation in Sediments and Soils of an Amazonian Floodplain – Effect of Seasonal Inundation. *Water, Air and Soil Pollution*, v.128, n.1/2, p.41-61.
- ROULET, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rheault, I.; Farella, N.; Silva, E.; Dezencourt, J.; Passos, C.J.S.; Soares, G.S.; Guimarães, J.R.; Mergler, D.; Amorim, M., 1998. The Geochemistry of Mercury in Central Amazonian Soils Developed on the Alter-do-Chão Formation of the Lower Tapajós River Valley, Para State, Brazil. *Science of Total Environment*, v.223, n.1, p.1-24.
- SILVA, A. R.B., 1994. Evolução e Tendência da Atividade Garimpeira de Ouro. Palestra apresentada no Seminário Garimpos de Ouro: Evolução e Tendências. Cuiabá-MT, 1994.
- SILVA, A. R.B., 2000. *Carajás como Fator de Desenvolvimento Regional*. Associação Comercial do Pará. Belém-PA.
- TAGGART, A.F., 1945. *Handbook of Mineral Dressing, Ores and Industrial Minerals*. New York, John Wiley.
- VEIGA, M.M., 1994. *A Heuristic System for Environmental Risk Assessment of Mercury from Gold Mining Operations*. Tese de Doutorado, Dept. Mining and Mineral Process Engineering, University of British Columbia, Nov. 1994, 196p.
- VEIGA, M.M., 1996. *Advisory Assistance on Avoidance Mercury Pollution from Artisanal Gold Mining Operations in Bolívar State, Venezuela*. Relatório para UNIDO - United Nations Industrial Development Organization, contract SI/VEN/94/801/11-51. 113p.
- VEIGA, M.M., 1997. *Introducing New Technologies for Abatement of Global Mercury Pollution in Latin America*. Ed. Unido/UBC/Cetem, Rio de Janeiro, 94 p.
- VEIGA, M.M. and Beinhoff, C., 1997. UNECA Centers, a Way to Reduce Mercury Emissions from Artisanal Gold Mining and Provide Badly Needed Training. *Industry and Environment*, v. 20, n.4, p.49-51.
- VEIGA, M.M. and Fernandes, F.R.C., 1991. Aspectos Gerais do Projeto Poconé. In: *Poconé, Um Campo de Estudos do Impacto Ambiental do Garimpo*, p.1-25. Ed. M.M. Veiga e F.C.R. Fernandes. Rio de Janeiro, Cetem/CNPq.
- VEIGA, M.M. and Hinton, J.J., 2002, Abandoned Artisanal Gold Mines in the Brazilian Amazon: A Legacy of Mercury Pollution. *Natural Resources Forum*, v. 26, p.13-24
- VEIGA, M.M. and Hinton, J.J., 2001, Methylation of Mercury-Organic Compounds by Earthworms, In: *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Book of Abstracts p.117. Minamata, Japan, 15-19 de outubro de 2001.
- VEIGA, M.M.; Hinton, J.J.; Lilly, C., 1999. Mercury in the Amazon: A Comprehensive Review with

- Special Emphasis on Bioaccumulation and Bioindicators. In: *Proc. of the NIMD (National Institute for Minamata Disease) Forum '99*, p. 19-39, Minamata, Japan, October 12-13, 1999.
- VEIGA, M.M.; Meech, J.A.; Hypolito, R., 1995. Educational Measures to Address Hg Pollution from Gold Mining Activities in the Amazon. *Ambio*, v. 24, n. 4, p. 216-220.
- VEIGA, M.M.; Veiga, A.T.; Franco, L.L.; Bonagamba, M. Meech, J.A., 1995. An Integrated Approach to Mercury-contaminated Sites. In: *Proc. Eco Urbs' 95*, p.51-53. Rio de Janeiro, Jun. 19-23, 1995.
- VEIGA, M. M., Meech, J. A., Oñate, N., 1994. Mercury Pollution from Deforestation. *Nature*, 368: 816-817.
- VEIGA, M.M.; Scoble, M; McAllister, M.L., 2001. Mining with Communities. *Natural Resources Forum*, v. 25, p. 191-202.
- VILLAS BOAS, R. C., 1999. Mercury in Rain Forest Areas. In: *5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Book of Abstracts p.iii. Rio de Janeiro, 23-28 de maio de 1999.
- WENQIAN, W. and Poling, G. W., 1983. Methods for Recovering Fine Placer Gold. *CIM - Canadian Inst. Mining and Metallurgy Bulletin*, v.76, n.860, p.47-56.

ECONOMIA MINERAL DO OURO NO BRASIL

Eduardo Vale - Bamburra Ltda. - RJ

Hildebrando Herrmann - IG-UNICAMP

1. PANORAMA HISTÓRICO

Ao longo de sua história, o Brasil tem sido um importante produtor de ouro, cabendo ressaltar que:

- As primeiras informações sobre a mineração de ouro referem-se ao início do século XVI, muito embora as descobertas de maior expressão - Diamantina, Ouro Preto, São João Del Rei, por exemplo - tenham ocorrido por volta do final do século XVII;
- No século XVIII, tem início formalmente o período denominado Ciclo do Ouro e o País passa a ocupar a liderança da produção mundial;
- Ao final do século XVIII, observa-se uma queda acentuada na produção nacional por força, entre outros aspectos, da exaustão do estoque de recursos conhecidos à época e constituído fundamentalmente por depósitos aluvionares e superficiais; e
- O início do século XIX registra o término do Ciclo do Ouro.

Aproximando-se a média das diversas estimativas disponíveis para a produção nacional de ouro acumulada nos séculos passados, tem-se um agregado total ao redor de 2.952 toneladas quando referido até 2000. É oportuno destacar que aproximadamente 63% do total teria sido produzido durante o século XX, sendo que, nesse período, a maior parte - 78% - estaria concentrada entre os anos de 1980 e 2000. Na **Figura 1** está retratado graficamente o perfil histórico da evolução da produção de ouro.

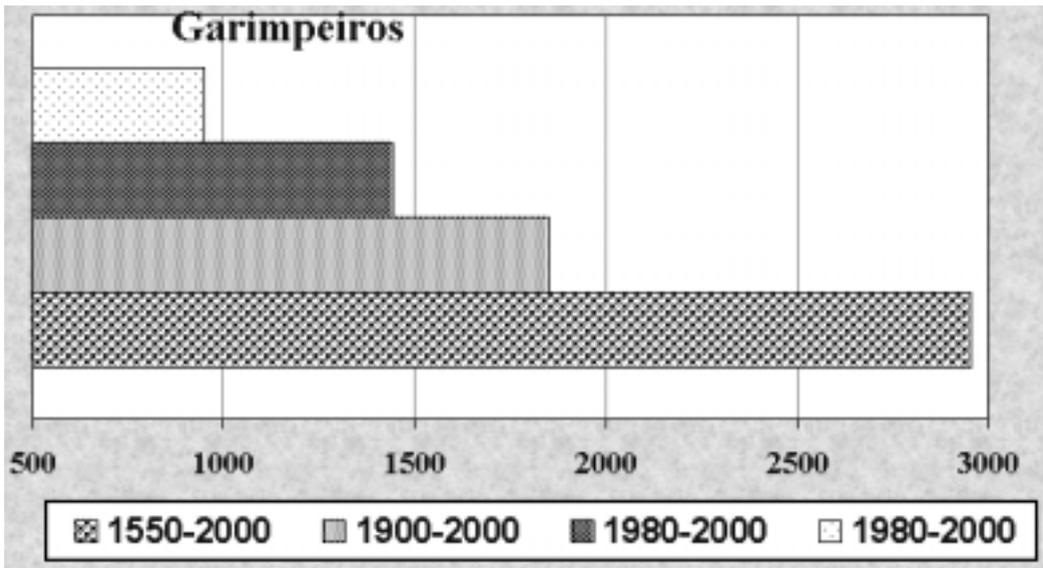


Figura 1 - Perfil Histórico da Produção Nacional (Fonte: DNPM)

Assumindo-se essas estimativas como procedentes e computando-se a produção total de ouro observada no período 1980-2000 (1.443 t), infere-se que essas duas últimas décadas teriam sido responsáveis por, aproximadamente, 49% da produção brasileira acumulada nos últimos 5 séculos. Merece registro que cerca de 63% da produção estimada para o período em destaque é proveniente da atividade dos garimpos, correspondendo a uma produção de 908 toneladas. No decorrer do capítulo, o desempenho da produção garimpeira e sua importância relativa na oferta nacional são analisados com mais detalhe.

2. POTENCIAL GEOLÓGICO

O potencial geológico do País para a mineralização aurífera é altamente reconhecido. Como se não bastasse seu passado histórico, o expressivo número de ocorrências, depósitos, minas e as centenas de áreas ativas, inativas e abandonadas pelos garimpeiros, distribuídas em inúmeras e extensas regiões do País, legitimam essa assertiva.

Segundo informações do Serviço Geológico Nacional - CPRM, além das extensas áreas

do Terciário e do Quaternário onde se encontram os depósitos de ouro de origem secundária, a maioria dos depósitos de origem primária estão associados ao período do Precambriano. Essas formações são encontradas por uma área de aproximadamente 3.9 milhões de km², compreendendo áreas cratônicas do Arqueano e do Proterozóico Inferior, assim como do Proterozóico intermediário e superior (Berbert, O. C., 1988).

Com base nessas considerações, cerca de 46% do território consiste de terrenos cuja metalogenia é reconhecidamente vocacionada para ouro, tendo em vista a presença de *greenstone belts*, conglomerados antigos e suites metavulcânicas entre outras ambiências e formações de interesse. Registre-se que, excluindo-se a província geológica do Quadrilátero Ferrífero, concentrando o argumento nas mega províncias pertencentes ao domínio do Arqueano exclusivamente, tem-se uma área de aproximadamente 623.000 km², representando cerca de 7% do território nacional (De Ferran, A., 1996).

Estimativas da CPRM aproximam o total de recursos geológicos em 33.000 toneladas de ouro contido, das quais 20 mil t (61%) estariam classificadas como recursos potenciais, 11 mil t (34%) integrariam a categoria de reservas geológicas e 1.700 t (5%) como reservas, propriamente ditas. As regiões Norte e Centro-Oeste apresentam o maior potencial, com aproximadamente 70% dos recursos geológicos. Todavia, em termos de reservas definidas - medidas e indicadas - as regiões Sudeste e Nordeste são responsáveis por 46% e 22%, respectivamente. É oportuno mencionar que cerca de 59% das reservas geológicas estão associadas aos depósitos de origem secundária e 41% aos depósitos de origem primária.

Com base nessas considerações, os depósitos conhecidos de origem secundária estão situados principalmente nas regiões Norte e Centro-Oeste, enquanto que os de origem primária estão nas regiões Sudeste e Nordeste. Apesar dessas considerações, com o deslocamento da fronteira de exploração e a maior compreensão da geologia da Amazônia, a região Norte desponta como a de maior potencial para a ocorrência de depósitos primários, vindo em seguida a região Centro-Oeste. Finalmente, estimativas do *US Geological Survey* sugerem que o Brasil concentraria cerca de 12% dos recursos auríferos mundiais, ou seja 11 mil t de Au.

Abstraindo-se a problemática e as restrições inerentes às diferenças de semântica e de definição, de critérios de classificação e de premissas adotadas e procurando um enfoque, na medida do possível, mais próximo da realidade dispõem-se dos relatórios oficiais apresentados pelas empresas de mineração ao DNPM, referentes a Dezembro de 2000. Segundo essa fonte de informações, o total de reservas *in situ* estava estimado em 1.800 t de ouro, sendo que 1.100 t (61%) classificadas como medidas e indicadas e 700 t (39%) na categoria de inferidas. Pressupondo-se um teor médio para as reservas inferidas similar ao observado nas reservas medidas e indicadas ter-se-ia uma reserva total de 3.000 t de Au. Na **Figura 2**, está representada a evolução das reservas brasileiras de ouro no período 1980-2000.

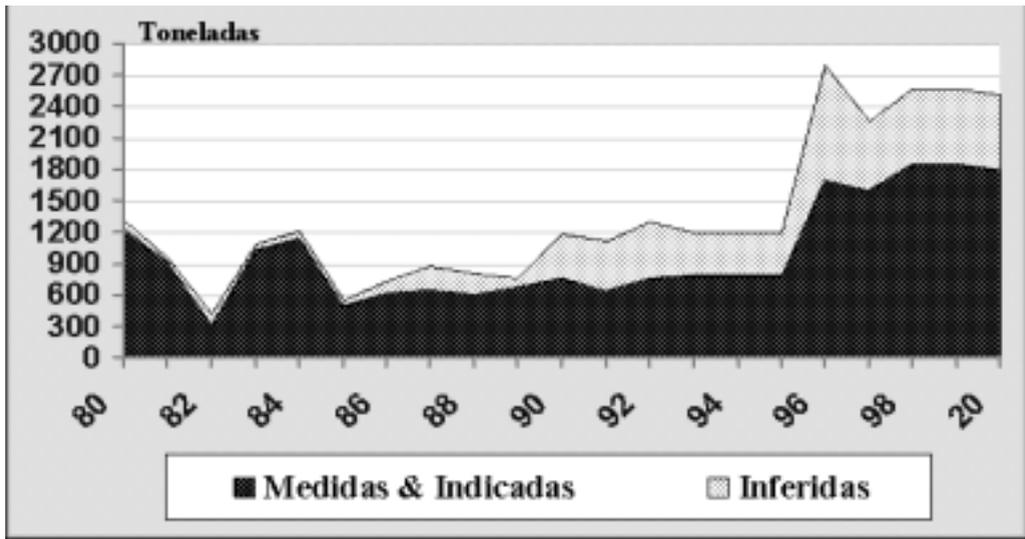


Figura 2 - Reservas de Ouro: 1980-2000 (Fonte: Anuário Mineral Brasileiro. 1981/98. Sumário Mineral, 1999/2000. DNPM).

O grande salto observado em 1996, com um incremento de aproximadamente 110% quando comparado com 1995, foi originário da reavaliação de reservas em distritos mineiros tradicionais e da conclusão de programas de exploração conduzidos à época. Neste particular, é digno de menção as estimativas referentes ao ouro contido no depósito de cobre e ouro de Salobo. Mais recentemente, com a definição da viabilidade de novos projetos de cobre na região de Carajás, onde o ouro será recuperado como subproduto, observou-se um salto nas reservas de ouro do País. A **Figura 3** oferece um perfil da distribuição geográfica das reservas brasileiras medidas de ouro tendo como referência dezembro de 2000.

Ressalte-se que os trabalhos de exploração já conduzidos são significativamente limitados no que concerne ao extenso potencial geológico inferido para o País. Parte dessa restrição está associada ao nível de detalhamento da informação geológica disponível. A bem da verdade, excluindo as áreas sedimentares, até 1998 o País não dispunha de mais do que 15% do seu território mapeado na escala 1:100.000. Em termos de mapas metalogenéticos, na escala 1:250.000 a percentagem era inferior a 40%. Mesmo em se tratando da região Amazônica, palco de uma das maiores corridas de ouro do mundo e uma das mais prospectivas, sua geologia é pouco explorada. A porção brasileira do Escudo das Guianas, altamente mineralizada para ouro, que compreende uma ampla área desde o Amapá, Amazonas e Roraima, configura uma das regiões do País menos conhecidas do ponto de vista geológico (Dos Santos, B., 1998).

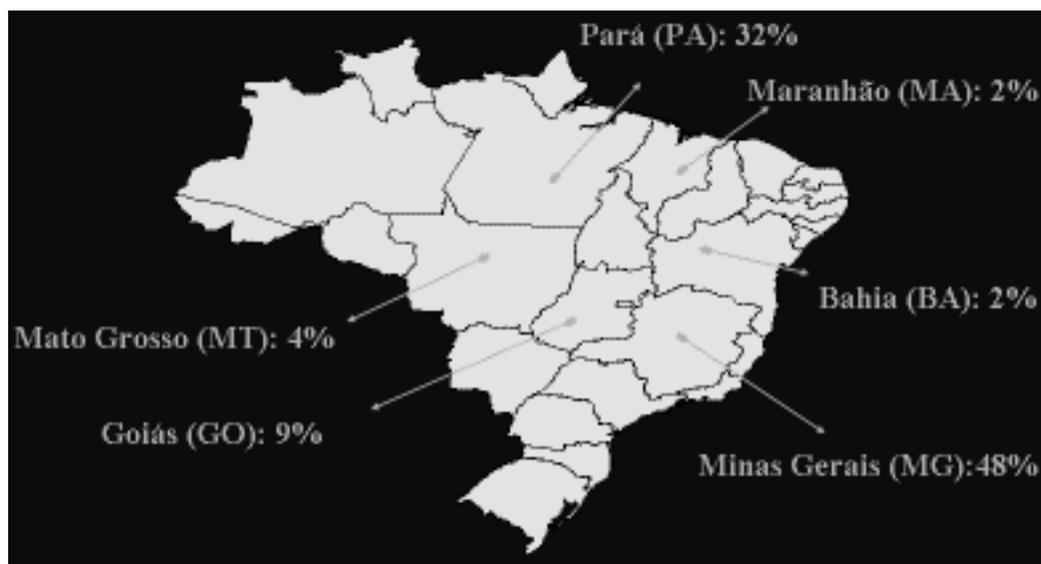


Figura 3 – Perfil da Distribuição Geográfica das Reservas Medidas de Ouro (Fonte: Anuário Mineral, 2001. DNPM)

Segundo o Plano Plurianual Para O Desenvolvimento do Setor Mineral, no Brasil “o nível e a qualidade das informações geológicas ainda é muito insatisfatório”. Apesar de 50% dos 160 principais distritos mineiros estarem mapeados na escala 1:100.000, parcela expressiva desses trabalhos foi realizada no passado distante, carecendo atualmente de reinterpretação. Por outro lado, ainda segundo o mencionado documento, áreas de importantes distritos auríferos situados na região amazônica encontram-se mapeadas apenas na escala 1:1.000.000 e, ainda assim, a partir de trabalhos executados na década de 70 (DNPM, 1994). Em síntese, a área total disponibilizada com mapeamento geológico na escala 1:100.000 representaria tão somente 10% do território nacional.

Os depósitos de origem secundária, especialmente os aluvionares, configuraram os grandes alicerces dos diferentes estágios evolutivos da mineração de ouro do País, desde os tempos do Brasil Colônia. Não obstante, “um segundo grupo de depósitos de origem secundária que ocorrem próximo aos de origem aluvionar, e formados a partir de um processo de laterização, não foram devidamente apreciados” e podem representar importante vetor para a expansão da produção nacional (Ladeira, E. A., 1988).

Tendo em vista o nível relativamente limitado e antigo da informação geológica disponível e os recursos minerais conhecidos, a expectativa de descoberta de novos depósitos de ouro nas regiões do Precambriano são bastante promissoras, especialmente na Amazônia e no Centro-Oeste.

Finalmente, procurando acelerar o processo de disponibilização das informações geológicas de interesse, em meados dos anos 90 a CPRM deflagrou o Programa de Prospecção de Ouro. Uma das suas vertentes fundamentais estava direcionada à seleção preliminar de áreas com interesse para a preparação de mapas na escala 1:250.000. Cento e duas áreas auríferas ou potencialmente auríferas foram selecionadas, compreendendo cerca de 12% do território nacional, totalizando mais de 1 milhão de km², dos quais cerca de 50% estão situados na Amazônia. A grande prioridade era o mapeamento geológico da região Amazônica, na escala 1:250.000, assim como nas províncias de maior potencial na escala 1:100.000. Posteriormente (2000), procurando acelerar o processo, a CPRM deflagrou, entre outras iniciativas, o Programa de Levantamentos Aerogeofísicos na Amazônia, contemplando uma área de 1,6 milhões km² do Precambriano da região. Os trabalhos de magnetometria e gamaespectrometria cobrirão um quantitativo de 3,25 milhões de km-linha de vôos, durante o período 2001-2002, com espaçamento de 500 m e altitude de 100 m (Costa, H., 2000).

3. ASPECTOS ECONÔMICOS

Após longo período ocupando a liderança na produção de ouro na América Latina e a despeito de deter a maior reserva conhecida e, provavelmente, o maior potencial para descobertas expressivas, a partir de 1997, o País foi ultrapassado pelo Peru. Em termos do valor da produção mineral brasileira, excluindo-se a produção de petróleo e gás natural, em 2000, o ouro ocupava a terceira posição respondendo por aproximadamente 7,6 % do Valor Bruto da Produção Mineral - VPM.

Na análise do comportamento econômico da mineração de ouro nacional, é fundamental evidenciar que, nos últimos 20 anos, em paralelo às altas taxas de crescimento observadas na produção, a indústria foi caracterizada por uma forte dicotomia manifesta em duas grandes vertentes de sua estrutura produtiva, a saber:

- Produção Empresarial - que contempla as operações conduzidas pelas empresas de mineração de ouro formalmente organizadas e segundo concepções de desenvolvimento e lavra dos depósitos em sintonia com os princípios de desenvolvimento sustentável; e
- Produção dos Garimpos – que são as atividades conduzidas pelos garimpeiros - informais ou artesanais - em operações em pequena escala, usualmente associadas à mineração de aluvião. Esta vertente, em função de suas características técnicas, econômicas e sociais e por falta de legislação e ação institucional adequadas, criou uma série de distúrbios e disfunções impondo ao País altos custos econômicos, sociais e ambientais.

Ao final dos anos 70, o aumento nos preços do ouro, o alto desemprego e a acentuada deterioração da situação econômica e social no País, estimularam a exploração por ouro no interior, por parte dos garimpeiros especialmente nas regiões Amazônica e Centro-

Oeste. Por outro lado, a descoberta do depósito de Serra Pelada pela CVRD, a invasão da área por garimpeiros e o vazio legal e institucional que se criou alavancaram ainda mais a atividade garimpeira, deflagrando uma verdadeira corrida do ouro. Segundo estimativas do governo, no início dos anos 80, a extração de ouro mobilizava contingente superior a 500.000 garimpeiros, distribuídos especialmente nas regiões Norte e Centro-Oeste. A **Figura 4** retrata o perfil da produção brasileira para o período 1978-2000.

Em termos acumulados, esse agregado alcançou 1.500 t configurando uma taxa média de crescimento anual ao redor de 3%. O pico da produção foi atingido em 1988, com cerca de 113 t. Naquela oportunidade, a produção garimpeira representava 80% da produção nacional. Em que pese o modesto crescimento médio anual ao longo de toda a série, focalizando-se exclusivamente o período que antecedeu ao pico da produção nacional (1978-1988), constata-se uma elevada taxa média anual de crescimento para a produção de ouro nacional, aproximadamente 17,8% a.a.

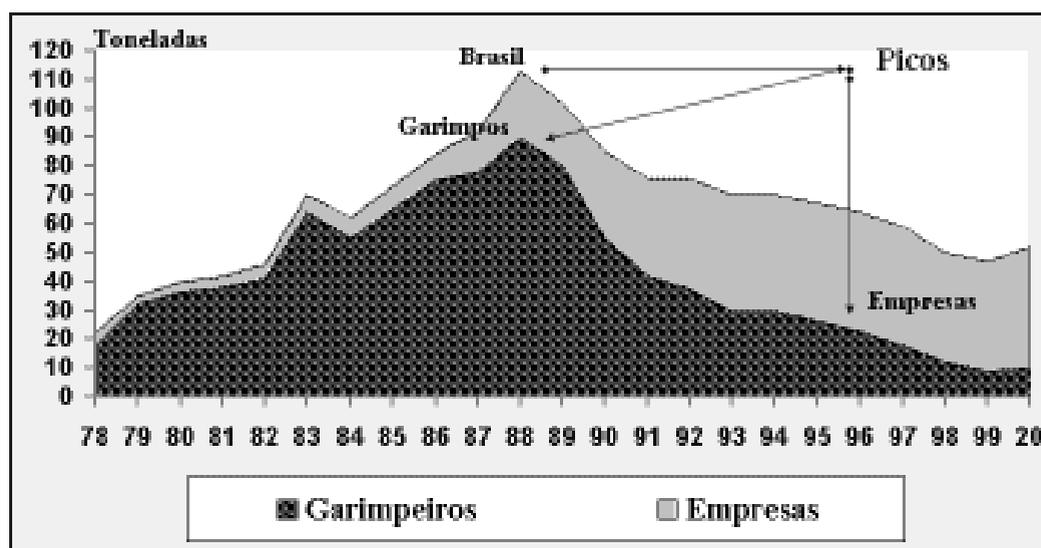


Figura 4 - Perfil da Produção Brasileira de Ouro: 1978-2000 (Fontes: Anuário Mineral Brasileiro, 1979-2001; Sumário Mineral, 1979-2001. DNPM)

Tal desempenho foi suportado pela atividade garimpeira, cujo pico da produção ocorreu no mesmo ano, configurando uma taxa média anual (17,5%) na vizinhança da taxa nacional. Todavia, merece registro que para o ciclo 1978-2000, como um todo, o percentual de crescimento do garimpo foi acentuadamente negativo caracterizando a contínua e acelerada perda de importância do segmento após 1988. Em 1997, a produção garimpeira estava reduzida à mesma ordem de grandeza de 1978 (18 t Au), enquanto sua participação relativa caíra de 82% (1978) para 31% (1997) da produção nacional.

Pelo lado do segmento empresarial, o pico de produção foi alcançado em 1995 com 41 t. Naquele ano, esse vetor já respondia por uma participação significativa (61%) da produção nacional. No seu período de ascendência, a taxa média anual observada - 14,7% - também foi muito elevada, refletindo os grandes esforços e os vultosos investimentos dispendidos pelas empresas. Analisando-se a fase descendente da produção nacional (1988-2000) - quando se observa uma expressiva queda (-64%) - a produção oriunda das empresas aumentou apenas 2% em relação a 1995, alcançando um novo pico em 2000 (42 t). Para todo período sua taxa média anual de crescimento mantêve-se bastante elevada (11,3%), sugerindo um bom nível de consistência agregada para os projetos de expansão e implantação concluídos ao longo do período 1978-2000.

A partir de 1992, a produção empresarial assumiu a liderança da produção de ouro. Comparando-se os extremos da série, a participação relativa do segmento empresarial evoluiu de 18% em 1978 para 81% em 2000. Na **Figura 5** pode ser observado esse *trade off* a partir de uma outra perspectiva.

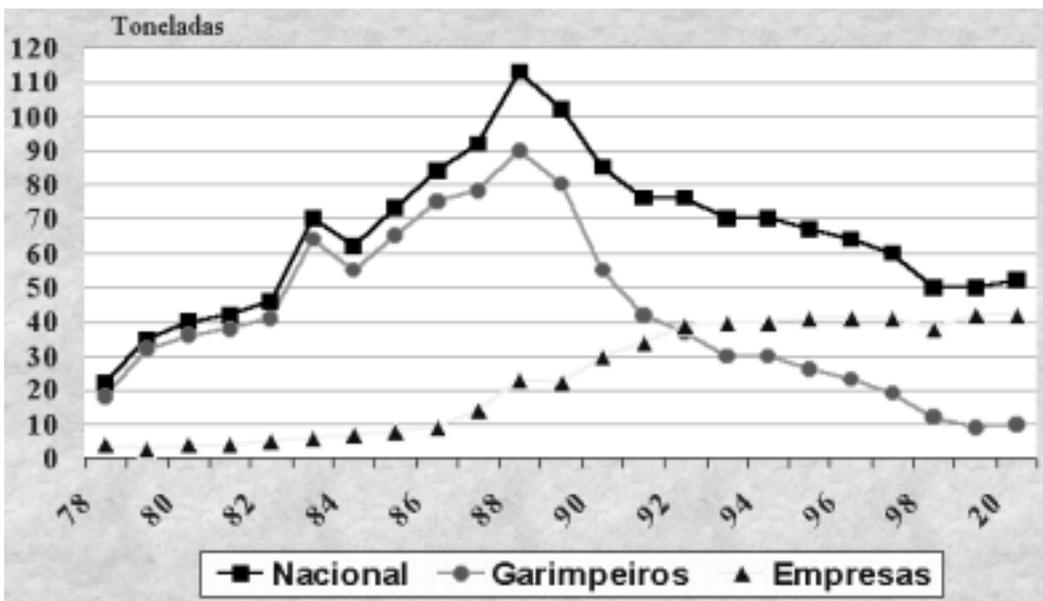


Figura 5 - Produção de Ouro: 1978 / 2000

Embora, o declínio dos garimpos venha se manifestando desde 1988, o processo foi acelerado após 1990 a partir do fechamento de inúmeras frentes de trabalho. Entre as principais forças que contribuíram para o fechamento dessas áreas destacaram-se:

- Queda nos preços internacionais do ouro;
- Maior realinhamento entre a cotação doméstica e o preço no mercado internacional;
- A contínua exaustão dos depósitos superficiais, caracterizados pela maior facilidade de acesso, menores custos de produção e maiores níveis de recuperação;

- A maior dificuldade para trabalhar horizontes mineralizados em veios de quartzo, caracterizados por custos operacionais e níveis de investimentos mais elevados; e
- Fortalecimento e maior diligência na aplicação do arcabouço da legislação ambiental, especialmente no que diz respeito à implementação de ações mais incisivas do governo direcionadas à prevenção e minimização dos custos e riscos associados à contaminação por mercúrio.

A conjugação desses fatores contribuiu decisivamente para comprometer a atratividade do garimpo. Em meados dos anos 90, em regiões garimpeiras tradicionais, como no norte de Mato Grosso e na região do Tapajós, no estado do Pará, observaram-se algumas iniciativas direcionadas ao fortalecimento político e econômico do segmento mediante sua estruturação e organização em cooperativas e associações de produtores. A busca por uma maior racionalização, pela redução de custos e pelo aumento nos níveis de recuperação, objetivava facilitar a transição da mineração aluvionar, em pequena escala e de caráter artesanal, para um enfoque conceitual de maior mecanização e de média escala. Nesse contexto, registraram-se também iniciativas direcionadas à formalização de associações e de *joint-ventures* com empresas nacionais e internacionais, especialmente em áreas com grande potencial para a ocorrência de depósitos auríferos de origem primária. A **Figura 6** apresenta o perfil locacional das principais áreas de garimpo em atividade por volta de 1996.



Figura 6 - Localização das Áreas de Garimpo (Fonte: Valle, 1998)

A despeito desses esforços, refletindo a influência dos fatores mencionados anteriormente, particularmente a queda no preço do ouro, a grande maioria das operações garimpeiras foi abandonada ou mantém um reduzido nível de atividade. Assim sendo, em que pese o crescimento expressivo da produção empresarial, a produção de ouro do País retrocedeu

por força da contínua e antecipada queda na produção dos garimpos. Adicionalmente, como seria de se esperar, o ocaso da atividade garimpeira também não foi neutro em termos de impacto econômico e social. Face à reduzida internalização, em nível local, dos efêmeros e transitórios benefícios gerados pela atividade, observou-se o sintomático esvaziamento e a decadência dos núcleos urbanos formados ou expandidos nas áreas de influência das regiões produtoras.

Após a revisão do Código de Mineração em 1996 (Lei N° 9.314/96), dezenas de empresas internacionais de mineração, com destaque para as empresas juniors com ações negociadas nas bolsas canadenses, estabeleceram escritórios no País, formalizaram acordos de exploração com empresas já estabelecidas, requisitaram áreas próprias para exploração etc. A maioria dessas empresas focalizou a condução de suas campanhas exploratórias e projetos de desenvolvimento em regiões dos estados de MG, GO, BA, PA e MT. Tendo como referência o ano de 1996, a **Figura 7** disponibiliza uma amostra das principais empresas estrangeiras atuantes no País à época, com interesses na mineração de ouro.



Figura 7 - Empresas Estrangeiras na Mineração de Ouro (Fonte: Bamburra Ltda.)

Durante os anos 90, refletindo o crescente interesse das empresas estrangeiras na condução de campanhas exploratórias para ouro no Brasil os investimentos em exploração aumentaram substancialmente, assim como as transações de propriedades e direitos minerários. No período 1978-1997, o investimento acumulado das empresas de mineração em exploração de ouro alcançou US\$ 1.2 bilhão, caracterizando um investimento médio anual de US\$ 61 milhões. Aproximadamente 70% do total de investimentos foi concentrado nos primeiros 11 anos (1978-1989) da série. Em 1988, constata-se uma reversão da tendência

refletindo a degradação no clima de negócios do setor mineral brasileiro motivada pela promulgação da Constituição de 1988. Após 1991, observa-se uma nova reversão no fluxo de fundos para exploração mineral, desta feita de natureza consistente e positiva, alavancada no período 1995-1996¹ pela revisão de dispositivos constitucionais específicos do arcabouço legal do setor, sinalizando para uma rápida recuperação em direção aos níveis mais elevados de investimentos registrados no passado. Essa dinâmica está retratada graficamente na **Figura 8**.

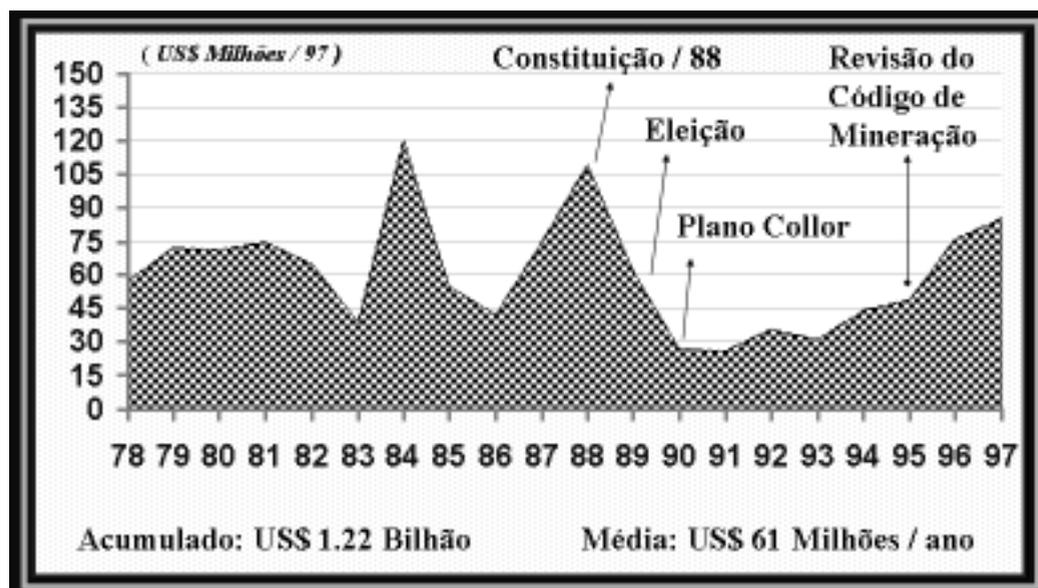


Figura 8 - Investimentos na Exploração de Ouro (Fonte: DNPM; CPRM)

De certa forma, o processo de afluência da América Latina como destino preponderante dos investimentos em exploração mineral, especialmente para ouro, encontrou o País no contrapé, disponibilizando uma infra-estrutura insatisfatória de informações geológicas, segundo os critérios privados, mesmo em regiões de notória potencialidade. Esta restrição, em combinação, entre outros, com o rápido ingresso de dezenas de investidores, a carência de áreas disponíveis para requerimentos, a natural especulação que se seguiu, a exacerbação do garimpo como referencial locacional para os investimentos (face à carência de melhores informações) e o subsequente desapontamento por força das limitações conceituais das campanhas exploratórias até então desenvolvidas, acabou por contribuir indiretamente para exacerbar as dificuldades conjunturais dos últimos anos, aprofundando a degradação das expectativas e contribuindo para precipitar o retraimento, ou mesmo retirada, de importantes grupos empresariais - Barrick, Placer, WMC etc. - (Vale, 1998).

A **Figura 9** apresenta a localização das principais minas e depósitos de ouro, sob controle do segmento empresarial em 1997.



Figura 9 – Localização das Principais Minas & Depósitos (Fonte: Bamburra Ltda.) (m=mina; d=depósito).

Faz-se mister tecer alguns comentários acerca da natureza e do *status* de alguns componentes do estoque de recursos auríferos conhecidos do País, a saber:

- Alguns desses depósitos já foram avaliados e por ora são considerados antieconômicos, integrando portanto o estoque de recursos. Nesta categoria, poderiam ser mencionados os casos de Andorinhas (PA), Gurupi (MA) e Luziânia (GO), por exemplo;
- Em outras situações, observou-se uma queda no *status* a partir do fechamento da mina, por exaustão técnica e/ou econômica. O fechamento da mina de Maria Preta (BA) caracteriza, provavelmente, com maior fidedignidade a conjugação da influência dessas duas forças, muito embora alguns geólogos acreditem que o depósito configure ainda uma extensão significativa (e pouco estudada) da massa mineralizada em direção aos níveis de maior profundidade. Em se tratando da exaustão puramente econômica, talvez a melhor representação esteja associada à trajetória da mina de Jacobina (BA);
- Os depósitos Cu-Au da região de Carajás (PA) - Alemão, Sossego, Cristalino, Salobo, Projeto 118, entre os conhecidos - sugerem uma função de produção conjunta, na qual o ouro, de natureza subordinada, será recuperado como subproduto do cobre. Assim sendo, a recuperação do ouro estará condicionada à viabilidade do aproveitamento do produto principal - cobre. Apesar da posição relativamente secundária, a importância do ouro na viabilização do portfólio de projetos de cobre da Amazônia é fundamental, tanto na quadra atual quanto no longo prazo, especialmente na região de Carajás e frente às possíveis oscilações de preço. Registre-se que o desenvolvimento desses depósitos encerra vetor fundamental para o aumento da produção de ouro nos próximos anos;

• Por sua vez, o depósito de Amapari (AP), em exploração pela AngloGold no Estado do Amapá é o exemplo mais sintomático de um depósito que, a despeito da conjuntura internacional, encontra-se em fase final do estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental. A **Tabela 1** introduz o perfil da cubagem do estoque de “recursos” do Projeto Amapari (AP).

Tabela 1
Perfil da cubagem do estoque de “recursos” do Projeto Amapari (AP)

Categoria	Milhões t	Teor g/t	Au Contido/t
Medida	5,2	1,81	9,5
Indicada	8,7	1,68	14,6
Inferida	12,5	4,51	56,6
Total	26,5	3,05	80,7

Fonte: AngloGold. Informações referentes a dezembro de 1999.

A concepção inicial do projeto contempla o emprego de lavra a céu aberto e tratamento pelo sistema de lixiviação em pilhas para uma produção de 4,5 t/a de ouro e vida útil de seis anos. Com base nessas considerações, frente à matriz de política direcional dos fluxos internacionais de investimento em exploração mineral, o Projeto Amapari assume um simbolismo estratégico para a potencialidade aurífera do País.

Na seqüência, a **Figura 10** apresenta o perfil do tamanho das minas de ouro brasileiras, referenciado pelo nível de produção bruta (*boca da mina*), para o ano de 1999.

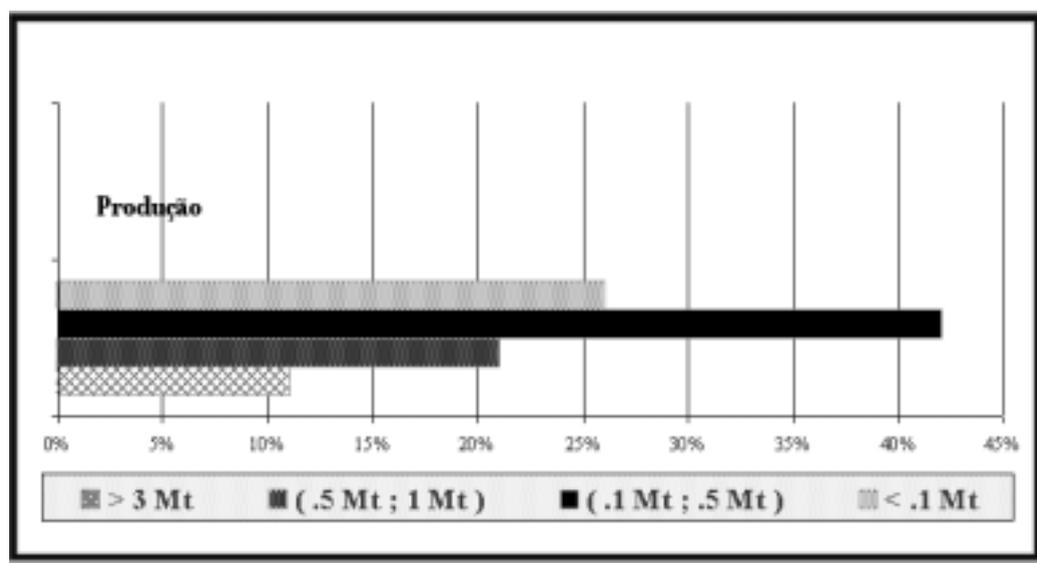


Figura 10 - Perfil do Tamanho das Minas em 1999 (Fonte: XII Universo da Mineração Brasileira. Minérios & Minerales. Julho, 2000, n.º.250)

Sob a ótica dos investimentos direcionados à expansão da capacidade instalada e ao desenvolvimento de novas minas, de acordo com os dados disponíveis para o período 1978-1997, o montante alcançou US\$ 1,36 bilhão, com um investimento médio anual de US\$ 68 milhões. Cerca de 65% desse valor foi alocado no período 1985-1992. O comportamento dos investimentos em expansão e implantação é a razão da **Figura 11**.

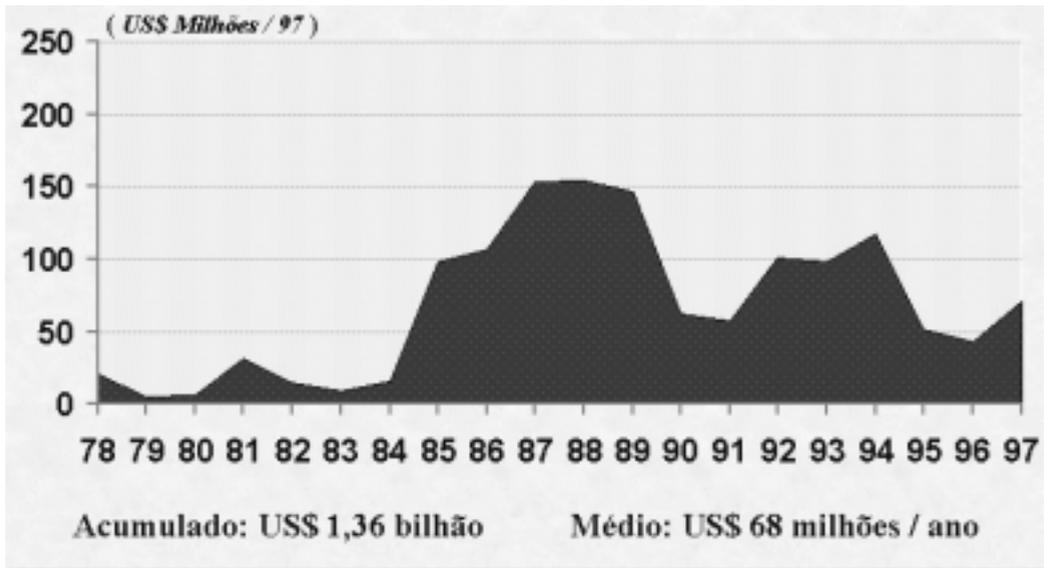


Figura 11 – Investimentos em Expansão & Implantação (Fonte: DNPM; CPRM)

4. PERSPECTIVAS

Em 1997, as perspectivas quanto a abertura de novas minas e a implementação dos projetos de expansão previstos permitiam inferir que a produção brasileira poderia ultrapassar 100 t/a, no início desse milênio, mantida a mesma produção dos garimpeiros observada à época. Todavia, a consolidação das expectativas atuais que apontam patamar médio máximo de US\$ 300/oz³, a preços constantes, para referenciar as flutuações no preço do ouro nos próximos anos, sugere os seguintes balizamentos prospectivos:

- Crescente consolidação do perfil observado durante os últimos anos, mantendo-se a elevada participação relativa da produção empresarial, em detrimento da produção dos garimpos cuja tendência é decrescente;
- Não obstante, a eventual abertura de novas frentes de trabalho ricas e favoráveis à atividade garimpeira não pode ser totalmente descartada, tendo em vista, entre outras, as interações que se seguem:
 - a dinâmica advinda do aumento esperado nos investimentos na exploração de metais básicos e preciosos e de diamantes;

- a identificação de novos prospectos de grande potencial que mobilizem o interesse da atividade nas áreas de influência;
- a incorporação de novas áreas e de novos conhecimentos ao acervo de informações geológicas do País; e
- o impacto de eventual desvalorização do Real.

Enquanto hipótese *ad hoc*, o mesmo se aplica ao eventual reaproveitamento, ainda que parcial, dos amplos e antigos estoques de rejeitos em áreas de garimpo abandonadas, quando viabilizado pela dinâmica supracitada e/ou pela adoção de conceitos de produção mais intensivos em capital;

- Com base nas considerações acima, o reaproveitamento das áreas de rejeito segundo conceituações de aproveitamento eminentemente industrial não deve ser descartada;
- Mantido os níveis de preços atuais, abstraindo-se o Projeto Amapari, a perspectiva de abertura de novas minas de ouro, no médio prazo, permanece bastante limitada. Os acréscimos de produção estarão associados, fundamentalmente, aos projetos de expansão das minas existentes na busca por margens de lucro maiores, a partir dos ganhos de escala e das reduções de custo, e/ou aumento de vida útil. Nesse contexto ressalta o projeto de duplicação da Mina Cuiabá da Mineração Morro Velho (Anglogold). O referido projeto encontra-se na fase de viabilidade e caso aprovado deverá acrescentar cerca de 6 toneladas de ouro à produção nacional; e
- Finalmente, faz-se mister ressaltar que o outro vetor fundamental de expansão da produção aurífera do País estará associado a entrada em operação dos projetos de cobre-ouro de Carajás, os quais deverão representar parcela expressiva do aumento da produção de ouro.

NOTAS

1. Emenda Constitucional Nº 6/95 - que aboliu a distinção entre os conceitos de empresa brasileira e de companhia brasileira de capital nacional - e Lei Nº 9.314/96 que introduziu vários dispositivos no Código de Mineração.
2. Caracterização de manipulação e fraude nos resultados dos trabalhos de exploração do prospecto Busang localizado na Indonésia. As expectativas em relação a esse depósito, explorado pela empresa canadense Bre-X, sugeriam o que seria denominado a maior descoberta de ouro nesse século.
3. Uma onça equivale a 31,1035 gramas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAMBURRA. Brazilian Gold Transactions - 1996. Relatório Multi-cliente. Bamburra Ltda., 65 pp
- BERBERT, C. O. Geologia do Ouro. In: Schobbenhaus, C. and Coelho, C. E.S. (Eds.), *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Vol III. Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, 1988, p. 289-300
- COSTA, H.. Os Projetos Prioritários do Serviço Geológico do Brasil. Minérios/Minerales. Novembro/Dezembro, 2000. p 25-26.
- DE FERRAN, A. Typology and Exploration of Gold Deposits of the Brazilian Shield. *Proceedings of 9th International Gold Symposium*, August 12-13, 1996. Rio de Janeiro, Brazil.
- DOS SANTOS, Breno. “Amazonia still has big surprises up its sleeve” (entrevista). *Brasil Mineral*, Special Issue, March 1998, 18-29 pp.
- DNPM. *ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO*. Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, 1979-1998
- _____. *GARIMPOS DO BRASIL*. Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, 1983, 378 pp
- _____. *PLANO PLURIANUAL PARA O DESENVOLVIMENTO DO SETOR MINERAL*. 1994, 83 pp.
- _____. *SUMÁRIO MINERAL*. Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, 1984-2000
- FARINA, M. Gold Prospecting National Program - Systematics and Presentation of Maps. *Proceedings of 9th International Gold Symposium*, August, 12-13, 1996. Rio de Janeiro, Brazil
- LADEIRA, E. A. Metalogenia dos Depósitos de Ouro do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: Schobbenhaus, C. and Coelho, C. E.S. (Eds.), *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Vol III. Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, 1988, p. 301-371
- MARON, Marcos A. C.; Rogério, Alberto B. da Silva. *Perfil Analítico do Ouro*. Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, 1984, 143 pp.
- USGS. GOLD. *Mineral Commodity Summaries*. USGS. 1998, p. 70-71
- VALE, E.. “Brazilian Gold Mining Industry: A Technical, Economic and Financial Profile” - *Third International Gold Symposium* - May 5-8, 1998 - Lima - Peru;
- _____. The Brazilian Mining Climate. *Mining Magazine*, April, 1997, p. 220-225