

CONSIDERAÇÕES SOBRE ALTERNATIVAS DE PRÉ-TRATAMENTO DE OXIDAÇÃO EM MINÉRIOS REFRAATÓRIOS DE OURO

F.H.S. Santos¹, F.T. Silva², A.J.B. Dutra³

1 – Químico, Mestrando no PEMM-COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM
Caixa Postal 68505 CEP – 21945-970 Rio de Janeiro – RJ
E-mail: fabio@metalmat.ufrj.br

2 – Professor Adjunto do PEMM-COPPE/UFRJ
E-mail: flatesi@metalmat.ufrj.br

3 - Professor Adjunto do PEMM-COPPE/UFRJ
E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

RESUMO

Minérios sulfetados contendo ouro, como a pirita e arsenopirita e mais raramente a pirrotita, nos quais o ouro se apresenta disseminado ou incorporado à estrutura cristalina dos sulfetos, denominado “ouro invisível”, são de difícil tratamento, sendo por este motivo denominados “minérios refratários de ouro”. Quando submetidos a uma lixiviação com cianeto, esses minérios apresentam um baixo rendimento de ouro extraído. Portanto, a necessidade de uma operação de pré-tratamento em condições oxidantes se faz necessária, de modo a favorecer a liberação do ouro e em consequência elevar a sua extração. Dentre esses pré-tratamentos pode-se citar: oxidação sob ativação mecânica com ou sem a presença de bactérias, oxidação em solução aquosa a altas temperaturas sob pressão e oxidação a altas temperaturas em presença de um agente oxidante gasoso. O objetivo do presente trabalho é avaliar as possíveis alternativas de pré-tratamentos de oxidação, à luz da recuperação do ouro na etapa subsequente de lixiviação com cianeto.

PALAVRAS-CHAVE: arsenopirita, ouro invisível, pré-tratamentos

1. INTRODUÇÃO

Entre os processos hidrometalúrgicos de extração do ouro, a lixiviação com cianeto é, de longe, a principal rota. Este fato é devido a uma combinação de fatores, dentre os quais a disponibilidade, efetividade e baixo custo do reagente. No entanto, a possibilidade da ocorrência de riscos ambientais sugere a possibilidade de utilização de agentes lixiviantes alternativos, como por exemplo a tiouréa e o tiosulfato.

O ouro nos minérios refratários encontra-se geralmente associado a sulfetos metálicos, dentre eles a pirita, a arsenopirita e mais raramente, a pirrotita. A presença de sulfetos é indesejável pois eles tendem a reagir com o íon cianeto em presença de oxigênio dando origem ao tiocianato na forma de filmes insolúveis recobrendo o ouro e consumindo oxigênio necessário à lixiviação.

Caso se adotasse a lixiviação direta desses concentrados, isto é, sem nenhuma operação de pré-tratamento, a extração do ouro seria extremamente dificultada. Os minérios refratários, portanto, deverão ser submetidos a um pré-tratamento de oxidação visando à oxidação do enxofre e ao favorecimento da liberação do ouro para a sua posterior extração na etapa de lixiviação. Em resumo, a baixa recuperação de ouro dos minérios refratários está associada portanto aos seguintes fatores:

- Possível encapsulamento do ouro na matriz dos sulfetos minerais, dificultando o acesso dos agentes lixiviantes;
- Minerais sulfetados podem eventualmente agir como cianicidas ou consumidores de oxigênio durante a cianetação, o que resultaria no aumento do consumo dos reagentes (CN^- e O_2);
- A possibilidade de formação de uma camada protetora na superfície do ouro, devido à formação de óxidos de ferro, antimônio e chumbo, por exemplo;
- O ouro pode estar incorporado na matriz cristalográfica dos sulfetos, formando o que se denomina “ouro invisível”.

A caracterização do ouro submicroscópico em minérios refratários, tem-se tornado uma tarefa importante, principalmente devido a descoberta de grandes depósitos desses minérios. Reportando-se às arsenopiritas, o diagrama de fases do sistema Fe-As-S considera que a máxima concentração de arsênio na pirita é da ordem de 0.5% em peso. No entanto,

concentrações significativamente mais elevadas (8,9% em peso) foram observadas por Griffin *et al.* (1992). Cook e Chryssoulis (1990), sugeriram que o arsênio deveria vir a se incorporar na estrutura cristalina da pirita na forma do ânion (AsS^3^-). Neste caso, o balanço de carga seria mantido pela incorporação de cátions trivalentes como o Au^{3+} . A incorporação de ouro na pirita/pirrotita seria então similar à incorporação observada na arsenopirita. Marion *et al.* (1996) utilizaram a espectroscopia Mossbauer para identificar a natureza dessas associações.

Portanto, devido a indisponibilidade do ouro ao agente lixiviante, esses concentrados necessitam de alguma forma de pré-tratamento de forma a viabilizar a recuperação do ouro a níveis economicamente aceitáveis. Dentre as diferentes alternativas pode-se citar:

- oxidação sob ativação mecânica;
- oxidação a altas temperaturas em presença de um agente oxidante gasoso;
- oxidação em solução aquosa a altas temperaturas sob pressão;
- oxidação em solução aquosa contendo bactérias

O objetivo do presente trabalho é avaliar essas alternativas de pré-tratamento, à luz da recuperação do ouro na etapa subsequente de lixiviação com cianeto.

2. PRÉ-TRATAMENTOS DE OXIDAÇÃO EM MINÉRIOS REFRAATÓRIOS DE OURO

As operações de pré-tratamento por oxidação de minérios refratários de ouro, podem ser consideradas de energia intensiva (ustulação e lixiviação em autoclave) e não intensiva (bio-oxidação). O custo das tecnologias de energia intensiva limita o seu uso ao processamento de concentrados de mais alto teor e/ou concentrados de maior valor agregado. Por outro lado, a bio-oxidação apesar de sua baixa taxa de reação, é geralmente utilizada em minérios de baixo teor, motivada principalmente por fatores como baixo custo e eficiência/segurança em termos ambientais.

Segundo La Brooy *et al.* (1994), o pré-tratamento de ustulação oxidante, tem-se tornado cada vez menos atrativo, principalmente devido aos problemas ambientais a ele associado (liberação de gases tóxicos contendo SO_2 e As_2O_3). Em vista deste fato, os processos de oxidação em autoclave e principalmente a bio-oxidação, têm sido cada vez mais adotados. Estudos no CSIRO (1991), sugerem que a ativação mecânica do minério à temperatura ambiente, poderia vir a promover uma oxidação parcial dos sulfetos, função principalmente do tempo de ativação adotado. Em resumo, qualquer processo que viabilizasse a oxidação dos sulfetos sem gerar gases tóxicos tenderia a tornar-se mais interessante, principalmente nos casos de plantas industriais de pequena escala de produção.

A seguir, são descritas em maior detalhe as diferentes rotas de pré-tratamento de minérios refratários de ouro.

2.1. Oxidação à Temperatura Ambiente sob Ativação Mecânica

Esse processo utiliza a energia de fragmentação à temperatura ambiente para ativar e oxidar parcialmente a superfície das partículas. A presença de arsênio associado às piritas dando origem às arsenopiritas, tende a promover o tensionamento da rede cristalina da pirita; durante a etapa de ativação mecânica, essa energia ao ser liberada se somaria a energia de fragmentação dos cristais. A deformação e conseqüente amorfização desses cristais, elevam de modo significativo a sua reatividade, fato esse que é observado pelo decréscimo da temperatura de uma determinada transformação física ou química.

Segundo Welham (2001), a oxidação de piritas e arsenopiritas sob ativação mecânica numa atmosfera de ar ou oxigênio à temperatura ambiente, revelou que a arsenopirita é mais reativa do que a pirita. Após um tempo de moagem elevado (cerca de 100 horas) sob atmosfera de oxigênio, foi observado que a arsenopirita foi totalmente oxidada, produzindo As_2O_3 e Fe_2O_3 . Como o ouro está preferencialmente associado as arsenopiritas (Kojonen e Johanson (2001)), é de se esperar que essa alternativa de tratamento possa vir a favorecer a liberação do ouro. A grande desvantagem da mesma está relacionada principalmente ao elevado consumo de energia associado a etapa de ativação mecânica.

É importante salientar que a identificação das fases por difração de raios-X ao final da etapa de ativação, apresenta sérias dificuldades, principalmente devido ao fenômeno de amorfização. Neste caso, a ausência de picos de difração de uma determinada fase não significaria obrigatoriamente que essa fase tenha desaparecido ou se transformado numa outra após o tratamento. Visando à obtenção de um apoio termodinâmico para avaliar a viabilidade da formação ou desaparecimento dessas fases durante o tratamento de ativação, lançou-se mão da superposição dos diagramas de estabilidade de fases $\log pO_2$ vs. $\log pS_2$ dos sistemas Fe-S-O e As-S-O a 298,15K (Figura 1), utilizando-se o aplicativo HSC Chemistry for Windows 3.0, licenciado para o PEMM da COPPE/UF RJ. Dependendo do potencial oxidante no interior do moinho, as fases estáveis em equilíbrio poderiam ser $FeSO_4$ e As_2O_3 ou Fe_2O_3 e As_2O_3 . Dados experimentais obtidos por Welham (2001), indicam que nas condições de equilíbrio, a pirita e principalmente a arsenopirita podem vir a se decompor à

temperatura ambiente. Por outro lado, é fato conhecido que a moagem a úmido de piritas e arsenopiritas à temperatura ambiente, tendem a promover uma certa solubilização do ferro, principalmente na forma de sulfato ferroso.

2.2. Ustulação Oxidante a Altas Temperaturas

A difusão do ouro na estrutura cristalina das arsenopiritas é favorecida para altas temperaturas. Uma vez o ouro liberado da matriz cristalográfica hospedeira, alguns mecanismos podem vir a explicar o seu coalescimento. Segundo Clark (1969), o ouro em solução sólida na arsenopirita é transportado para as regiões de fratura e para outras regiões de mais baixa energia através de fenômenos difusionais. Esse mecanismo seria viabilizado devido a existência do eutético As-Au de baixa temperatura; essa fase líquida tenderia a elevar a difusividade do ouro, a qual é função da área superficial das partículas e da pressão parcial de arsênio.

O arsênio volatilizado seria rapidamente oxidado a As_2O_3 em presença de oxigênio. A temperaturas superiores a 600.15K, o As_2O_3 sendo líquido tornar-se-ia um complicador adicional. Dependendo do potencial oxidante e da temperatura de oxidação, o As_2O_3 pode vir a ser oxidado a As_2O_5 . Esta reação deverá ser rigorosamente evitada, pois ela poderá vir a dar origem ao arsenato férrico, um produto de características densas que tenderá a encapsular o ouro, e em consequência, dificultar a sua extração.

Dunn e Chamberlain (1997) investigaram a influência da temperatura e do agente oxidante, na decomposição a altas temperaturas de um minério refratário de ouro contendo estibinita. Comparando as superfícies específicas dos produtos calcinados oriundos das reações de ustulação na faixa de temperatura de 823,15-923,15K em atmosfera inerte (argônio) e oxidante (O_2), foi verificado que o tratamento em condições oxidantes nesta faixa de temperatura, gerou um produto calcinado de maior superfície específica ($1,5m^2.g^{-1}$ contra $0,25m^2.g^{-1}$). Este resultado está diretamente relacionado ao maior volume de gases liberados durante a oxidação dos sulfetos (SO_2 e As/As_2O_3) em relação à liberação de (As e S_2) durante o aquecimento em atmosfera inerte. Por outro lado, como comentado anteriormente, a oxidação do arsênio gasoso será um complicador adicional.

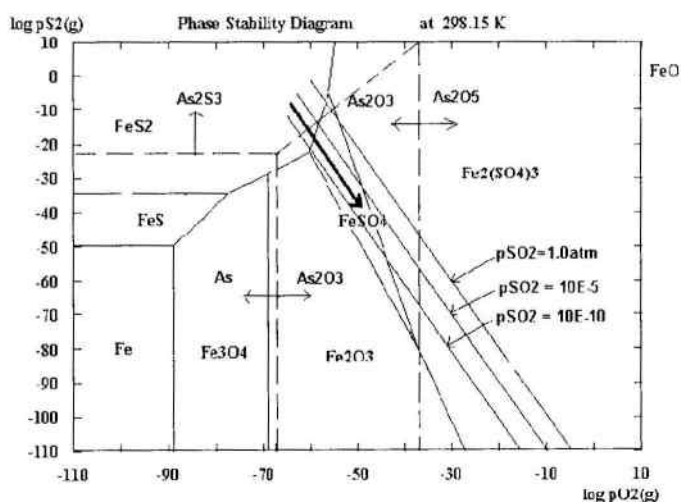


Figura 1 – Superposição dos diagramas $\log pO_2$ versus $\log pS_2$ dos sistemas Fe-S-O e As-S-O a 298,15K. A evolução da reação com o aumento do potencial oxidante encontra-se assinalada. Linha contínua: sistema Fe-S-O Linha tracejada: sistema As-S-O.

A Figura 2 ilustra, a superposição dos diagramas $\log pO_2$ vs. $\log pS_2$ para os sistemas Fe-S-O e As-S-O, a 773,15K. Está assinalada na figura, a evolução das reações de oxidação da pirita e da arsenopirita com o aumento do potencial oxidante.

Portanto, os tratamentos de oxidação em altas temperaturas deverão ser rigorosamente controlados, isto é, deve-se ter um cuidadoso controle da volatilização/condensação do arsênio, tanto devido a problemas ambientais quanto devido à formação da camada passivante (As_2O_3) na superfície das partículas em reação.

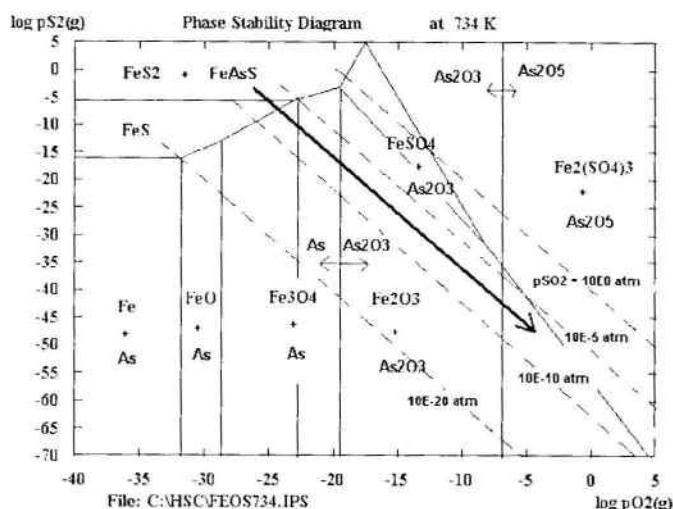
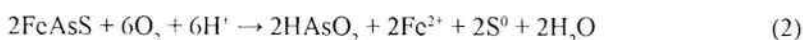
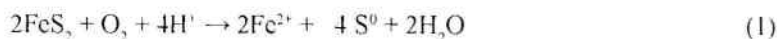


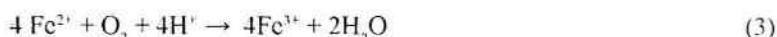
Figura 2 - Superposição dos diagramas $\log pO_2$ versus $\log pS_2$ dos sistemas Fe-S-O e As-S-O a 734,15K. A evolução da reação de oxidação com o aumento do potencial oxidante encontra-se assinalada.

2.3. Oxidação em Soluções Aquosas a Altas Temperaturas sob Pressão

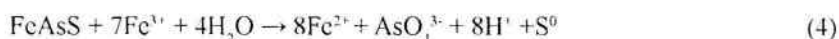
Os minerais sulfetados podem ser oxidados em meio ácido a temperaturas elevadas, utilizando-se autoclaves capazes de fornecer as temperaturas necessárias ao processo. As espécies Fe^{3+} formadas durante o processo de lixiviação e o oxigênio, são os responsáveis pela garantia das condições oxidantes necessárias ao processo. Em condições muito ácidas ($pH < 2,0$) e em temperaturas da ordem de $100^\circ C$ na presença de oxigênio dissolvido, as principais reações de lixiviação sob pressão de piritas e arsenopiritas são as seguintes:



As espécies de Fe^{2+} podem ser oxidadas a Fe^{3+} de acordo com a seguinte reação:



As espécies Fe^{3+} , por sua vez, são agentes fortemente oxidantes, os quais podem auxiliar na oxidação dos sulfetos. No caso das arsenopiritas tem-se:

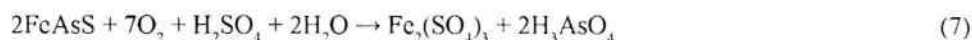
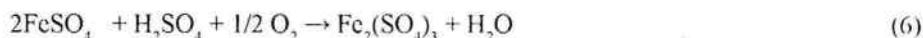
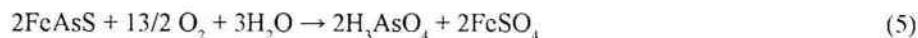


Todas as reações de oxidação produzem enxofre elementar. O recobrimento das partículas de sulfeto e a aglomeração das partículas pelo enxofre elementar devem ser evitados, pois os mesmos podem vir a diminuir a eficiência da oxidação. Visando-se minimizar esse problema, a oxidação deve ser realizada a temperaturas superiores a $433,15K$, a qual, é compatível com a oxidação do enxofre elementar a sulfato. O ouro incorporado às arsenopiritas, estará presente no resíduo da lixiviação, em associação à ganga e ao Fe_2O_3 oriundo das reações de hidrólise dos íons férricos.

2.4. Bio-Oxidação em Presença de Soluções Aquosas a Baixas Temperaturas

A bio-oxidação tem sido usada em escala comercial desde o início do século para tratamento de minérios sulfetados de cobre de baixo teor. Existem inúmeros tipos de bactérias naturais capazes de catalisar reações de oxidação de sulfetos. As bactérias mesofílicas tradicionais são a *thiobacillus ferrooxidans* e a *thiobacillus thiooxidans*. Estas bactérias são efetivas a baixas temperaturas, em soluções ácidas e numa concentração de arsênio relativamente baixa. No caso da extração de ouro de minérios refratários, bactérias termofílicas do tipo *sulfolobus acidocalderius* têm sido utilizadas satisfatoriamente a temperaturas da ordem de $333,15K$. Elas catalisam as reações de oxidação de sulfetos a temperaturas mais elevadas do que as bactérias mesofílicas tradicionais.

A oxidação da arsenopirita, devido à ação catalítica das bactérias, tende a liberar o ouro encapsulado. Na presença desses microorganismos, a oxidação direta dos sulfetos e do enxofre elementar a sulfato torna-se bastante efetiva, visto que a energia obtida da oxidação do ferro é utilizada para o seu metabolismo e para assimilar o dióxido de carbono como matéria celular. Na bio-oxidação das arsenopiritas, as etapas do processo de oxidação são:



A bio-oxidação tende a ocorrer preferencialmente ao longo de regiões com maior concentração de defeitos da estrutura cristalina (trincas ou contornos de grãos), que por sua vez são regiões onde geralmente se concentram as mineralizações de ouro. A medida que a oxidação evolui, a porosidade dos sulfetos no interior da matriz aumenta, o que tende a favorecer a lixiviação, dependendo da natureza da associação do ouro.

Ubal dini *et al.* (1997) caracterizaram a influência do tempo de bio-lixiviação na recuperação de ouro de minérios refratários contendo arsenopirita após lixiviação com cianeto. Os resultados obtidos indicaram recuperações da ordem de 84% após 3 dias de lixiviação e cerca de 90% após 7 dias, evidenciando de forma clara a efetividade do pré-tratamento. Uma alternativa que poderia ser investigada seria a associação do processo de ativação mecânica com a bio-oxidação, visando a diminuir os elevados tempos da bio-lixiviação.

3. CONCLUSÕES

Dependendo da natureza da associação do ouro aos sulfetos (como partículas dispersas ou em solução sólida), a etapa de pré-tratamento de oxidação se reveste de fundamental importância. No caso dos minérios refratários de ouro, principalmente quando o ouro se apresenta em solução sólida nos sulfetos denominado ouro invisível, dificuldades adicionais deverão surgir.

Apesar de sua elevada taxa de oxidação, a ustulação oxidante dos sulfetos não é o procedimento mais adequado, principalmente devido à liberação de poluentes extremamente nocivos ao meio ambiente. Além disso, a necessidade de um rígido controle da temperatura e potencial oxidante tornam-se fundamentais para maximizar a oxidação e controlar a formação de fases líquidas indesejadas no interior do reator.

Uma alternativa desse procedimento é a operação de oxidação da solução aquosa a temperaturas elevadas no interior de autoclaves. Esta opção é provavelmente a mais eficaz, apesar dos elevados custos de capital e de manutenção.

Apesar da eficiência relativamente baixa na taxa de oxidação dos sulfetos, a bio-oxidação utilizando por exemplo bactérias termofílicas em substituição às mesofílicas, seria uma opção interessante, principalmente para minérios de ouro de baixo teor. Composto-se o processo de ativação mecânica com a bio-oxidação, esta nova rota poderia aumentar acentuadamente a taxa de oxidação dos sulfetos à temperatura ambiente. Estudos de viabilidade no entanto, deverão sempre ser realizados, dependendo da natureza e das características físico-químicas do minério, bem como da natureza do agente lixiviante e de sua possível reciclagem.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Clark, L.A., The Fe-As-S system: phase relations and applications. *Economic Geology*, 55, p.1631, 1969.
- Cook, N.J. and Chryssoulis, S.L., *Canadian Mineralogist*, 28, p.1-16, 1990.
- Dunn, J.G. and Chamberlain, A.C., The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation. *Minerals Engineering*, 10, p.919-928, 1997.
- Griffin, W.L., Ashley, P.M., Ryan, C.G., Sie, S.H. and Suter, G.F., *Canadian Mineralogist*, 29, p.185-198, 1991.
- Kojonen, K. and Johanson, B., Quantitative PIXE imaging of sulfides. In: http://www.nmp.csiro.au/PM_sulfide.html
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. and Walker, G.S., Review of gold extraction from ores, *Minerals Engineering*, 7, p.1213-1241, 1994.
- Marion, P., Reynard, J. et Wagner, F.E., Étude de l'état chimique de l'or dans des sulfures aurifères par spectroscopie mossbauer. *Academie des Science de Paris*, 302, p.571-574, 1996.
- Ubal dini, S., Véglio, F., Toro, L. and Abbruzzese, C., Bioxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: study of some parameters and comparison with grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 52, p.65-80, 1997.
- Welham, N.J., Mechanochemical processing of gold-bearing sulfides. *Minerals Engineering*, 14, p.341-347, 2001.