

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA DISSOLUÇÃO DE OURO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS DE TIOURÉIA

Juarez, C. M.^(1,2) e Dutra, A. J. B.⁽¹⁾

⁽¹⁾ COPPE/UFRJ - Caixa Postal 68505 - CEP 21945-970
Rio de Janeiro - Brasil

⁽²⁾ Universidad Nacional de San Juan - Argentina

ABSTRACT

An electrochemical study of gold dissolution in acidic thiourea solutions was performed using the rotating disk electrode technique. The polarization curves showed that current density increase with the increasing of rotation speed and thiourea concentration. The gold dissolution rate for low overpotentials was charge transfer controlled. The variation of limiting current density versus square root of rotation velocity suggests that the concentration polarization include another process, for example, a chemical reaction.

RESUMO

Foi realizado um estudo eletroquímico da dissolução de ouro em soluções ácidas de tiouréia utilizando a técnica do eletrodo rotatório. As curvas de polarização obtidas mostraram que a densidade de corrente aumenta com o acréscimo da velocidade de rotação e concentração de tiouréia. A velocidade de dissolução do ouro para baixos sobrepotenciais está sob controle de transferência de carga. A variação da densidade de corrente limite versus a raiz quadrada da velocidade de rotação sugere que a polarização por concentração inclui um outro efeito, por exemplo, possivelmente uma reação química.

Palavras-chave: ouro, tiouréia, dissolução, curvas de polarização.

Introdução

Atualmente, o fator ambiental tem exigido um maior controle dos processos extrativos do ouro, e influenciado no desenvolvimento de novas tecnologias para minimizar ou eliminar a utilização de reagentes tóxicos como o cianeto e o mercúrio. A importância da tiouréia como reagente de lixiviação está na possibilidade da substituição do cianeto na extração de ouro visando evitar problemas tecnológicos e ambientais [1].

A tiouréia, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, é um composto orgânico que na presença de oxidantes utilizados para facilitar a dissolução do ouro se oxida parcialmente em etapas sucessivas. A primeira etapa é a formação do dissulfeto de formamida, $\text{NH}_2\text{NHCSSCNHNH}_2$, segundo a seguinte reação,



a qual apresenta uma elevada velocidade, e um potencial de eletrodo $E^0 = +0,420 \text{ V}$, medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. O dissulfeto de formamida continua a se oxidar em meio ácido, porém mais lentamente, produzindo tiouréia, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, cianamida, NH_2CN , e enxofre elementar, S^0 .

A reação redox que descreve tanto a dissolução como a deposição de ouro em soluções ácidas de tiouréia é a seguinte:

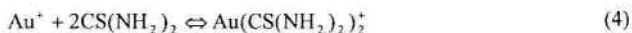


Esta reação possui um potencial padrão de redução, $E^0 = +0,380 \text{ V}$, medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio [2-4]. Groenewald [5] sugeriu que as variações nas medidas do potencial padrão dependiam da extensão da contaminação da superfície do eletrodo de ouro ou dos reagentes utilizados. O valor registrado para uma superfície nova do eletrodo de ouro foi $E_0 = +0,352 \text{ V}$, enquanto para uma superfície passivada, foi registrado um valor maior, $E_0 = +0,410 \text{ V}$ [4].

Entre os trabalhos apresentados sobre dissolução de ouro em meio ácido de tiouréia destaca-se o estudo eletroquímico realizado por T. Groenewald[5], em 1975, utilizando a técnica do eletrodo rotatório, onde foi avaliada a densidade de corrente para sobrepotenciais anódicos e catódicos. Publicações posteriores[6-8] deram ênfase ao caráter tecnológico da utilização da tiouréia para lixiviar o ouro. Devido à escassez de estudos eletroquímicos detalhados da tiouréia em meio sulfúrico, foi iniciado um programa de pesquisa abrangendo a dissolução e eletrodeposição do ouro em soluções sulfúricas de tiouréia. O presente trabalho, constituindo parte do programa de pesquisa, teve como objetivo realizar um estudo utilizando curvas de polarização de modo a contribuir para um melhor conhecimento dos mecanismos envolvidos na dissolução de ouro em soluções ácidas de tiouréia.

Procedimento Experimental

Os reagentes utilizados, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e tiouréia, foram de pureza analítica. A água empregada foi bidestilada. O ouro foi adicionado às soluções sulfúricas de tiouréia na forma de cloreto áurico, AuCl_4^- , obtido dissolvendo-se ouro, de pureza 99,9%, com água régia. O cloreto áurico reage com a tiouréia para formar o complexo $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$, de acordo com as seguintes reações:



As soluções utilizadas foram preparadas imediatamente antes do início dos testes respectivos. O eletrólito continha 10 mg/l de $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ para facilitar a estabilização do potencial de repouso. Antes do início dos ensaios, as soluções foram deaeradas através de borbulhamento com nitrogênio a uma vazão de 0,5 l/min, durante uma hora. O borbulhamento foi mantido durante as experiências.

A Figura 1 mostra um esquema da célula eletrolítica utilizada no levantamento das curvas de polarização. O eletrodo de trabalho utilizado consistiu de uma pastilha de ouro puro, de 4 mm de diâmetro, embutida num cilindro de teflon de 12 mm de diâmetro e 34 mm de

altura. O eletrodo de trabalho foi submetido a polimento com alumina de granulometria de 0,25 micrometros, lavado com água, álcool e acetona, com a finalidade de melhorar a reprodutibilidade dos resultados. Como contra-eleto, foi utilizado um fio de platina em espiral, e como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelano saturado.

O equipamento utilizado consistiu num potenciostato, EG&G-PAR Modelo 273A e um sistema de disco rotatório EG&G-PAR Modelo 616. Os testes foram conduzidos a temperatura constante de 25°C. A célula eletroquímica empregada tinha os compartimentos do eletrodo de trabalho e contra-eleto separados por uma placa porosa de vidro sinterizado.

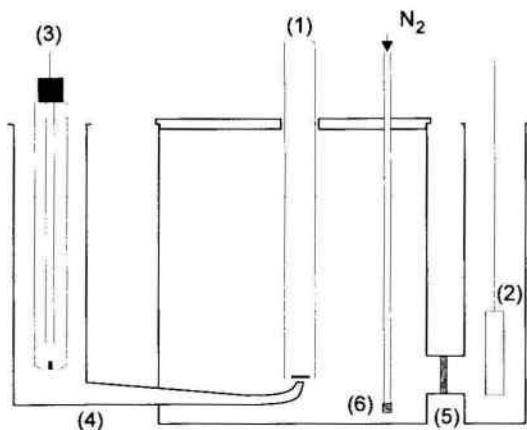
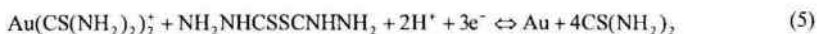


Figura 1 - Representação esquemática da célula eletrolítica utilizada nos testes de polarização. (1) Eletrodo Rotatório, (2) Contra-eleto, (3) Eletrodo de Referência, (4) Capilar de Luggin, (5) Vidro Sinterizado Poroso, (6) Borbulhador de Nitrogênio.

Resultados e Discussão

Potencial de Equilíbrio do Sistema

O sistema em estudo é composto por tiouréia e dissulfeto de formamidina, gerado na ocasião da adição de ouro como cloreto áurico, cuja relação de equilíbrio com a tiouréia está definida pela Eq. 1. A tiouréia em solução aquosa reage com o íon Au^+ formando o complexo catiônico $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$, cujo logaritmo da constante de formação ($\log \beta$) é igual a 21,50. Supondo que a reação eletroquímica entre o ouro e a tiouréia seja dada pela Eq. 2, o número de coordenação do complexo é 2. Portanto, o sistema eletroquímico em estudo está representado pela seguinte reação global:



com a equação de Nernst dada pela Equação (6),

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^4}{[\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+][\text{NH}_2\text{NHCSSCNHNH}_2][\text{H}^+]^2} \quad (6)$$

onde, E é o potencial medido, E^0 o potencial padrão da reação, R a constante dos gases ideais, F a constante de Faraday, e T a temperatura absoluta.

A Figura 2 apresenta os potenciais do eletrodo de ouro em função da concentração de tiouréia. Pode ser observada uma proporcionalidade do potencial com $\ln [\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$. A análise do coeficiente angular da reta obtida por regressão linear, determinou um expoente experimental da concentração de tiouréia na equação de Nernst de 4,3. Valor próximo do teórico, 4, correspondente a um complexo ouro-tiouréia com duas moléculas de tiouréia. As diferenças entre o potencial misto teórico referente às reações (1) e (2), e o correspondente experimental, encontram-se na faixa dos 15mV, valor considerado satisfatório segundo o procedimento experimental.

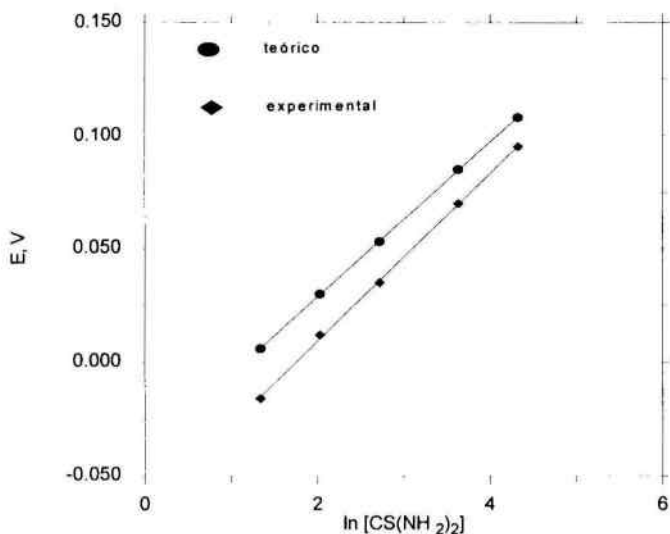


Figura 2 - Variação do potencial de equilíbrio em função da concentração de tiouréia. Solução: 0,1M H_2SO_4 e 10,0 mg/l de $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$.

Curvas de Polarização

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas com velocidade de varredura de 0,5 mV/s. Por meio delas foi avaliada a densidade de corrente versus potencial, para diferentes velocidades de rotação e concentrações de tiouréia. A densidade de corrente anódica cresce com o aumento da concentração de tiouréia, como mostra a Figura 3. Também foi verificado, na Figura 4, um aumento da densidade de corrente com o acréscimo da velocidade de rotação do eletrodo. As curvas obtidas são similares às obtidas por Groenewald [5]. A Figura 5 mostra a representação de $\log i$ versus sobrepotencial, onde pode ser observado uma diminuição da densidade de corrente depois de se atingir um pico a 0,180 V, decorrente da passivação da superfície do eletrodo de ouro, por processos paralelos à oxidação de ouro e da tiouréia. Segundo Groenewald [5], esta passivação se deve, possivelmente, à formação de sulfeto de ouro.

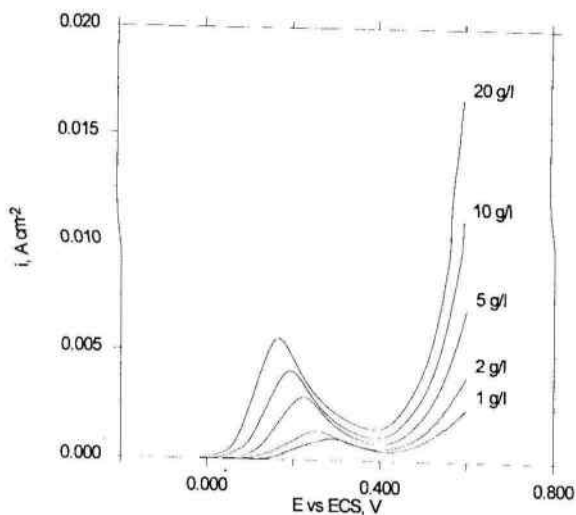


Figura 3 - Efeito da concentração de tiouréia na polarização anódica do eletrodo de ouro em ácido sulfúrico 0,1 M, 10,0 mg/l de $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ e velocidade de rotação do eletrodo de 500 rpm.

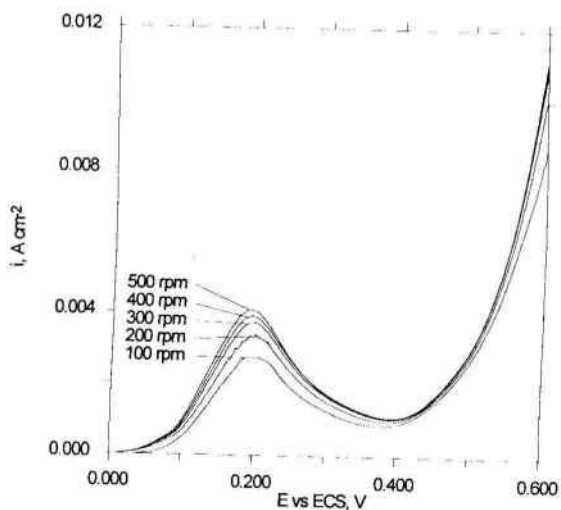


Figura 4 - Efeito da velocidade de rotação na polarização anódica do eletrodo de ouro em ácido sulfúrico 0,1 M, 10,0 g/l de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ e 10,0 mg/l de $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$.

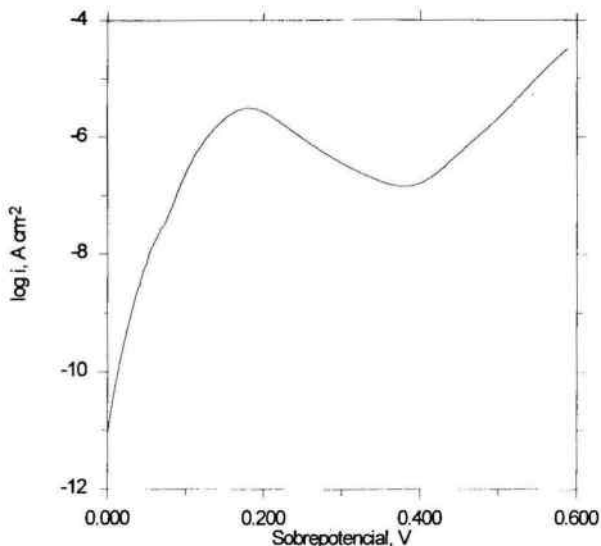


Figura 5 - Polarização anódica do eletrodo de ouro em 10,0 g/l $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 M H_2SO_4 e 10 mg/l de $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$; $\omega = 500$ rpm.

Segundo Groenewald [5], a dissolução de ouro procede com uma eficiência de 100% a baixos sobrepotenciais, isto é, menores que 0,3V, diminuindo para sobrepotenciais maiores que 0,4V. Este último fato pode ser decorrente do aumento da oxidação simultânea da tiouréia. A faixa de eficiência de 100% corresponde aproximadamente à diferença dos potenciais $\text{Au}/\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ e $\text{CS}(\text{NH}_2)_2/\text{NH}_2\text{NHCSSCNHNH}_2$, isto é, na região de predominância do $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$, como mostra o diagrama Eh vs. pH da Figura 6.

Os parâmetros da equação de Butler Volmer para a dissolução do ouro em baixos sobrepotenciais, que estão associados a altas eficiências de corrente, segundo Groenewald[5], foram calculados utilizando técnicas de regressão não linear, em função da impossibilidade de se aplicar a equação de Tafel. A Tabela I, apresenta os valores calculados para diferentes concentrações de tiouréia. Os valores obtidos para a densidade de corrente de troca, i_0 , foram em geral maiores aos determinados por Groenewald[5], mas são indicativos de que a dissolução do ouro em soluções sulfúricas de tiouréia possui evidência de um processo eletroquímico reversível, segundo valores da densidade de corrente de troca.

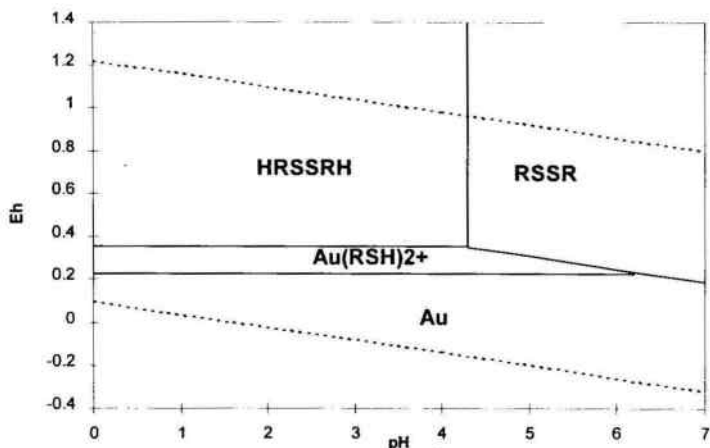


Figura 6 - Diagrama Eh-pH para o sistema ouro-tiouréia-água a 25°C. RSH = tiouréia = 10 g/l, RSSR = dissulfeto de formamidina = 0,015g/l, HRSSRH = dissulfeto de formamidina protonado = 0,015 g/l, $Au(RSH)_2^+$ = complexo ouro-tiouréia = 10 mg/l.

Tabela I - Valores dos parâmetros da equação de Butler Volmer para a dissolução anódica. Velocidade de rotação: 500 rpm . $[H_2SO_4]$: 0,1 M. $[Au(CS(NH_2)_2)_2^+]$: 10 mg/l.

Concentração de Tiouréia g/l	Parâmetros de Butler Volmer	
	$i_0, mA\ cm^{-2}$	α
1.0	0.038	0.616
2.0	0.070	0.589
5.0	0.052	0.709
10.0	0.087	0.697
20.0	0.066	0.815

onde, i_0 é a densidade de corrente de troca e α é o coeficiente de transferência

Na Figura 7, pode ser observada a ausência de linearidade entre a densidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade de rotação, para sobrepotenciais menores que o de pico na curva de polarização da Figura 5. Efeito similar é observado na Figura 8, variação da corrente limite com a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para diferentes concentrações de tiouréia. A ausência de linearidade é indicativa de que a reação de dissolução do ouro não está controlada apenas por difusão. A Figura 9 apresenta a variação da densidade de corrente limite com a concentração de tiouréia, na qual pode ser observada uma diminuição do efeito da concentração de tiouréia, no crescimento da densidade de corrente limite.

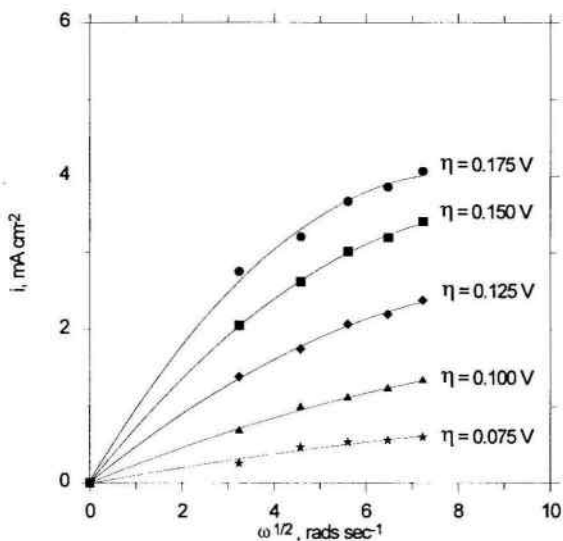


Figura 7 - Relação entre densidade de corrente e velocidade de rotação na dissolução anódica do ouro numa solução contendo 10 g/l $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 M H_2SO_4 e 10 mg/l $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^+$.

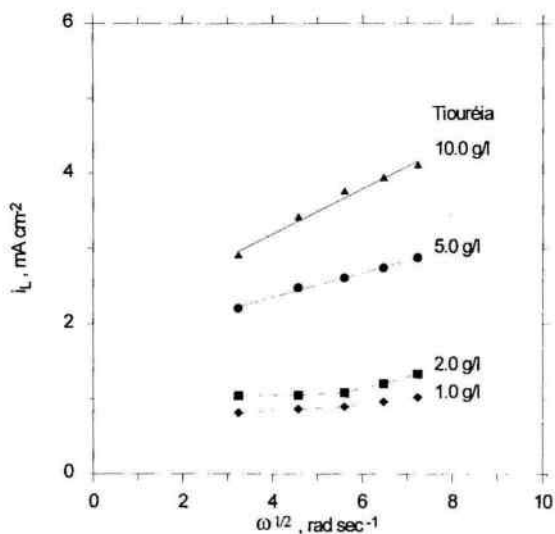


Figura 8 - Variação da corrente limite com a velocidade de rotação do eletrodo na dissolução anódica de ouro. Solução : 0,1 M H_2SO_4 , 10 mg/l $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$.

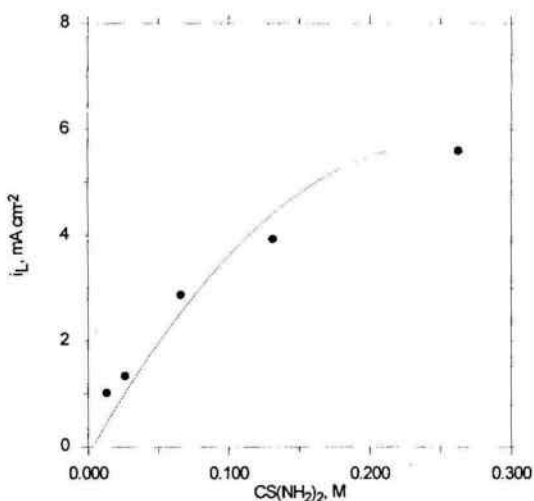


Figura 9 - Variação da densidade de corrente limite com a concentração de tiouréia na dissolução anódica de ouro. Solução : 0,1 M H_2SO_4 , 10 mg/l $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$, $\omega = 500$ rpm.

Uma análise das densidades de corrente para diferentes sobrepotenciais numa representação i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$, Figura 10, sugere que a dissolução anódica de ouro numa solução sulfúrica de tiouréia é um processo quase reversível.

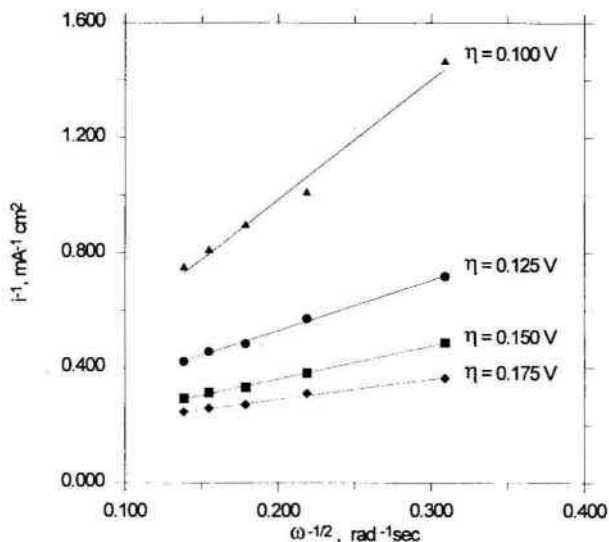


Figura 10 - Relação de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$. CS(NH₂)₂: 10 g/l, H₂SO₄: 0,1 M e Au(CS(NH₂)₂)₂⁺: 10 mg/l.

Conclusões

A velocidade de dissolução de ouro está controlada pela difusão das moléculas de tiouréia até a superfície do eletrodo para sobrepotenciais de até 0,125 V.

Para sobrepotenciais maiores, a oxidação da tiouréia do meio gera um aumento da densidade de corrente, registrando-se em seguida uma queda depois de se atingir um pico decorrente do efeito da passivação de parte da superfície do eletrodo.

Os valores de densidade de corrente de troca da ordem de 10^{-6} A cm^{-2} , sugerem que a dissolução de ouro em soluções ácidas de tiouréia possui características de um processo eletroquímico reversível.

Valores do coeficiente de transferência, α , na equação de Butler Volmer, na faixa de 0,7-0,8, sugerem um processo de transferência de carga livre de barreiras.

A análise da densidade de corrente nas curvas de polarização potenciodinâmicas para diferentes velocidades de rotação do eletrodo, permite inferir que o processo de dissolução de ouro possui características de um processo quase reversível.

Um estudo mais detalhado utilizando diferentes técnicas eletroquímicas, por exemplo, voltametria cíclica e impedância eletroquímica, serão necessárias para definir os mecanismos envolvidos no processo de dissolução do ouro em soluções sulfúricas de tiouréia.

Bibliografia

1. Subrahmanyam, T.V., Forssberg, K.S.E., "Developments in gold processing technology: A comparison of methods", Gold Mining 1988, Proceedings of the II International Conference on Gold, pp. 265-285, Vancouver, Canada, 1988.
2. Hiskey, J.B., "Thiourea as lixiviant for gold and silver", *Proc. AIME Annual Meeting, Gold and Silver Leaching, Recovery and Economics, Chicago, Illinois*, February 22-26, 1981.
3. Groenewald, T., "The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea", *Hydrometallurgy*, vol. 1, pp. 227-290, 1976.
4. Groenewald, T., "Potential applications of thiourea in the processing of gold", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 77, pp. 217-223, June, 1977.
5. Groenewald, T., "Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 5, pp. 75-78, 1975.

6. Pyper, R.A., Hendrix, J.L., "Extraction of gold from finely disseminated gold ores by use of acidic thiourea solution", *Extraction Metallurgy Symposium 81*, IIM, London, pp. 57-75, 1981.
7. Gabra, G., "A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea", *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, Eds.: Kudryk, V., Corrigan, D.H., Liang, W.W., TMS-AIME, pp. 145-172, New York, 1984.
8. Hiskey, J.B., Atluri, V.P., "Dissolution chemistry of gold and silver in different lixivants", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 4, pp. 95-134, 1988.