

# ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SISTEMA TIOSSULFATO PARA EXTRAÇÃO DE OURO

Rosana Ravaglia<sup>1</sup>; Olavo Barbosa Filho<sup>2</sup>

(1) Núcleo de Pós-Graduação- Centro Universitário de Volta Redonda-UniFOA- Av. Paulo Erlei Alves  
Abrantes, nº 1325, Três Poços, Volta Redonda- RJ.

rosana.ravaglia@foa.org.br

(2) Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - DCMM/ PUC-Rio – Marquês de São Vicente, 225,  
Gávea, Rio de Janeiro - RJ.

obarbosa@dcmm.puc-rio.br

Um dos problemas relativos ao uso de cianeto na extração de ouro reside na sua toxicidade, o que tem motivado preocupações crescentes, particularmente em áreas onde é exercido um maior controle ambiental. Assim, vários estudos com agentes lixiviantes alternativos têm sido realizados nos últimos anos, entre eles a tiouréia, o tiocianato, o tiossulfato, os haletos, etc. Dentre estes o tiossulfato apresenta características interessantes como, por exemplo, operar em pH alcalino ( $\approx 10$ ) e utilizar oxigênio (ar) como agente oxidante. Entre as suas potenciais aplicações inclui-se o tratamento de minérios ou concentrados com alto teor de cobre.

A presença do cobre em solução é fundamental, mas sua concentração não pode ser muito alta devido à formação de um complexo de cobre com tiossulfato. Este complexo causa a queda da concentração de tiossulfato em solução, conseqüentemente, gerando uma queda na taxa de dissolução de ouro.

O sistema tiossulfato - ouro apresenta um grau de complexidade muito grande, ainda existe muita controvérsia sobre os mecanismos de reação e o papel do cobre e amônia nas reações. Portanto, devido à complexidade das soluções de tiossulfato amoniacal contendo cobre o presente trabalho tem como objetivo fazer um estudo termodinâmico para entender melhor a físico-química deste sistema. Foram calculados diagramas Eh-pH dos sistemas ouro-tiossulfato-amônia e cobre-tiossulfato-amônia e curvas de distribuição de complexos relevantes. Os programas HSC Chemistry versão 2.03 e Microsoft Excel foram utilizados para os cálculos dos diagramas.

**Palavras-chave:** ouro, tiossulfato, hidrometalurgia

**Área Temática:** Hidrometalurgia

## INTRODUÇÃO

O sistema tiosulfato - ouro apresenta um grau de complexidade muito grande, ainda existe muita controvérsia sobre os mecanismos de reação e o papel do cobre e amônia nas reações. Uma das características marcantes do presente estudo é o uso de diagramas metaestáveis. Diagramas metaestáveis podem ser gerados onde a complexação do metal pelo ligante ocorre em potenciais mais elevados do que os necessários para oxidar o ligante. Contudo, uma exigência básica é que se assuma a condição de quase equilíbrio para o cálculo dos diagramas, hipótese esta bastante factível em virtude das velocidades muito baixas de decomposição oxidativa do tiosulfato nas condições existentes nas soluções de lixiviação (Barbosa-Filho: 1991, Zipperian: v.19, 365).

## METODOLOGIA

Foram calculados diagramas Eh-pH e curvas de distribuição das séries de complexos relevantes, todos a 25°C e 1atm, com objetivo de investigar o comportamento do sistema tiosulfato para a lixiviação do ouro. Para o cálculo dos diagramas, os coeficientes de atividade das espécies foram considerados unitários possibilitando assim, considerar a atividade equivalente à concentração das espécies estudadas. Nos cálculos dos diagramas de distribuição foram utilizados apenas complexos homogêneos e mononucleares do metal com o ligante. Os dados termodinâmicos utilizados foram de diversas fontes que estão citadas nas referências (Bard: 1983; Lange: 1967; Pourbaix: 1963; Ravaglia: 2001; Smith: 1976; Wagman: 1969). Os programas HSC Chemistry, produzido pela Outokumpu Research Oy, e o Microsoft Excel, produzido pela Microsoft foram utilizados para calcular os diagramas Eh-pH e de distribuição, respectivamente.

## ASPECTOS QUÍMICOS E TERMODINÂMICOS DO SISTEMA S - H<sub>2</sub>O

O ácido tiosulfúrico, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é muito instável e na temperatura ambiente se decompõe prontamente em H<sub>2</sub>S e SO<sub>3</sub>. Reações secundárias, especialmente em presença de H<sub>2</sub>O, dão origem a S, SO<sub>2</sub> e ácidos politiónicos (Ohlweiler: 1973). O íon tiosulfato, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, contém um átomo de enxofre e três de oxigênio tetraedricamente dispostos em torno de outro átomo de enxofre.

Apenas uma série de tiosulfatos, a dos sais normais, M<sup>1</sup><sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é conhecida. Os tiosulfatos alcalinos e alcalinos-terrosos são comumente hidratados, exceto os de amônio, de chumbo, de prata e de tálio(I). A maior parte dos tiosulfatos é muito solúvel, com exceção dos sais de chumbo, de prata e de tálio(I). As soluções aquosas são bastante estáveis a frio e em ausência de ar (Ohlweiler: 1973).

Os tiosulfatos são decompostos pelos ácidos, originando entre outros produtos, SO<sub>2</sub> e enxofre livre. Quando a concentração do íon hidrogênio chega a 2,5x10<sup>-5</sup> mol/L, ocorre a formação do íon HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, muito instável, que se decompõe conforme a reação abaixo (Ohlweiler: 1973):



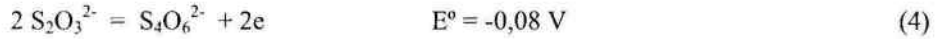
Uma outra reação ocorre, mas de forma mais lenta, formando o ácido pentatiônico:



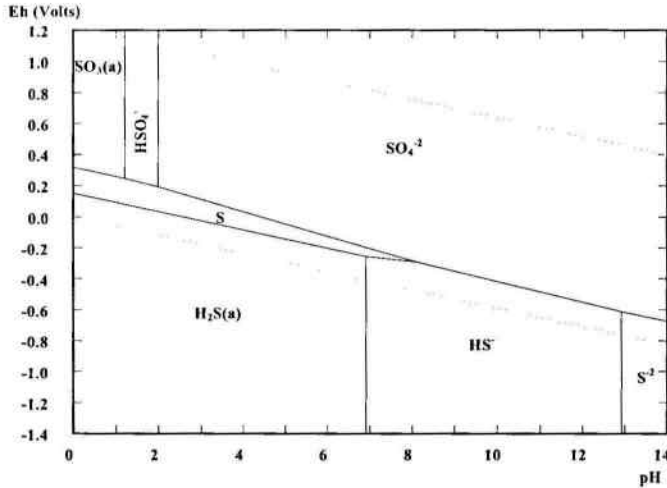
Contudo, com certos agentes oxidantes, o tiosulfato é oxidado a tetrationato, como no caso da oxidação com o iodo, segundo a reação (3):



Para o par  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , em solução ácida, tem-se:



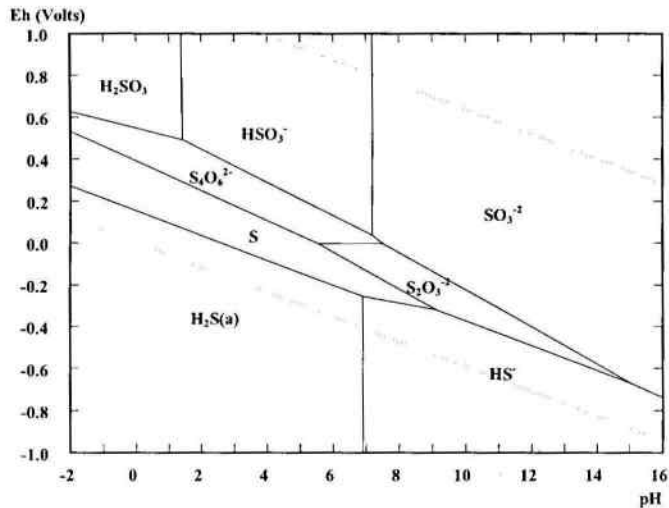
Um diagrama contendo as espécies termodinamicamente estáveis do sistema S-H<sub>2</sub>O é mostrado na **Figura 1**.



**Figura 1:** Diagrama Eh-pH do sistema S - H<sub>2</sub>O. Condições: 25°C, 1 atm, atividade das espécies de enxofre 0,4.

Estudos realizados com cristais de pirita mostraram a presença de certas espécies intermediárias. Estes cristais reagiram com água destilada em uma atmosfera de oxigênio durante seis semanas. Após o teste, foi observado um traço de tiosulfato, com concentração de aproximadamente  $5 \times 10^{-5}$  mol/L. Uma análise mais detalhada revelou a presença de HS<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, e S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, bem como, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Gelves: 1996, 447).

Um diagrama Eh-pH metaestável, calculado sem incluir as espécies contendo S<sup>VI</sup>(na ausência de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), foi calculado e pode ser observado na **Figura 2**. Neste diagrama já aparecem espécies intermediárias de enxofre como as encontradas no estudo com cristais de pirita (Gelves: 1996, 447).

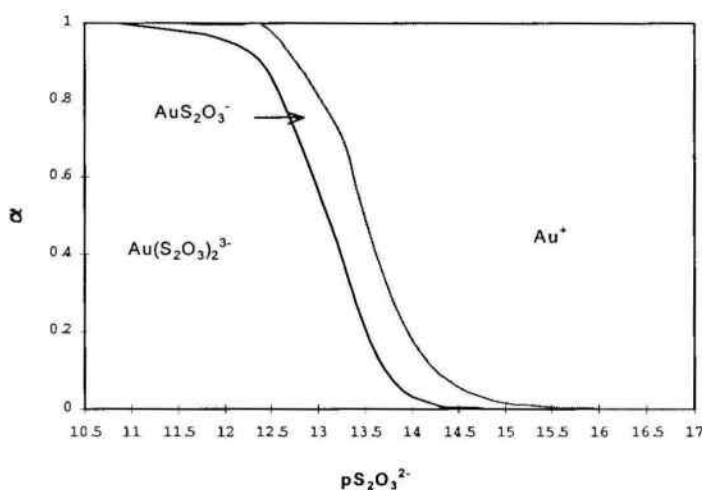


**Figura 2:** Diagrama Eh-pH do sistema S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> - H<sub>2</sub>O . Condições: 25°C, 1 atm, atividade das espécies de enxofre 0,4, na ausência de espécies de enxofre (IV).

Neste diagrama, pode-se observar que o íon tiosulfato tem um campo de estabilidade que vai de um pH meio ácido até um pH extremamente alcalino e de condições moderadamente oxidantes até redutoras. Sua região mais estável ocorre em  $\text{pH} > 7$  e  $E_h$  entre  $-0,4$  a  $0,1V$ . Outra observação relevante é a oxidação do tiosulfato a tetrionato em condições ácidas, conforme reação 3.

### SISTEMA AU - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$

O tiosulfato complexa o ouro(I) produzindo uma série de dois complexos. Foram calculadas curvas de distribuição que para facilitar os cálculos, apenas os complexos homogêneos e mononucleares do metal com o ligante foram considerados. O diagrama de distribuição do ouro(I) com tiosulfato pode ser observado na **Figura 3**. Neste diagrama observa-se à presença de dois complexos o  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  e o  $\text{AuS}_2\text{O}_3^-$ .

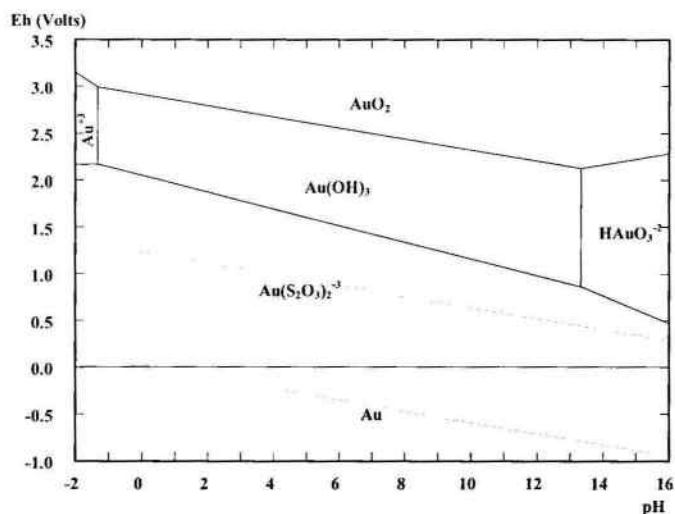


**Figura 3:** Diagrama de distribuição dos complexos de ouro(I) com tiosulfato.

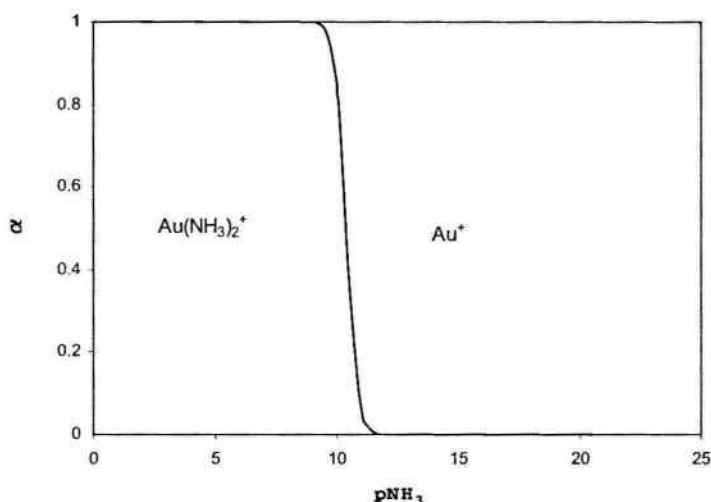
O ouro tem uma natureza nobre e suas formas oxidadas somente aparecem acima do limite de estabilidade da água, ou seja, não pode ser oxidado em meio ácido ou básico sem a presença de um complexante. Assim, em presença de tiosulfato, apesar da possibilidade de formação de dois complexos, como vimos no diagrama de distribuição da **Figura 3**, o complexo  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  além de estar na região de estabilidade da água, é o predominante nas condições estudadas. Isto pode ser observado também no diagrama Eh-pH da **Figura 4**. Este diagrama demonstra a viabilidade, do ponto de vista termodinâmico, da dissolução de ouro em soluções de tiosulfato.

### SISTEMA AU - $\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$

Os diagramas de distribuição dos complexos de ouro(I) e ouro(III) com amônia foram calculados nas mesmas condições descritas anteriormente. A **Figura 5** mostra o diagrama ouro(I) com amônia. Neste diagrama observa-se à presença de apenas um complexo de ouro(I) com amônia, o  $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ . Entretanto, o diagrama de distribuição dos complexos de ouro(III) com amônia apresenta dois complexos de ouro(III) com amônia, conforme a **Figura 6**.



**Figura 4:** Diagrama Eh-pH do sistema Au -  $S_2O_3^{2-}$  -  $H_2O$ , Condições: 25°C e 1 atm, atividades do  $S_2O_3^{2-}$  e do Au de 0,4 e  $10^{-4}$ , respectivamente.



**Figura 5:** Diagrama de distribuição dos complexos de ouro(I) com amônia.

Como a solução utilizada para a lixiviação é de tiosulfato amoniacal, o diagrama Eh-pH do sistema Au-  $S_2O_3^{2-}$  - $H_2O$ , **Figura 4**, não pode ser considerado com exclusividade. Sendo assim, foi construído um diagrama do sistema Au- $S_2O_3^{2-}$  - $NH_3$  - $H_2O$  (**Figura 7**). Neste diagrama pode-se observar que a espécie estável nas condições de lixiviação é o complexo de ouro(I) com amônia,  $Au(NH_3)_2^+$ , apresentada no diagrama de distribuição da **Figura 5**. Portanto, apesar da amônia ter uma maior afinidade pelo ouro(III), a espécie termodinamicamente estável é o complexo referido acima.

Os resultados destes cálculos termodinâmicos corroboram uma interpretação da dissolução de ouro em soluções de tiosulfato amoniacal que, em linhas gerais, é consistente com a visão mecanística proposta por pesquisadores (Goldhaber: 1983; Tozawa: 1981, 81; Hiskey: 1998, 95). Segundo esta visão, a dissolução se processa mediante a formação do complexo  $Au(NH_3)_2^+$ , que reage com o  $S_2O_3^{2-}$  da solução e é convertido ao complexo  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ .

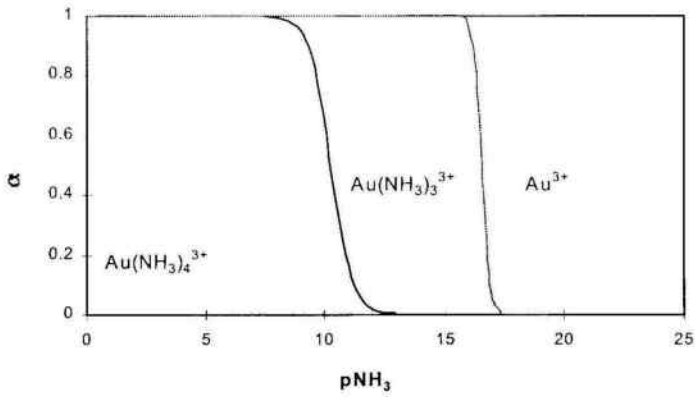


Figura 6: Diagrama de distribuição dos complexos de ouro(III) com amônia.

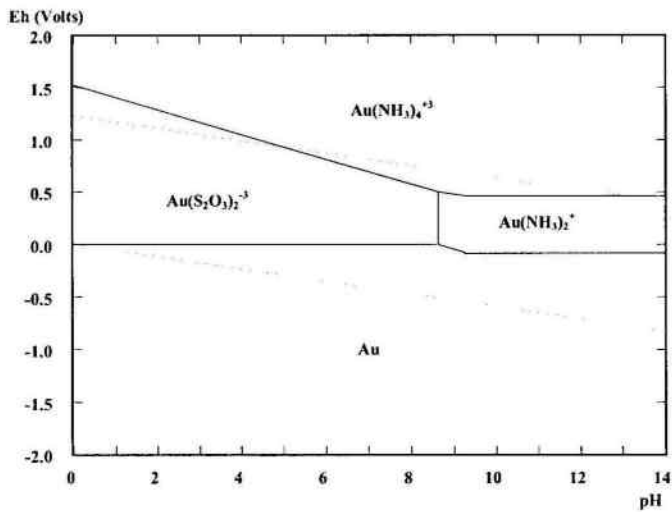


Figura 7: Diagrama do sistema Au-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Condições: 25°C, 1 atm, atividades do S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> e da NH<sub>3</sub> de 0,4 e 0,5, respectivamente.

### SISTEMA CU-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

Um dos aspectos mais relevantes deste sistema é a complexação do cobre pelo tiosulfato e pela amônia produzindo uma série com cobre(II) e duas com cobre(I). Foram calculados diagramas de distribuição para cada uma destas séries de complexos utilizando as mesmas condições dos itens anteriores.

A amônia forma com o cobre(II) uma série de cinco complexos mononucleares e homogêneos, sendo todos catiônicos. A afinidade da amônia pelo cobre(I) é consideravelmente menor do que a observada em relação ao cobre(II). De fato, apenas dois complexos de cobre(I)-amônia, são relatados na literatura. As Figuras 8 e 9 mostram os diagramas de distribuição dos complexos de cobre(II)-amônia e cobre(I)-amônia, respectivamente.

O diagrama Eh-pH deste sistema foi construído para um melhor entendimento do papel do cobre. A Figura 10 mostra um diagrama deste sistema nas condições ideais de lixiviação. Neste diagrama pode ser observado que apesar do cobre formar vários complexos com a amônia e com o tiosulfato, a espécie que predomina a 200mV e pH 10 (condições de lixiviação) é o complexo Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>.

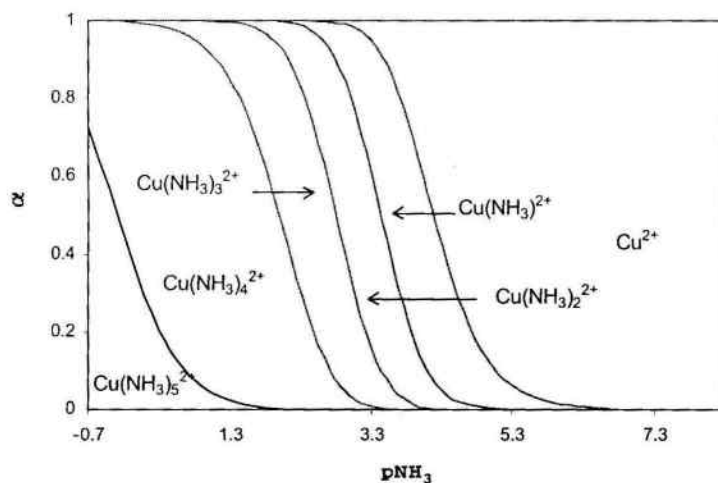


Figura 8: Diagrama de distribuição dos complexos de cobre(II)-amônia.

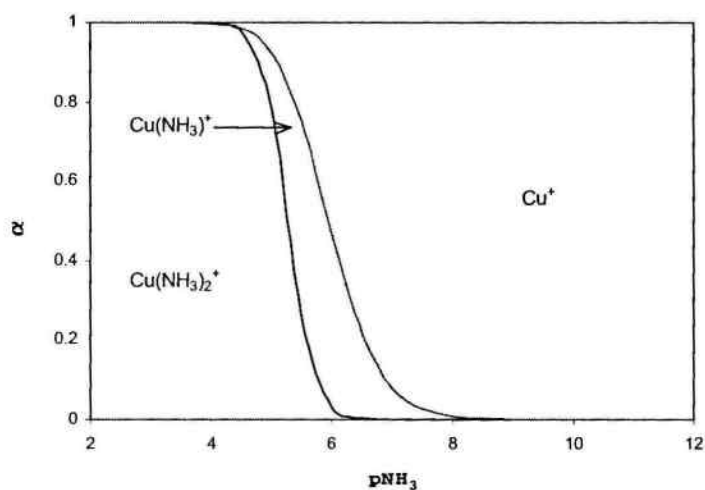


Figura 9: Diagrama de distribuição dos complexos de cobre(I)-amônia.

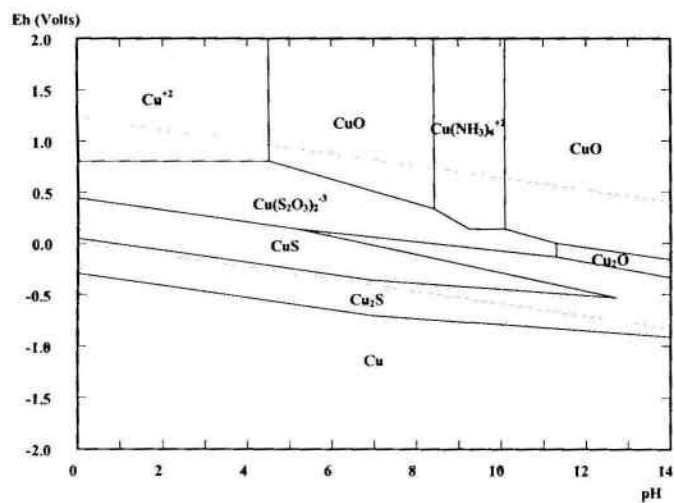


Figura 10: Diagrama do sistema  $\text{Cu-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Condições:  $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,4\text{M}$ ,  $[\text{Cu}] = 0,04\text{M}$ ,  $[\text{NH}_3] = 0,5\text{M}$ .

## CONCLUSÕES

O presente estudo termodinâmico mostrou que as espécies intermetálicas de enxofre, como o  $S_2O_3^{2-}$  e o  $S_4O_6^{2-}$ , somente aparecem nos diagramas Eh-pH quando considera-se a ausência das espécies de enxofre (IV). Isto se deve ao caráter metaestável, conforme foi descrito.

Embora existam dois complexos de Au(I) com tiosulfato, ( $Au(S_2O_3)_2^{2-}$  e o  $AuS_2O_3^-$ ), o complexo  $Au(S_2O_3)_2^{2-}$  é o único estável nas condições de lixiviação. A formação deste complexo indica a viabilidade, do ponto de vista termodinâmico, da dissolução do ouro em solução de tiosulfato. Entretanto, em presença de amônia, além do tiosulfato, o ouro forma três complexos; o ouro(I) forma o  $Au(NH_3)_2^+$  e o ouro(III) forma os complexos  $Au(NH_3)_4^{3+}$  e  $Au(NH_3)_3^{3+}$ . Os diagramas Eh-pH indicam que, dentre eles, o complexo estável nas condições de lixiviação é o  $Au(NH_3)_2^+$ . Pode-se assim concluir que a dissolução se processa mediante a formação do complexo  $Au(NH_3)_2^+$ .

Quando a solução contém amônia, são formados complexos deste ligante tanto com cobre(I) quanto com cobre(II). Contudo, nas condições de lixiviação, o complexo termodinamicamente estável é o  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ . Os diagramas calculados indicam que a estabilidade deste complexo aumenta quando a atividade da amônia aumente de 0,5 para 1.

## REFERÊNCIAS

- ABBRUZZESE, C.; FORNARI, P. e MASSIDDA, R.; et. al.; Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy; **Hydrometallurgy**; vol. 39; p. 265-276; 1995.
- BARBOSA-FILHO, O.; Thiocyanate leaching of gold; PhD Thesis; Imperial College (University of London); september 1991.
- BARD, A. J.; PARSONS, R. e JORDAN, J.; **Standard Potentials in Aqueous Solution**; Marcel Dekker, Inc.; New York; 1983.
- GARRELS, R. M. e CHRIST, C. L.; **Solutions, Minerals and Equilibria**; Harper and Row John Weatherhill, Inc.; New York; 450pp.; 1965.
- GELVES, G. A.; ARIAS, V. A. e PEDRAZA, J. E.; Recovering of refractory gold using ammonium thiosulphate solutions; In: PROCEEDING OF THE III INTERNATIONAL CONFERENCE ON CLEAN TECHNOLOGIES FOR THE MINING INDUSTRY; Santiago; Chile; May 15-17; p. 447-487; 1996.
- GOLDBERGER, M. B.; Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C; **American Journal of Science**; vol. 283; p. 193-217; 1983.
- HISKEY, J. B. e ATLURI, V. P.; Dissolution chemistry of gold and silver in different lixivants, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, vol.4, p. 95-134, 1998.
- JUN Li; Miller, J. D.; WAN, R. Y. e VIER, M.; The ammoniacal system for precious metal recovering; In: PROC. XIX INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS; october 1995; vol.4; Colorado; USA.
- LANGE, N. A e FORKER, G. M.; **Handbook of Chemistry**; revised 10<sup>a</sup>. edition; McGraw-Hill Book Company; 1967.
- OHLWEILER, O. A.; **Química Inorgânica**; vol. 1; ed. Edgard Blucher LTDA; 1973; São Paulo; 428 pp.
- POURBAIX, M.; **Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C**; Gauthier-Villars; Paris; 1963.
- Referências do HSC (KKH -1991), (NBS -1982).
- RAVAGLIA, R.; Recuperação de ouro de soluções de tiosulfato amoniacal; Tese de Doutorado; Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro PUC-Rio; abril de 2001.
- SMITH, R. M. e MARTELL, A. E.; **Critical Stability Constants**; vol. 4: Inorganic Complexes; Plenum Press; London; 257 pp.; 1976.
- TOZAWA, K.; INUI, Y. e UMETSU, Y.; Dissolution of gold ammoniacal thiosulphate solution; **TMS Paper Selection** A81-25, The Metallurgical Society of AIME; Feb. 1981.
- WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; PARKER, V. B.; HALOW, I.; BAILEY, S. M. e SCHUMM, R. H.; **NBS Technical Note 270-4**; 152 p.; May 1969.
- ZIPPERIAN, D.; RAGHAVAN, S. e WILSON, J. P.; Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulphate leaching from a rhyolite ore; **Hydrometallurgy**; vol. 19; p. 361-375.