

UM MODELO CINÉTICO PARA A LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS AURÍFEROS

Luiz Rogério P. de Andrade Lima

Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais - Universidade Federal da Bahia

CP 6974. CEP 41810-970- Salvador-BA

E-mail: lelo@ufba.br

RESUMO

A lixiviação por cianeto é o método convencionalmente usado para extração de ouro contido em minérios. Os aspectos químicos desse processo, devido a sua importância econômica, receberam grande atenção visando elucidar diversos aspectos do seu mecanismo. A maior parte destes trabalhos, entretanto, privilegiou o estudo da dissolução de ouro puro e, de certa forma, negligenciou o estudo da dissolução de ouro contido em minérios, nos quais este metal ocorre associado com outros elementos na forma de ligas metálicas ou compostos, além de sofrer influência de outras espécies químicas presentes no sistema. Neste trabalho é apresentado um estudo cinético desenvolvido com um minério da região de Abitibi (Quebec, Canadá). O minério estudado foi coletado na alimentação do circuito de moagem de Mina Doyon (Cambior Inc.) e, em seguida britado, moído e classificado em seis faixas de tamanho correspondentes aquelas, encontradas na usina. Essas amostras foram usadas para caracterização e, posteriormente, empregadas nos testes cinéticos de dissolução de ouro e de consumo de cianeto, realizados em reator fechado e bem agitado, no qual o pH e as concentrações de cianeto e oxigênio dissolvido foram mantidos constantes. Amostras da polpa foram coletadas ao longo das 24 horas de experimento, filtradas e lavadas com água desmineralizada alcalinizada. As concentrações de ouro na fase sólida foram determinadas nas amostras e estes resultados ajustados a um modelo cinético empírico, no qual o efeito da granulométrica é descrito explicitamente. Os resultados revelaram que a taxa de consumo de cianeto aumenta nas frações finas de forma mais intensa que o aumento da taxa de dissolução do ouro, o que indica que para este minério, relativamente rico em cobre, existe uma granulométrica ideal que simultaneamente promove uma rápida dissolução do ouro e um aceitável consumo de cianeto, devido, respectivamente, à liberação dos minerais de ouro e cobre.

PALAVRAS-CHAVE: ouro; lixiviação; cianeto; cinética.

1. INTRODUÇÃO

A lixiviação de minérios auríferos com cianeto vem sendo usada por mais de um século para a extração de ouro. Devido a enorme importância econômica do processo de cianetação, vários estudos foram realizados para elucidar diversos aspectos químicos desse processo (Habashi, 1987; Marsden & House, 1992). A cianetação de ouro é claramente um processo eletroquímico no qual este metal é oxidado e em seguida complexado para formar o íon aurocianeto, ao mesmo tempo em que oxigênio é reduzido e peróxido de hidrogênio decomposto. Diversos modelos cinéticos fundamentais foram propostos para descrever a reação de ouro puro por cianeto, mas estes modelos têm aplicação limitada para representar a lixiviação de minérios auríferos na qual o ouro se apresenta como um composto ou uma liga metálica podendo estar totalmente ou parcialmente incluída em minerais com os quais pode manter interações galvânicas. No caso de aplicações em engenharia de processos, que envolve tanto o projeto quanto à simulação e a otimização de processos, estes modelos fundamentais não aportam informações essenciais e tem aplicação muito restrita.

Visado contornar este problema alguns modelos empíricos foram propostos para descrever a lixiviação de minérios auríferos. Estes modelos assumem que as resistências para a transferência de massa são desprezíveis e que a taxa de dissolução é idêntica a equação cinética intrínseca do processo, o que é uma hipótese justificável uma vez que as partículas de minérios neste processo em geral são pequenas e o acesso às partículas de ouro relativamente fácil. Dentre os trabalhos relacionados com a cinética de cianetação de minérios de ouro destacam-se os seguintes: Brittan (1975) observou que uma equação de primeira ordem podia descrever a cianetação a temperatura ambiente de alguns minérios, mas não levou em conta a concentração dos reagentes nem o tamanho das partículas do minério. Posteriormente Nicol et al. (1984) propôs o seguinte modelo de segunda ordem:

$$R_{Au} = -\frac{d[Au]}{dt} = k([Au]_0 - [Au]_{res})^2 \quad (1)$$

na qual $[Au]_0$ é a concentração de ouro no minério, $[Au]_{res}$ é a concentração residual de ouro no minério e k é a constante de reação. Esta equação não leva em consideração a concentração dos reagentes nem a granulométrica do minério, o que limita a sua aplicação para estudos em engenharia de processo, mas continua sendo utilizado especialmente para descrever a lixiviação de minérios auríferos da África do Sul. Posteriormente, Hodouin et al. (1990) modificaram este modelo introduzindo o efeito das concentrações de cianeto e oxigênio da seguinte forma:

$$R_{Au} = -\frac{d[Au]}{dt} = k([Au]_0 - [Au]_{res})^\alpha; k = k_1 + k_2 [CN^-] + k_3 [O_2]; [Au]_{res} = k_4 - k_5 [O_2] \quad (2a,b,c)$$

na qual $[CN^-]$ e $[O_2]$ são as concentrações de cianeto livre e oxigênio dissolvido na solução líquida, k é a constante cinética, k_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$) são constantes, e α é a ordem de reação que neste caso, por ajuste aos dados experimentais, foi encontrado 1,89. Recentemente Ling et al. (1996) propuseram um modelo similar que foi ajustado com resultados experimentais de um estudo cinético realizado com um minério canadense:

$$R_{Au} = -\frac{d[Au]}{dt} = (0,0016 \pm 0,0002) [CN^-]^{0,81 \pm 0,10} [O_2]^{0,73 \pm 0,09} ([Au]_0 - [Au]_{res})^{1,5} \quad (mg/kg.h) \quad (3)$$

Neste modelo a ordem de reação para o ouro foi assumida como 1,5 e as outras foram calibradas com os dados experimentais. As equações (2) e (3) não leva em consideração o tamanho das partículas do minério, mas por levarem em consideração os principais reagentes do processo de cianetação podem ser aplicadas para estudos preliminares em engenharia de processos.

O íon cianeto pode complexar diversas espécies químicas, especialmente zinco, ferro, prata e cobre em reações que além de consumir desnecessariamente este reagente, produzem íons indesejáveis. Estas reações podem comprometer o desempenho do processo, por esta razão devem ser levadas em consideração tanto no projeto quanto na otimização destes processos. Estudos anteriores realizados por Adams (1990) indicaram que o consumo de cianeto em alguns minérios é um processo de primeira ordem com relação à concentração de cianeto livre.

O objetivo deste artigo é apresentar dois modelos cinéticos que foram desenvolvidos para descrever a lixiviação de um minério aurífero, levando em consideração tanto o tamanho das partículas do minério quanto às concentrações de cianeto livre e oxigênio dissolvido. No primeiro caso uma equação para a cinética de cianetação de ouro é desenvolvida enquanto no segundo caso uma equação para o consumo de cianeto é apresentada.

2. TESTES CINÉTICOS

O minério usado neste estudo é proveniente da usina de Mina Doyon, que pertence à companhia Cambior Inc. e esta localizada na região do Abitibi (Quebec, Canadá). As amostras foram coletadas em setembro de 1997 na alimentação da usina e, em seguida, fragmentadas e classificadas em laboratório para gerar seis faixas granulométricas, similares às que se encontram na usina. As concentrações de ouro, cobre e prata, para cada amostra deste minério, são apresentadas na Tabela I, assim como as massas específicas e os tamanhos médios das frações granulométricas (de Andrade Lima, 2001; de Andrade Lima & Hodouin, 2005).

Tabela I. Caracterização do minério.

Concentração (mg/kg):	Faixa granulométrica (μm)					
	-210+149	-149+105	-105+74	-74+53	-53+37	-37
Ag	2,4	2,2	1,3	1,4	1,8	2,4
Au	1,7	2,2	2,3	1,5	1,9	2,2
Cu	486	563	706	619	547	787
Tamanho médio (μm)	177	125	88	63	44	30
Massa específica (mg/cm^3)	2,84	2,79	2,78	2,78	2,80	2,80

O exame da fração granulométrica $-37 \mu\text{m}$ ao microscópio eletrônico de varredura, Figura 1, mostra que além das partículas de ouro puro e as ligas de ouro e prata completamente liberados, uma apreciável massa do ouro neste minério ocorre inclusa na pirita e associada com telúrio e prata.

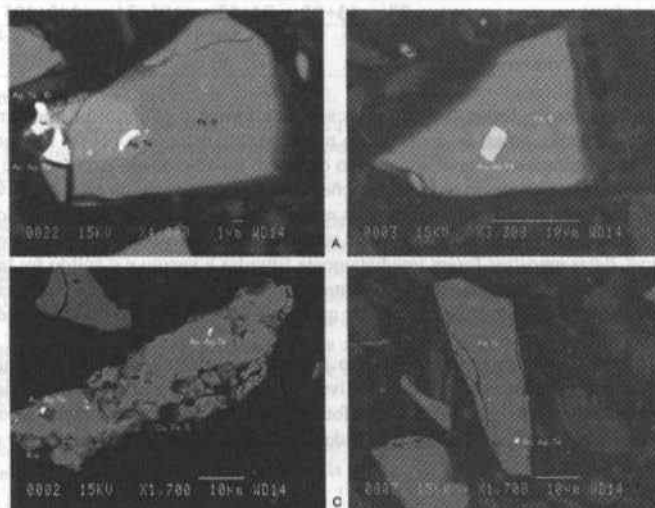


Figure 1. Imagens de elétrons retrodifundidos da fração $-37 \mu\text{m}$ mostrando partículas de ouro na pirita.

Os experimentos de cianetação do ouro foram realizados em um reator fechado de 1000 ml no qual 500 g do minério e igual massa de água desmineralizada foram adicionadas. Analogamente, os testes de consumo de cianeto foram realizados em um reator fechado de 250 ml no qual 100 g do minério e igual massa de água desmineralizada foram adicionadas. A figura 2 mostra esquematicamente a configuração do reator usado em ambos experimentos.

Nos experimentos de lixiviação de ouro o efeito da granulometria do minério, assim como das concentrações de cianeto livre e oxigênio dissolvido, foram investigados. Um planejamento de experimentos fatorial com dois níveis foi usado para cada fixa granulométrica conforme é mostrado na Tabela II. Os níveis altos e baixos das variáveis (respectivamente 40 e 8 mg/L para oxigênio dissolvido e 650 e 260 mg/L para cianeto livre) foram selecionados levando em consideração os valores encontrados na usina de Mina Doyon. A razão molar entre o cianeto livre e o oxigênio dissolvido ($[\text{CN}]/[\text{O}_2]$) nos experimentos foi entre 8 e 100, ou seja, trabalhou-se com amplo excesso de cianeto.

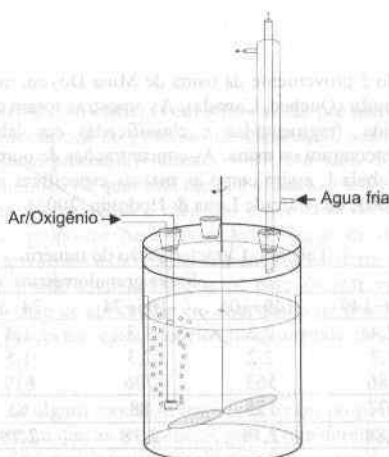


Figure 2. Esquema do reator usado nos experimentos cinéticos.

Tabela II. Experimentos realizados para o ajuste dos parâmetros cinéticos da cianetação.

Tamanhos (μm)	-37 ; -53+37 ; -74+53 ; -105+74 ; -149+105 ; -210+149
Concentração de cianeto livre (mg/L)	260 260 650 650
Concentração de oxigênio dissolvido (mg/L)	8 40 8 40

Os experimentos de cianetação foram realizados da seguinte forma: o minério foi inicialmente misturado com água desmineralizada e oxigênio, ou ar, foi introduzido na polpa. Em seguida o pH foi ajustado para 12 com hidróxido de sódio. Após quinze minutos de condicionamento o cianeto foi adicionado e o tempo de reação contado a partir deste momento. Durante o experimento as concentrações de oxigênio dissolvido e cianeto livre, assim como o pH e a velocidade de agitação foram verificados e ajustados manualmente. O tempo de execução dos experimentos foi de cerca de 24 horas e durante este tempo amostras foram retiradas para análise de ouro no sólido a cerca de 0,5; 1; 1,5; 3; 5; 8; 12 e 24 horas. Estas amostras foram imediatamente filtradas a *vacuum* e o sólido foi lavado com água desmineralizada. Nos experimentos de consumo de cianeto o minério também foi misturado com água desmineralizada e, após a adição de ar e um condicionado de quinze minutos, o cianeto foi adicionado.

Durante os experimentos, as concentrações de ouro foram analisadas nas amostras de minério usando a técnica gravimétrica clássica, e as concentrações de cianeto livre foram analisados por cromatografia iônica. Nestes testes apenas o pH e a concentração de oxigênio dissolvido foram controlados. A concentração de ouro residual no minério ($[\text{Au}]_{s,\infty}$) foi estimada através da medida do conteúdo deste metal após um lixiviação por cianeto durante 36 a 48 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra como a concentração de ouro residual no minério ($[\text{Au}]_{s,\infty}$) varia em função do tamanho médio das partículas do minério. O comportamento assintótico observado é explicado pela liberação do minério que é reduzida com o aumento do tamanho das partículas. Este parâmetro foi ajustado com a seguinte equação empírica (de Andrade Lima, 2001; de Andrade Lima & Hodouin, 2005):

$$[\text{Au}]_{s,\infty} = 0,357 \left[1 - 1,49 \text{Exp}(-1,76 \times 10^{-2} d) \right] \quad (\text{g/t}) \quad (4)$$

onde d é o tamanho médio das partículas do minério em μm , também mostrado na Figura 3.

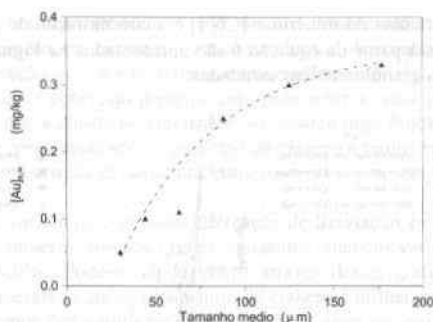


Figure 3. Concentração residual de ouro em função do tamanho médio das partículas do minério.

A lixiviação de minérios auríferos é um processo heterogêneo no qual cianeto, oxigênio e ouro são os reagentes mais importantes, quando o pH e a temperatura são mantidos constantes. Neste estudo, para descrever este processo e poder levar em consideração o efeito do tamanho das partículas, um modelo análogo ao que foi apresentado na equação 3 foi usado, mas a relação funcional entre a constante cinética k e o tamanho médio das partículas foi levado em consideração. Após testar varias possibilidades, a equação cinética obtida através do ajuste não linear com resultados experimentais para descrever a lixiviação do minério estudado foi (de Andrade Lima, 2001; de Andrade Lima & Hodouin, 2005):

$$R_{Au} = (1,13 \times 10^{-3} - 4,37 \times 10^{-11} d^{2,93}) ([Au]_0 - [Au]_{s,\infty})^{2,13} [CN^-]^{0,961} [O_2]^{0,228} \quad (\text{mg/kg h}) \quad (5)$$

onde d é o tamanho médio das partículas do minério, $[Au]_0$ é a concentração inicial de ouro para cada fração granulométrica do minério, k_{Au} é a constante de reação, $[Au]_{s,\infty}$ é a concentração residual de ouro para cada fração granulométrica do minério, $[CN^-]$ é a concentração de cianeto livre na solução, e $[O_2]$ é a concentração de oxigênio dissolvido na solução.

Os resultados experimentais e calculados obtidos com a equação 5 são apresentados na Figura 6. Os ajustes são razoavelmente bons para as fixas granulométricas mais finas e se deterioram um pouco para as faixas granulométricas mais grosseiras, devido aos problemas de amostragem e representatividade. Observa-se na equação 5 que a ordem da reação obtida foi aproximadamente dois, como já foi descrito em outros estudos (Hodouin et al. 1990; Nicol et al. 1984). Nota-se também que a ordem de reação com relação ao cianeto foi de aproximadamente um, e para o oxigênio de cerca de 1/4. A constante de reação (k_{Au}) é uma função cúbica do tamanho médio das partículas do minério, o que pode indicar que o volume deste (e não apenas a área exposta) tem um efeito sobre a cinética de lixiviação.

A taxa de dissolução de ouro, calculada usando a equação 5, mostra que mesmo com o grande excesso de cianeto, esta longe da região constante que é encontrada na lixiviação de ouro puro, para concentrações de cianeto maiores que 1000 mg/L e na qual $R_{Au} \propto [O_2]$ (Habashi, 1967). Os valores da taxa de dissolução do ouro encontrado no presente estudo são menores que estas encontradas para ouro puro possivelmente devido à textura do minério (Kameda, 1949); entretanto, os valores encontrados aqui são da mesma ordem de grandeza destes encontrados por Ling et al. (1996).

Certos minerais de cobre como bornita ($FeS_2Cu_2S.CuS$), cuprita (Cu_2O), azurita ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$), e malaquita ($CuCO_3.Cu(OH)_2$) são bastante solúveis em soluções aquosas de cianeto e podem formar diversos íons complexos (Habashi, 1967). Os sulfetos de ferro como marcassita (FeS_2) e piritita ($Fe_{1-x}S$, com $x=0$ to 0,2) consomem grandes quantidades de cianeto e oxigênio para formar íons complexos como $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Habashi, 1967; Marsden and House, 1992). O consumo de cianeto depende da temperatura e das concentrações de oxigênio, de cianeto e dos compostos que reagem com este. Neste trabalho apenas o efeito da concentração do cianeto e do tamanho das partículas do minério foram investigados. Após testar varias possibilidades, a equação cinética obtida através do ajuste não linear com resultados experimentais para descrever o consumo de cianeto livre pelo minério estudado foi (de Andrade Lima, 2001; de Andrade Lima & Hodouin, 2005):

$$R_{CN} = -\frac{d[CN^-]}{dt} = \left(\frac{1,69 \times 10^{-4}}{d^{0,347} - 6,40} \right) [CN^-]^{3,75} \quad (\text{mg/L h}) \quad (6)$$

onde d é o tamanho médio das partículas do minério e $[CN]$ é a concentração de cianeto livre na solução. Os resultados experimentais e calculados à partir da equação 6 são apresentados na Figura 5. Note que os ajustes são razoavelmente aceitáveis para as fixas granulométricas estudadas.

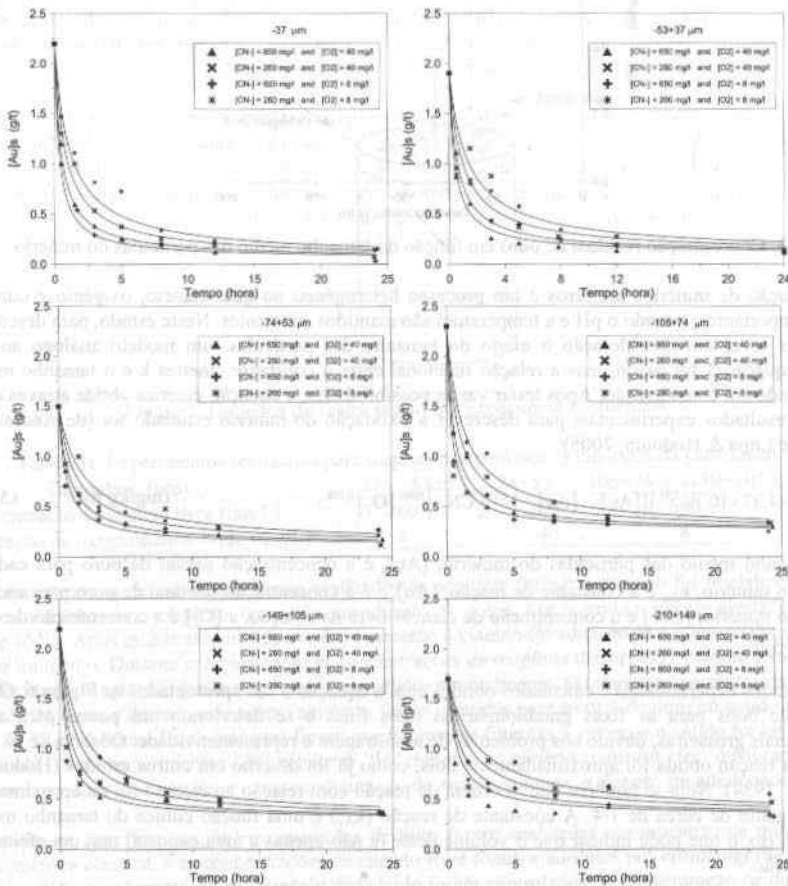


Figure 4. Concentração de ouro no minério em função do tempo, do tamanho das partículas e das concentrações.

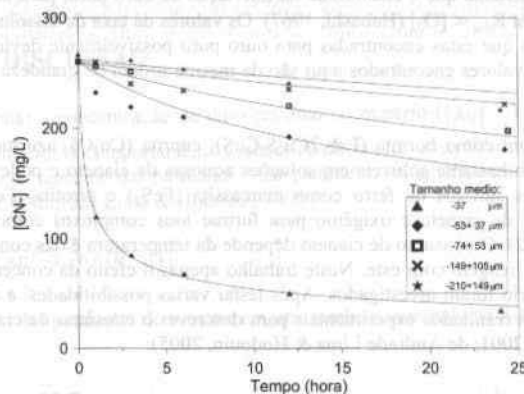


Figure 5. Concentração de cianeto livre em função do tempo e do tamanho médio das partículas.

A figura 5 mostra que o consumo de cianeto pelo minério estudado não é um processo de primeira ordem com relação à concentração de cianeto, em contraste com os resultados observados por Adams (1990). No presente caso a ordem da reação com relação ao cianeto livre é aproximadamente três. A presença de consumidoras de cianeto, especialmente os minerais de cobre, no presente caso parece ser a causa principal deste aumento na ordem de reação. Nota-se na equação 3 que a constante cinética, neste caso, é uma função do inverso da raiz quadrada do tamanho médio das partículas, e, como esperado, o consumo de cianeto é muito mais rápido nas partículas finas do minério que nas grossas, devido à liberação de partículas consumidoras de cianeto.

A figura 6 mostra como variam as constantes de reação de lixiviação e consumo de cianeto em função do tamanho médio das partículas do minério. Nota-se que as constantes cinéticas variam de uma forma muito diferente com o tamanho médio das partículas. Pode-se ainda inferir através destes gráficos que enquanto a lixiviação é influenciada pela liberação de minerais de ouro, o consumo de cianeto é influenciado pela liberação de minerais de cobre e ferro, que ocorrem em proporções muito maiores que o ouro neste minério.

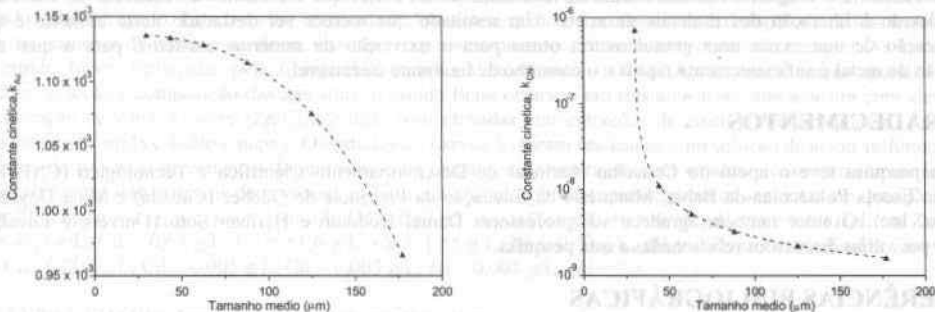


Figure 6. Efeito do tamanho das partículas do minério nas constantes cinéticas de cianetação e consumo de cianeto.

A reação de cobre com cianeto é mais complexa que a reação do ouro, pois um grande número de íons complexos pode ser formado, como por exemplo, CuCN , $\text{Cu}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$. Entretanto os diagramas de distribuição dos íons de cobre e seus compostos mostram que $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ é o complexo mais estável quando $[\text{CN}^-]/[\text{Cu}] < 6,5$, para qualquer valor de pH (Nguyen et al., 1997; Deschênes and Prud'homme, 1997; Rees and van Deventer, 1999). No presente caso, o minério estudado tem uma concentração de cobre de 0,04 a 0,08 % e a razão molar entre o cianeto livre e o cobre situa-se entre 1,5 e 4, o que indica que a maior parte do cianeto consumido deve ser devido à formação de complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$.

Os estudos cinéticos realizados com a fração granulométrica $-37 \mu\text{m}$, no qual a concentração de cobre no minério e no líquido em função do tempo e da concentração de cianeto livre (ajustada para 260 e 650 mg/L), é sumarizado na Figura 7. Nota-se que para uma concentração de cianeto livre de 260 mg/L, cerca de 187 mg/kg de cobre são dissolvidos em 24 horas. Por outro lado os experimentos de consumo de cianeto nas mesmas condições revelam que cerca de 218 mg/L de cianeto foram consumidos, o que significa que a razão molar experimental entre o cianeto livre e o cobre ($[\text{CN}^-]/[\text{Cu}]$) é 2,8, um valor próximo do valor estequiométrico teórico encontrado no complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$. Esta observação corrobora a hipótese que os minerais de cobre tem um papel importante no consumo de cianeto no minério aurífero de Mine Doyon.

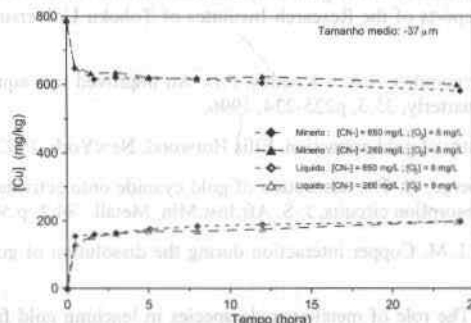


Figure 7. Concentração de cobre no minério e na solução em função do tempo e das concentrações.

4. CONCLUSÕES

Um minério aurífero da região do Abitibi (Quebec, Canadá) foi caracterizada e usado em experimentos cinéticos visando descrever a cinética de lixiviação de ouro e do consumo de cianeto. Após fragmentação e o minério foi classificado por tamanho e as diversas faixas granulométricas foram usadas nos ensaios cinéticos em reator fechado. Os resultados experimentais foram ajustados por equações cinéticas empíricas que levam em consideração não apenas as concentrações dos reagentes, como também o efeito do tamanho das partículas do minério. O modelo de lixiviação do ouro demonstra que a ordem de reação é aproximadamente dois para o ouro, um para o cianeto e 1/4 para o oxigênio e que a constante de reação decrescente com o cubo do aumento do tamanho das partículas do minério. Os testes cinéticos de consumo de cianeto demonstraram que a ordem de reação é cerca de três para a concentração de cianeto livre e que a constante cinética diminui com o aumento do tamanho das partículas do minério de forma abrupta. Os resultados dos testes cinéticos demonstraram que a taxa de dissolução de ouro aumenta com a diminuição do tamanho das partículas do minério devido ao aumento da acessibilidade deste metal ao cianeto e o oxigênio. Por outro lado, os resultados levam a crer que o aumento do consumo do cianeto ocorre devido à liberação dos minerais de cobre. Um resultado que merece ser destacado neste trabalho é a demonstração de que existe uma granulometria ótima para a lixiviação de minérios auríferos, para a qual a dissolução do metal é suficientemente rápida e o consumo de lixiviante é aceitável.

5. AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa teve o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação Escola Politécnica da Bahia, Ministério da Educação da Província de Quebec (Canadá) e Mina Doyon (Cambior, Inc). O autor também agradece aos professores Daniel Hodouin e Heribán Soto (Université Laval, Canadá) por várias discussões relacionadas a esta pesquisa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, M.D. The chemical behaviour of cyanide in the extraction of gold. 1. Kinetics of cyanide loss in the presence and absence of activated carbon, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 90:2, p.37-44, 1990.
- Brittan, M.I. Variable activation energy model for leaching kinetics, *International Journal of Mineral Processing*, 2, p.321-331, 1975.
- de Andrade Lima, L.R.P. Modeling, control, and optimization applied to the gold hydrometallurgy, Tese de Doutorado, Université Laval, Canada, 2001 (em francês).
- de Andrade Lima L.R.P. & Hodouin, D. A lumped kinetic model for gold ore cyanidation, *Hydrometallurgy*, 79:3-4, p.121-137, 2005.
- Habashi, F. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution, *Bulletin of the Bureau of Mines and Geology*, 59, 1967.
- Habashi, F. One hundred years of cyanidation, *CIM Bulletin*, 80, p.108-114, 1987.
- Hodouin, D., Bissonnette, B., Kane, M.. An instrumented laboratory cell for gold cyanidation modelling. In *Proceedings of the 22th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, Ed. CIM, pp. 562-574, 1990.
- Kameda, M. Fundamental studies on dissolution of gold in cyanide solutions I: relation between size of gold particle and time of dissolution, *Science Reports of the Research Institutes of Tohoku University, Japan. Ser.A. 1*, p.133-138, 1949.
- Ling, P., Papangelakis, V.G., Argyropoulos, S.A. e Kondos, P.D. An improved rate equation for cyanidation of a gold ore, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 35:3, p225-234, 1996.
- Marsden, J. & House, I. *The chemistry of gold extraction*, Ellis Horwood, New York, 1992.
- Nicol, M.J, Fleming, C.A. e Cromberge, G. The adsorption of gold cyanide onto activated carbon. II: Applications of the kinetic model to multistage absorption circuits, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 84:2, p.50-54, 1984.
- Nguyen, H.H., Tran, T. e Wong, P.L.M. Copper interaction during the dissolution of gold, *Minerals Engineering*, 10: 5, p.491-505, 1997.
- Rees, K.L. & van Deventer, J.S.J. The role of metal-cyanide species in leaching gold from a copper concentrate, *Minerals Engineering*, 12:8, p.877-892, 1999.