

67

CETEM

Série Tecnologia Mineral

Tiouréia e Bromo como Lixiviantes Alternativos à Cianetação do Ouro

Roberto de Barros Emery Trindade

PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Itamar Franco

VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA: José Israel Vargas

PRESIDENTE DO CNPq: Lindolpho de Carvalho Dias

DIRETOR DE DESENV. CIENT. E TECNOLÓGICO: José Ubirajara Alves

DIRETOR DE PROGRAMAS ESPECIAIS: Eduardo Moreira da Costa

DIRETOR DE ADMINISTRAÇÃO: Derblay Galvão

DIRETOR DE UNIDADES DE PESQUISA: Luiz Belilacqua

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

CONSELHO TÉCNICO-CIENTÍFICO (CTC)

Presidente: Roberto C. Villas Bôas

Vice-presidente: Peter Rudolf Seidl

Membros Internos: Juliano Peres Barbosa; Luiz Gonzaga S. Sobral; Ronaldo Luiz Correa dos Santos e Fernando Freitas Lins (suplente)

Membros Externos: Antonio Dias Leite Junior; Arthur Pinto Chaves; Octávio Elísio Alve de Brito; Saul Barisnik Suslick e Luiz Alberto C. Teixeira (suplente)

DIRETOR: Roberto C. Villas Bôas

DIRETOR ADJUNTO: Peter Rudolf Seidl

DEPTº DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (DTM): Adão Benvindo da Luz

DEPTº DE METALURGIA EXTRATIVA (DME): Juliano Peres Barbosa

DEPTº DE QUÍMICA ANALÍTICA E INSTRUMENTAL (DQI): Roberto Rodrigues Coelho

DEPTº DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (DES): Celso de O. Santos

DEPTº DE ADMINISTRAÇÃO (DAD): Denyr Pereira da Silva

Roberto de B. Emery Trindade

Engenheiro de Minas, M.Sc. (PUC/RJ), Ph.D. (Imperial College, Londres). Atuou por três anos na indústria química e metalúrgica em São Paulo e por cerca de dois anos no Departamento de Metalurgia Extrativa do CETEM.

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

CONSELHO EDITORIAL

Editor

Fernando Freitas Lins

Conselheiros Internos

Adão Benvindo da Luz, João Alves Sampaio, Juliano Peres Barbosa, Luiz Gonzaga Sobral, Roberto C. Villas Bôas, Vicente Paulo de Souza

Conselheiros Externos

Antonio E. Clark Peres (UFMG), Henrique Kahn (USP), João Batista Bruno (NATRONTEC), José Aury de Aquino (CDTN/CNEN), José Farias de Oliveira (COPPE/UFRJ), Luiz Alberto Cesar Teixeira (PUC-RJ), Paulo Sérgio Moreira Soares (COPESP/MM), Virgínia Sampaio Ciminelli (UFMG)

A **Série Tecnologia Mineral** publica trabalhos na área mínero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

Celso de O. Santos COORDENAÇÃO EDITORIAL E REVISÃO

Vera Lúcia Ribeiro EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Jacinto Frangella ILUSTRAÇÃO

Trindade, Roberto de B. Emery

Tiouréia e bromo como lixiviantes alternativos à cianetação de ouro. Roberto de B. Emery Trindade. – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

42p. - (Série Tecnologia Mineral, 67)

1. Tiouréia. 2. Bromo. 3. Ouro. 4. Hidrometalurgia. 5. Lixiviação. 6. Processo cianídrico. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Série. III. Título

ISBN 85-7227-046-9

ISSN 0103-7382

CDD 669.0283

APRESENTAÇÃO

A utilização dos haletos na hidrometalurgia do ouro é um tema de propostas e investigações científico-tecnológicas de longa data.

O ressurgimento do interesse na utilização dos brometos vem se dando mercê da necessidade da indústria produtora de bromo e seus compostos buscar outros mercados de utilização, tendo em vista as restrições ambientais impostas ao metil-brometo.

Compostos outros de bromo, que não o metal, podem ser usados na hidrometalurgia do ouro de forma ambientalmente saudável, pelo que tem sido clamado na literatura especializada.

Assim, estes fundamentos sobre a cinética e taxa de lixiviação, entre outros, se fazem necessários para a compreensão dos mecanismos de controle de processo químico envolvido.

Além destes, estudos de engenharia de materiais, que possam suportar tal ambiente corrosivo, têm sido desenvolvidos, visando à solução dos problemas de manuseio do bromo e seus compostos em processos hidrometalúrgicos.

Este trabalho, de autoria do Dr. Roberto de B. E. Trindade, bolsista RHAЕ do CETEM no período de outubro de 1992 a maio de 1994, faz um histórico das principais publicações envolvendo a tiouréia e o bromo para dissolução de ouro. Inclui ainda aspectos químicos, termodinâmicos e apresenta vantagens e desvantagens comparativamente ao uso do cianeto na hidrometalurgia do ouro.

Ressalte-se igualmente que esta publicação inaugura um novo formato da Série Tecnologia Mineral, agora tendo um Editor e um Corpo Editorial para avaliação e seleção dos artigos a serem publicados.

Roberto C. Villas Boas
Diretor do CETEM

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT	1
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. TIOURÉIA	5
2.1 Revisão Bibliográfica	5
2.2 Aspectos Químicos da Dissolução de Ouro em Tiouréia.....	11
3. BROMO.....	20
3.1 Revisão Bibliográfica	20
3.2 Aspectos Químicos da Dissolução de Ouro em Solução Bromo/Brometo.....	23
4. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS	28
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30
EXTENDED ABSTRACT.....	38

RESUMO

É apresentada uma revisão das principais publicações referentes à tiouréia e ao sistema bromo/brometo como reagentes alternativos ao cianeto na hidrometalurgia do ouro, incluindo o trabalho desenvolvido no CETEM com o sistema "brometo + agente oxidante". Alguns aspectos químicos e termodinâmicos desses processos alternativos são também revistos, com a apresentação de diagramas Eh x pH. São ainda destacadas as principais vantagens e desvantagens do emprego da tiouréia e bromo com relação ao cianeto.

Palavras-chave: *tiouréia, bromo, brometo, ouro, lixiviantes alternativos*

ABSTRACT

A review of the main publications on thiourea and on the system bromine/bromide as alternative reagents to the cyanide in the hydrometallurgy of gold are presented, including the work developed at CETEM with the system "bromide + oxidizing agent". Some chemical and thermodynamic aspects of these alternative processes are also reviewed, with the presentation of Eh x pH diagrams. Furthermore, the main advantages and drawbacks of using thiourea and bromine compared to cyanide are highlighted.

Key words: *thiourea, bromine, bromide, gold, alternative reagents*

1. INTRODUÇÃO

O processo de cianetação é o mais empregado em todo o mundo para extrair ouro de seus minérios. Essa é uma técnica conhecida desde o final do século passado, quando, em 1887, uma patente britânica foi concedida a John Steward MacArthur. 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 em Glasgow (Escócia) (1). A patente, com o título "Process of Obtaining Gold and Silver from Ores", rapidamente se tornou conhecida como **processo de cianetação** graças ao sucesso de sua aplicação em escala industrial. Com a implantação desse processo a produção mundial de ouro cresceu mais de quatro vezes no período compreendido entre 1901 a 1950 comparado com o período entre 1851 e 1900. O processo patenteado empregava uma solução diluída de cianeto de potássio (KCN) para dissolver o ouro formando complexos com cianeto altamente estáveis. A formação desse complexo em uma solução diluída de sais de cianeto permanece até hoje como parâmetro básico de todo o processo. Trata-se de um processo reconhecidamente eficiente (e, certamente, o mais largamente empregado no mundo) e relativamente simples, além de incorporar grande experiência industrial e aperfeiçoamentos tecnológicos desde que foi introduzido há mais de um século.

Por outro lado, o cianeto não é eficiente e/ou economicamente adequado para ser empregado com alguns minérios ditos "refratários", como por exemplo os que estão associados a carvão ou sulfetos como arsenopirita, pirita ou estibinita. Esses minérios geralmente são submetidos a um pré-tratamento envolvendo flotação, ustulação oxidante e lixiviação bacteriana ou sob pressão, em autoclave, a fim de tornar o ouro acessível à cianetação. O cianeto é um componente altamente tóxico e, portanto, deve ser manipulado e descartado para o meio ambiente com extremo cuidado. O tratamento de efluentes

contendo cianeto é hoje condição absolutamente necessária e que deve ser incorporado ao processo de cianetação como um todo. Além disso, o processo pode sofrer de baixas taxas cinéticas causadas principalmente pela baixa solubilidade do oxigênio na água (juntamente com o cianeto, o oxigênio exerce papel chave no mecanismo de dissolução do ouro). Essa dificuldade pode ser ainda agravada com o aumento da temperatura, em locais de elevada altitude e na prática da lixiviação em pilha, onde o ouro localizado nas partes mais internas pode não ser dissolvido por causa da total falta de oxigênio (2). Um outro aspecto é o pH da solução durante a cianetação, o qual deve ser mantido sempre alcalino. Em alguns casos, o minério passa por um tratamento prévio em pH ácido (por exemplo, lixiviação sob pressão ou bacteriana) e deve, portanto, ter sua polpa neutralizada antes de ser submetido à cianetação. É evidente que, nessas circunstâncias, um processo conduzido em pH ácido poderia ser economicamente interessante. Por essas razões, principalmente, (além do aspecto ambiental mencionado anteriormente) tem havido nos últimos anos um renovado interesse nos chamados lixiviantes alternativos, ainda que o processo de cianetação mantenha sua larga supremacia como principal opção para tratar minérios de ouro e prata em todo o mundo (3...7). Dentre esses lixiviantes destacam-se a tiouréia, os halogênios bromo, cloro e iodo, além do tiosulfato e tiocianato em menor escala (2). Bromo, cloro e iodo possuem aspectos químicos e termodinâmicos bastante semelhantes. Nesse sistema, na presença de um agente oxidante adequado, o ouro é solubilizado como um complexo formado pelos ions brometo, cloreto ou iodeto. Existe ainda a possibilidade de empregar uma mistura desses elementos com o objetivo de aproveitar um eventual efeito sinérgico entre eles. No entanto, esse é um campo ainda não amplamente investigado. No presente trabalho serão tecidas considerações apenas sobre tiouréia e bromo.

2. TIOURÉIA

2.1 Revisão Bibliográfica

A tiouréia é o reagente que, possivelmente, tem recebido maior atenção como potencial alternativo à cianetação da prata e ouro. Esse interesse reside principalmente no fato de a tiouréia não ser tóxica como o cianeto, e altas taxas de dissolução estarem associadas ao emprego da tiouréia na lixiviação do ouro e também da prata (5,8). A dissolução do ouro ocorre cerca de dez vezes mais rapidamente quando comparada com o processo convencional de cianetação.

A possibilidade de dissolver ouro empregando-se a tiouréia foi reconhecida pela primeira vez por Moir, em 1906 (9, 48). Nessa ocasião, foram estabelecidas as principais características do processo, incluindo-se a necessidade de trabalhar em pH ácido, na presença de um agente oxidante apropriado (ver adiante) e a formação de um complexo de ouro catiônico, diferenciando-se, portanto, do complexo aniônico formado no processo convencional de cianetação. Moir mostrou ainda que o ouro metálico colocado em solução pela tiouréia poderia ser recuperado pela precipitação com zinco. Mais recentemente, GROENWALD (10), empregando técnicas eletroquímicas, concluiu que, embora a tiouréia possa ser considerada como uma alternativa interessante e não tóxica, o seu consumo excessivo durante o processo depende de um 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 (11), as principais características da lixiviação de ouro com a tiouréia foram revistas sendo o alto consumo do reagente citado como um parâmetro que pode inviabilizar o processo economicamente, a não ser em situações em que este fato possa ser compensado pela taxa de dissolução bem mais alta do ouro. CHEN et al. (5), empregando

a técnica do disco rotativo para estudar aspectos mecânicos da dissolução do ouro pela tiouréia, observaram que uma vantagem adicional da tiouréia frente ao cianeto (além da cinética mais elevada) é o fato de a dissolução do cobre ser bem menos favorecida. Esse fato pode tornar o emprego da tiouréia atraente em situações onde o teor de cobre no minério causa um consumo excessivo de cianeto. PYPER and HENDRIX (12) empregaram a tiouréia em um minério contendo ouro finamente disseminado e, por este motivo, não foi constatada uma marcante vantagem cinética com relação ao processo de cianetação, embora o montante final de ouro extraído tenha sido mais elevado com a tiouréia do que com cianeto. O sulfato férrico foi eficazmente empregado como oxidante do processo e a reciclagem da solução é mencionada como sendo efetiva na diminuição do consumo da tiouréia. Uma sugestão para contornar (ou minimizar) o problema de excessivo consumo da tiouréia é a adição de SO_2 na solução (13). Esse procedimento permite controlar o potencial redox entre a tiouréia e o produto de sua oxidação (sulfeto de formamida). Dessa forma, a concentração inicial de tiouréia na solução lixiviante pode ser diminuída, já que o consumo deste reagente cai consideravelmente, sem prejuízo para as taxas de dissolução do ouro. DESCHÊNES e GHALI (14) investigaram o uso de vários reagentes (peróxido de hidrogênio, sulfato férrico e ar) como oxidantes para o processo em um concentrado calcopirítico com cerca de 38 gAu/t. O peróxido de hidrogênio foi considerado o mais apropriado desses, enquanto que foi obtida uma baixa recuperação de ouro com o emprego de oxigênio do ar como oxidante. 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.

A dissolução da prata pela tiouréia foi investigada por PESIC e SEAL (15) empregando a técnica do disco rotativo. Foram investigados parâmetros como: influência de íons estranhos ao processo (cobre e manganês); temperatura; concentração de tiouréia, sulfato férrico e peróxido de hidrogênio. O sulfato férrico foi considerado como o mais adequado oxidante do processo,

mas a presença de diminutas quantidades de íons de cobre reduziu drasticamente a dissolução da prata.

O emprego de tiouréia para extrair prata e ouro contidos em um minério de manganês de baixo teor foi considerado como uma possível alternativa por ZEGARRA et al. (16). Sulfato férrico foi empregado como oxidante, e adições de SO_2 foram efetuadas por meio de bissulfito de sódio (NaHSO_3). O alto consumo de tiouréia, no entanto, não viabiliza o processo se o único metal precioso contido no minério for a prata. Em um dos primeiros trabalhos de revisão dos principais aspectos químicos do sistema ouro-tiouréia, GROENEWALD (17) conclui que existe uma lacuna com relação a dados termodinâmicos da tiouréia e que ela, a tiouréia, pode ainda ser útil não só com relação ao ouro, mas também a outros metais com os quais possa formar complexos estáveis.

O emprego da tiouréia em minérios refratários foi investigado por YEN e WYSLOUZIL (18). O minério foi primeiramente oxidado sob pressão e a subsequente extração de ouro efetuada com soluções de tiouréia contendo ácido sulfúrico e sulfato férrico como agente oxidante. Os efeitos da temperatura, tempo de retenção, presença de SO_2 (gasoso e adicionado por borbulhamento em quantidades pré-determinadas na solução), concentrações de tiouréia e de íon férrico são apresentados no trabalho; a principal conclusão é que a dissolução de ouro neste sistema pode ser adequada, com a vantagem de não haver necessidade de neutralizar a polpa para emprego do cianeto em pH alcalino, além de a tiouréia não ser um reagente tóxico. MOUSSOULOS et al (19) empregaram a tiouréia para obter ouro e prata de um concentrado pirítico associado à arsenopirita. Após ustulação em um reator de leito fluidizado, o material é lixiviado com ácido sulfúrico, e o resíduo tratado com tiouréia para obtenção dos metais preciosos. Cerca de 95% do ouro e da prata foram extraídos, e o consumo de ácido sulfúrico e tiouréia foi considerado satisfatório. GABRA (20) desenvolveu um estudo cinético da lixiviação de um concentrado pirítico contendo 50 gAu/t empregando soluções de tiouréia. A solução foi acidificada

com ácido sulfúrico, e o efeito de variações na temperatura, concentração de oxidante (íon férrico), tiouréia, ácido, velocidade de agitação e densidade de polpa foi investigado. Verificou-se também o emprego de oxigênio puro e do ar como agente oxidante, mas os resultados mostraram que nesse caso não havia necessidade de adicionar qualquer oxidante externo em razão do alto teor de ferro no concentrado.

NOMVALO (21) estudou recentemente o emprego de tiouréia para a extração de ouro de minérios de urânio, na África do Sul, já lixiviados em meio ácido a quente. Como a tiouréia é empregada também em meio ácido, pensou-se na extração direta do ouro sem necessidade de neutralização da polpa. Concluiu-se, no entanto, que para minérios não refratários como esse, o uso da tiouréia não é vantajoso. SANDBERG e HUIATT (22) estudaram a possibilidade de recuperar ouro, prata e chumbo de um minério complexo sulfetado de chumbo e zinco. Neste estudo a tiouréia foi empregada para solubilizar cerca de 85 % do Au e Ag. Mais recentemente um estudo de EISELE et al. (23), no Bureau of Mines dos EUA, compara os resultados obtidos empregando cianeto e tiouréia em 14 minérios com diferentes teores de ouro e prata. Os resultados mostraram que a cianetação é mais eficiente na grande maioria dos casos e que, portanto, a tiouréia provavelmente só deve ser considerada para uso em situações muito específicas; por exemplo, em lixiviações ácidas de minérios contendo metais preciosos. Conclusão semelhante foi obtida para o emprego da tiouréia para lixiviações "in-situ" de ouro contido em galerias subterrâneas na África do Sul, com resultados muito pouco satisfatórios em relação à recuperação de ouro e custos operacionais (24). Nesse caso, ainda que representando um risco para o meio ambiente, o uso do cianeto é recomendado para futuros testes, já que o rendimento obtido com este reagente deve ser bem superior àquele obtido com a tiouréia. PRASAD et al.(25) afirmam ainda que a tiouréia pode encontrar aplicação no tratamento de minérios contendo baixos teores de ouro (menos de 1,5 gAu/t), utilizando lixiviação em pilha ou "in-situ", embora o alto consumo do reagente deva ser cuidadosamente acompanhado.

A reação entre a tiouréia e íons Fe^{3+} foi estudada em um sistema para dissolução de ouro em uma solução pura e com adições de CuS , FeS e pirita (26). Em solução pura a reação é lenta, mas pode ser acelerada na presença daqueles compostos. Mais recentemente (27), esse sistema foi novamente investigado na presença de um minério de ouro, com o objetivo de se conhecer melhor a reação e reduzir-se o consumo de tiouréia durante a lixiviação. Alguns parâmetros foram estudados e foi proposta uma explicação mecanística dos passos envolvidos na reação.

BECKER et al. (28) empregaram a tioureia para obtenção de ouro de materiais secundários não metálicos, com a subsequente remoção do ouro da solução por meio de resinas de troca iônica. Nesse caso a matéria-prima consistia de uma porcelana contendo ouro, como decoração, com teores entre 10 a 100 g/t. O processo é descrito como sendo eficiente mesmo empregando como fonte de ouro outros materiais não metálicos. SCHMIDT e ROCHENSWALB (29) estudaram a correlação entre tiouréia e íons férrico na lixiviação de um minério de ouro a fim de minimizar o consumo de tiouréia e otimizar o processo. O emprego da tiouréia é também descrito por SAUCEDO et al. (30) 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, embora a decomposição da tiouréia durante o processo de dissolução não tenha sido discutida em detalhe. Esse é um aspecto importante, pois a instabilidade da tiouréia é o principal fator que pode contribuir para a sua não utilização em maior escala. Dessa forma, todo trabalho prático envolvendo a dissolução de ouro com a tiouréia deve necessariamente incluir o consumo desse reagente.

Como exemplo de aplicação comercial, ainda que em escala piloto, a New England Antimony Mines in Hillgrove, New South Wales, Austrália utilizou a tiouréia na extração de ouro (31). A usina trata em média 1750 t/ mês de minério contendo 9 gAu/t e 4,5% Sb. 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 é de menos de 15 minutos e o metal é adsorvido posteriormente em carvão ativado, sem maiores problemas, mesmo com um teor de ouro em solução tão baixo quanto 0,5 ppm. A tiouréia, cujo consumo específico é relatado como sendo menor do que 2 kg/t, pode 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 usina piloto a fim de que fossem comparados esses resultados com os obtidos pelo processo tradicional de cianetação e estudar a possibilidade de aplicação em escala industrial (32). Os resultados obtidos com a tiouréia e a decisão final sobre qual reagente utilizar não foram ainda amplamente divulgados.

A grande maioria dos trabalhos envolvendo a tiouréia teve como foco principal a dissolução do ouro e prata, e pouco foi divulgado com relação à subsequente etapa de recuperação desses metais da solução lixiviante. DESCHÊNES (33) preparou uma revisão da literatura pertinente, atualizada até 1985, oferecendo uma comparação com o processo de cianetação. Vários métodos pelos quais o ouro pode ser recuperado de uma solução ácida de tiouréia foram descritos também por YEN e WYSLOUZIL (34), incluindo, entre outros, CIP ("carbon-in-pulp") e RIP ("resin-in-pulp"). SORENSEN e BJERRE (35) empregam uma resina de troca iônica para recuperar ouro da solução lixiviante. A subsequente eluição do íon adsorvido na resina é obtida eficientemente com uma solução de tiosulfato de amônia, já que este promove a formação de um complexo aniônico sem afinidade físico-química com a resina. A extração de ouro de soluções contendo tiouréia utilizando vários solventes comerciais foi investigada por SHIBATA et al. (36). O melhor resultado foi obtido com uma solução de 50% v/v de tri-n-octilamina (TOA) com extração superior a 92%. A extração do ouro dissolvido em tiouréia empregando hidrogênio sob pressão foi considerada também eficiente por DESCHÊNES (37), em um trabalho onde outras técnicas são também investigadas. A

adsorção da prata dissolvida em solução de tiouréia foi investigada por JEONG e SOHN (38). A taxa de adsorção foi favorecida por um aumento da temperatura, mas diminuiu com o aumento da concentração de tiouréia livre em solução. A concentração de ácido sulfúrico é descrita como tendo pouco ou desprezível efeito na taxa de adsorção. ROSATO et al. (39) estudaram a possibilidade de utilizar a tiouréia para dissolver ouro e prata de um resíduo de lixiviação de minério de zinco e aplicaram CIP para a recuperação daqueles metais. Eles mostraram que o ouro adsorve mais rapidamente do que a prata nas condições operacionais empregadas. Mais recentemente, LU e BAI (40) investigaram a cinética de adsorção e o mecanismo envolvido em soluções contendo ouro complexado pela tiouréia. Neste trabalho é postulado que um aumento da acidez favorece a adsorção do complexo no carvão, enquanto que um aumento da concentração de tiouréia tem efeito oposto.

2.2 Aspectos Químicos da Dissolução do Ouro em Tiouréia

A tiouréia, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, é uma substância orgânica branca, cristalina, solúvel em água e álcool, com ponto de fusão de 180-182°C. À temperatura ambiente uma solução saturada de tiouréia tem uma concentração de cerca de 140 g/l. A tiouréia pode ser obtida aquecendo-se tiocianato de amônia (NH_4SCN) concentrado na presença de dissulfeto de carbono (CS_2) (este é um líquido volátil e inflamável mais pesado que a água); a reação é acelerada na presença de alumina como catalisador (63). A uréia e tiouréia estão representadas na Figura 1.

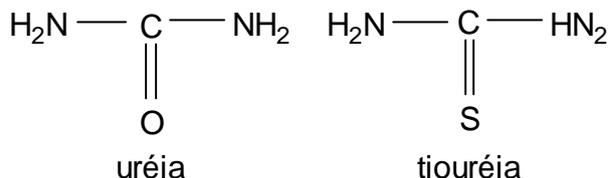
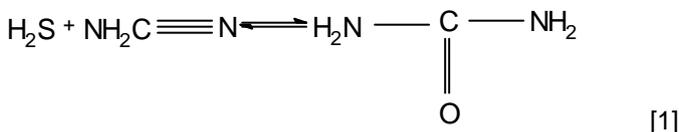
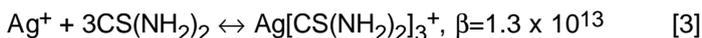
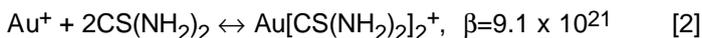


Figura 1- Estrutura química da uréia e da tiouréia.

Comercialmente, a tiouréia pode ainda ser obtida pela reação do gás sulfídrico (H_2S) com cianamida (CN NH_2), de acordo com a equação [1]. A tiouréia não é fabricada no Brasil (a Nitrofértil e Ultrafértil produzem apenas a uréia) e possui várias aplicações na indústria química e metalúrgica. Por exemplo, a tiouréia pode ser usada com sucesso como aditivo orgânico a fim de melhorar a qualidade do cobre durante seu refino eletrolítico; confere ao nylon resistência ao fogo; pode ser usada como inibidor de branqueamento e/ou amarelamento da lã quando exposta à luz solar (59).

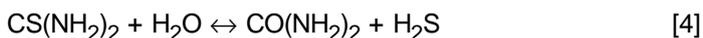


Uma das mais interessantes propriedades da tiouréia é, como visto, sua capacidade de reagir com ouro e prata em solução aquosa para formar complexos catiônicos estáveis. A reação pode ser representada simplificadamente por



Na ausência de um agente complexante o ouro não pode ser dissolvido, seja em soluções concentradas ácidas ou alcalinas. Nesse sistema, a tiouréia faz o papel do complexante (semelhante ao cianeto no processo convencional), o qual deve

ser acompanhado por um agente oxidante adequado. O complexo envolvendo o íon auroso é a única espécie conhecida solúvel em água (3). Em soluções ácidas e neutras a tiouréia é relativamente estável ($pK = 4,3$) embora em condições ácidas muito rigorosas possa hidrolizar para formar uréia e gás sulfídrico (9) de acordo com

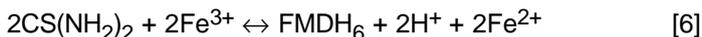


A lixiviação de minérios de ouro com tiouréia é normalmente conduzida em um pH da ordem de 1,4 ajustado com ácido sulfúrico (61).

Na presença de um oxidante (necessário à condução do processo) e para valores de pH acima de 4,0 a tiouréia se oxida com a formação do dissulfeto de formamidina não protonado [60] ($FMDH_6$), extremamente instável, conforme a reação



Um exemplo de oxidante adequado ao processo é o ion férrico:

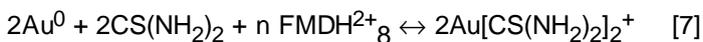


Outros oxidantes, como por exemplo peróxido de hidrogênio e ácido de Caro [61], também já foram estudados no processo.

Já em meio ácido (HCl), a tiouréia pode se oxidar para formar o dissulfeto de formamidina protonado ($FMDH^{2+}_8$) (ver fórmula estrutural na Figura 4). O potencial de oxi-redução para o sistema tiouréia/ $FMDH^{2+}_8$ foi determinado (62) como sendo aproximadamente 0,42 V (com relação ao eletrodo normal de hidrogênio), o que sugere que condições oxidantes não muito severas são necessárias para a dissolução do ouro em tiouréia.

O potencial padrão para a reação de dissolução do ouro pela tiouréia é de 0,38 V (3) e portanto em meio ácido a $FMDH^{2+}_8$ é

capaz de agir como agente oxidante do ouro, para produzir o complexo segundo a reação:



Recentemente (67), o diagrama Eh x pH do sistema ouro - tiouréia em solução aquosa (a 25°C) foi publicado, após ser gerado em um programa de computador. A Figura 2 mostra esse diagrama, onde se pode notar a área onde o complexo formado pela reação [7] é termodinamicamente estável.

A formação da FMDH^{2+}_8 é um passo necessário à dissolução do ouro e não deve então ser evitada. Entretanto, a FMDH^{2+}_8 é menos estável do que a tiouréia e, em condições de oxidação mais severas, ela pode oxidar-se irreversivelmente a uréia e sulfato, tornando o processo antieconômico.

Em meio alcalino, a FMDH_6 decompõe-se para formar enxofre elementar, tiouréia e cianeto, de acordo com a equação seguinte:

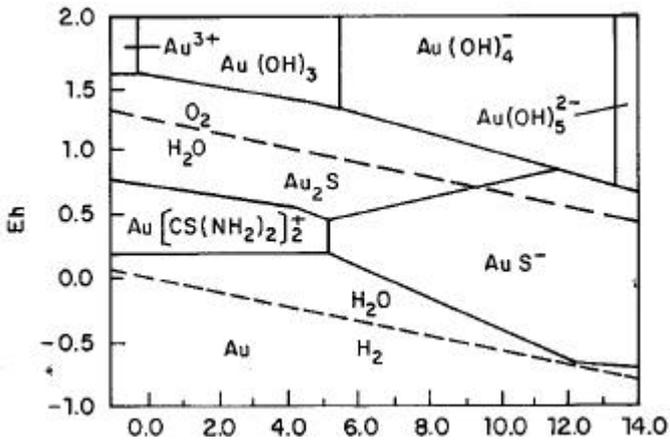
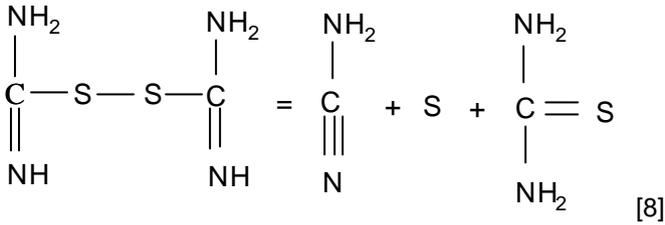


Figura 2 - Diagrama Eh x pH do sistema ouro - tiouréia - água: [tiouréia] = 10^{-1} M; [Au] = 10^{-6} M (conforme ref. 67)

GROENWALD (10) demonstrou um drástico declínio da eficiência de corrente em sobrepotenciais acima de 0,4 V. A diminuição da dissolução do ouro foi atribuída a um declínio da concentração da tiouréia e ao recobrimento da superfície do ouro pelos produtos da oxidação da tiouréia e FMDH_8^{2+} . Os sobrepotenciais abaixo de 0,4 V produziram superfícies de ouro limpas, enquanto que acima desse valor foram observadas

superfícies escuras, sugerindo a presença de enxofre elementar. Uma das sugestões para superar este problema é, como visto (13), a adição de agentes redutores, como o SO₂, a fim de manter o potencial da solução em níveis suficientemente baixos, embora esse procedimento nem sempre produza os resultados esperados (21) (i.e., a taxa de dissolução do ouro pode também diminuir consideravelmente).

Em meio fortemente ácido, sabe-se (62) que a oxidação da tiouréia (TU) a dissulfeto de formamidina protonado (FMDH²⁺₈) ocorre segundo a reação seguinte:



Como o processo não envolve íons H⁺, o potencial resultante independe do pH da solução. O potencial redox padrão para a TU e FMDH²⁺₈, como visto acima, foi determinado como sendo cerca de 0,42 V. Em pH acima de aproximadamente 4,0 prevalece a reação 5 para oxidação da tiouréia, onde o potencial é dependente do pH da solução.

Em pH por volta de 4,0 (62) a FMDH²⁺₈ perde protons para formar a FMDH₆ de acordo com



De posse desses dados, foi sugerido (3) um diagrama Eh x pH simplificado para o sistema tiouréia-água, apresentado na Figura 3. As espécies consideradas para a obtenção desse diagrama encontram-se na Figura 4.

É importante observar que, conforme visto anteriormente, a FMDH₆ é bastante instável, o que impede a obtenção prática do seu potencial em função do pH (3). A região do diagrama seria apenas uma possibilidade termodinâmica de estabilidade da FMDH₆, a qual não ocorre na prática por ter elevada cinética de oxidação (curiosamente, esta é uma situação inversa à que

ocorre com o cianeto, o qual é termodinamicamente instável mas com cinética de oxidação lenta, o que permite seu uso na hidrometalurgia do ouro). Fica evidente que o processo de dissolução do ouro com a tiouréia deve levar em consideração não só um controle do potencial redox da solução, como visto acima, mas também do pH, a fim de mantê-lo abaixo de 4,0 (Figura 2).

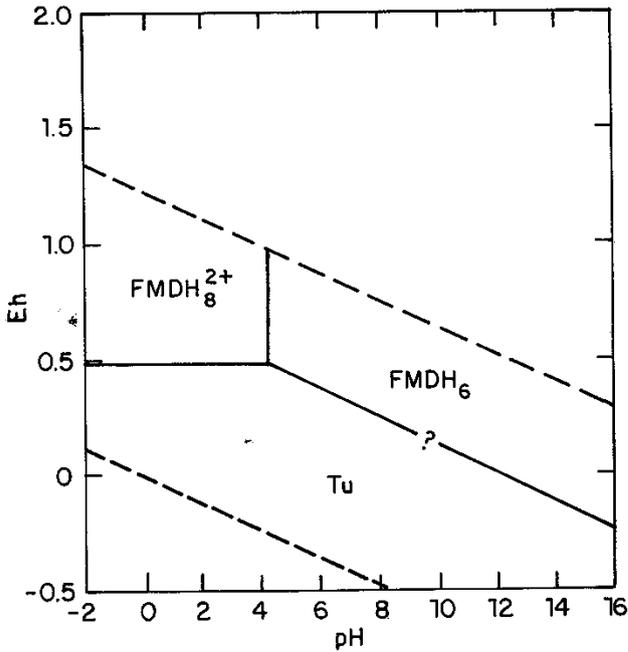
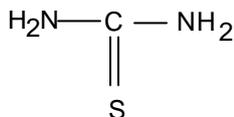
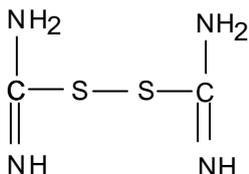


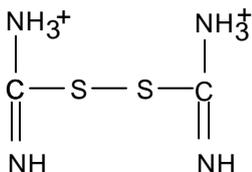
Figura 3 - Diagrama Eh x pH para o sistema tiouréia-água (conforme ref.3)



tiouréia (TU)



dissulfeto de formamidina não protonado
FMDH₆



dissulfeto de formamidina protonado
FMDH₈²⁺

Figura 4 - Representação química das espécies consideradas no diagrama da Figura 3.

Baseado no exposto acima e nas referências consultadas, pode-se dizer que, com relação à cianetação, são consideradas **vantagens** do processo tiouréia para dissolução de ouro:

- a) as taxas cinéticas são cerca de dez vezes mais elevadas do que no processo convencional de cianetação (5);
- b) o consumo de tiouréia na presença de metais como cobre e ferro tende a ser consideravelmente menor do que o cianeto (já que esses elementos formam complexos com o cianeto, elevado, dessa forma, o consumo desse reagente);

- c) a tiouréia não é um reagente tóxico (3,9);
- d) vários oxidantes podem ser empregados para oxidar a tiouréia à FMDH_8^{2+} como por exemplo, íon férrico, peróxido de hidrogênio, oxigênio e hipoclorito.
- e) alguns minérios refratários podem ser suscetíveis à lixiviação com tiouréia, embora nem sempre a recuperação de ouro possa ser alta.

Por outro lado, a principal **desvantagem** é que o emprego da tiouréia demanda um cuidadoso controle de pH, da concentração do reagente e, principalmente, do potencial redox da solução. Esse último é via de regra de difícil controle e, caso excessivo, pode inviabilizar economicamente o processo por causar um alto consumo da tiouréia.

3. BROMO

3.1 Revisão Bibliográfica

Desde o século XIX sabe-se que o bromo é capaz de oxidar o ouro, quando o processo foi inicialmente descrito por DUFLOS e LANGE, em 1840, conforme citado por ROSE (41). Originalmente, o ouro é oxidado pelo bromo e complexado por íons brometo (Br⁻) estabilizando-se, portanto, em solução. A utilização pura e simples do bromo, no entanto, não tem encontrado respaldo principalmente porque o bromo é corrosivo e possui uma elevada pressão de vapor, o que facilita a exaustão de vapores lacrimojantes (à pressão atmosférica, o ponto de ebulição do bromo encontra-se pouco acima de 50°C) (42,43). Recentemente, a companhia Great Lakes Chemical Corporation (EUA) desenvolveu o reagente 1,3-dibromo-5, 5-dimetilidantoina (Geobrom 5500), cuja estrutura química é apresentada na Figura 5 (44). 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 (45). 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 patenteado (46,47).

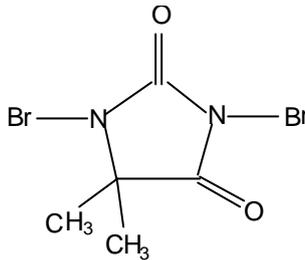


Figura 5 - Estrutura química do Geobrom 5500 (ref. 44).

Existem poucos trabalhos publicados especificamente voltados à dissolução de ouro pelo sistema bromo/brometo, sendo que a grande maioria emprega o Geobrom 3400 como reagente principal. PESIC e SERGENT (7) sugerem que a taxa de dissolução com este produto pode ser aproximadamente 10 vezes superior àquela obtida pela cianetação convencional. Uma comparação entre a lixiviação com o Geobrom 5500 e a cianetação convencional é apresentada por SERGENT et al. (49) em um concentrado sulfetado refratário contendo por volta de 85% de pirita. Este concentrado, com 310 gAu/t e 352 gAg/t foi previamente oxidado em um forno com atmosfera oxidante a cerca de 730°C por um período de 39 horas. Em trabalho semelhante, DADGAR (50) 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 450Ag g/t. Está registrado que o teste com bromo levou 6 horas para dissolver 95% do ouro, enquanto que para atingir este valor o cianeto precisou de 24 a 48 horas. A recuperação do ouro da solução e a viabilidade econômica são também apresentadas.

Em um trabalho anterior, FINK e PUTNAM (51) patentearam um processo no qual a dissolução de ouro em uma solução contendo bromo é grandemente acelerada pela presença de íons brometo e cloreto envolvendo ainda a adição de oxidantes como cloro ou hipoclorito. O ouro dissolvido é recuperado da solução por precipitação com adições de zinco. Em uma patente mais recente (52,53), a adição de um agente oxidante com um

cátion protônico (ex., NH_4^+) foi sugerida como forma de acelerar consideravelmente a taxa de dissolução de ouro em uma solução contendo bromo livre. LORENZEN et al. (54) sugerem ainda a possibilidade de oxidar o ouro eletroquimicamente para dissolvê-lo em uma solução contendo íons brometo.

Alguns trabalhos têm divulgado também a recuperação do ouro em soluções contendo bromo/brometo, embora a grande maioria deles esteja relacionada com o uso do Geobrom. PESIC e STORHOK (55) investigaram a adsorção do ouro em carvão ativado de uma solução contendo bromo e íons brometo. Uma das conclusões revela que a adsorção no carvão ocorre na sua forma aniônica original (AuBr_4^-) e que a presença de bromo livre em solução diminui consideravelmente a taxa de adsorção do ouro por causa da adsorção competitiva do próprio bromo no carvão. MENSAH-BINEY et al. (56) 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. Os resultados indicaram que o ouro pode ser eficazmente adsorvido, o que pode concorrer para a viabilidade econômica do processo bromo/brometo para tratar minérios refratários. DADGAR e SANDERS (57) utilizaram resinas de troca iônica para recuperar ouro de soluções contendo Geobrom 3400. Foram obtidos resultados com recuperação superior a 99%, sendo o equilíbrio atingido em cerca de 3 horas em todos os casos. Finalmente, HOWARTH et al. (58) sugerem que os custos do emprego do sistema bromo/brometo podem ser grandemente reduzidos se o reagente for eletroquimicamente regenerado e reciclado ao circuito de lixiviação. Para os testes, foi utilizado um minério previamente ustulado a 750°C por 24 horas, contendo 4,9 g Au/t.

3.2 Aspectos Químicos da Dissolução de Ouro em Solução

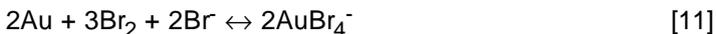
O bromo (Br_2) é um elemento não metálico da família dos halogênios. À temperatura e pressão ambientes apresenta-se como um líquido corrosivo, escuro, de cor avermelhada. Possui

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 (63).

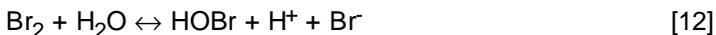
Muitas das reações do bromo são resultado de suas propriedades como poderoso agente oxidante. Na dissolução do ouro essa propriedade é também importante. Em uma solução ácida contendo o íon brometo (Br^- , o qual pode ser adicionado em solução como um sal de sódio, por exemplo NaBr) o ouro metálico pode ser oxidado em presença de bromo para seus cátions Au^+ ou Au^{3+} . O diagrama Eh x pH do sistema Au-Br em solução aquosa está representado na Figura 6, a qual é um diagrama gerado com o auxílio do programa "HSC" (68). Com relação aos outros halogênios (Cl^- , I^-), os quais também são capazes de dissolver o ouro, o complexo bromo-ouro encontra-se em uma região de estabilidade intermediária entre o complexos cloro-ouro e iodo-ouro.

O complexo AuBr_2^- é formado em pH ácido a aproximadamente neutro em um potencial de cerca de 0,79 V (ENH) enquanto que em regiões de potencial mais elevado (a partir de 0.90 V) forma-se o complexo AuBr_4^- . O potencial redox padrão para o bromo em água é de 1,087 V; portanto, teoricamente pelo menos, o bromo pode ser considerado como um agente oxidante para a dissolução do ouro em uma solução contendo íons brometo.

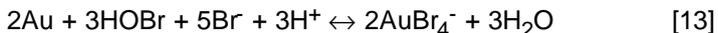
A reação de dissolução é comumente representada por



onde o íon brometo é o complexante e o bromo o agente oxidante. LIEBHAFSKY (64), no entanto, mostrou que o bromo passa por uma hidrólise, com a formação do ácido hipobromoso, de acordo com

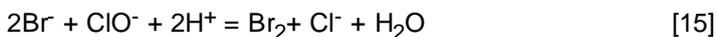


Dessa maneira, o HOBr formado é o que provavelmente faz o papel do agente oxidante; o ouro pode então ser dissolvido segundo a reação



Como visto acima, porém, a utilização pura e simples do bromo não se tem apresentado viável em termos práticos por ser corrosivo e gerar vapores lacrimojantes.

A geração "in-situ" do bromo pode ainda ser obtida pela oxidação do brometo com cloro ou hipoclorito, conforme sugerido por FINK e PUTNAM (51) com resultados aparentemente satisfatórios. As reações podem ser representadas por



Para este caso, no entanto, não foram divulgados maiores dados experimentais.

Mais recentemente (65) foi sugerido o emprego de outros agentes oxidantes como íon férrico, peróxido de hidrogênio, hipoclorito e oxigênio, adicionados, em conjunto ou não, a uma solução contendo íons brometo. Os testes foram conduzidos em um sistema de disco rotativo, bem como com alguns minérios com teores variados de ouro. Os resultados iniciais foram interessantes e revelaram que uma solução de brometo de sódio utilizando íons férrico e peróxido de hidrogênio e/ou hipoclorito de sódio como oxidantes é capaz de solubilizar o ouro em taxas cinéticas superiores àquelas obtidas pelo processo convencional de cianetação.

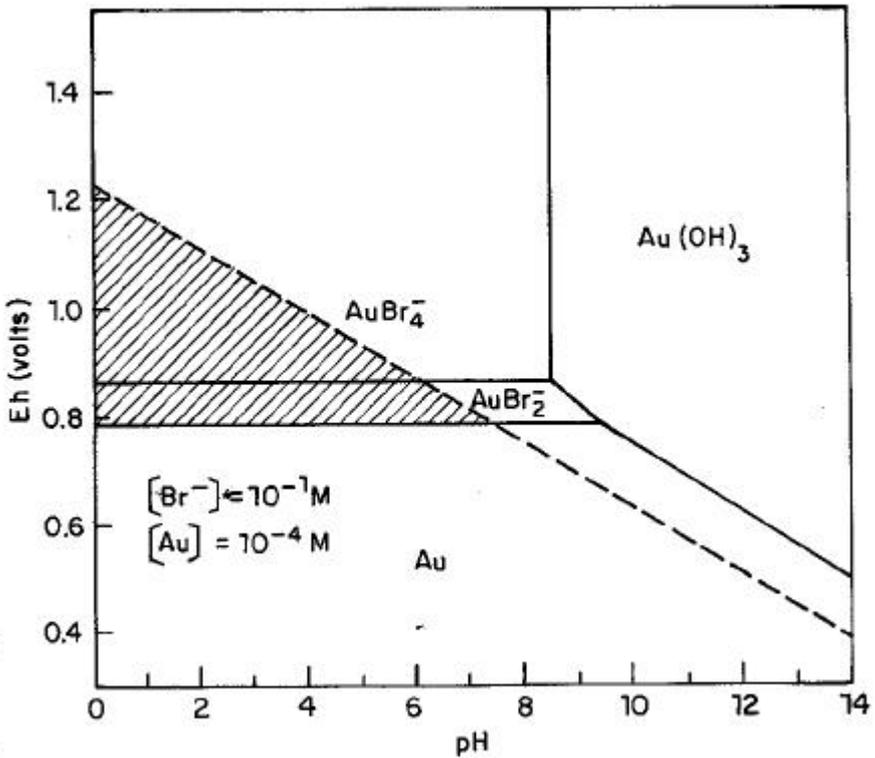
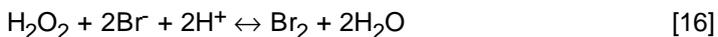


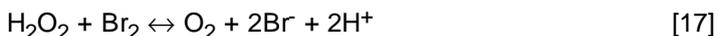
Figura 6 - Diagrama Eh x pH para o sistema Au - Br⁻ em solução aquosa (25°C). [Br⁻] = 10⁻¹ M; [Au] = 10⁻⁴ M.

Embora esse estudo se encontre ainda em caráter preliminar, os resultados indicam que tal sistema pode ser uma alternativa para algumas situações onde a utilização do cianeto não seja conveniente. Nesse mesmo estudo, verificou-se ser possível a utilização do Fe³⁺ como único oxidante, mas a taxa de dissolução é baixa. O peróxido de hidrogênio atuando isoladamente não produziu os resultados esperados, embora seja um poderoso agente oxidante. Uma possível causa para esta ineficiência do peróxido em uma solução contendo ions Br

repousa na sua decomposição catalítica (66). À temperatura ambiente, H_2O_2 oxida o brometo a bromo,



mas também reduz o bromo a brometo (vê-se, portanto, o caráter bastante oxidante do bromo, capaz de oxidar o próprio peróxido)



A soma das reações (16) e (17), como se vê, é a decomposição do peróxido de hidrogênio a água e oxigênio



Dessa maneira, a reação (18) impediria o peróxido de agir como um efetivo agente oxidante para o processo. Resultados experimentais (65) sugerem que tal mecanismo possa estar de fato ocorrendo.

É relatado ainda (61) que um outro reagente, denominado Bio-D, é oferecido por vários distribuidores nos Estados Unidos como um eficiente lixiviante para o ouro. No entanto, testes de laboratório não encontraram vantagem no seu uso com relação ao cianeto e nenhum trabalho em escala piloto foi amplamente divulgado até o momento.

Com relação ao cianeto e à tiouréia, as principais **vantagens** do processo envolvendo o bromo/brometo para dissolução de ouro são:

- a) apresenta taxas de dissolução elevadas;
- b) não é excessivamente tóxico (embora o manuseio do bromo em si exija certos cuidados, incluindo-se a linha Geobrom de reagentes). Com o uso de brometo mais ion férrico e peróxido, o grau de toxicidade diminui ainda mais.

Essa possibilidade, no entanto, pode não ser aplicável em qualquer situação;

- c) pode ser conduzido 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 tratado (ex.: material refratário submetido a uma lixiviação ácida sob pressão)
- d) gera efluentes de menor risco ao meio ambiente.

Por outro lado as **desvantagens** seriam:

- a) o emprego do bromo está ainda longe de ter aceitação industrial e sobrepujar o desenvolvimento tecnológico que acompanha o processo de cianetação;
- b) os custos agregados ao bromo precisam ainda ser comparados ao do cianeto;
- c) a recuperação do ouro de soluções contendo bromo necessita ainda ser equacionada;
- d) os aspectos químicos envolvidos no processo precisam ser ainda estudados em maior detalhes.

4. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

Na ausência de um agente complexante, o ouro não pode ser colocado em solução, mesmo sob condições severas de oxidação, seja em pH ácido ou alcalino. A presença da tiouréia e do íon brometo permite a formação de complexos de ouro estáveis em uma faixa de pH ácido a quase neutro. No presente trabalho, uma revisão das principais publicações referentes à tiouréia e bromo/brometo foi apresentada e algumas das principais características químicas e termodinâmicas desses processos revistas.

A tiouréia como agente lixiviante alternativo já foi consideravelmente estudada por vários pesquisadores, mas sua aplicação em termos práticos esbarra no alto consumo desse reagente. Muitos dos trabalhos revisados não aconselham a tiouréia como uma alternativa ao cianeto, e alguns questionam até mesmo sua supremacia em termos cinéticos. Sua aplicação provavelmente está circunscrita a somente alguns casos especiais onde o controle dos parâmetros operacionais possa ser compensado por um ganho cinético e/ou pelo menor risco que representa ao meio ambiente, se comparado com o cianeto e seus compostos.

Em condições oxidantes adequadas, o íon brometo forma um complexo com o ouro, em uma faixa de pH de ácido a quase neutro. O complexo é bastante estável e o uso de oxidantes como íon férrico e peróxido de hidrogênio pode viabilizar o processo em alguns casos. Existe ainda a possibilidade do emprego de reagentes de propriedade industrial (linha Geobrom), embora esta alternativa possa estar associada a um custo elevado. O uso não só do bromo, mas também dos demais halogênios e pseudo-halogênios (tiocianato e tiosulfato), parece oferecer uma interessante área de desenvolvimento para lixiviação do ouro, pois são reagentes razoavelmente solúveis em água, além de formarem complexos bastante estáveis.

É improvável que, a médio prazo, o cianeto venha a ser sobrepujado como principal reagente na hidrometalurgia do ouro e prata, sobretudo em razão da simplicidade e experiência industrial e tecnológica acumulada durante mais de um século. No entanto, o uso de reagentes alternativos não deve ser desprezado, sobretudo no que diz respeito ao tratamento de minérios refratários (carbonáceos, piríticos, arsenopiríticos, etc.) e a problemas relacionados com o meio ambiente. Além disso, o uso do cianeto exige que se mantenha um pH sempre alcalino, uma situação nem sempre desejável no caso de certos minérios que já passaram por tratamento prévio em condições de pH ácido.

Finalmente, deve-se considerar também o emprego desses reagentes em situações alternativas, como por exemplo a recuperação do ouro contido em rejeitos da indústria eletrônica. Essa é apenas uma situação, mas outras possibilidades certamente poderiam ser vislumbradas. Fontes alternativas de ouro, restante, parecem ser atraentes para o emprego de reagentes também alternativos. A investigação merece ser feita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HABASHI, F., One hundred years of cyanidation, *CIM Bulletin*, **80**, 108, Sept. (1987).
2. TRINDADE, R.B.E., Catalysed Cyanidation of Gold, Ph.D. Thesis, Imperial College, Royal School of Mines, University of London, Aug. (1992).
3. HISKEY, J.B. and ATLURY, V.B., Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants, "Min.Proc. and Extr. Metall. Review", **4**, 95, Gordon and Breach Publ. (1988).
4. DADGAR, A., Extraction of gold from refractory concentrates, presented at TMS-AIME Annual Meet., Feb. 27-Mar.2, Las Vegas, USA (1989).
5. CHEN. C.K. et al., A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation, *Hydromet.*, **5**, 207 (1980).
6. BARBOSA, O. and 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).
7. PESIC, B. and SERGENT, R. , A rotating disk study of gold dissolution by bromine, *J. Met.*, **35**, Dec. (1991).
8. HISKEY, J.B., Thiourea as a lixiviant for gold and silver, presented at the 110th AIME meet., Chicago, Illinois, 83, Feb. 22-26 (1981).
9. MONHEMIUS, A.J., Recent advances in the treatment of refractory gold ores, proc. XII Int. Meet. on Min. Trat. and Hydromet., Rio de Janeiro, **2**, 281, May (1987).

10. GROENEWALD, T. Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ion, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 71 (1975).
11. GROENEWALD, T., The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea, *Hydromet.*, **1**, 277 (1976).
12. PYPER, R.A. and 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).
13. SCHULZE, R.G., New aspects in thiourea leaching of precious metals, *J. Met.*, **62**, Jun. (1984).
14. DESCHÊNES, G. and GHALI, E., Leaching of gold from chalcopyrite concentrate by thiourea, *Hydromet.*, **20**, 179 (1988).
15. PESIC, B. and SEAL, T., A rotating disk study of silver dissolution with thiourea in the presence of ferric sulphate, *Met. Trans. B*, **21B**, 419, Jun. (1990).
16. 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).
17. GROENEWALD, T., Potential applications of thiourea in the processing of gold, *J. South Afr. Inst. Min. Met.*, **217**, Jun. (1977).
18. YEN, W.T. and 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).

19. 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).
20. GABRA, G., A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea, *idem*, 145.
21. NOMVALO, Z.T., Thiourea leaching of Witwatersrand ore, proc. of "Gold 100-Int. Conf. on Gold", pub. by SAIMM, 2, 565, Johannesburg (1986).
22. SANDBERG, R.G. and HUIATT, J.L., Ferric chloride, thiourea and brine leach recovery of Ag, Au and Pb from complex sulphides, *J. Met.*, 18, Jun. (1986).
23. 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).
24. VAN STADEN, P.J. and LAXEN, P.A., "In-stope" leaching with thiourea, *J.South Afr. Inst. Min. Met.*, 221, Aug.(1989).
25. PRASAD, M.S. et al., Modern trends in gold processing-overview, *Min.Engng.*, 4, 1257 (1991).
26. TUN, Z. and LING, Z., Some properties of acidic thiourea solution, proc. First Int. Conf. on Hydromet. (ICHM'88), ed. by Z. Yulian and X. Jiazhong, Pergamon Press, 513 (1988).
27. TUN, Z., The redox reaction between thiourea and ferric iron and catalysis of sulphide ores, *Hydromet.*, 28, 381 (1992).

28. BECKER, E. et al., Gold recovery from non-metallic secondary raw materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers, *Hydromet.*, **11**, 265 (1983).
29. SCHMIDT, R. y ROCHENSWALB, B., Determinacion experimental de la interrelación tiourea-hierro en la lixiviación de un mineral aurífero, anais II Enc. Hem Sul sobre Tecn. Min., Rio de Janeiro, **2**, 414, May (1987).
30. SAUCEDO, L.A.M. et al., Tioureação de concentrados gravimétricos auro-argentíferos de la mina "Echandia", idem, 401.
31. HISSHION, R.J. and WALLER, C.G., Recovering gold with thiourea, *Min. Magaz.*, **237**, Sept. (1984).
32. CHADWICK, J., Jamestown to be the largest U.S. gold milling operation, *Intern. Min.*, **24**, Sept. (1986).
33. DESCHÊNES, G., Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation, *CIM Bulletin*, **79**, 76, Nov. (1986).
34. YEN, W.T. and WYSLOUZIL, D.M. Gold recovery from the thiourea leach solution, proc. First Int. Conf. on Hydromet. (ICHM'88), ed. by Z. Yulian and X. Jiazhong, Pergamon Press, 506 (1988).
35. SORENSEN, E. and BJERNE. A.B., Recovery of gold from gold-thiourea loaded ion-exchanger, idem, 517.
36. SHIBATA, J. et al., Recovery and concentration of gold from a thiourea leach solution, proc. Symp. on Solv. Extract., London, 69 (1987).
37. DESCHÊNES, G., Investigation on the potential techniques to recover gold from thiourea solution, in Proc. Int. Symp.

- on Gold Metall., Canada, ed. by R.S. Salter and others, Pergamon Press, 359 (1987).
38. JEONG, H.S. and SOHN, Y., Adsorption of silver thiourea on activated carbon, *Min. Metall. Processing*, 21, Feb. (1988).
 39. 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).
 40. LU, D.J. and BAI, G.H., The kinetics of the adsorption of gold from thiourea solutions by charcoal, *Hydromet.*, 28, 95 (1992).
 41. ROSE, T., "Metallurgy of Gold", Charles Griffin Co., London (1894).
 42. DREISINGER, D., Environmental issues in the aqueous processing of gold, *J. Met.*, 36, Dec. (1978).
 43. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd. ed., 4, John Wiley & Sons, N. York (1982).
 44. Geobrom 5500, Product information, Great Lakes Chemical Corporation, PO Box 2200, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA, Aug. 15th (1989).
 45. Geobrom 3400, idem, Nov. 1st (1991).
 46. HOWARTH, J. et al., Electrochemical regeneration of bromine in a gold leach/recovery circuit, Great Lakes Chemical Corporation, W. Lafayette, Indiana 47906, EUA.
 47. Geobrom 3400 - Material safety data sheet, idem.
 48. MOIR, J., Thiocarbamide - a new solvent for gold, *J. of the Chem. Met. Min. Soc. of South Africa*, 332, May (1906).

49. SERGENT, 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).
50. DADGAR, A., Refractory concentrate gold leaching: cyanide vs. bromine, *J. Met.*, 37, Dec. (1989).
51. FINK, C.G. and PUTNAM, G.L., Bromine process for gold ores, US Patent 2283198, May 19th (1942).
52. VON MICHAELIS, H., The prospects for alternative leach reagents, *Eng. & Min. J.*, 42, June (1987).
53. KALOCSAI, G.I.Z., Dissolution of noble metals, US Patent 4684404, Aug. 4th (1987).
54. 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).
55. PESIC, B. and STORHOK, V.C., Adsorption of gold on activated carbon in bromide solutions, *Met. Trans. B.*, **23B**, 557, Oct. (1992).
56. MENSAH-BINEY, R. et al., Loading of gold bromo species onto anion exchange resin, *Min. Engrng.*, March (1992).
57. DADGAR, A. and 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).
58. HOWARTH, J. et al., Electrochemical regeneration of bromine in a gold ore leach/recovery circuit, Great Lakes Chemical Co., W. Lafayette, Indiana 47906 EUA.

59. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 rd. ed.,
6, 842, 10, 439, 24, 628, John Wiley & Sons, N. York
(1982)
60. REDDY, S.J. and KRISHNAN, V.R., Electrochemical
oxidation of thiourea, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 473
(1970).
61. HUYHUA, J.C. and GUNDLER, I.H., Kinetics of leaching gold
and silver in acidic thiourea solutions, Int. Symp. on
Hydromet. Reactor Design and Kinetics, AIME, 247
(1986).
62. PREISLER, P.W. and BERGER, L. Oxidation-reduction
potential of thiou/dithio systems: thiourea-formamidine
disulphide, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 322 (1947).
63. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 rd. ed.,
4, 226, John Wiley & Sons, N. York (1978).
64. LIEBHAFSKY, H.A., The equilibrium constant of the bromine
hydrolysis and its variation with temperature, *J. Am. Chem
Soc.*, **56**, 1500 (1934).
65. TRINDADE, R.B.E. et al., Dissolution of gold in oxidized
bromide solutions, Hydromet'94 International Conference,
July 11-15, Cambridge, England, ed. by the IMM (1994) .
66. BRAY, W.C. and LIVINGSTONE, R.S., The catalytic
decomposition of hydrogen peroxide in a bromine-bromide
solution and a study of the steady state, *J. Am. Chem.
Soc.*, **45**, 1251, May (1923).
67. GASPAR, V. et al., Practical application of potential-pH
diagrams for $\text{Au-CS}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Ag-CS}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$
systems for leaching gold and silver with acidic thiourea
solution, *Hydromet.*, **34**, 369 (1994).

68. Outokumpu HSC Chemistry for Windows version 1.1 (1993), Outokumpu Research Oy, Information Service, P.O. Box 60, SF 28101 PORI, Finland.

EXTENDED ABSTRACT

THIOUREA AND BROMINE AS ALTERNATIVE LEACHING REAGENTS FOR GOLD

1. Introduction

The cyanidation process, which is used for the overwhelming majority of current gold production, has been known since the end of the last century, when in 1887 a British patent, entitled "Process of Obtaining Gold and Silver From Ores", was granted to John Steward MacArthur. With the introduction of cyanide into the extractive metallurgy of gold, the world output of gold increased by more than four times in the period from 1901 to 1950, compared to the period from 1851 to 1900. Besides being relatively simple, the process incorporates now more than one hundred years of industrial experience and technological improvements.

Throughout this century much work has been carried out to achieve a deeper understanding and to increase the efficiency of the cyanide process and to overcome difficulties that have arisen with the depletion of high grade ores and/or the exploitation of the so-called refractory gold ores. These ores are generally submitted to a pre-treatment involving flotation, roasting, bacterial leaching or pressure leaching (in autoclave) to liberate the gold for the cyanidation process. Cyanide is also a highly toxic chemical and, thus, must be handled and disposed of with extreme care. Another aspect is the pH of the solution during the cyanidation, which must be kept always alkaline. In some cases, the ore undergoes a previous treatment in an acidic pH (such as those quoted above) and, therefore, the pulp has to be neutralized before being sent to the cyanidation tanks. It is clear that a process that allows an acidic pH may be economically interesting. Mainly because of these reasons, there has been in later years a renewed interest in looking for alternative leaching reagents, such as thiourea, the halogens (chlorine, bromine and iodine), and, to a lesser extent, thiosulphate and thiocyanate.

The present work is concerned with the use of thiourea and bromine in the extractive metallurgy of gold.

2. Thiourea

Besides a thorough review of the main publications on thiourea, the chemical and thermodynamic aspects of the dissolution of gold with thiourea is presented, including proposed Eh x pH diagrams for the systems thiourea-water and thiourea-gold-water at 25°C. It is seen that thiourea is not stable at a pH above around 4.0 and at very oxidizing redox potentials, at any pH value. This latter fact alone seems to be a serious hindrance, since it would cause a high consumption of thiourea during the leaching of gold ores.

Compared to the conventional cyanidation process, the main **advantages** of using thiourea are considered to be:

- a) higher kinetic rates;
- b) thiourea consumption in presence of metals such as copper and iron ("cyanicides") tends to be lower;
- c) thiourea is not a toxic reagent
- d) various oxidizing agents may be used (at least theoretically), such as ferric ion, hydrogen peroxide, oxygen and hypochlorite;
- e) some refractory ores might be leached with thiourea, although the amount of gold dissolution is not always satisfactory.

On the other hand, the main **disadvantage** is that the use of thiourea as a reagent for the dissolution of gold demands a careful control of pH, reagent concentration and, above all, the redox potential of the solution. This parameter is normally difficult

to control and, if excessive, may render the process economically unattractive by causing too high a consumption of thiourea.

3. Bromine

Since the last century it has been known that bromine is able to oxidize gold, which is stabilized in solution in the presence of bromide ions. The straightforward use of bromine as an oxidizing agent, however, has not found industrial acceptance because of its high vapour pressure that leads to the production of harmful fumes. Recently, the Great Lakes Company (USA) has developed a new reagent, inorganic, called Geobrom 3400, which is said to be able to act both as an oxidizing and complexing agent for the dissolution of gold.

There is not much published research specifically dealing with the use of bromine as a reagent for the dissolution of gold. In the present work, the main publications are reviewed. The greater part of them employs the Geobrom 3400 as the main reagent. A recent study carried out at CETEM suggests that gold may be dissolved in a solution containing bromide ions and an oxidizing agent other than bromine, such as ferric chloride coupled with small additions of hydrogen peroxide or sodium hypochlorite. It was also verified in this study that, while thermodynamically possible, hydrogen peroxide cannot be used as the single oxidizing agent, since it will decompose catalytically in the presence of bromide ions.

Compared to the cyanidation, the main **advantages** of the bromine/bromide process are:

- a) higher kinetic rates;
- b) it is not excessively toxic (although the handling of bromine itself demands caution, including Geobrom); and with bromide plus ferric ion and hydrogen peroxide the toxicity is

even lower; nevertheless, this possibility might not be suitable for every situation (ore);

- c) it may be conducted in a broad pH range (neutral to acidic) and therefore may be useful in situations where the use of cyanide involves the neutralization of the pulp to be treated (e.g., refractory ore that has been previously submitted to an acidic pressure leaching);
- d) generates less harmful effluents.

On the other hand the **disadvantages** would be:

- a) the use of bromine is still far from having industrial acceptance and surpass the technological development that goes with the cyanidation process;
- b) the costs involving the bromine technology are yet to be evaluated and compared to the cyanide;
- c) the gold recovery from bromine/bromide - containing solutions has not been thoroughly investigated;
- d) the chemical aspects of the system require a deeper understanding.

4. Conclusions and final comments

In this work a review of the main publications on thiourea and bromine/bromide as leaching reagents for gold was presented. Thiourea as an alternative leaching reagent has been considerably studied by many researchers, but its usage is hindered by a high consumption.

In adequate oxidizing conditions, the bromide ion is able to form a stable complex with gold, in a pH range from acidic to almost neutral. The use of ferric ion and hydrogen peroxide may

turn the process feasible in some cases. There is also the possibility of using reagents such as Geobrom, although this option may be associated with a high cost (since the use of this reagent is protected). The use of not only bromine, but also of the remaining halogens and pseudo halogens (thiocyanate and thiosulfate) seems to offer an interesting area of research and development, since they are all reasonable soluble in water besides forming stable gold complexes.

It should be pointed out that cyanide is not likely to be replaced as the predominant reagent in the hydrometallurgy of gold and silver, mainly because of its simplicity and industrial and technological experience acquired for over a century. Nevertheless, the use of alternative leaching reagents should not be left aside, specially concerning the treatment of the so-called refractory ores and the problems related to environment protection. Furthermore, the use of cyanide strictly requires an alkaline pH, which is not an always desirable situation when treating certain ores previously submitted to acidic pH treatments.

Finally, the use of these reagents should be also considered in alternative situations, such as the recovery of gold from electronic connector scrap. This is only one example, but other possibilities could be visualized. It is seen that alternative gold sources may be also attractive for alternative reagents. The research deserves to be carried out.