

*João Sá Pereira*

# Notas de Laboratório

Bolsa de Investigação - INN4MIN

2024/2025

*Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*

## *Projeto*

*INN4MIN Desenvolvimento de metodologias inovadoras e sustentáveis aplicadas a recuperação de ouro e elementos críticos em minérios e placas de circuito integradas utilizadas<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ERA-MIN3/0003/2021

---

## *Plano de Trabalhos*

Lixiviação de uma amostra de ouro da mina do Numão (pré-concentrado, cerca de 15 kg)

*Preparação de amostras:* Amostragens para sacos de 200/250 g.

*Caracterização de amostras:* FRX, Digestão ABS, análise granulométrica → fazer em triplicado.

*Lixiviação:* Plano de lixiviação com Tioreia (fazer exploratório e depois preparar plano de ensaios)

*Lixiviação:* Plano de lixiviação com Citrato.

*Lixiviação:* Plano de lixiviação com Bromo.

Fazer ensaios exploratórios com os 3 reagentes e, em função dos resultados, preparar plano mais exaustivo.

---

15 Novembro 2024

Hoje realizou-se a lixiviação com Tiosulfato do restante material da amostra A08.3, a mesma utilizada na digestão ácida - ??.

A lixiviação será realizada com tiosulfato de sódio pentahidratado, sulfato de cobre pentahidratado e amônia a 25 %. As concentrações dos reagentes são as seguintes:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ M}$ ;
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 0,01 \text{ M}$ ;
- $\text{NH}_3 = 2 \text{ M}$ .

A lixiviação será feita com uma razão sólido/líquido de 1 para 2 ( $S/L = 1/2$ ).

A lixiviação foi efetuada a temperatura ambiente, com uma agitação de 450 rpm, durante 8 horas. Foi utilizado um reator de borossilicato de 1 L.

As quantidades de reagentes utilizados foram as seguintes:

- $m_{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]} = 99.268 \text{ g}$
- $m_{[\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]} = 0,9987 \approx 1 \text{ g}$
- $V_{[\text{NH}_3]} = 15.138 \text{ mL}$

Num balão volumétrico de 250 mL foi colocado 15 mL de amônia a 25 %, com uma pipeta de 10 mL. O volume restante foi preenchido com água destilada, até perfazer os 250 mL do balão. Num gobelé, foi medida a massa de tiosulfato de sódio pentahidratado (99,34 g) e a massa de sulfato de cobre pentahidratado (1,01 g) que vão ser utilizados. De seguida, juntou-se os conteúdos do balão volumétrico (água + amônia a 25 %) ao gobelé com o tiosulfato de sódio pentahidratado e sulfato de cobre pentahidratado, agitou-se com uma vareta de vidro até estar bem dissolvido e homogeneizado.

Foi medida a massa de minério a ser lixiviada (200,00 g), da amostra A08.3. O minério foi colocado dentro do reator de borosilicato. Adicionou-se ao reator a solução com os reagentes dissolvidos e acrescentou-se 150 mL de água de forma a perfazer os 400 mL de fase líquida, respeitando a relação S/L.

Regulou-se o agitador e definiu-se uma velocidade de rotação de 450 rpm. Deixou-se a trabalhar durante cerca de 5 minutos. De seguida, parou-se o agitador, deixou-se decantar um pouco e mediou-se o pH (7,25) e o Eh (-86,0 mV - valor medido; 133 mV - valor convertido).



Figura 1: Reagentes utilizados na lixiviação.



Figura 2: Lixiviação a decorrer.

Uma vez registados os valores de pH e Eh, retomou-se o funcionamento do agitador.

Deixou-se a lixivar durante 8 horas. No fim da lixiviação, mediu-se novamente o pH (6,15) e o Eh (-60,5 mV - valor medido; 159 mV - valor convertido).

De seguida, montou-se o sistema de filtragem, composto por um filtro de Büchner, um Kitasato, uma bomba de vácuo e um papel de filtro. Filtrou-se e mediu-se o volume do licor de lixiviação - 369 mL.

O resíduo sólido que foi filtrado foi lavado com 500 mL de água. Colocou-se o resíduo de novo no reator, adicionou-se 500 mL de água e ligou-se o agitador, deixando lavar durante 30 minutos.

Após os 30 minutos, filtrou-se novamente o material. Mediu-se o volume de solução de água de lavagem - 490 mL.

Tanto o licor de lixiviação como a água de lavagem, foram colocados em recipientes de vidro, identificados e armazenados - Figura 3.

O material, já lavado e filtrado (Figura 4), foi colocado numa estufa a secar durante o fim-de-semana. Após estar seco, mediu-se a massa - 192,61 g (já a descontar a massa do vidro de relógio e do papel de filtro). Reservou-se.

O resíduo sólido será submetido a digestão ácida para análise posterior na absorção atómica.

19 Novembro 2024

Hoje preparou-se o resíduo sólido da lixiviação para se realizar a digestão ácida. O resíduo sólido proveniente da lixiviação com tiossulfato de sódio pentahidratado, foi moído no moinho de anéis.

Foram retirados 50 g de material, tendo sido colocado 10 g em cinco copos distintos<sup>2</sup>. Esses copos foram colocados na mufla e aquecidos até 700 °C e deixados a arrefecer durante a noite.

Os valores de pH e de Eh não são fidedignos. Os equipamentos de medição não estavam calibrados, portanto os valores medidos podem não ser os valores reais.



Figura 3: Licor de lixiviação e água de lavagem (Tiossulfato).



Figura 4: Resíduo sólido da lixiviação (Tiossulfato).

<sup>2</sup> Ver procedimento do dia ??.

20 Novembro 2024

Hoje realizou-se a digestão ácida do resíduo de lixiviação com tiosulfato de sódio pentahidratado, dando seguimento ao dia 19 Novembro 2024.

Foi seguido o mesmo procedimento do dia ??.

Utilizou-se a mesma relação de ácido sulfúrico e ácido nítrico, 1:3. Ou seja, 6 mL de  $\text{HNO}_3$  e 18 mL de HCl. Foram feitos 3 ataques, com 1 hora e 30 minutos entre cada um. Totalizando em 4 horas e 30 minutos de digestão.

No fim dos 3 ataques, juntou-se 4 mL de HCl a cada um dos copos e verteu-se para balões volumétricos de 50 ml, separando o resíduo sólido do líquido. O volume restante dos balões foi preenchido com água destilada. O resíduo sólido foi colocado numa placa de Petri e reservado.

Posteriormente, o conteúdo dos balões volumétricos será filtrado para ser analisado na absorção atómica.

Ver o procedimento em detalhe para mais informação.

22 Novembro 2024

Hoje realizou-se a lixiviação com Tioureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) de um dos restantes sacos de  $\approx 250$  g da amostra A08. O saco selecionado, aleatoriamente, foi a sub-amostra A08.4.

Para a elaboração do procedimento desta lixiviação, foi tomado em consideração o artigo “*An innovative thiourea gold leaching process*”<sup>3</sup>. A partir deste artigo foram definidas as concentrações dos reagentes a usar e o procedimento a ser tomado para a lixiviação.

Nesse sentido, as concentrações utilizadas foram as seguintes:

- Tioureia,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  - 100 g/kg de minério;
- Sulfato de ferro (III) pentahidratado,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 0,5 g/kg de minério;
- Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - o necessário para obter uma solução com  $\text{pH} = 1$ .

Foi decidido utilizar 100 g de minério da sub-amostra A08.4, para a lixiviação. A lixiviação será feita com uma razão sólido líquido de 1 para 5 (S/L = 1/5).

A lixiviação foi efetuada a temperatura ambiente, com uma agitação de 350 rpm, durante 6 horas. Foi utilizado um reator de borossilicato de 500 mL.

<sup>3</sup> S Ubaldini, P Fornari, R Massidda, and C Abbruzzese. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1):113–124, 1998

Foi realizado o cálculo da quantidade de reagentes necessários, para as concentrações estipuladas. Para o caso do sulfato de ferro (III), como a concentração utilizada no artigo era muito baixa, utilizou-se sulfato de ferro (III) pentahidratado. Portanto, ajustou-se os cálculos tendo em consideração esta alteração.

A quantidade de reagentes utilizada foi a seguinte:

- $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  - 10 g;
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  - 0,0612 g;
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 1,85 mL.

No reator de borossilicato, foi adicionado 500 mL de água destilada e 10 g de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ . Dissolveu-se a tioureia com auxílio do agitador mecânico e ajustou-se o pH, adicionando 1,85 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o que resultou num pH = 1,3. Após acidificar a solução, adicionou-se  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  e o minério no reator, regulando o agitador para 350 rpm e dando início à lixiviação às 10h18.

Foi-se verificando o pH ao longo da lixiviação para garantir que a solução se encontrava com um pH = 1, adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conforme necessário.

Adicionou-se, durante as 6 horas de lixiviação, 1,465 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No total adicionou-se 3,315 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sendo que 1,85 mL foi adicionado antes da lixiviação, sem o minério na solução e 1,465 mL foi adicionado durante a lixiviação, com o minério na solução.

Foi preparada uma solução de lavagem com água destilada acidificada (pH = 1). A relação S/L para a lavagem foi de 1/2,5. Portanto, para 100 g de minério utilizou-se 250 mL de água destilada acidificada. Para acidificar 250 mL de água destilada, adicionou-se 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resultando num pH = 1,046.

Uma vez terminada a lixiviação, filtrou-se o material com um sistema de filtração composto por um filtro Büchner, um balão Kitasato, um papel de filtro e uma bomba de vácuo. Filtrou-se a solução, mediu-se o volume de licor filtrado (473 mL) e mediu-se o pH do licor (1,195).

Colocou-se o sólido filtrado novamente no reator de borossilicato, adicionou-se os 250 mL de água destilada acidificada e deixou-se a lavar durante 30 minutos com o agitador mecânico a 350 rpm. Uma vez terminada a lavagem, filtrou-se novamente com o mesmo sistema de filtragem. Mediu-se o volume da água de lavagem (250 mL) e mediu-se o pH (1,118).

Tanto o licor de lixiviação como a água de lavagem, foram colocados em recipientes de vidro, identificados e armazenados - Figura 6.

O ácido sulfúrico foi adicionado, pouco a pouco, no reator em agitação com apenas tioureia dissolvida. Foi-se medindo o pH à medida que se ia adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  até que a solução se apresentou com pH de 1,3.



Figura 5: Lixiviação com tioureia a decorrer.

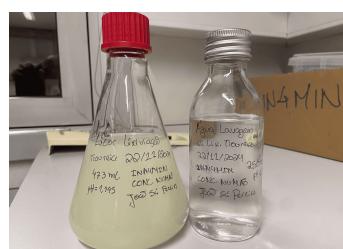


Figura 6: Licor de lixiviação e água de lavagem (Tioureia).

O sólido filtrado foi colocado numa placa de Petri e deixado a secar na estufa a 60 °C durante 8 horas. O resíduo sólido ficou dentro da estufa (desligada), durante o fim de semana. O papel de filtro utilizado nas duas filtragens, pesavam 2,40 g e 2,33 g<sup>4</sup>.

Após estar seco, mediu-se a massa - 86,2 g (já a descontar a massa do vidro de relógio e do papel de filtro). Reservou-se.

O resíduo sólido será submetido a digestão ácida para análise posterior na absorção atómica.

<sup>4</sup> Não esquecer de remover estes valores quando se for medir a massa do resíduo sólido seco.

O LICOR DE LIXIVIAÇÃO E A ÁGUA DE LAVAGEM precipitaram material durante os dias em que não foram analisados. Portanto, antes de se efetuar a análise por absorção atómica, deverá ser filtrado tanto o licor de lixiviação como a água de lavagem. O resíduo precipitado será armazenado para posterior análise no FRX.

---

26 Novembro 2024

Hoje realizaram-se as digestões ácidas do resíduo sólido proveniente da lixiviação com tioureia, do dia **22 Novembro 2024**.

O procedimento seguido para a preparação da amostra para ser colocada na mufla e da digestão ácida em si foi os do dia ?? e ??, respetivamente.

---

27 Novembro 2024

Hoje realizou-se a lixiviação com brometo de sódio, NaBr, de um dos restantes sacos de ≈ 250 g. O saco selecionado, aleatoriamente, foi a sub-amostra A08.2.

Para a elaboração do procedimento desta lixiviação, foi tomado em consideração o artigo “Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution”<sup>5</sup>. A partir deste artigo foram definidas as concentrações dos reagentes a usar e o procedimento a ser tomado para a lixiviação.

Nesse sentido as concentrações utilizadas foram as seguintes:

- Brometo de sódio, NaBr - 0,43 M ou 44 g/L;
- Ácido clorídrico a 37 %, HCl - 0,42 M;
- Hipoclorito de sódio, NaOCl - 0,23 M.

<sup>5</sup> Rui Sousa, Aurora Futuro, António Fiúza, M.C. Vila, and M.L. Dinis. Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution. *Minerals Engineering*, 118:16–23, 2018

Utilizou-se 200 g de minério da amostra A08.4.2, para a lixiviação. A lixiviação foi realizada com uma razão sólido líquido de 1

para 1 ( $S/L = 1/1$ ).

A lixiviação foi efetuada a  $60^{\circ}\text{C}$ , em banho maria, com uma agitação de 400 rpm, durante 6 horas. Foi utilizado um reator de borossilicato de 500 mL.

Foram realizados os cálculos das quantidades de reagentes necessários, para as concentrações estipuladas.

A quantidade de reagentes utilizada foi a seguinte:

- NaBr - 8,8 g;
- HCl - 2,57 mL;
- NaOCl - 22,8 mL.

Numa proveta de 250 mL, foi adicionado cerca de 100 mL de água destilada. De seguida, com uma pipeta de 1 mL, foi adicionado 2,57 mL de HCl a 37 %. Depois, com uma pipeta de 10 mL, foi adicionado 22,8 mL de NaOCl.

Montou-se o reator de borossilicato, com 4 aberturas. Numa das aberturas, colocou-se a coluna de condensação. Noutra abertura colocou-se o agitador mecânico. As outras duas aberturas permaneceram seladas, sendo utilizadas apenas para adicionar o NaBr e para medir o pH, quando necessário.

Uma vez montado o reator, adicionou-se 200 g de minério. Selou-se o reator. Adicionou-se a solução acidificada com ácido clorídrico e hipoclorito de sódio. Apenas depois de se ter adicionado tudo, é que se adicionou o brometo de sódio<sup>6</sup>. Regulou-se a agitação para 400 rpm<sup>7</sup> e deixou-se a trabalhar durante 5 minutos. Após os 5 minutos, mediu-se o pH (0,231). Deixou-se a lixiviação decorrer durante as 6 horas, verificando periodicamente a estabilidade do reator e se houve fugas de bromo.

Uma vez terminada a lixiviação, filtrou-se o material com um sistema de filtração composto por um filtro de Büchner, um balão Kitasato, um papel de filtro e uma bomba vácuo. Filtrou-se a solução, mediu-se o volume de licor filtrado (93 mL) e mediu-se o pH do licor (0,934).

Colocou-se o sólido filtrado novamente no reator de borossilicato, adicionou-se 500 mL de água destilada e deixou-se a lavar durante 30 minutos com o agitador mecânico regulado a 400 rpm. Uma vez terminada a lavagem, filtrou-se novamente com o mesmo sistema de filtragem. Mediу-se o volume de água de lavagem filtrada (480 mL) e mediu-se o pH (2,034).

Tanto o licor como a água de lixiviação, foram colocados em recipientes de vidro, identificados e armazenados.

O sólido lavado e filtrado foi colocado numa placa de Petri na estufa e deixado a secar a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 8 horas, sendo que após



Figura 7: Lixiviação com Bromo a decorrer.

<sup>6</sup> Adicionou-se o NaBr em último para que quando fosse adicionado se pudesse selar o reator imediatamente, de forma a evitar fugas de bromo.

<sup>7</sup> No protocolo estava estipulado uma velocidade de rotação de 450 rpm, mas com esta velocidade o sistema reator + agitador + banho maria tornava-se muito instável. Portanto, reduziu-se a velocidade o que melhorou a estabilidade (temporariamente).

este tempo ficou dentro da estufa durante a noite.

Após estar seco, mediu-se a massa - 181,98 g (já a descontar a massa do vidro de relógio e do papel de filtro). Reservou-se.

O resíduo sólido será submetido a digestão ácida para análise posterior na absorção atómica.



Figura 8: Resíduo sólido lavado e filtrado (Bromo).

