

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 utilizadas¹

¹ 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.

Parte I: Preparação e Caracterização de Amostras

Preparação e Caracterização de Amostras

21 Outubro 2024

Foi feito um trabalho de desagregação da amostra inicial, proveniente da mina do Numão. Uma amostra de um pré-concentrado que tinha sido anteriormente submetida a processos de flutuação. A amostra tinha cerca de 15 kg.

Foi utilizado um moinho de bolas - apresentado na Figura 1 - com a seguinte configuração de trabalho:

- 60 rpm;
- Duração de trabalho 30 minutos;
- Sentido de rotação inverte de 5 em 5 minutos;
- Pausa de 1 minuto entre cada inversão de sentido;
- 3,41 kg de bolas.

Foi-se colocando partes da amostra dentro do tambor do moinho e deixou-se a desagregar durante o tempo estipulado. Uma vez terminado o tempo de funcionamento do moinho, peneirou-se o material desagregado com um peneiro de malha #1.18 mm. Foi-se fazendo este procedimento sucessivamente. Deixou-se material para o dia seguinte.

22 Outubro 2024

Na Figura 2 temos a amostra de material dentro do tambor do moinho.

Do dia anterior verificou-se que ainda havia alguns “blocos”, portanto meteu-se o moinho a trabalhar durante cerca de 15 minutos para desagregar o resto do material. Quando este terminou, a totalidade da amostra foi desagregada e peneirada com o peneiro #1.18 mm.

Com o material já desagregado, era necessário agora homogeneizar a amostra. Para isso, foi utilizado o separador Jones² (esquartelador). Separou-se a amostra de ≈ 15 kg em duas amostras de $\approx 7,5$ kg cada - amostra A e amostra B.

A amostra B vai ser guardada. Foi armazenada em dois sacos de plástico - B1 = 3,36 kg e B2 = 4,28 kg. A amostra A será posteriormente separada em sacos de ≈ 1 kg.



Figura 1: Moinho de tambor TM 300 Retsch.

Como o moinho nunca tinha sido utilizado para desagregar amostras, fez-se testes para determinar o tempo necessário de funcionamento e para determinar também a necessidade ou não de bolas.

O peneiro de #1.18 mm foi utilizado como redundância, apenas para ter a certeza que toda a amostra estava desagregada.



Figura 2: Amostra de material no tambor do moinho.

² O separador Jones, ou em inglês riffle splitter, é utilizado para separar amostras em duas partes quase idênticas.

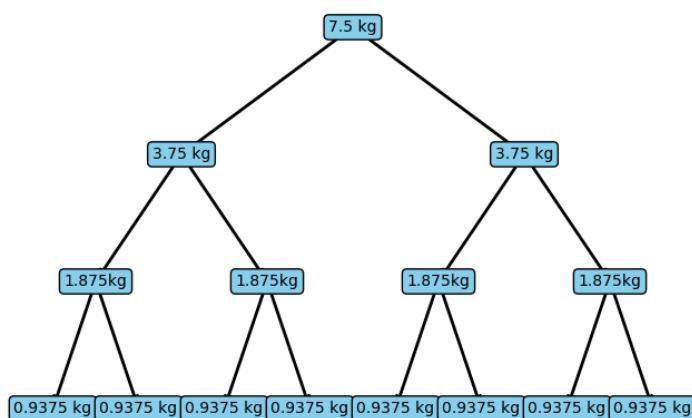
24 Outubro 2024

N.B.: Antes de se utilizar o separador Jones, tinha sido feita uma separação manual. Esta abordagem não poderia estar mais errada, separar a amostra manualmente introduz erros significativos, especialmente em amostras com partículas de diferentes calibres. O Jones é uma das formas representativas e precisas de separação de amostras e é o que será utilizado neste trabalho.

Funcionamento do separador Jones

O Jones separa uma amostra em duas metades, sendo que uma das metades separadas é descartada e trabalha-se com a outra.

Um esquema de funcionamento desta separação está apresentado na Figura 3.



É importante ter em consideração que obtém-se sempre duas amostras com o separador Jones, mas que uma das metades obtidas é sempre descartada. Ou seja, na Figura 3, o ramo da direita de cada uma das ramificações foi descartado para ser separado posteriormente (a totalidade da amostra foi separada em sacos de ≈ 1 kg).

Figura 3: Diagrama de separação de amostras com o Jones.

A amostra foi separada, com o separador Jones, em sacos de aproximadamente 1 kg. A massa de cada saco está apresentada na Tabela 1.

Amostra	Massa (g)
A ₀₁	1020,66
A ₀₂	836,56
A ₀₃	802,66
A ₀₄	1052,15
A ₀₅	986,89
A ₀₆	786,81
A ₀₇	1138,15
A ₀₈	1044,50
Total	7590,38

Tabela 1: Massa dos amostras separadas com o Jones.

As células destacadas representam as amostras escolhidas para crivagem, que vai ser realizada posteriormente.

28 Outubro 2024

Hoje foi realizada a crivagem do material previamente separado. Escolheu-se, aleatoriamente, três dos oito sacos. Os sacos escolhidos para crivagem foram os seguintes: A01, A04 e A08; destacados na Tabela 1.

A série de crivos utilizada para crivagem foi a seguinte:

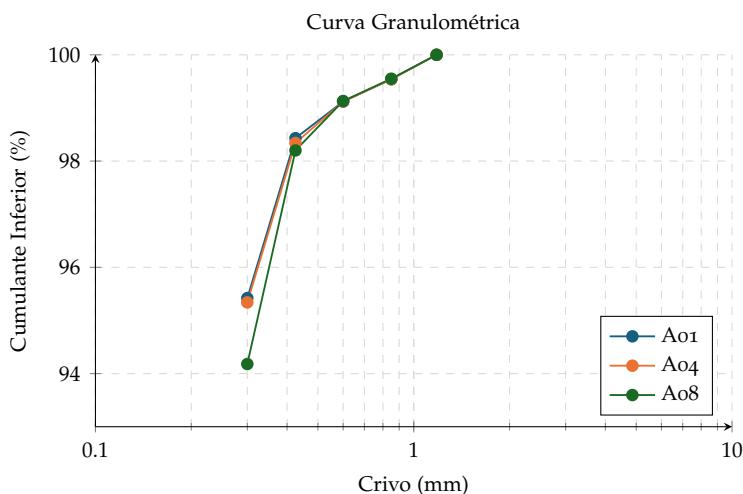
- | | |
|-------------|-------------|
| 1. 0,850 mm | 3. 0,425 mm |
| 2. 0,600 mm | 4. 0,300 mm |

O material foi crivado nos crivos mecânicos³ durante 30 minutos. A mesma série de crivos foi utilizada para os três sacos.

Após cada crivagem, a massa das frações de material retido em cada um dos crivos da série de crivagem foi medida e está apresentada na Tabela 2:

Malha (mm)	Massa (g)		
	A ₀₁	A ₀₄	A ₀₈
0,850	4,72	4,82	4,69
0,600	4,26	4,48	4,43
0,425	7,06	8,15	9,65
0,300	30,65	31,53	41,93
Infra	973,37	1002,44	982,95
Σ	1020,06	1051,42	1043,65

Foi efetuada uma análise granulométrica do material retido em cada crivo. A curva granulométrica está apresentada na Figura 4.



³ Uma particularidade dos crivos mecânicos utilizados é que estes tinham a funcionalidade de definir automaticamente a frequência de vibração de acordo com o peso da coluna de crivos.

Tabela 2: Massa de material retido em cada crivo após a crivagem.

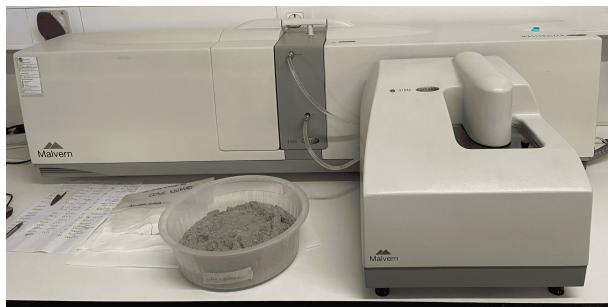
Figura 4: Curva granulométrica.

Como existe muito pouco material acima do calibre 0,300 mm (< 5 %), juntou-se todas as frações de material novamente e vai-se realizar medições no granulómetro laser.

30 Outubro 2024

GRANULÓMETRO LASER Malvern Mastersizer 2000

Continuando o trabalho, as frações das amostras previamente crivadas foram colocadas todas na sua forma original (amostra tal-qual de ≈ 1 kg) para se analisar a granulometria dos 8 sacos de material, com auxílio do granulómetro laser - Figura 5.



Começou-se por analisar a amostra A014. A primeira análise foi feita com a amostra seca (ou seja, foi colocada no granulómetro sem estar misturada em água), de forma a avaliar a distribuição do tamanho das partículas. Verificou-se que havia partículas ainda agregadas⁵.

Limpou-se o granulómetro e fez-se outra análise desta vez tendo misturado a amostra em água para evitar a agregação das partículas. Mesmo assim, era possível melhorar ainda mais os resultados e portanto utilizou-se a opção de ultra-som para promover ainda mais a desagregação das partículas.

Visto que com uma mistura prévia em água e com a utilização da opção de ultra-som do granulómetro obtiam-se os melhores resultados, os restantes sacos foram analisados com estas parametrizações. Sendo que, antes de se ativar o ultra-som⁶ realizou-se sempre uma análise apenas com a mistura prévia em água.

As análises foram identificadas da seguinte forma:

- A0n, sendo n o número da amostra, para análises sem mistura prévia em água e sem ultra-som;
- A0n-REP, para análise com mistura prévia em água e sem ultra-som;
- A0n-REP2, para análise com mistura prévia em água e com ultra-som.

Os dados das análises foram guardados para uso posterior.

Um granulómetro laser utiliza a difração da luz laser para medir a distribuição dos tamanhos das partículas numa amostra. Este tipo de análise é particularmente útil porque permite uma análise rápida, precisa e repetível.

Figura 5: Granulómetro laser Malvern Mastersizer 2000.

⁴ As amostras foram analisadas separadamente, mas com os resultados obtidos de todas as subamostras poderemos generalizar para a amostra tal-qual (≈ 15 kg).

⁵ Como estamos a trabalhar com material de calibre muito fino, é normal haver agregação de partículas. Isto pode ser combatido com uma agitação forte; uso de ultra-som ou mistura prévia em água para desagregar.

⁶ A utilização do ultra-som, se for possível, deve ser evitada pois como as partículas são muito finas pode promover a fragmentação e resultar em análises erradas que não refletem a verdadeira composição da amostra.

Para cada análise foram guardados ficheiros distintos com uma curva granulométrica e com uma curva de distribuição de calibres, A0n-REP2-CUM e A0n-REP2-FREQ, respetivamente.

31 Outubro 2024

Uma vez realizada a análise granulométrica no granulómetro laser, iremos dar continuação à amostragem. O próximo passo será dividir as amostras de 1 kg em sub-amostras de, aproximadamente 0,250 g - deveremos ter no máximo 250 g e no mínimo 200 g.

Para esta divisão foi utilizado o divisor de amostras apresentado na Figura 6. Este equipamento em específico, divide a amostra em 8 partes iguais. Portanto, das nossas amostras de ≈ 1 kg iremos obter 8 sub-amostras de $\approx 0,125$ kg. Como queremos que as nossas sub-amostras tenham $\approx 0,250$ kg, iremos juntar os frascos resultantes da divisão 2 a 2.

O funcionamento do divisor de amostras é bastante simples e direto. Coloca-se os frascos, liga-se o equipamento, liga-se o alimentador e coloca-se a amostra (pouco a pouco para prevenir entupimentos) no funil do alimentador⁷. O divisor faz o resto do trabalho, dividindo a amostra em 8 sub-amostras praticamente iguais.

Das 8 sub-amostras obtidas em cada uma das divisões, constitui-se sacos de $\approx 0,250$ kg, juntando os frascos 2 a 2. As massas de cada uma das sub-amostras está apresentada na tabela seguinte:

Sub-amostras (g)	A ₀₁	A ₀₂	A ₀₃	A ₀₄	A ₀₅	A ₀₆	A ₀₇	A ₀₈
A _{0n.1}	254,44	207,90	200,00	262,99	243,20	196,06	283,14	264,14
A _{0n.2}	253,67	208,76	202,18	262,30	245,76	192,84	286,50	260,05
A _{0n.3}	254,76	210,29	200,52	262,23	250,16	198,40	284,01	257,18
A _{0n.4}	254,22	209,50	198,21	262,28	246,06	198,43	282,14	259,72
Σ	1017,09	836,45	800,91	1049,80	985,18	785,73	1135,79	1041,09

Uma vez divididas as sub-amostras, iremos escolher um dos sacos de ≈ 250 g proveniente da divisão de cada um dos 8 sacos de ≈ 1 kg. Estas 8 sub-amostras irão ser analisadas no FRX⁸ para determinar a composição química das amostras. Como o teor em Au deve ser muito pequeno, ele não será determinado por esta análise, obteremos apenas os elementos em maior quantidade.

Foram escolhidas as amostras A01.1, A02.3, A03.2, A04.3, A05.3, A06.4, A07.4 e A08.3 para serem analisadas no FRX.

O funcionamento do equipamento FRX é bastante simples, basta colocar a amostra dentro do equipamento, fechar bem a porta e acionar o gatilho para começar a análise. Foram realizados cinco "tiros" por amostra, com um tempo de análise de 30 segundos em cada tiro. No fim de cada tiro, foi-se alterando a posição da amostra dentro do equipamento, para que fossem analisadas diferentes partes da amostra de forma a que os resultados sejam representativos.

Os resultados das análises foram descarregados em formato .csv. Os dados irão ser posteriormente analisados.



Figura 6: Divisor de amostras PT 100.

⁷ O divisor de amostras conta com o alimentador DR 100 que promove a alimentação contínua de material ao divisor.

⁸ A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica rápida e não destrutiva amplamente usada para determinar a composição elementar de um material que requer apenas uma preparação mínima da amostra.



Figura 7: Equipamento FRX utilizado.

6 Novembro 2024

Hoje foram feitas as análises FRX para as amostras A01.1, A03.2, A05.3 e A08.3. Os valores destas análises serão adicionados (substituídos) aos dados obtidos no dia **31 Outubro 2024**.

A necessidade de refazer as análises para estas amostras assenta no facto de o equipamento não ter feito leituras de alguns elementos em alguns dos 5 tiros realizados. Portanto, é necessário refazer a análise FRX para estas amostras para que a média, que vai ser calculada, seja correta e que os resultados sejam representativos.

Análise dos resultados do FRX

Das análises realizadas, tanto a primeira, do dia **31 Outubro 2024**, como a segunda, do dia **6 Novembro 2024**, foram obtidos ficheiros .csv que continham informação relativa à quantidade (em %) de elementos presentes em cada uma das amostras.

Uma análise foi realizada aos valores obtidos a partir desses ficheiros. Para cada tiro e para cada elemento, identificaram-se e excluíram-se os valores considerados *outliers*⁹, ou seja, aqueles que apresentavam um desvio significativo em relação aos restantes. Essa exclusão permitiu que a média calculada fosse mais representativa das características de cada amostra.

Como resultado dessa análise, foi elaborada a Tabela 3, que apresenta os valores médios das quantidades dos elementos (em %), organizados em ordem decrescente para cada uma das amostras. Apenas os elementos com maior presença foram incluídos:

(%)	A01.1	A02.3	A03.2	A04.3	A05.3	A06.4	A07.4	A08.3
Fe	4,582	4,977	4,480	4,871	4,608	4,268	4,665	4,341
As	1,916	2,052	1,844	2,048	1,908	1,718	1,947	1,777
K	1,531	1,721	1,331	1,629	1,416	1,504	1,947	1,833
Ti	0,211	0,263	0,226	0,247	0,251	0,225	0,270	0,232

Com esta tabela, de forma a ser possível visualizar os dados obtidos graficamente, constrói-se um gráfico de barras com os elementos mais presentes, Fe, As, K e Ti, apresentada na Figura 8.

Os restantes elementos não serão aqui apresentados pois estão presentes numa quantidade muito pequena. Os dados referentes aos restantes elementos podem ser consultados na pasta partilhada do projeto.

⁹ Por exemplo, em alguns tiros, certos elementos tinham quatro valores a rondar os 2 % e um valor a rondar os 0,002 %. Nesses casos, o outlier seria o 0,002 %, que não se comporta como os restantes valores para a mesma amostra.

Tabela 3: FRX - Elementos mais presentes nas amostras.

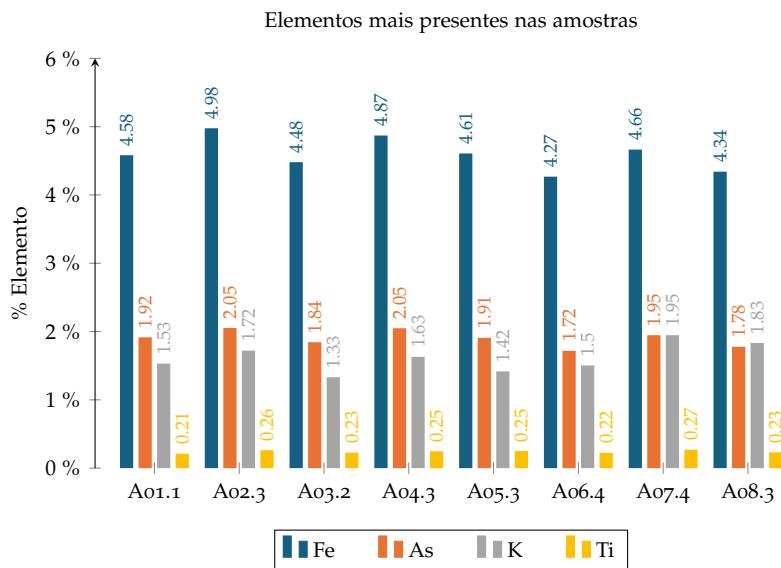


Figura 8: FRX - Elementos mais presentes nas amostras.

7 Novembro 2024

Hoje foi feita a preparação para fazer a digestão ácida¹⁰. Para isso foi escolhida, aleatoriamente, uma sub-amostra de ≈ 250 g para este procedimento. Foi escolhida a amostra A08.3, com 257,18 g.

Como vão ser necessários apenas 50 g de amostra, a A08.3 foi colocada no divisor de amostras - o mesmo da Figura 6.

Do divisor de amostras obteve-se 54,15 g (A08.3.1) que foi depois dividido em cinco copos, cada um com aproximadamente 10 g. Estes cinco copos foram depois colocados na mufla. A mufla foi programada para aquecer até 700 °C, manter os 700 °C durante 1 hora e depois desligar-se automaticamente. As amostras ficam a arrefecer dentro da mufla até ao dia seguinte.

A amostra A08.3 foi reconstituída com o material que não foi para os copos da mufla e foi medida a massa: 215,03 g (com o peso do saco).

No dia seguinte, com a amostra já arrefecida, será realizada a digestão ácida, sendo que o procedimento será posteriormente explicado.

¹⁰ A digestão ácida serve para decompor a matriz mineral da amostra, permitindo a solubilização dos elementos de interesse (neste caso, o ouro e possivelmente outros metais associados) e eliminando interferências que poderiam afetar a análise subsequente por espectrometria de absorção atómica.



Figura 9: Mufla utilizada para aquecer a amostra.

8 Novembro 2024

Retiraram-se as amostras que foram colocadas na mufla no dia 7 Novembro 2024. O material, anteriormente com uma cor beje (como

se pode ver na Figura 2), encontra-se agora com uma cor avermelhada - Figura 10.

O material foi transferido para gobelés brancos para serem submetidos à digestão ácida. A digestão será feita com ácido nítrico, HNO_3 ; e com ácido clorídrico, HCl . A relação vai ser de 1:3, ou seja, 6 ml de HNO_3 para 18 ml de HCl , a 200 °C.

A quantidade especificada de cada ácido é colocada em cada um dos 5 copos da Figura 11, deixando a reação decorrer durante 1 hora e 30 minutos. Serão feitos 3 ataques, ou seja, após cada hora e meia será colocado de novo ácido nítrico e ácido clorídrico. Repete-se esta operação três vezes, totalizando em 4 horas e 30 minutos de reação.

Após o terceiro e último ataque, foram adicionados 4 ml de HCl a cada um os copos. É necessário agora transferir o material dissolvido e separá-lo dos resíduos. Para isso, com o auxílio de uma pinça, retirou-se o copo da areia, agitou-se um pouco o líquido no interior e transferiu-se cuidadosamente para um balão volumétrico de 50 ml tendo cuidado para parar de verter quando a cor do líquido passar de laranja para um verde acinzentado (o material verde acinzentado é o resíduo). O restante volume do balão volumétrico foi preenchido com água destilada.

O resíduo foi colocado numa placa de Petri. Colocou-se um pouco de água destilada no copo para facilitar a transferência do resíduo para a placa. Fez-se isto para cada um dos 5 copos, resultando nas amostras apresentadas na Figura 12.

Posteriormente será feita a filtragem do licor e do resíduo, do material presente nos balões volumétricos, para depois se proceder à absorção atómica. Ainda será decidido o que será feito ao resíduo, pode possivelmente ser descartado.

12 Novembro 2024

Hoje realizou-se a filtração do material proveniente da digestão ácida realizada no dia 8 Novembro 2024. Para isso utilizou-se um Kitsato¹¹, um filtro de membrana e o porta-filtro (não me recordo no nome). Este sistema foi conectado a uma bomba para se realizar a filtração em vácuo.

Foram colocadas as amostras da Figura 12, cuidadosamente, no sistema de filtração, agitando o balão volumétrico para que o resíduo que estava depositado no fundo e o líquido se misturassem.

Foram realizadas duas filtrações para cada amostra.

O resíduo sólido foi colocado numa placa de Petri e embrulhado em Parafilm. A *aqua regia* foi armazenada para análise posterior.



Figura 10: Amostra após a mufla.



Figura 11: Amostra a ser atacada com *aqua regia*.



Figura 12: Amostra após a digestão.

¹¹ O balão kitsato é um tipo de vidraria de laboratório. Normalmente usado com um filtro de Büchner em filtrações em vácuo.

FORA DO LABORATÓRIO decidiu-se fazer um estudo prévio dos conceitos teóricos relativos à absorção atómica, para que, na altura de efetuar a análise, os conhecimentos básicos estejam consolidados e que se perceba o funcionamento do equipamento.

Espetroscopia

Antes de falarmos sobre absorção atómica, devemos ter em consideração o conceito de espetroscopia. A espetroscopia é a interação entre radiação¹² e matéria. Isto acontece, quando os eletrões absorvem uma quantidade discreta de energia que os faz transitar, ou excitar, para órbitas atómicas de maior energia. A energia que é absorvida pelos eletrões é sempre igual à diferença de energia entre as órbitas de transição.

É importante ter em consideração que órbitas de diferentes elementos têm níveis de energia diferentes. Isto faz com que a quantidade de energia que é absorvida pelos eletrões seja também diferente para diferentes elementos. Quando os eletrões excitados voltam para a sua órbita original, vão emitir a mesma quantidade de energia que foi previamente absorvida, sob a forma de radiação eletromagnética¹³.

Sendo assim, como a quantidade de energia **absorvida** varia para diferentes elementos, a quantidade de energia **emitida** também varia para diferentes elementos.

Espetroscopia de absorção Atómica

A espetroscopia de absorção atómica¹⁴, ou apenas absorção atómica, é uma técnica quantitativa que analisa a concentração de iões metálicos numa amostra, pelo uso de espetroscopia.

Os eletrões nos iões e átomos metálicos podem absorver REM para transitarem para órbitas de maior energia, como demonstrado na Figura 13. A absorção atómica baseia-se no facto de que a quantidade de iões metálicos determina a quantidade de energia que é absorvida. Mais iões metálicos existentes, maior a absorção de energia.

A absorção atómica é uma técnica extremamente sensível, pois é capaz de determinar e medir a presença de espécies metálicas através da quantidade de REM absorvida, mesmo em amostras com uma quantidade mínima de metal.

A relação entre a quantidade de iões metálicos ou de átomos presentes numa amostra e a quantidade de radiação que é absorvida é dada pela Lei de Beer-Lambert¹⁵, que diz que a quantidade de REM absorvida é **diretamente proporcional** à concentração de iões metálicos ou átomos. Ou seja, se a concentração de iões metálicos

¹² O termo radiação, em física, apenas significa a propagação de energia de um ponto a outro. Por vezes este termo é usado comumente com outra conotação.

¹³ Radiação eletromagnética, ou REM, pode ser classificada de acordo com a sua frequência, a partir da qual diferentes comprimentos de onda estão associados, nas seguintes faixas: ondas de rádio, micro-ondas, radiação terahertz, radiação infravermelha, luz visível, radiação ultravioleta, raios X e radiação gama.

¹⁴ Ou AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*.

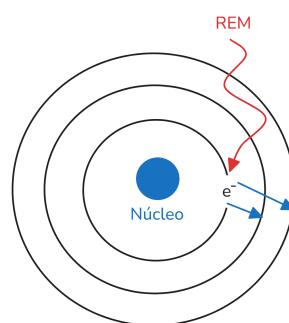


Figura 13: Transição de eletrões para diferentes níveis de energia.

¹⁵ A Lei de Beer-Lambert, também conhecida como Lei de Beer ou Lei de Beer-Lambert-Bouguer é uma relação empírica que, na ótica, relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por ela.

ou átomos for baixa a absorção de energia também será baixa; se a concentração for alta a absorção de energia também será alta. Assim, muito resumidamente, ao medir a quantidade de REM que é absorvida é possível calcular a concentração de um metal em específico.

13 Novembro 2024

Hoje efetuou-se a absorção atómica. O equipamento utilizado foi o da Figura 14.

É necessário fazer uma preparação prévia do equipamento para se realizar a análise, cerca de uma ou duas horas deve ser suficiente. Os procedimentos necessários para o funcionamento correto do equipamento são bastante extensos e portanto não serão aqui abordados, no entanto deixa-se aqui [o manual de funcionamento](#). Também existe um guia de manuseamento, bastante detalhado, disponível no laboratório.

Foi realizada uma curva de calibração, com soluções padrão de diferentes concentrações em Au, desde 2 ppm a 10 ppm. A curva está apresentada na Figura 15.

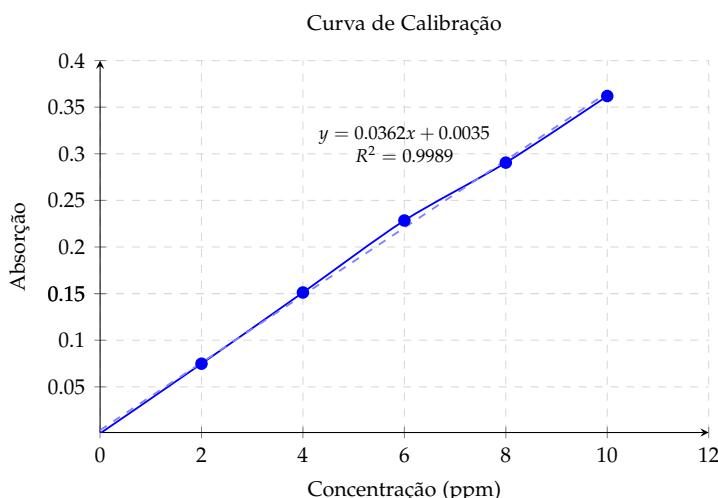


Figura 14: Equipamento para AAS (Analytik Jena ZEEnit 700P Furnace Vision).

Figura 15: Curva de calibração - Absorção Atómica.

Inicialmente, foi realizada uma medição com água destilada, com o intuito de verificar a ausência de contaminantes residuais e garantir a estabilidade da linha de base do equipamento. De seguida, procedeu-se à análise da primeira amostra. Após cada medição, uma nova leitura foi realizada com água destilada, assegurando a limpeza do sistema de introdução e prevenindo interferências na análise subsequente. Esse processo foi repetido para cada uma das cinco amostras, intercalando medições com água entre as leituras de cada amostra.

No fim da análise das cinco amostras, obteve-se os valores de ab-

sorção de cada uma das amostras. Com esses valores, substituiu-se na reta da curva de calibração para se obter os valores de concentração em Au.

$$\text{Absorção} = 0,0362 \times \text{Concentração} + 0,0035$$

Dessa forma, obteve-se a Tabela 4 referente às concentrações em Au na fase líquida das cinco amostras.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)
Dig. 1	0,08427	2,23
Dig. 2	0,06505	1,70
Dig. 3	0,07377	1,94
Dig. 4	0,06751	1,77
Dig. 5	0,08440	2,23

Tabela 4: Concentração em Au na fase líquida.

Com estes valores da concentração em Au na fase líquida, foi calculado, pela professora, o teor em Au da amostra (alimentação).

Amostra	Conc. (mg/L)	Qt. metal na sol. (mg)	Teor Au (mg/g)	Teor Au (%)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	2,23	0,1115	0,01115	0,001115	11,15
Dig. 2	1,7	0,085	0,0085	0,00085	8,5
Dig. 3	1,94	0,097	0,0097	0,00097	9,7
Dig. 4	1,77	0,0885	0,00885	0,000885	8,85
Dig. 5	2,23	0,1115	0,01115	0,001115	11,15

Sendo que a média dos teores em Au é de **9,87 ppm**.

Parte II: Lixiviações Preliminares

15 Novembro 2024

Hoje realizou-se a lixiviação com **Tiossulfato** do restante material da amostra A08.3, a mesma utilizada na digestão ácida - **8 Novembro 2024**.

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

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

A lixiviação será feita com uma razão sólido/líquido de 1 para 2 ($S/L = 1/2$) e será utilizado 200 g de minério.

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:

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

Num balão volumétrico de 250 mL foi colocado 15 mL de amónia 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 tiossulfato 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 + amónia a 25 %) ao gobelé com o tiossulfato 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 lixiviado (200,00 g), da amostra A08.3. O minério foi colocado dentro do reator de borossilicato. 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 mediu-se o pH (7,25) e o Eh (-86,0 mV - valor medido; 133 mV - valor convertido).

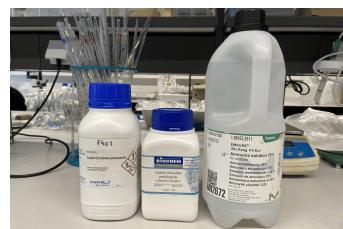


Figura 16: Reagentes utilizados na lixiviação.



Figura 17: 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 18.

O material, já lavado e filtrado (Figura 19), 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.

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 1,616 mg/L; água de lavagem - 0,255 mg/L; resíduo (média) - 9,94 ppm.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Tiosulfato

Hoje realizou-se a digestão ácida do resíduo de lixiviação com tiosulfato de sódio pentahidratado, do dia 15 Novembro 2024.

Foi seguido o mesmo procedimento do dia 8 Novembro 2024.

Utilizou-se a mesma relação de ácido sulfúrico e ácido nítrico, 1:3. Ou seja, 6 mL de HNO₃ 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.

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 18: Licor de lixiviação e água de lavagem (Tiosulfato).



Figura 19: Resíduo sólido da lixiviação (Tiosulfato).

Ver o procedimento em detalhe para mais informação.

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

Após a análise na absorção atómica, obteve-se a Tabela 5 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com Tiossulfato:

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,06004	1,96	9,8221
Dig. 2	0,06407	2,09	10,4402
Dig. 3	0,06463	2,11	10,5261
Dig. 4	0,05436	1,79	8,9509
Dig. 5	0,06083	1,99	9,9433

Tabela 5: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Tiossulfato.

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**1,616 mg/L**) e da água de lavagem (**0,255 mg/L**).

22 Novembro 2024

Hoje realizou-se a lixiviação com **Tioreia** ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) de um dos restantes sacos de ≈ 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*”¹⁶. 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:

- Tioreia, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ - 100 g/kg de minério;
- Sulfato de ferro (III) penta-hidratado, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0,5 g/kg de minério;
- Ácido sulfúrico, H_2SO_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.

Foi realizado o cálculo da quantidade de reagentes necessários, para as concentrações estipuladas. Para o caso do sulfato de

¹⁶ S Ubaldini, P Fornari, R Massidda, and C Abbruzzese. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1):113–124, 1998

ferro (III), como a concentração utilizada no artigo era muito baixa, utilizou-se sulfato de ferro (III) penta-hidratado. Portanto, ajustou-se os cálculos tendo em consideração esta alteração.

A quantidade de reagentes utilizada foi a seguinte:

- $m_{[CH_4N_2S]} = 10\text{ g};$
- $m_{[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O]} = 0,0612\text{ g};$
- $V_{[H_2SO_4]} = 1,85\text{ mL}.$

No reator de borossilicato, foi adicionado 500 mL de água destilada e 10 g de CH_4N_2S . Dissolveu-se a tioureia com auxílio do agitador mecânico e ajustou-se o pH, adicionando 1,85 ml de H_2SO_4 , o que resultou num pH = 1,3. Após acidificar a solução, adicionou-se $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ 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 H_2SO_4 conforme necessário.

Adicionou-se, durante as 6 horas de lixiviação, 1,465 mL de H_2SO_4 . No total adicionou-se 3,315 mL de H_2SO_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 H_2SO_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 21.

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

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 H_2SO_4 até que a solução se apresentou com pH de 1,3.



Figura 20: Lixiviação com tioureia a decorrer.

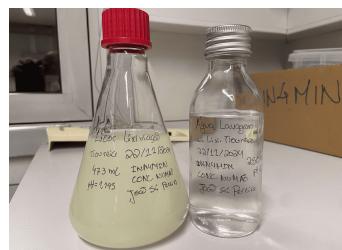


Figura 21: Licor de lixiviação e água de lavagem (Tioureia).

dentro da estufa (desligada), durante o fim de semana. O papel de filtro utilizado nas duas filtragens, pesavam 2,40 g e 2,33 g¹⁷.

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.

¹⁷ 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.

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 1,108 mg/L; água de lavagem - 0,1071 mg/L; resíduo (média) - 8,71 ppm.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Tioureia

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 **7 Novembro 2024** e **8 Novembro 2024**, respetivamente.

Após a análise na absorção atómica, obteve-se a Tabela 6 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com Tioureia.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,06242	2,04	10,2000
Dig. 2	0,04530	1,51	7,5500
Dig. 3	0,05001	1,66	8,3000
Dig. 4	0,05425	1,79	8,9500
Dig. 5	0,05173	1,71	8,5500

Tabela 6: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Tioureia.

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**1,108 mg/L**) e da água de lavagem (**0,1071 mg/L**).

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 A08.1.

Para a elaboração do procedimento desta lixiviação, foi tomado em consideração o artigo “*Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution*”¹⁸. 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.

Utilizou-se 200 g de minério da amostra A08.1, 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 °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:

- $m_{[NaBr]} = 8,8$ g;
- $V_{[HCl]} = 2,57$ mL;
- $V_{[NaOCl]} = 22,8$ 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. Regulou-se a

¹⁸ 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



Figura 22: Lixiviação com Bromo a decorrer.

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

agitação para 400 rpm¹⁹ e deixou-se a trabalhar durante 5 minutos. Após os 5 minutos, mediou-se rapidamente o pH (0,231) para evitar fugas de bromo. Deixou-se a lixiviação decorrer durante as 6 horas, verificando periodicamente a estabilidade do reator.

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, mediou-se o volume de licor filtrado (93 mL) e mediou-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. Mediou-se o volume de água de lavagem filtrada (480 mL) e mediou-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 °C durante 8 horas, sendo que após este tempo ficou dentro da estufa durante a noite.

Após estar seco (Figura 23), 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.

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 3,694 mg/L; água de lavagem - 0,512 mg/L; resíduo (média) - 9,13 ppm.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Bromo

Após se realizar as digestões ácidas²⁰ do resíduo sólido lixiviado com brometo de sódio, analisou-se na absorção atómica.

Após a análise na AAS, obteve-se a Tabela 7 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com brometo de sódio.

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**3,694 mg/L**) e da água de lavagem (**0,512 mg/L**).

¹⁹ 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.



Figura 23: Resíduo sólido lavado e filtrado, seco (Bromo).

²⁰ O procedimento para a digestão ácida foi o mesmo realizado no dia **8 Novembro 2024**.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,06447	1,82	9,0761
Dig. 2	0,06392	1,80	8,9971
Dig. 3	0,06366	1,79	8,9598
Dig. 4	0,06702	1,89	9,4425
Dig. 5	0,06505	1,83	9,1595

Tabela 7: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Brometo de sódio.

29 Novembro 2024

Hoje foi realizada a lixiviação com **Citrato de Sódio di-hidratado**, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7$, do último saco de ≈ 250 g da amostra A08, o saco A08.2.

A lixiviação foi realizada com citrato de sódio di-hidratado, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7$, tiosulfato de sódio penta-hidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, tiosulfato de cobre penta-hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, e hidróxido de sódio, NaOH . As concentrações dos reagentes utilizados (Figura 24) foi a seguinte:

- $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7 = 0,2 \text{ M}$;
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 0,2 \text{ M}$;
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 0,1 \text{ M}$;
- $\text{NaOH} = 1 \text{ M}$.

A lixiviação será feita com uma razão sólido líquido de 1 para 5 ($S/L = 1/5$) e será utilizado 100 g de minério.

A lixiviação foi efetuada a 90°C , com uma agitação de 450 rpm, durante 9 horas. Foi utilizado um reator de borossilicato de 500 mL.

As quantidades de reagentes adicionadas foram as seguintes:

- $m_{[\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7]} = 21,41 \text{ g}$;
- $m_{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]} = 24,83 \text{ g}$;
- $m_{[\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]} = 12,48 \text{ g}$.

Num gobelé, foi medida a massa de citrato de sódio di-hidratado (21,41 g), a massa de tiosulfato de sódio penta-hidratado (24,83 g) e a massa de sulfato de cobre penta-hidratado (12,48 g) que vão ser utilizados. Num balão volumétrico de 500 mL foi medido o volume de água destilada de forma a respeitar a relação sólido líquido (500 mL). Colocou-se um pouco dessa água num gobelé com os reagentes e agitou-se com uma vareta de vidro, de forma a dissolver os reagentes e homogeneizar a solução.



Figura 24: Reagentes utilizados na lixiviação (citrato).

Será preparada uma solução de NaOH a 1 M, para ser adicionado pouco a pouco à solução de lixiviação para garantir um pH de 11.

Uma vez dissolvidos os reagentes, foi medida a massa de minério a ser lixiviado (100 g), da amostra A08.2. O minério foi colocado no reator de borossilicato com 4 aberturas, montou-se o agitador mecânico e colocou-se a solução de lixiviação com os reagentes dissolvidos no reator. Definiu-se uma rotação de 450 rpm e deu-se início à lixiviação às 10h15. Passado 2 minutos, mediu-se o pH (1,704).

Adicionou-se 2,5 mL de NaOH a 1 M com uma pipeta de 1 mL. **Não houve alterações no valor de pH.**

Preparou-se uma solução de NaOH a 5 M, adicionou-se 22 gotas com uma pipeta *Pasteur*. **Não houve alterações no valor de pH.**

Preparou-se uma solução de NaOH a 10 M, adicionou-se 14 gotas com uma pipeta *Pasteur*. **Não houve alterações no valor de pH.**

Foi-se medindo o pH de hora em hora. O valor de pH não subiu nem desceu durante as 9 horas de lixiviação, manteve-se sempre perto de 1,7.

No fim das 9 horas de lixiviação, mediu-se novamente o pH (1,633). 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 - 500 mL.

O resíduo sólido filtrado foi lavado com 250 mL de água²¹. Colocou-se o resíduo de novo no reator, adicionou-se 250 mL de água destilada e ligou-se o agitador, deixando-se a lavar durante 30 minutos com uma velocidade de agitação de 450 rpm.

Após os 30 minutos, filtrou-se novamente o material agora lavado. Mediu-se o volume de solução de água de lavagem - 249 mL e mediu-se o pH - 2,794.

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

O material, já lavado e filtrado, foi colocado numa estufa a 60 °C secar durante 8 horas. Deixou-se dentro da estufa durante o fim de semana.

Após estar seco (Figura 25), mediu-se a massa - 90,21 g (já a descontar o vidro de relógio e o papel de filtro). Reservou-se.

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

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 1,00 mg/L; água de lavagem - 0,110 mg/L; resíduo (média) - 5,11 ppm.

Após se ter adicionado uma quantidade significativa de NaOH a diferentes concentrações e não se ter verificado alterações no valor de pH, decidiu-se continuar com a lixiviação com um pH ácido (cerca de 1,7) para não alterar mais a relação sólido líquido.

²¹ Relação sólido líquido para a lavagem, S/L = 1/2,5.



Figura 25: Resíduo sólido da lixiviação seco (citra).

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Citrato

Após se realizar as digestões ácidas²² do resíduo sólido lixiviado com citrato, analisou-se na absorção atómica.

Após a análise na AAS, obteve-se a Tabela 8 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com Citrato:

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,03469	0,96	4,7974
Dig. 2	0,03751	1,04	5,2026
Dig. 3	0,04389	1,22	6,1193
Dig. 4	0,03482	0,96	4,8161
Dig. 5	0,03338	0,92	4,6092

²² O procedimento para a digestão ácida foi o mesmo realizado no dia 8 Novembro 2024.

Tabela 8: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Citrato.

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**1,00 mg/L**) e da água de lavagem (**0,11 mg/L**).

Resultados das Lixiviações Preliminares

Tiossulfato

Após analisar o licor de lixiviação, a água de lavagem e as digestões ácidas dos resíduos sólidos da lixiviação na absorção atómica, obteve-se os seguintes resultados para a primeira lixiviação realizada com Tiossulfato (dia 15 Novembro 2024):

Teor Alim. (ppm)	Rendimento fase líquida	Rendimento fase sólida	Teor Resíduo (ppm)
9,87	36,54 %	-0,71 %	9,94

Tabela 9: Teor da alimentação original (Tiossulfato).

O teor em Au do resíduo de lixiviação é superior ao teor em Au da alimentação. Isto indica que houve erros, ou na digestão ácida da alimentação, ou na amostragem do material.

Como o ouro está presente numa quantidade muito pequena, a probabilidade de erros durante a amostragem é elevada. Provavelmente, durante a separação, a parte da amostra que continha menos Au foi utilizada na digestão ácida.

Aliás, isto é ainda mais comprovado pelo facto de que o saco A08.3 foi utilizado para a lixiviação com Tiossulfato e para a digestão ácida da alimentação. Ou seja, os valores deveriam ser iguais, visto que se trata do mesmo material.

Dessa forma, calculou-se o teor da alimentação de acordo com os valores do teor em Au do resíduo de lixiviação e do licor e água de lavagem, obtendo-se a Tabela 10.

Teor Alim. compatibilizado (ppm)	Rendimento fase líquida
13,55	26,62 %

Tabela 10: Teor da alimentação compatibilizado (Tiosulfato).

O rendimento compatibilizado é muito baixo (26,62 %). Deverão ser averiguados os fatores que podem ter influenciado os resultados obtidos e desenvolver um plano de lixiviação que permita obter melhores rendimentos.

Tioureia

Após analisar o licor de lixiviação, a água de lavagem e as digestões ácidas dos resíduos sólidos da lixiviação na absorção atómica, obteve-se os seguintes resultados para a primeira lixiviação realizada com Tioureia (dia 22 Novembro 2024):

Teor Alim. (ppm)	Rendimento fase líquida	Rendimento fase sólida	Teor Resíduo (ppm)
9,87	59,98 %	11,75 %	8,71

Tabela 11: Teor da alimentação original (Tioureia).

Realizou-se também a compatibilização do teor da alimentação, tendo em conta os valores de teor em Au obtidos pelas análises do licor, da água de lavagem e do resíduo sólido da lixiviação:

Teor Alim. compatibilizado (ppm)	Rendimento fase líquida
14,63	40,47 %

Tabela 12: Teor da alimentação compatibilizado (Tioureia).

Neste ensaio já se observa rendimentos mais elevados, no entanto continuam a ser inferiores aos rendimentos obtidos no artigo científico²³ utilizado para elaborar o procedimento. Obtivemos um rendimento (compatibilizado) de 40,47 %, enquanto que no artigo obtêm rendimentos de 85 %.

Existem vários fatores que se pensa terem influenciado estes resultados. O primeiro é que não se tem a certeza se a concentração de ferro se refere à concentração de Fe ou de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

O segundo é que se suspeita de uma quantidade de reagente insuficiente. Pode ser que a quantidade de tioureia utilizada seja insuficiente para lixiviar o material. Uma solução será aumentar a quantidade de Tioureia adicionada.

²³ S Ubaldini, P Fornari, R Massidda, and C Abbruzzese. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1):113–124, 1998

Outro fator pode ser a temperatura. No artigo são realizadas lixiviações a diferentes temperaturas (20°C , 40°C e 60°C). Apesar de estar claro no artigo que a lixiviação a diferentes temperaturas não apresentam aumentos significativos no rendimento.

Bromo

Após analisar o licor de lixiviação, a água de lavagem e as digestões ácidas dos resíduos sólidos da lixiviação na absorção atómica, obteve-se os seguintes resultados para a primeira lixiviação realizada com Brometo de sódio (dia **27 Novembro 2024**).

Teor Alim. (ppm)	Rendimento fase líquida	Rendimento fase sólida	Teor Resíduo (ppm)
9,87	29,85 %	7,53 %	9,127

Tabela 13: Teor da alimentação original (Brometo de Sódio).

Realizou-se também a compatibilização do teor da alimentação, tendo em conta os valores de teor em Au obtidos pelas análises do licor, da água de lavagem e do resíduo sólido da lixiviação:

Teor Alim. compatibilizado (ppm)	Rendimento fase líquida
10,79	15,41 %

Tabela 14: Teor da alimentação compatibilizado (Brometo de Sódio).

Novamente, observa-se valores de rendimento muito baixos comparados aos obtidos no artigo científico²⁴ seguido. Obteve-se um rendimento (compatibilizado) de 15,41 %, enquanto que no artigo obtém rendimentos de 73 %.

Relativamente a fatores que possam ter influenciado os valores obtidos, coloca-se a hipótese de fuga de bromo quando se realizou a medição do pH (apesar de não se ter verificado “vapor laranja” a sair do reator de borossilicato). Outra hipótese pode ser a fuga gradual de bromo pela abertura entre a rolha e o agitador mecânico. Mesmo tendo sido utilizada uma rolha nova, verificou-se que com a rotação do agitador, a abertura da rolha foi gradualmente aumentando. Verificou-se, também, resíduo que escorreu pela parte de fora do reator quando se retirou este do banho maria para realizar a filtração. Não se sabe²⁵ como é que foi possível a fuga de qualquer tipo de material (gás ou líquido), tendo-se selado fortemente o reator de borossilicato.

²⁴ 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

²⁵ Apenas a colocar hipóteses.

Citrato

Após analisar o licor de lixiviação, a água de lavagem e as digestões ácidas dos resíduos sólidos da lixiviação na absorção atómica, obteve-se os seguintes resultados para a primeira lixiviação realizada com Citrato (dia **29 Novembro 2024**).

Teor Alim. (ppm)	Rendimento fase líquida	Rendimento fase sólida	Teor Resíduo (ppm)
9,87	53,43 %	48,24 %	5,11

Tabela 15: Teor da alimentação original (Citrato).

Realizou-se também a compatibilização do teor da alimentação, tendo em conta os valores de teor em Au obtidos pelas análises do licor, da água de lavagem e do resíduo sólido da lixiviação:

Teor Alim. compatibilizado (ppm)	Rendimento fase líquida
15,78	67,63 %

Tabela 16: Teor da alimentação compatibilizado (Citrato).

No caso do citrato, surpreendentemente, obtivemos rendimentos superiores aos outros três ensaios. Surpreendentemente porque devido ao que ocorreu durante o ensaio²⁶, esperava-se piores resultados. Supõe-se que a alteração da cor durante a lixiviação seja devido à presença de reagentes utilizados no tratamento anterior a que o minério foi sujeito²⁷. No entanto, foi o ensaio que até agora apresentou melhores resultados relativamente ao rendimento (67,63 %).

De notar que o rendimento de 67,63 % obtido é para o teor da alimentação compatibilizado, que tem um valor de 15,78 ppm, consideravelmente superior ao teor da alimentação original (9,87 ppm). Possivelmente, a amostra utilizada (A08.2) na lixiviação com citrato tenha uma concentração em Au superior às restantes. Sobrou cerca de 159 g de material dessa amostra que não foi lixiviado. Será prudente realizar uma outra lixiviação com citrato dessa mesma amostra, para confirmar os resultados obtidos e verificar se ocorre novamente a alteração da cor.

²⁶ Alteração da cor da polpa para preto. Ver resíduo sólido da lixiviação, Figura 25.

²⁷ O minério da mina do Numão com que se está a trabalhar é um pré-concentrado que foi submetido a tratamentos hidrometalúrgicos anteriores, como a flutuação.

Parte III: Segunda Etapa de Lixiviações

Digestão ácida de um novo saco de material

Nesta segunda etapa de lixiviações irá ser utilizado um novo saco de material, pois o material restante do saco A08 foi utilizado nos ensaios preliminares.

Para isso, é necessário selecionar um saco aleatório e analisar a teor em ouro desta nova “alimentação”.

Selecionou-se o saco A04.3 e procedeu-se à digestão ácida do material, seguindo o procedimento do dia **7 Novembro 2024** e do dia **8 Novembro 2024**.

Após a digestão ácida, procedeu-se à análise na absorção atómica. Da qual se obteve a seguinte tabela referente às concentrações em Au do saco A04.3.

Uma das digestões ácidas partiu-se e portanto apenas foi possível analisar 4 das 5 digestões efetuadas. No entanto, como os valores obtidos são bastante próximos, considerou-se que a média dos teores em Au é representativa.

Amostra	Conc. (mg/L)	Qt. metal na sol. (mg)	Teor Au (mg/g)	Teor Au (%)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	1,91	0,0955	0,0096	0,0010	9,550
Dig. 2	1,85	0,0925	0,0093	0,0009	9,250
Dig. 3	1,99	0,0995	0,0100	0,0010	9,950
Dig. 4	1,77	0,0885	0,0089	0,0009	8,850

Sendo que a média dos teores em Au é **de 9,40 ppm**.

4 Dezembro 2024

Hoje realizou-se o segundo ensaio de lixiviação com Tioureia. Utilizou-se o material restante do saco A08.4, o mesmo material utilizado na lixiviação com Tioureia do dia **22 Novembro 2024**.

Como dito anteriormente, suspeita-se que os resultados não satisfatórios obtidos no ensaio preliminar com Tioureia sejam consequência de uma quantidade de reagentes insuficiente. Nesse sentido, neste segundo ensaio, colocou-se o dobro da concentração de cada um dos reagentes para que se possa verificar se esse foi o problema.

Portanto, as concentrações utilizadas foram as seguintes:

- Tioureia, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ - 200 g/kg de minério;
- Sulfato de ferro (III) penta-hidratado, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0,5 g/kg de minério;
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 - o necessário para obter uma solução com $\text{pH} = 1$.

Utilizou-se 100 g de material restante do saco A08.4, para a lixiviação. Foi utilizada uma relação sólido-líquido de 1 para 5 (S/L =



Figura 26: Reagentes utilizados na lixiviação com Tioureia, ensaio 2.

1/5), portanto para 100 g de sólido teremos 500 mL de líquido.

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

A quantidade de reagentes adicionada foi a seguinte:

- $m_{[CH_4N_2S]} = 20\text{ g};$
- $m_{[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O]} = 0,123\text{ g};$
- $V_{[H_2SO_4]} = 1,7\text{ mL para ajustar pH} = 1.$

No reator de borossilicato, foi adicionado 500 mL de água destilada e 20 g de CH_4N_2S . Dissolveu-se a CH_4N_2S e ajustou-se o pH, adicionando 1,7 mL de H_2SO_4 , que resultou num pH = 1,251. Após acidificar a solução, adicionou-se $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ e o minério no reator, regulando o agitador para 350 rpm e dando início à lixiviação às 10h40.

Após 5 minutos de lixiviação, interrompeu-se a agitação e mediu-se o pH (1,315). Foi-se verificando o pH ao longo da lixiviação, para garantir que a solução se encontrava com pH = 1, adicionando H_2SO_4 sempre que necessário.

Adicionou-se, durante as 6 horas de lixiviação, 0,6 mL de H_2SO_4 . No total, adicionou-se 2,3 mL de H_2SO_4 , sendo que 1,7 mL foram adicionados antes da lixiviação e 0,6 mL durante a lixiviação para manter o pH = 1.

Foi preparada uma solução de lavagem com água destilada acidificada (pH = 1,099). A relação S/L para lavagem foi de 1/1,5, ou seja, 150 mL de solução de lavagem para 100 g de minério.

Uma vez terminada a lixiviação, filtrou-se o material com um sistema de filtragem composto por um filtro de Büchner, um balão Kitasato, papel de filtro e bomba de vácuo. Filtrou-se a solução, mediu-se o volume de licor filtrado (495 mL) e mediu-se o pH do licor (1,801).

Irão ser efetuadas duas lavagens, portanto colocou-se o sólido filtrado novamente no reator de borossilicato e adicionou-se 150 mL de solução de lavagem. Deixou-se a lavar durante 30 minutos, com agitação de 350 rpm. Uma vez terminada a lavagem, filtrou-se novamente com o mesmo sistema de filtragem. Mediú-se o volume da água de lavagem (150 mL) e mediu-se o pH da água de lavagem (pH = 1,232).

Colocou-se o sólido filtrado novamente no reator de borossilicato e adicionou-se 150 mL de solução de lavagem, para efetuar a segunda lavagem. Deixou-se a lavar durante 30 minutos, com agitação de 350 rpm. Uma vez terminada a lavagem, filtrou-se novamente com o mesmo sistema de filtragem. Mediú-se o volume

As alterações feitas em relação ao ensaio preliminar foram a temperatura (de 60 °C para temperatura ambiente), a concentração de tioureia (de 100 g/kg para 200 g/kg) e a concentração de sulfato de ferro (III) penta-hidratado (de 0,5 g/kg para 1 g/kg).



Figura 27: Licor de lixiviação e águas de lavagem da lixiviação com Tioureia, ensaio 2.

Ocorreu novamente precipitação de sólido nos frascos de armazenamento do licor de lixiviação e das águas de lavagem. Ver Figura 28.

da água de lavagem (150 mL) e mediu-se o pH da água de lavagem ($\text{pH} = 1,216$).

Tanto o licor de lixiviação como as águas de lavagem foram guardados em frascos devidamente identificados para posterior análise.

O sólido filtrado foi colocado numa placa de Petri e deixado a secar na estufa a 60 °C durante 10 horas.

Após estar seco, mediu-se a massa do resíduo de lixiviação, subtraindo as massas dos papéis de filtro - 89,49 g.

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

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 1,088 mg/L; Água de lavagem 1 - 0,64 mg/L; Água de lavagem 2 - 0,13 mg/L; resíduo (média) - 6,90 ppm.



Figura 28: Precipitado no licor de lixiviação com Tioureia, ensaio 2.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Tioureia, ensaio 2

Hoje realizou-se as digestões ácidas do resíduo sólido proveniente da lixiviação com Tioureia, ensaio 2, do dia **4 Dezembro 2024**.

O procedimento seguido para a preparação da amostra para ser colocada na mufla e da digestão ácida em si foi os do dia **7 Novembro 2024** e **8 Novembro 2024**, respetivamente.

Após a análise na absorção atómica, obteve-se a Tabela 17 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com Tioureia, ensaio 2.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,02813	1,01	5,0587
Dig. 2	0,04310	1,54	7,7224
Dig. 3	0,04126	1,48	7,3950
Dig. 4	0,04119	1,48	7,3826
Dig. 5	0,03875	1,39	6,9484

Tabela 17: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Tioureia, ensaio 2.

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**1,088 mg/L**), da água de lavagem 1 (**0,64 mg/L**) e da água de lavagem 2 (**0,13 mg/L**).

11 Dezembro 2024

Hoje realizou-se a segunda lixiviação com Citrato de Sódio di-hidratado, $C_6H_7NaO_7$. Utilizou-se o material que sobrou do ensaio preliminar, realizado no dia 29 Novembro 2024, o saco A08 . 2.

Utilizou-se os mesmos reagentes: citrato de sódio di-hidratado, $C_6H_7NaO_7$; tiosulfato de sódio penta-hidratado $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$; sulfato de cobre penta-hidratado, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$; hidróxido de sódio, $NaOH$. As concentrações de cada um dos reagentes foi a seguinte:

- $C_6H_7NaO_7 = 0,2\text{ M}$;
- $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O = 0,1\text{ M}$;
- $CuSO_4 \cdot 5 H_2O = 0,1\text{ M}$;
- $NaOH = 5\text{ M e }15\text{ M}$.

A lixiviação foi realizada com uma relação sólido-líquido de 1 para 5 ($S/L = 1/5$) e foi utilizado 100 g de minério.

A lixiviação foi efetuada a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma agitação de 400 rpm, durante 9 horas.

As quantidades de reagentes adicionadas foram as seguintes:

- $m_{[C_6H_7NaO_7]} = 21,41\text{ g}$;
- $m_{[Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O]} = 12,41\text{ g}$;
- $m_{[CuSO_4 \cdot 5 H_2O]} = 12,48\text{ g}$.

Num gobelé, foi medida a massa de citrato de sódio di-hidratado (21,41 g), a massa de tiosulfato de sódio penta-hidratado (12,41 g) e a massa de sulfato de cobre penta-hidratado (12,48) que vão ser utilizados. Num balão volumétrico de 500 mL foi medido o volume de água necessário para respeitar a relação sólido-líquido.

Colocou-se, no reator de borossilicato, os 500 mL de água destilada e juntou-se os reagentes sólidos. Colocou-se o agitador mecânico, regulado a 400 rpm e dissolveu-se os reagentes na água destilada, antes de se colocar o minério.

Mediu-se o pH da solução de lixiviação, sem o minério ($pH = 2,895$). Adicionou-se uma solução²⁸ de $NaOH$, para que o pH da solução de lixiviação estivesse dentro do intervalo [7; 11]. O pH medido da solução de lixiviação sem o minério, após a adição de 3,4 mL de $NaOH$ a 5 M e 2,15 mL de $NaOH$ a 15 M, foi de 11,85.

Uma vez ajustado o pH, adicionou-se as 100 g de minério à solução de lixiviação e deu-se início à lixiviação, pelas 10h30. Deixou-se lixiviar durante 5 minutos e mediu-se novamente o pH (5,8).

As alterações feitas em relação ao ensaio preliminar foram a concentração do tiosulfato de sódio penta-hidratado (de 0,2 M para 0,1 M) e a temperatura de lixiviação (de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $70\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Figura 29: Reagentes utilizados na segunda lixiviação (citrato).

²⁸ Na verdade, foram adicionadas duas soluções com diferentes concentrações. Primeiramente uma solução de $NaOH$ a 5 M, mas como o pH continuava fora do intervalo desejado após se adicionar uma quantidade considerável, trocou-se para uma solução a 15 M, para prevenir alterações na relação sólido-líquido.

Ajustou-se novamente o pH, pela adição 1,85 mL de NaOH a 15 M, até que o pH fosse de 7,246.

Foi-se medindo o pH de hora em hora. O valor de pH manteve-se constante, pelo que não foi necessário adicionar mais NaOH durante a lixiviação.

No fim das 9 horas de lixiviação, filtrou-se a solução com um sistema de filtragem composto por um filtro de Büchner, um balão Kitasato, papel de filtro e bomba de vácuo. Filtrou-se e mediu-se o volume de licor de lixiviação (487 mL). Mediú-se o pH (6,719) e guardou-se o licor de lixiviação num frasco devidamente identificado.

O bolo de minério foi lavado com 150 mL de água destilada. Foi utilizada uma relação de lavagem de 1 para 1,5 ($S/L = 1/1,5$) e efetuaram-se duas lavagens, de 30 minutos cada.

Após a primeira lavagem, filtrou-se o material e mediu-se o volume da água da 1^a lavagem (112 mL) e o pH (pH = 6,970)²⁹. O volume de água filtrada da 2^a lavagem foi de 156 mL e o pH medido foi de 7,676. As águas de lavagem foram devidamente identificadas e colocadas em recipientes de vidro.

O material, já lavado e filtrado, foi colocado numa placa de Petri e deixado a secar na estufa a 60 °C durante 10 horas.

Após estar seco, mediu-se a massa do resíduo de lixiviação, subtraindo as massas dos papéis de filtro - 90,29 g.

O resíduo sólido seco foi desagrado no moinho de anéis, e colocado na mufla para se proceder à digestão ácida.

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 1,34 mg/L; Água de lavagem 1 - 0,31 mg/L; Água de lavagem 2 - 0,30 mg/L; resíduo (média) - 6,67 ppm.

²⁹ O volume de água de lavagem filtrada é muito inferior aos 150 mL de água de lavagem adicionada, porque o filtro de papel colmatou e não se conseguiu filtrar os 38 mL de água restante. Colocou-se o bolo com a água de novo no reator e procedeu-se à segunda lavagem, adicionando na mesma os 150 mL de água destilada.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Citrato, ensaio 2

Realizou-se a digestão ácida do resíduo sólido proveniente da lixiviação com citrato de sódio di-hidratado, ensaio 2, do dia **11 Dezembro 2024**. O procedimento seguido foi o mesmo que o do dia **7 Novembro 2024** e **8 Novembro 2024**.

Após a digestão ácida, procedeu-se à análise na absorção atómica. Após essa análise, obteve-se a Tabela 18 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com citrato de sódio di-hidratado, ensaio 2.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,04577	1,32	6,5853
Dig. 2	0,04538	1,31	6,5289
Dig. 3	0,04684	1,35	6,7399
Dig. 4	0,04634	1,33	6,6676
Dig. 5	0,04762	1,37	6,8526

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**1,34 mg/L**), da água de lavagem 1 (**0,31 mg/L**) e da água de lavagem 2 (**0,30 mg/L**).

9 Janeiro 2025

Hoje realizou-se o **segundo ensaio de lixiviação com Tiossulfato**. Utilizou-se minério de um novo saco, o saco A04.3, que já foi submetido a digestão ácida e analisado na *AAS*, apresentando um teor (médio) de **9,40 ppm**. Este saco é a nova alimentação que será utilizada para os restantes ensaios nesta segunda etapa de lixiviações.

Utilizou-se os mesmos reagentes que no ensaio preliminar, realizado no dia **15 Novembro 2024**: tiossulfato de sódio penta-hidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; sulfato de cobre penta-hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; amónia a 25 %, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. As concentrações de cada um dos reagentes foi a seguinte:

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

A lixiviação foi realizada com uma relação sólido-líquido de 1 para 4 ($S/L = 1/4$) e foi utilizado 100 g de minério.

A lixiviação foi efetuada a 50°C , com uma agitação de 400 rpm, durante 7 horas. Foi utilizado um reator de borossilicato de 500 mL.

As quantidades de reagentes adicionadas foram as seguintes:

- $m_{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]} = 9,99265 \approx 10\text{ g}$;
- $m_{[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]} = 0,09976 \approx 1\text{ g}$;
- $V_{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 15,58\text{ mL}$.

Numa bureta de 500 mL, colocou-se cerca de 200 mL de água destilada e juntou-se 15,38 mL de amónia a 25 %. Perfez-se o volume restante com água destilada, obtendo-se uma solução de

Tabela 18: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Citrato, ensaio 2.

As alterações relativamente ao ensaio preliminar foram a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (de 1 M para 0,1 M), a concentração de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (de 2 M para 1 M), a temperatura (de ambiente para 50°C), a quantidade de minério (de 200 g para 100 g), o tempo de lixiviação (de 8 horas para 7 horas), o pH (de ± 7 para ± 11), a relação sólido-líquido (de 1/2 para 1/4) e a utilização de NaOH para ajustar o pH.



Figura 30: Lixiviação com Tiossulfato a decorrer, ensaio 2.

400 mL, respeitando a relação sólido-líquido. Juntou-se à solução preparada os reagentes sólidos ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e dissolveu-se os reagentes na água destilada, antes de se colocar o minério.

As 100 g de minério foram colocadas dentro do reator de borosilicato, juntou-se a solução de lixiviação e regulou-se o agitador mecânico para uma velocidade de rotação de 400 rpm, dando inicio à lixiviação às 10h20. Passado 5 minutos, mediu-se o pH (9,3) e ajustou-se³⁰ com NaOH a 15 M, até que o pH fosse de 11,002. Uma vez ajustado o pH, deixou-se a lixiviar durante 7 horas, medindo-se o pH de hora a hora. Não foi necessário ajustar o pH durante a lixiviação.

No fim das 7 horas de lixiviação, filtrou-se a solução com um sistema de filtragem composto por um filtro de Büchner, um balão Kitasato, papel de filtro e bomba de vácuo. O volume de licor de lixiviação filtrado foi de 380 mL. O pH do licor de lixiviação foi de 11,172. O licor de lixiviação foi guardado num frasco devidamente identificado.

O bolo de minério foi lavado com 150 mL de água destilada (S/L = 1/1,5), durante 30 minutos. Após a lavagem, mediu-se o volume da água de lavagem 1 (142,5 mL) e o pH (10,990).

O bolo foi lavado uma segunda vez com 150 mL de água destilada durante 30 minutos. Após a lavagem, mediu-se o volume da água de lavagem 2 (149 mL) e o pH (10,828).

As águas de lavagem foram guardadas em recipientes de vidro devidamente identificados.

O material, já lavado e filtrado, foi colocado numa placa de Petri e deixado a secar na estufa a 60 °C durante 10 horas. Após estar seco mediu-se a massa do resíduo sólido de lixiviação, subtraindo as massas dos papéis de filtro - 90,50 g.

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

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 1,24 mg/L; Água de lavagem 1 - 0,408 mg/L; Água de lavagem 2 - 0 mg/L; resíduo (média) - 18,21 ppm.

³⁰ Adicionou-se 45 gotas de uma solução de NaOH a 15 M, com uma pipeta *pasteur*. Cada gota tem aproximadamente 0,05 mL, ou seja, adicionou-se cerca de 2,0 mL de NaOH a 15 M para ajustar o pH a ± 11 .



Figura 31: Licor de lixiviação e águas de lavagem da lixiviação com Tiossulfato, ensaio 2.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Tiossulfato, ensaio 2

Realizou-se a digestão ácida do resíduo sólido proveniente da lixiviação com tiossulfato de sódio, ensaio 2, do dia **9 Janeiro 2025**. O procedimento seguido foi o mesmo que o do dia **7 Novembro 2024** e **8 Novembro 2024**.

Após a digestão ácida, procedeu-se à análise na absorção atómica. Após essa análise, obteve-se a Tabela 19 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com tiossulfato de sódio, ensaio 2.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,11173	3,638	18,189
Dig. 2	0,05323	1,897	9,484
Dig. 3	0,06083	2,123	10,615
Dig. 4	0,21233	6,632	33,159
Dig. 5	0,12139	3,925	19,626

Tabela 19: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Tiossulfato, ensaio 2.

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**1,24 mg/L**), da água de lavagem 1 (**0,408 mg/L**) e da água de lavagem 2 (**0 mg/L**).

10 Janeiro 2025

Hoje refez-se o ensaio preliminar de lixiviação com **Brometo de sódio**, NaBr, realizado no dia **27 Novembro 2024**. O material utilizado foi do saco A04.1.

Utilizou-se os mesmos reagentes que no ensaio preliminar: brometo de sódio, NaBr; ácido clorídrico a 37 %, HCl; hipoclorito de sódio 10-15 %, NaOCl. As concentrações de cada um dos reagentes foi a mesma que no ensaio preliminar:

- NaBr = 0,43 M ou 44 g/L;
- HCl = 0,42 M;
- NaOCl = 0,23 M.

Utilizou-se 200 g de minério da amostra A04.1 e a lixiviação foi efetuada com uma relação sólido-líquido de 1 para 1 (S/L = 1/1). A lixiviação foi efetuada a 60 °C, com uma agitação de 350 rpm, durante 6 horas.

O procedimento seguido para a lixiviação foi exatamente o mesmo protocolo seguido para o dia **27 Novembro 2024**. Nesse sentido, não se descreverá novamente o procedimento.

Repetiu-se este ensaio para confirmar os resultados obtidos no ensaio preliminar. Pode ter escapado bromo do reator durante a lixiviação, o que pode ter sido o fator que influenciou o mau rendimento do ensaio preliminar.

No fim da lixiviação, filtrou-se a solução com um sistema de filtragem composto por um filtro de Büchner, um balão Kitasato, papel de filtro e bomba de vácuo. O volume de licor de lixiviação filtrado foi de 149 mL e o pH foi de 1,260. O licor de lixiviação foi guardado num frasco devidamente identificado.

Lavou-se o bolo de minério com 300 mL de água destilada (S/L = 1/1,5), durante 30 minutos. Após a lavagem, filtrou-se o material e mediu-se o volume da água de lavagem (287 mL) e o pH (2,145).

Lavou-se o bolo de minério uma segunda vez com 300 mL de água destilada durante 30 minutos. Após a lavagem, filtrou-se o material e mediu-se o volume da água de lavagem (295 mL) e o pH (2,558).

O material, já lavado e filtrado, foi colocado numa placa de Petri e deixado a secar na estufa a 60 °C durante 10 horas. Após estar seco, mediu-se a massa do resíduo sólido de lixiviação, subtraindo as massas dos papéis de filtro - 185,84 g.

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

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 3,811 mg/L; Água de lavagem 1 - 0,779 mg/L; Água de lavagem 2 - 0,347 mg/L; resíduo (média) - 10,18 ppm.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Bromo, ensaio 1 refeito

Realizou-se a digestão ácida do resíduo sólido proveniente da lixiviação com brometo de sódio (**ensaio preliminar refeito**), do dia **10 Janeiro 2025**.

Após a digestão ácida, procedeu-se à análise na absorção atómica. Após essa análise, obteve-se a Tabela 20 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com brometo de sódio, **ensaio preliminar refeito**.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	-	2,139	10,695
Dig. 2	-	2,024	10,120
Dig. 3	-	1,934	9,670
Dig. 4	-	2,015	10,075
Dig. 5	-	2,068	10,340

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (3,811 mg/L), da água de lavagem 1 (0,779 mg/L) e da água de lavagem 2 (0,347 mg/L).



Figura 32: Lixiviação com Brometo de sódio a decorrer.



Figura 33: Cor da solução de lixiviação com Bromo.

Tabela 20: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Bromo, ensaio preliminar refeito.

14 Janeiro 2025

Hoje realizou-se o **segundo ensaio³¹ de lixiviação com Brometo de sódio, NaBr.**

Para a elaboração do procedimento desta lixiviação foi tomado em consideração o artigo “*Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution*”³². A partir deste artigo foram definidas as concentrações dos reagentes a usar e o procedimento a ser tomado para a lixiviação.

No artigo original foi usado Bromato de Potássio, KBrO_3 . Iremos utilizar Brometo de Sódio, NaBr. Será necessário ter atenção à alteração dos reagentes na preparação da solução de lixiviação. Nesse sentido, as concentrações de cada um dos reagentes foi a seguinte:

- Bromato de Potássio, $\text{KBrO}_3 = 0,25\text{ M};$
- Ácido Clorídrico a 37 %, $\text{HCl} = 0,4\text{ M};$
- Cloreto férrico, $\text{FeCl}_3 = 0,08\text{ M}.$

Utilizou-se 100 g de minério da amostra A04.2. A lixiviação foi realizada 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 30 minutos. Foi utilizado um reator de borossilicato de 500 mL.

Foram realizados os cálculos das quantidades de reagentes necessários, tendo em consideração que se vai utilizar NaBr em vez de KBrO_3 . Dessa forma, a quantidade de reagentes utilizada foi a seguinte:

- $m_{[\text{NaBr}]} = 12,86\text{ g};$
- $m_{[\text{FeCl}_3]} = 6,49\text{ g};$
- $V_{[\text{HCl}]} = 16,70\text{ mL};$

Adicionou-se as 100 g de minério ao reator de borossilicato e juntou-se os reagentes sólidos. Montou-se o reator de borossilicato, com 4 aberturas. Numa das aberturas, colocou-se a coluna de condensação. As outras duas aberturas foram fechadas com rochas de silicone e a última abertura foi utilizada para o agitador mecânico³³.

Num balão volumétrico de 500 mL foi adicionado um pouco de água destilada e juntou-se 16,70 mL de HCl a 37 %. Perfez-se o volume restante com água destilada, obtendo-se uma solução de 500 mL, respeitando a relação sólido-líquido.

³¹ Atenção que tecnicamente este é o terceiro ensaio realizado com bromo, visto que se repetiu o ensaio preliminar. No entanto, consideremos este como o segundo ensaio realizado.

³² Qiang Wang, Xianzhi Hu, Futing Zi, Xuecong Qin, Yanhe Nie, and Yan Zhang. Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution. *Minerals Engineering*, 136:89–98, June 2019

Caso fosse utilizado o KBrO_3 , a quantidade a adicionar seria 20,88 g, para a concentração especificada.

³³ Ainda se selou a abertura do agitador com fita adesiva de papel, para prevenir qualquer tipo de fuga de bromo, permitindo na mesma a rotação do agitador.

Adicionou-se a solução de lixiviação ao reator de borossilicato, selou-se todas as aberturas do reator e deu-se início à lixiviação, às 14h10. Decidiu-se não medir o pH durante a lixiviação para evitar a fuga de bromo. Apenas se mediou o pH após se filtrar a solução de lixiviação.

Passado 30 minutos, filtrou-se a solução com um sistema de filtragem composto por um filtro de Büchner, um balão Kitasato, papel de filtro e bomba de vácuo. O volume de licor de lixiviação filtrado foi de 480 mL e o pH medido foi de 0,643.

Lavou-se o bolo de minério com 300 mL de água destilada ($S/L = 1/3$), durante 30 minutos. Após a lavagem, filtrou-se o material e mediu-se o volume da água de lavagem (295 mL) e o pH (1,635).

O material, já lavado e filtrado, foi colocado numa placa de Petri e deixado a secar na estufa a 60 °C durante 10 horas. Após estar seco, mediu-se a massa do resíduo sólido de lixiviação - 92,14 g.

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

CONCENTRAÇÕES EM Au: Licor de lixiviação - 1,978 mg/L; Água de lavagem - 0,353 mg/L; resíduo - 7,88 ppm.

Digestões ácidas dos resíduos de lixiviação - Bromo, ensaio 2

Realizou-se a digestão ácida do resíduo sólido proveniente da lixiviação com bromo, ensaio 2, do dia **14 Janeiro 2025**.

Após a digestão ácida, procedeu-se à análise na absorção atómica. Após essa análise, obteve-se a Tabela 21 referente às concentrações em Au no resíduo de lixiviação com bromo, ensaio 2.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	0,03522	1,569	7,846
Dig. 2	0,03315	1,500	7,500
Dig. 3	0,03767	1,651	8,256
Dig. 4	0,03679	1,622	8,1087
Dig. 5	0,03433	1,539	7,6973

Não se verificou qualquer tipo de cor avermelhada, como se verificou na lixiviação preliminar com bromo - ver Figura 33.

Tabela 21: Concentração em Au no resíduo de lixiviação com Bromo, ensaio 2.

Da absorção atómica também se determinou a concentração em Au do licor de lixiviação (**1,978 mg/L**) e da água de lavagem (**0,353 mg/L**).

Referências

- 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.
- S Ubaldini, P Fornari, R Massidda, and C Abbruzzese. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1): 113–124, 1998.
- Qiang Wang, Xianzhi Hu, Futing Zi, Xuecong Qin, Yanhe Nie, and Yan Zhang. Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution. *Minerals Engineering*, 136: 89–98, June 2019.

