

5

ELETORRECUPEÇÃO DO OURO

Achilles Junqueira Bourdot Dutra - COPPE/UFRJ

1. INTRODUÇÃO

O processo de eletrorrecuperação do ouro já é conhecido desde o final do século XIX; entretanto, o uso de células inadequadas para o tratamento das soluções diluídas provenientes da lixiviação, aliado ao sucesso do processo Merrill-Crowe, de precipitação do ouro com pó de zinco, retardou a ampla utilização do processo eletrolítico para a recuperação do ouro contido nas soluções oriundas da lixiviação. Foi somente no início da década de cinquenta, quando Zadra (1950) desenvolveu uma célula eletrolítica adequada para o tratamento de soluções diluídas, que juntamente com o advento da tecnologia de tratamento dos licores provenientes da lixiviação por adsorção/desorção em carvão ativado, produzindo soluções com cerca de 50 a 2000 ppm de ouro (Paul et al., 1983), que o processo de eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções provenientes da eluição do carvão ativado se difundiu. Hoje, este processo é amplamente utilizado e preferido em relação aos demais processos (Fleming, 1992). A **Figura 1** mostra um fluxograma simplificado do processo de extração de ouro, indicando as operações de adsorção/desorção em carvão ativado e de eletrorrecuperação.

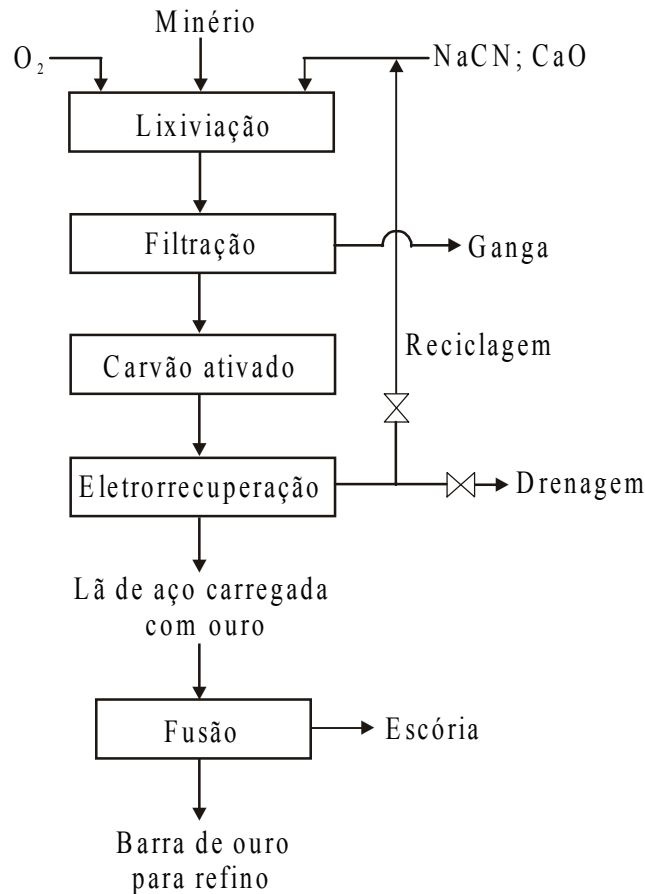


Figura 1 - Fluxograma simplificado para a produção de ouro.

A **Figura 2** mostra o desenho da célula eletrolítica desenvolvida por Zadra. Um tubo de aço inoxidável, no qual era enrolado a lã de aço, para fornecer uma grande área superficial por unidade de volume, fazia o papel de catodo. Este, por sua vez, era circundado por um cilindro de plástico, para evitar curtos-circuitos com o anodo, que consistia de uma malha de aço inoxidável envolvendo o catodo e o isolante plástico. Toda esta unidade era imersa num tanque cilíndrico, com espaço no fundo, para permitir o acúmulo de lama contendo metais preciosos que pudessem se desprender do catodo. Normalmente, estas células operavam em série. Embora tenha sido suplantada por projetos aperfeiçoados, ainda existem algumas células de Zadra originais em operação (Hoffmann, 1997).

As condições de operação típicas (Pletcher e Walsh, 1990; Hoffmann, 1997; Habashi, 1998) para a célula de Zadra original eram:

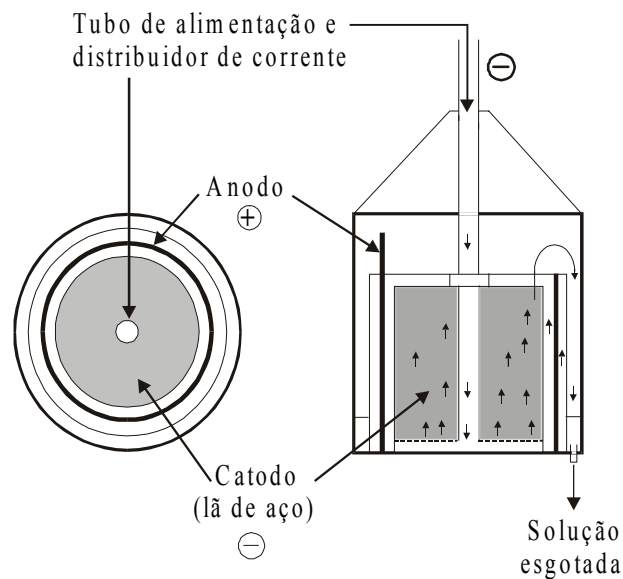


Figura 2 - Célula de Zadra para eletrorecuperação de ouro.

Tempo de residência nominal do eletrólito: 5 min.

Duração da eletrólise: 12 h - 12 dias.

Tensão aplicada: 3 a 6 V.

Corrente: 8 - 200 A (dependendo do tamanho da célula).

Eficiência de corrente: ~0,02% (depende fortemente da concentração de ouro no eletrólito).

Temperatura: 70 - 85°C.

Vazão do eletrólito: 10L/min.

Apesar de seu sucesso, a célula de Zadra apresentava alguns problemas:

1. O fluxo do eletrólito através do catodo poroso não era uniforme, resultando numa deposição desigual e desperdício de área catódica.
2. O espaçamento efetivo entre o catodo e o anodo era excessivo, resultando numa tensão elevada e alto consumo de energia.
3. O volume da célula não era totalmente utilizado.

Assim, surgiram vários projetos aperfeiçoados para as células eletrolíticas usadas na eletrorrecuperação de ouro, como por exemplo, os desenvolvidos no extinto USBM (Eisele et al., 1986) e no MINTEK (Briggs, 1983), apresentados nas **Figuras 3 e 4** respectivamente. A primeira dispõe de um segundo anodo e visa principalmente à obtenção de condições de transporte de massa mais eficientes através da célula, podendo, em determinadas condições, atingir eficiências de corrente da ordem de 7% para o ouro e 25% para a prata, com taxas de deposição de 8 e 16 mg/min respectivamente (Pletcher e Walsh, 1990). A segunda, com um desenho de seção retangular, visando à obtenção de um fluxo mais uniforme da solução, possui maior flexibilidade operacional. Uma variação dessa última apresenta compartimentos abaixo do catodo, para a coleta de partículas depositadas que eventualmente se desagreguem do eletrodo. Outros tipos de células, envolvendo catodo de níquel reticulado e membranas trocadoras de íons, foram desenvolvidas em laboratório (Sobral e Monhemius, 1993) para tornar mais eficiente a eletrorrecuperação do ouro, a partir de soluções diluídas. Entretanto, apesar do bom desempenho alcançado em escala de bancada, o custo dos materiais envolvidos em sua construção se constitui num obstáculo para aplicações em escala industrial. Atualmente, as células são fabricadas de acordo com as necessidades particulares de cada usina. Geralmente utiliza-se uma bateria com várias células dispostas em série.

O sucesso do processo de eletrorrecuperação de ouro, hoje em dia amplamente difundido, se deve principalmente à sua maior seletividade, facilitando as etapas posteriores de refino do ouro, e também ao fato de não haver necessidade do uso de reagentes químicos, uma vez que a redução é realizada por elétrons, decorrentes da passagem de uma corrente contínua através da célula eletrolítica.

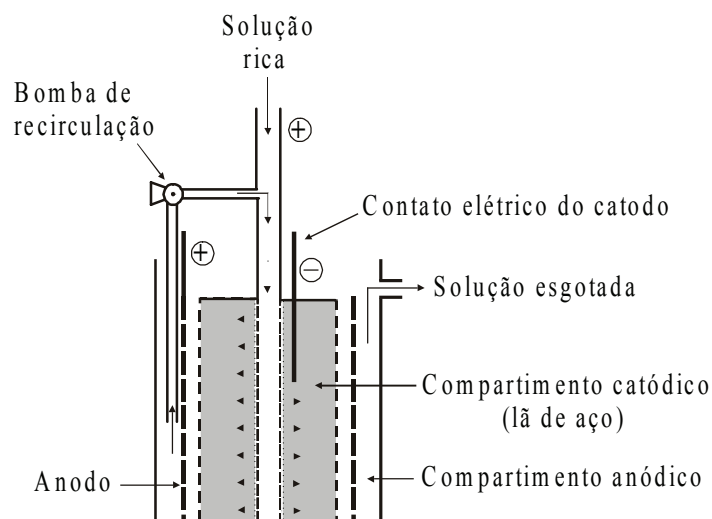


Figura 3 - Célula de Zadra modificada para favorecer o transporte de massa, desenvolvida no USBM (Eisele et al., 1986).

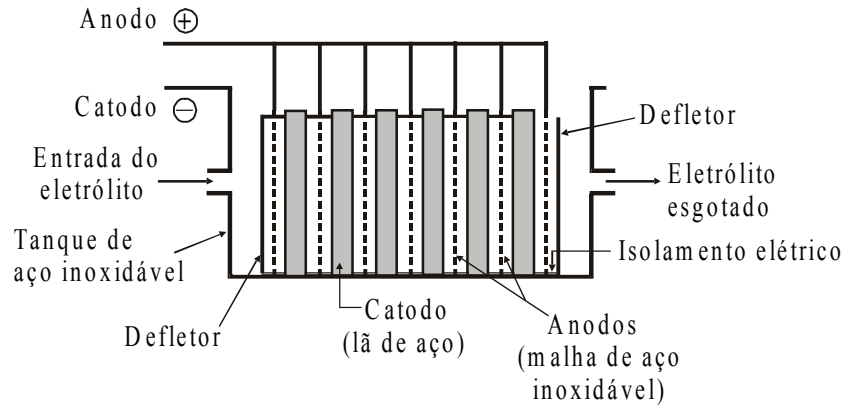


Figura 4 - Célula para eletorrecuperação de ouro com desenho de seção retangular, desenvolvida pelo MINTEK (Briggs, 1983).

2. PRINCÍPIOS DA ELETORRECUPERAÇÃO

Numa célula eletrolítica, para que uma determinada reação eletroquímica em meio aquoso possa ocorrer, é necessário que a diferença de potencial aplicada entre o anodo e o catodo exceda o valor do potencial reversível das reações catódica e anódica e seja suficiente para vencer a queda ôhmica, devido à resistividade da solução. O valor do potencial de eletrodo (E) que ultrapassa o seu potencial reversível (E_r), dado pela equação de Nernst (equação (1)), é denominado sobrepotencial (h), de acordo com a equação (2):

$$E_r = E_0 - \ln \frac{a_{\text{Produtos}}}{a_{\text{Reagentes}}} \quad (1)$$

$$h = E - E_r \quad (2)$$

A reação de redução de uma espécie no catodo é acompanhada por uma reação de oxidação no anodo, normalmente, em soluções isentas do íon cloreto, a oxidação do oxigênio da água para oxigênio gasoso.

Para a redução eletrolítica de um íon metálico (Mn^+) a tensão global da célula (E_{cel} , em volts) pode ser representada por:

$$E_{\text{cel}} = E_{r, a} - E_{r, c} + h_a + h_c + IR \quad (3)$$

onde, $E_{r, a}$ e $E_{r, c}$ representam os potenciais reversíveis das reações anódica e catódica, h_a e h_c representam seus respectivos sobrepotenciais e IR , o produto da intensidade de corrente, I , que passa através da célula pela resistência, R , do eletrólito, ou seja, a queda ôhmica. As **Figuras 5a e 5b** ilustram o sistema acima descrito para uma célula eletrolítica.

A velocidade do processo de transferência de elétrons pode ser descrita pela equação (4), conhecida como equação de Butler-Volmer (Antropov, 1977), que relaciona a densidade de corrente na célula com o sobrepotencial.

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (4)$$

onde, α é o coeficiente de transferência e i_o , a densidade de corrente de troca, ambos parâmetros cinéticos da reação eletroquímica.

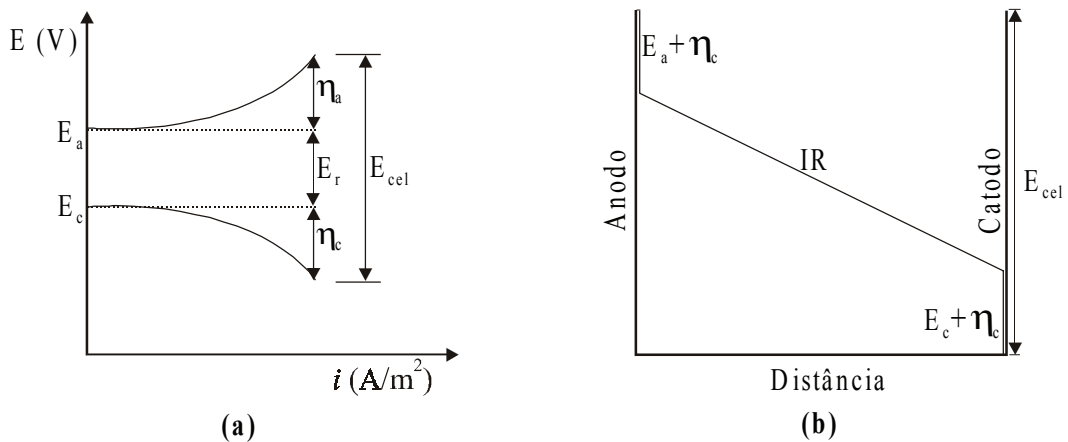


Figura 5 - (a) Curvas de polarização esquemáticas mostrando os componentes de potencial numa célula eletrolítica. (b) Ilustração esquemática da queda de potencial numa célula eletrolítica.

Para sobrepotenciais maiores que 50 mV, a reação reversa se passa numa taxa muito pequena; logo o segundo termo da equação (4) pode ser desprezado. Quanto maior o sobrepotencial, maior será a velocidade da reação, até que haja um esgotamento das espécies a serem reduzidas na superfície do catodo, de modo que a reação passa a ser controlada pela difusão destas espécies através da camada limite. Nesse ponto, quando a concentração da espécie a ser reduzida na superfície do catodo chega a zero, o processo atinge uma densidade de corrente limite, i_L , dada pela equação (5):

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad (5)$$

onde, D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa, e δ , a espessura da camada difusiva de Nernst.

O valor da densidade de corrente limite é um parâmetro importante por indicar a maior corrente, relativa à redução de uma determinada espécie, que passa pela célula. O valor da densidade de corrente limite, e conseqüentemente a velocidade de eletrodeposição, aumenta com o acréscimo da concentração (C) do íon metálico a ser depositado e também com o aumento da agitação da solução, que leva a uma diminuição da espessura da camada difusiva.

3. REAÇÕES FUNDAMENTAIS

Reações Anódicas

A principal reação anódica durante a eletrorrecuperação de ouro é o desprendimento de oxigênio, que em meio alcalino, é representado pela reação (1). Em soluções ácidas, nas quais a concentração de íons OH^- é muito baixa, a geração de oxigênio se passa pela descarga das moléculas de água, de acordo com a reação (2). Em soluções neutras, o oxigênio pode ser gerado tanto pela descarga do íon hidroxila como também pela descarga das moléculas de água (Antropov, 1977). A reação (3), oxidação do íon cianeto a cianato, também deve ser considerada (Deschênes, 1986; Marsden e House, 1992), podendo ocorrer em uma menor extensão.



A oxidação do cianeto livre na solução pelo oxigênio dissolvido, de acordo com a Reação [4], também é passível de ocorrer, uma vez que o eletrólito está supostamente saturado com oxigênio gerado anodicamente.



Reações Catódicas

Durante a eletrorrecuperação do ouro, a partir de soluções cianídricas em meio alcalino, quatro reações catódicas devem ser consideradas:



O complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ é reduzido a ouro metálico de acordo com a Reação (5). As Reações (6) e (7) representam a redução do oxigênio em meio alcalino, sendo as principais reações catódicas a competirem com a deposição do ouro, consumindo a maior parte da corrente elétrica no catodo (Paul *et al.*, 1983), uma vez que o eletrólito deve estar saturado de oxigênio dissolvido, decorrente da geração anódica de oxigênio, como já mencionado anteriormente. O efeito negativo dessas reações poderia ser minimizado pelo uso de uma membrana trocadora de íons para separar o católito do anólito, porém com a desvantagem de aumentar a resistividade da célula, o que aumentaria seu consumo energético. A Reação (8) representa o desprendimento de hidrogênio em meio alcalino, que também ocorre, juntamente com a eletrodeposição de ouro, apesar de seu potencial padrão bastante negativo, sob condições de controle por transporte de massa.

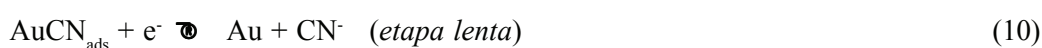
Aplicando-se a equação de Nernst na reação (5), obtém-se o potencial reversível da reação em volts:

$$E_r = -0,595 + 0,059 \log a_{\text{Au(CN)}_2^-} - 0,118 \log a_{\text{CN}^-} \quad (6)$$

A deposição do ouro se inicia em potenciais abaixo de aproximadamente $-0,7$ V (vs. EPH), embora o valor exato do potencial dependa das condições da solução, tais como concentração das espécies iônicas presentes e temperatura. Estes valores geralmente estão compreendidos entre $-0,737$ e $-0,796$ V, para concentrações de ouro de 175 e 17,5 ppm respectivamente (Kirk e Foulkes, 1984).

Dependendo das condições da solução, a reação de redução do ouro é controlada por um mecanismo de transferência de carga para potenciais catódicos de $-0,85$ a $-1,0$ V, e sua velocidade pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer (equação (4)). Para potenciais catódicos mais negativos, a velocidade de deposição passa a ser controlada pelo transporte dos íons Au(CN)_2^- , através da camada difusiva, em direção ao catodo, de acordo com a equação (5). Devido às concentrações de ouro relativamente baixas no eletrólito, as células de eletrorecuperação de ouro devem ser operadas em condições de controle por transporte de massa, de modo a se obter taxas de deposição mais elevadas e de se aproveitar ao máximo toda a superfície do catodo. A corrente elétrica ideal para a deposição do ouro é aquela na qual a taxa de deposição começa a ser controlada por transporte de massa, de modo a minimizar a ocorrência de reações paralelas no catodo (Paul *et al.*, 1983).

O mecanismo da redução eletrolítica do complexo Au(CN)_2^- provavelmente ocorre em duas etapas, sendo apenas a segunda de natureza eletroquímica (Harrison e Thompson, 1973; Mac Arthur, 1972):



dando como resultado a reação global (5).

Para sobrepotenciais catódicos muito elevados, apenas a segunda etapa parece ocorrer. A distinção entre os mecanismos de deposição sob diferentes condições de eletrólise afetam as características físicas do ouro depositado. Em sobrepotenciais relativamente baixos, um produto denso aderente ao catodo é formado, enquanto que sobrepotenciais elevados levam à formação de um produto poroso, pouco aderente, e até mesmo dendrítico, podendo inclusive se desprender do catodo e sedimentar no fundo da cuba eletrolítica, na forma de lama. Ambos os produtos podem ser desejáveis, em circunstâncias particulares (Marsden e House, 1992):

1. Se os insumos contiverem mercúrio, a lama apresenta menos riscos à saúde, pois pode ser armazenada na própria solução, lavada e bombeada.
2. Um produto sólido no catodo deve ser de maior pureza, facilitando o refino subsequente.
3. Os catodos carregados com depósito aderente podem ser transferidos para células de redeposição (*replating*).

Vários outros metais complexados pelo cianeto, possivelmente presentes no eletrólito, podem ser reduzidos preferencialmente no catodo em relação ao complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, na faixa de potenciais normalmente utilizada na eletrorecuperação do ouro. A **Tabela 1** apresenta potenciais de eletrodo padrão de algumas espécies envolvendo o íon cianeto. Pode ser observado que os íons complexos do cianeto com metais como a prata, mercúrio, chumbo e cobre apresentam potenciais de eletrodo maiores que o do ouro, devendo portanto se depositar no catodo, contaminando o depósito. Por outro lado, metais como o níquel, ferro e zinco, cujos respectivos potenciais de redução apresentam valores mais negativos que o do ouro (em soluções de cianeto), só se depositam juntamente com o ouro quando presentes na solução em concentrações muito elevadas. A **Figura 6** apresenta a percentagem de alguns metais eletrodepositados, a partir de uma solução industrial, em função do potencial catódico. Pode ser observado que, neste caso, as principais impurezas do depósito de ouro são a prata e o cobre, e que o níquel praticamente não se co-depositaria com o ouro, pelo menos quando em concentrações inferiores a 250 ppm.

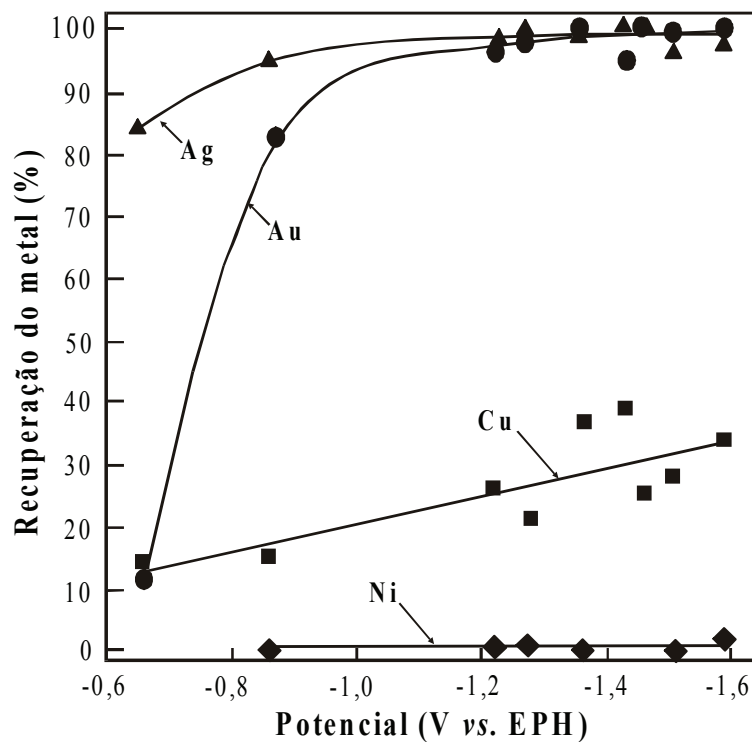


Figura 6 – Recuperação de metais a partir de soluções industriais de lixiviação de ouro em função do potencial. Fluxo: 15 mL/min; T: 22,5°C; pH = 11,4; Au: 17,5 ppm; Ag: 2,3 ppm; Cu: 300 ppm; Ni: 250 ppm (Kirk e Foulkes, 1984).

Por ser um sub-produto de valor econômico, a recuperação da prata normalmente é desejável, sendo normalmente separada do ouro durante o refino.

O mercúrio, se presente em concentrações consideráveis, prejudica seriamente a eletrorrecuperação do ouro. Deve ser removido da solução antes da eletrorrecuperação, uma vez que, além de se depositar preferencialmente em relação ao ouro, afeta a qualidade física do depósito, favorecendo a formação de lamelas, além de se constituir num risco à saúde dos operários que manuseiam os catodos.

O chumbo, quando presente no eletrólito em concentrações de até 1 ppm, apresenta um efeito catalítico favorável à eletrodeposição do ouro. Esse efeito é devido à co-deposição do chumbo, que passa a atuar na dupla camada elétrica como despolarizador para a reação de redução do ouro (Kirk e Foulkes, 1984). Por outro lado, quando presente em concentrações elevadas, ele se deposita preferencialmente em relação ao ouro, contaminando o depósito catódico.

O cobre, quando em concentrações moderadas (até 300 ppm), apresenta um efeito catalítico semelhante ao do chumbo, favorecendo a redução do ouro e da prata (Kirk e Foulkes, 1984). Entretanto, mesmo em concentrações relativamente baixas, ele se co-deposita com o ouro, contaminando o depósito catódico e interferindo na etapa de refino subsequente.

Tabela 1
Potenciais de eletrodo padrão para algumas espécies de interesse na eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções cianídricas (Bard *et al.*, 1985; Kirk e Foulkes, 1984; Marsden e House, 1992).

Reação	Potencial Padrão (V)
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,34
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1,16
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 4\text{CN}^-$	-1,127
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0,97
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0,943
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,595
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \text{e}^- = \text{Ag} + 3\text{CN}^-$	-0,50
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,44
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CN}^-$	-0,401
$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pb} + 4\text{CN}^-$	-0,38*
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,33*
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$\text{AgCN} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^- + 4\text{e}^- = 4\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,148
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,361

* $[\text{CN}^-] = 0,04\text{M}$; $[\text{M}^{n+}] = 10^{-4}\text{M}$.

4. CONFIGURAÇÕES DAS CÉLULAS E CONCEITOS DE PROJETO

Todas as células eletrolíticas de eletrodo poroso podem ser classificadas, de acordo com o seu projeto, em dois grupos gerais. No primeiro grupo, o fluxo do eletrólito é perpendicular à direção do fluxo de corrente elétrica e, no segundo, o fluxo do eletrólito é transversal à direção da corrente que flui através da célula. A **Figura 7** mostra uma representação esquemática dos dois tipos de configuração. As células de Zadra (**Figura 1**) possuem um catodo de geometria cilíndrica envolvido por um único anodo e pertencem ao primeiro grupo. Já as células desenvolvidas pelo MINTEK (**Figura 3**) pertencem ao segundo grupo.

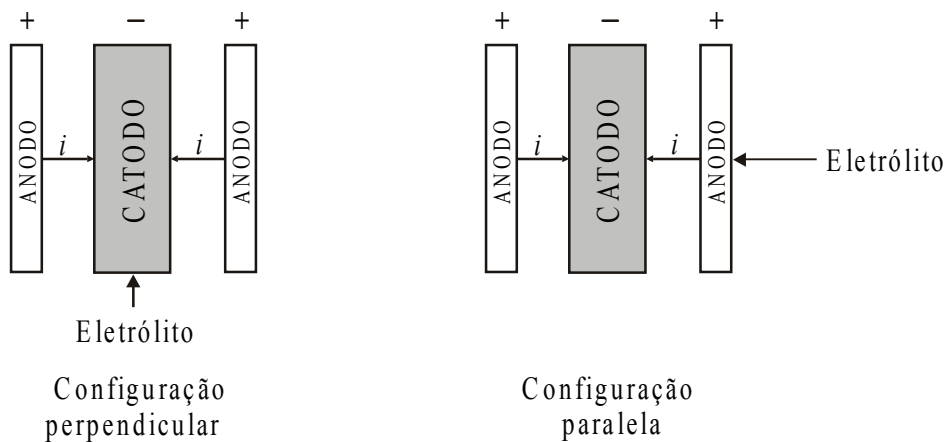


Figura 7 - Classificação das células de eletrodo poroso, de acordo com a direção do fluxo do eletrólito.

O grande problema no projeto das células de configuração perpendicular para eletrorrecuperação de metais, a partir de soluções diluídas, consiste em fazer passar toda a solução através do catodo poroso. Pelo esquema da **Figura 7**, observa-se que na configuração perpendicular não há nada que evite a passagem do eletrólito pelo espaço compreendido entre o anodo e o catodo. Este problema pode ser minimizado pelo bombeamento do eletrólito por um tubo central, com perfurações laterais ao longo de todo o seu comprimento, que também exerce o papel de anodo na célula eletrolítica, como mostra a **Figura 3**. Esta técnica foi incorporada pelas células do tipo Zadra. Aperfeiçoamentos adicionais incluem a separação dos compartimentos catódicos e anódicos com membranas trocadoras de cátions, as quais restringem a passagem do eletrólito para o compartimento anódico. Contudo, a introdução da membrana aumenta a complexidade do projeto da célula, bem como o seu custo e problemas de manutenção.

O desvio do eletrólito por fora do catodo poroso é uma característica inerente das células eletrolíticas para eletrorrecuperação de metais de configuração perpendicular. Assim, a eficiência destas células para remoção de metais num único passe (sem recirculação do

eletrólito) geralmente é baixa. A grande vantagem das células de configuração paralela é que todo o eletrólito é forçado a passar através do catodo poroso (Paul *et al.*, 1983).

Além do problema de passagem da solução eletrolítica externamente ao leito catódico, a passagem da solução através de regiões “eletricamente inativas” do catodo, isto é, regiões do catodo onde o potencial não é suficientemente elevado (em valor absoluto) para depositar o metal, também deve ser evitada. A **Figura 8** apresenta um esquema da distribuição de potencial, em um catodo poroso envolvido por dois anodos, de uma célula eletrolítica para deposição de metais. Pode ser observado que nesse caso a região central do catodo poroso é a de potencial mais baixo, insuficiente para a reação de eletrodeposição do metal de interesse, e que as regiões do catodo mais próximas ao anodo possuem o potencial catódico mais elevado, favorecendo o mecanismo de difusão para o controle da reação de redução.

O problema acima descrito é causado pela queda ôhmica, IR. Esta queda ôhmica no eletrólito provoca uma queda no potencial catódico ao longo da distância anodo-catodo, que pode ser minimizada através do uso de soluções de baixa resistividade e também de catodos de pequena espessura, isto é, menor que 20 mm, de modo a eliminar a região eletricamente inativa do leito catódico. Apesar da diminuição da espessura do catodo, em células para eletrorecuperação de ouro, ser viável em escala de laboratório, em células industriais esta modificação não é considerada muito prática (Paul *et al.*, 1983).

Nos catodos porosos de células de configuração paralela, a presença de regiões “eletricamente inativas” já não é tão prejudicial como nas células de configuração perpendicular, pois a solução é forçada a percorrer todo o trajeto ao longo da espessura do catodo, passando tanto pelas regiões inativas como pelas regiões eletricamente ativas, favorecendo uma maior eficiência na remoção do ouro da solução num único passe.

O catodo normalmente é constituído por lã de aço-carbono num cartucho de malha de polipropileno. Em alguns casos, ele pode ser constituído por lã de aço inoxidável, particularmente quando se utiliza a técnica de redeposição (*replating*). Neste caso, o catodo carregado é levado para uma outra célula, onde atuará como anodo, e ouro é então depositado num catodo plano de aço inoxidável, de onde é posteriormente extraído. Esta técnica apresenta as seguintes vantagens: o produto depositado possui maior grau de pureza, elimina a necessidade de digestão ácida do catodo, reduz o consumo de fundentes na etapa de fundição e a quantidade de material a ser fundido, evitando a perda de ouro na escória durante a fusão (Pires *et al.*, 1992).

O anodo, via de regra, é constituído por aço inoxidável AISI 316, geralmente na forma de malha (Paul *et al.*, 1983), embora outros materiais como grafita e titânio também possam ser utilizados. A grafita, apesar de sua excelente estabilidade química apresenta a desvantagem da fragilidade; já o titânio, embora apresente boa estabilidade química e mecânica, possui custo elevado (Marsden e House, 1992).

Sob o ponto de vista da engenharia química, as células eletrolíticas para eletrorecuperação de ouro podem ser classificadas como um reator de fluxo pistonado (*plug-flow reactor*). Isto significa dizer que não deve haver mistura do eletrólito na direção do fluxo entre a entrada e a saída da célula, que as concentrações dos reagentes e produtos da reação são funções da distância compreendida entre a entrada e saída do reator e que o tempo de residência é o mesmo para todas as espécies. Além disso, a solução contendo o reagente flui com uma taxa constante através do reator, e os produtos saem continuamente.

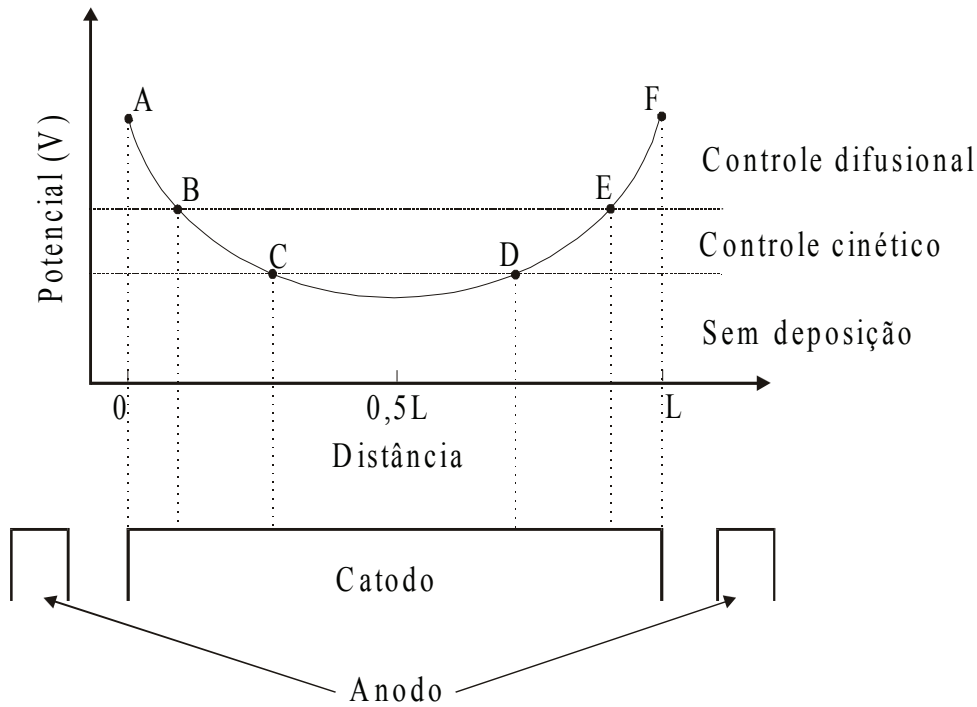


Figura 8 - Distribuição de potencial típica através de um catodo poroso de espessura L.

O modelo matemático que descreve o comportamento de uma célula desse tipo foi descrito por diversos autores (Walsh, 1993; Pletcher e Walsh, 1990; Fahidy, 1985). A equação (7) relaciona as concentrações de saída (C_{sai}) e entrada (C_{ent}) da espécie eletroativa, em um único passe, para um reator do tipo pistonado, supondo que em todos os pontos do catodo a reação seja controlada por transporte de massa. Neste caso, k_m é o coeficiente de transporte de massa ($k_m = D/d$), A , a superfície do catodo e Q_V , o fluxo volumétrico do eletrólito.

$$C_{sai} = C_{ent} \exp\left(\frac{-k_m A}{Q_V}\right) \quad (7)$$

A equação (7) mostra que para um dado fluxo volumétrico e uma dada concentração de entrada, a concentração de saída pode ser diminuída pelo aumento do coeficiente de transporte de massa ou pelo aumento da área superficial do catodo.

A fração convertida ($X_A = 1 - C_{\text{saí}}/C_{\text{ent}}$) para esse mesmo reator de fluxo pistonado pode ser expressa por:

$$X_A = 1 - \exp\left(\frac{-k_m A}{Q_V}\right) \quad (8)$$

Apesar de as células de catodo poroso poderem operar em regime de passe único, poucas usinas de extração de ouro utilizam esta forma de operação, preferindo operar com circulação contínua da solução de um tanque de armazenamento para a célula, e desta, de volta para o tanque. A maior desvantagem da operação em passe único é que haveria necessidade de se monitorar com mais frequência a concentração de ouro na saída da célula, para assegurar a operação correta da célula, evitando que soluções ainda ricas em ouro fossem removidas do circuito.

Para uma operação com múltiplos passes, isto é, com recirculação da solução, o relacionamento das concentrações de entrada da espécie eletroativa num instante inicial ($C_{\text{ent}}(0)$) e num instante qualquer ($C_{\text{ent}}(t)$), é dada por:

$$C_{\text{ent}}(t) = C_{\text{ent}}(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right) \quad (9)$$

t_T é o tempo de residência médio no tanque, dado por V_T/Q_V , onde V_T é o volume de eletrólito no tanque de armazenamento.

A fração de reagente convertida ($X_{A,t}$), num tempo t , para um reator de fluxo pistonado, operando com recirculação do eletrólito, é definida por:

$$X_{A,t} = 1 - \left(\frac{C_{\text{ent}}(t)}{C_{\text{ent}}(0)}\right) \quad (10)$$

Combinando as equações (9) e (10) obtém-se:

$$X_{A,t} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right) \quad (11)$$

Esta equação simplificada mostra que a fração convertida depende apenas do tempo adimensional, t/t_T , e da fração convertida num reator de passe único. Esta, por sua vez, depende do coeficiente de transporte de massa, da área do catodo e do fluxo do eletrólito, como mostra a equação (8). A razão t/t_T representa o número médio de ciclos do eletrólito pelo tanque de armazenamento.

5. PARÂMETROS RELEVANTES

Os principais parâmetros que influenciam a eficiência do processo de eletrorecuperação de ouro são: tensão aplicada na célula, concentração de ouro, temperatura, área catódica, hidrodinâmica do eletrólito, concentração de cianeto livre, condutividade do eletrólito, pH e concentração de outros íons.

Tensão Aplicada na Célula

Para uma recuperação eficiente do ouro, a tensão aplicada e conseqüentemente a corrente que flui através da célula, depende do projeto da célula, da temperatura de operação e do eletrólito. A tensão deve ser suficiente para suprir a queda ôhmica no eletrólito, além de fornecer energia para as reações catódicas e anódicas, como mostra a Figura 5. Em células industriais, as tensões são da ordem de 2 a 6 V, gerando correntes da ordem de 200 a 500 A, dependendo do tamanho da célula (Hoffmann, 1997; Yannopoulos, 1991).

Concentração de Ouro

A influência da concentração de ouro no eletrólito sobre a velocidade de deposição é ilustrada pelas curvas de polarização apresentadas na **Figura 9**. Elas mostram que a corrente limite dobra de valor quando a concentração de ouro na solução é aumentada de 100%, de acordo com a equação (5). Quanto maior a concentração de ouro, menor será a fração da corrente da célula usada em reações paralelas no catodo, logo, maior deverá ser a eficiência de corrente para a deposição de ouro.

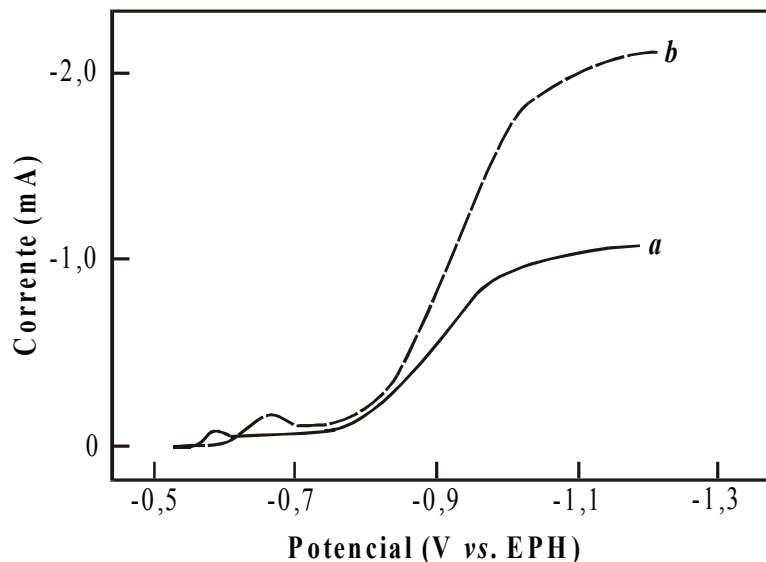


Figura 9 – Efeito da concentração de ouro nas curvas de polarização. $C_{\text{KCN}} = 3,14 \times 10^{-2} \text{M}$; velocidade de varredura: 10mV/s; Velocidade de rotação do eletrodo: 11,43Hz; C_{Au} : (a) $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$; (b) $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$ (Marsden e House, 1992).

Temperatura

A elevação da temperatura do eletrólito causa um aumento no coeficiente de difusão do complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, na condutividade da solução e uma diminuição na solubilidade do oxigênio dissolvido. O aumento do coeficiente de difusão aumenta a velocidade da reação de redução do ouro (I). O aumento na condutividade da solução leva a uma distribuição de potencial mais homogênea no catodo poroso, aumentando sua eficiência. Finalmente, a diminuição da solubilidade do oxigênio reduz a quantidade de oxigênio disponível para ser reduzido no catodo, aumentando a eficiência de corrente. Contudo, esses efeitos são relativamente pequenos se comparados com a influência da concentração de ouro na solução ou com a agitação do eletrólito, por exemplo (Marsden e House, 1992). A maior parte das células industriais operam com temperaturas na faixa de 70 a 90°C.

Área Catódica

Tendo em vista que os eletrólitos utilizados na eletrorecuperação de ouro são relativamente diluídos possuindo, em geral, concentrações de ouro inferiores a 500 ppm, o que implica uma densidade de corrente limite para redução do ouro (I) relativamente pequena, há necessidade de se utilizar uma grande área catódica por unidade de volume de célula, de modo a aumentar a velocidade de remoção do ouro da solução, através do aumento da corrente elétrica ideal para a célula. A área catódica está relacionada com a densidade de compactação do catodo, que normalmente varia de 5 a 15g/L (Marsden e House, 1992), mas pode chegar até 35g/L (Leite *et al.*, 1992).

Hidrodinâmica do Eletrólito

O grau de agitação do eletrólito tem um grande efeito no transporte de massa das espécies dissolvidas na solução, e conseqüentemente, na velocidade de eletrodeposição do ouro. Em células com eletrodos estáticos e sem agitação mecânica, como geralmente são as utilizadas na eletrorecuperação do ouro, as condições hidrodinâmicas são determinadas pela estrutura dos eletrodos, configuração da célula, vazão de alimentação da solução e taxa de recirculação do eletrólito, quando for o caso.

A eficiência de extração do ouro em um único passe diminui com o aumento da vazão de alimentação, já que o tempo de residência da solução na célula eletrolítica também diminui. Já a recirculação forçada do eletrólito, em arranjo semelhante ao apresentado na Figura 3, aumenta a recuperação do ouro para um mesmo tempo de residência (Barbosa *et al.*, 1999), pois o aumento da turbulência favorece o transporte das espécies eletroativas até a superfície do catodo.

Concentração de Cianeto Livre

O aumento da concentração de cianeto livre desloca a reação de deposição do ouro (reação [5]) para potenciais mais catódicos, segundo a equação (6). Logo uma tensão mais elevada deve ser aplicada para que o sistema seja operado na corrente limite.

Condutividade do Eletrólito

A condutividade do eletrólito determina a magnitude da queda potencial através da célula: quanto maior a condutividade da solução, menor será a queda ôhmica e mais homogênea será a distribuição de potencial no catodo poroso, o que leva a uma maior eficiência de corrente, menor consumo energético, além de favorecer a recuperação do ouro a partir de soluções diluídas, isto é, com até 10 ppm de ouro (Barbosa *et al.*, 1999). Os eletrólitos típicos usados na eletrorecuperação de ouro possuem condutividade da ordem de 2 S/m (Marsden e House, 1992). Os eletrólitos provenientes da eluição do carvão ativado normalmente já possuem uma concentração de hidróxido de sódio suficiente para fornecer à solução uma condutividade adequada. Por outro lado, as soluções provenientes da lixiviação, em geral, possuem baixa condutividade. De qualquer forma, a condutividade da solução pode ser aumentada pela adição de uma fonte de hidroxila, como hidróxido de sódio ou de potássio.

pH

Além de seu efeito na condutividade da solução, o pH também é importante na estabilidade química dos eletrodos, particularmente dos anodos de aço inoxidável, usados na maioria das células comerciais, tendo em vista que soluções com pH menor que aproximadamente 12,5 favorecem a corrosão prematura dos anodos, aumentando as concentrações de cromo e ferro em solução (Marsden e House, 1992). Estas espécies, em níveis elevados, podem ser reduzidas no catodo, prejudicando a eletrorecuperação do ouro.

Concentração de Outros Íons

Além da prata, mercúrio, chumbo, cobre e níquel, cujo efeito na reação catódica já foi mencionado anteriormente, íons sulfeto podem estar presentes em pequenas concentrações nos eletrólitos usados na eletrorecuperação de ouro. Estes íons podem ser oxidados a polissulfetos no anodo, e em seguida transportados para o catodo, onde podem reagir com o ouro ali depositado para formar complexos estáveis, causando a redissolução do metal depositado (Marsden e House, 1992).

6. CONDIÇÕES OPERACIONAIS

As usinas, em geral, operam com pelo menos duas células eletrolíticas em série para garantir uma recuperação elevada do ouro. A **Figura 10** apresenta um esquema do circuito de dessorção/eletrorecuperação do ouro utilizado pela CVRD em Itabira, MG (Leite *et al.*, 1992). Nesta usina são utilizadas cinco células cilíndricas do tipo Zadra, com capacidade de 0,4 m³, ligadas em série. O catodo é constituído de lã de aço, compactado a 35g/L, e o anodo confeccionado com chapa de aço inoxidável perfurada.

A alimentação das células eletrolíticas é feita com a solução proveniente da coluna de dessorção, que por sua vez é interrompida quando a concentração de ouro atinge 4 ppm, o que corresponde a uma extração da ordem de 96 a 98% do ouro adsorvido. Em média,

uma eluição dura cerca de três dias, e a retirada dos catodos é realizada após cerca de três a quatro dessorções (Leite *et al.*, 1992). Os catodos carregados são lavados com ácido clorídrico, e em seguida, enviados para a fundição.

Na planta do Queiroz, pertencente à Mineração Morro Velho S.A., utiliza-se um processo semelhante: a solução proveniente da eluição do carvão ativado, com cerca de 400 ppm de ouro é submetida ao processo de eletrólise, com uma recuperação de 99% do ouro. A solução exaurida, com cerca de 2 a 5 ppm de ouro, é então recirculada para os tanques de dessorção e os catodos carregados enviados para a fundição. As células eletrolíticas operam com uma tensão de 4 V e uma corrente de 250 A (Vago e Peixoto, 1992).

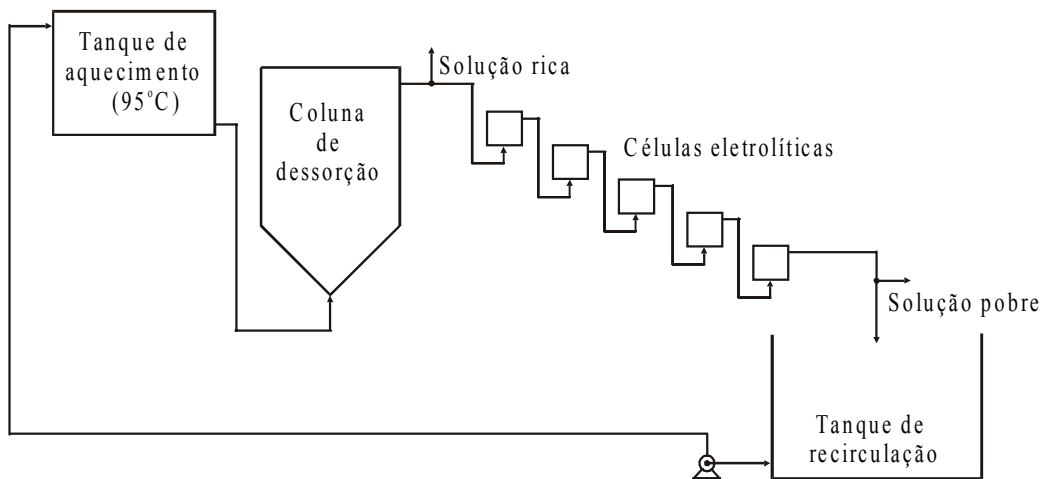


Figura 10 – Circuito de dessorção/eletrorrecuperação da planta de Itabira (Leite *et al.*, 1992).

Como é pequena a disponibilidade, na literatura, de dados operacionais relativos à eletrorrecuperação de ouro, em usinas brasileiras, a **Tabela 2** apresenta uma série de dados operacionais de quatro usinas localizadas em diferentes países. Deve ser observado que alguns sistemas são projetados para operar em um único passe, com eficiência de extração relativamente baixa (em torno de 60%), o que permite que as células sejam pequenas, representando economia no investimento de capital. Entretanto, nestes sistemas, a solução deve ser recirculada através da célula, até que uma eficiência global de extração relativamente elevada, em torno de 99%, seja atingida. Isto pode resultar num ciclo de eletrorrecuperação mais demorado que o de eluição do carvão ativado, limitando a produção da usina.

Tabela 2
Parâmetros operacionais da eletrorrecuperação de ouro em
algumas usinas no mundo (Marsden e House, 1992).

Usina	Mesquite (EUA)	Beisa (África do Sul)	Kambalda (Austrália)	Williams (Canadá)
Tipo de célula	Própria	Mintek	Própria	Custom Equip.Corp.
Nº de células	2	2	2	4
Configuração	Em paralela	Em paralela	Em série	Em série, 2x2
Nº de cátodos	16	6	5	18
Nº de anodos	17	7	6	20
Massa de lâ de aço/cátodo (kg)	1,46	0,50	0,50	2,80 ^b
Conc. Au na alimentação (g/t)	140	180	20-200	350-400
Conc. Au na saída (g/t)	1,6	9	15-20	5-10
Eficiência em passe único (%)	99	60	60	97
Eficiência global (%)	99	95	99	>97
Razão Au/lâ de aço (kg/kg)	1,5	2-4	2-3 ^a	4
Concentração de NaCN (%)	1-1,5 ^a	2 ^a	0,5	0
Concentração de NaOH (%)	1,0	0,5 ^a	2,0	1,0
Temperatura (°C)	77	-	80-90	50-60
Vazão da solução (L/min)	38	62	65	150
Corrente na célula (A)	800	500	170	650
Tensão aplicada (V)	2-4	5	4	2,5-3,5

^a Estimado a partir de dados disponíveis.

^b Cátodo de malhas de aço inoxidável unidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antropov, L.I., *Theoretical electrochemistry*, 1977, Mir Publishers, Moscow.
- Barbosa, L.A.D., Dutra, A.J.B. e Sobral, L.G.S., Electrowinning of gold from diluted cyanide liquors by using a modified Zadra cell with simultaneous cyanide destruction by using UV light, In: *Proceedings of the REWAS'99 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, Vol. II, TMS-INASMET, Eds., I. Gaballah, J. Hager e R. Solozabal, September, 5-9, 1999, San Sebastian, Spain, pp. 1391-1400.
- Bard, A.J., Parsons, R. e Jordan, J., *Standard potentials in aqueous solutions*, 1985, Marcel Dekker, New York.
- Briggs, A.P.W., Problems encountered during the commissioning of the carbon-in-pulp plant at Beisa Mine. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 1983, October, 246-253.
- Deschênes, G., Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation, *CIM Bulletin*, 1986, 19, 76-83.
- Eisele, J.A., Wroblewski, M.D. Elges, M.D. e McClelland, G.E., Staged heap leaching and direct electrowinning, 1986, U.S.B.M. IC 9059.
- Fahidy, T.Z., *Principles of electrochemical reactor analysis*, 1985, Elsevier, Amsterdam.
- Fleming, C.A., Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy*, 1992, 30, 127-162.
- Leite, E.J., Andrade, L.P., Campos, C.A.F. e Ferreira, L.O., Dessorção atmosférica sem a utilização de cianeto na planta de ouro de Itabira/CVRD, In: *Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Extração do Ouro: fundamentos, prática e meio ambiente*, Eds. V.S.T. Ciminelli e M.J.G. Salum, 13-16 de setembro de 1992, São Lourenço, MG, Brasil, pp. 240-251.
- Habashi, F., *Principles of extractive metallurgy*, Vol. 4 - Amalgam and electrometallurgy, 1998, *Métallurgie Extractive Québec*, Québec.
- Harrison, J.A. e Thompson, J., The electrodeposition of precious metals; a review of the fundamental electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 1983, 18, 829-834.
- Hoffmann, J., The electrometallurgy of precious metals. In: *Aqueous Electrotechnologies: Progress in Theory and Practice*, Pre-Conference, TMS Short Course, Ed. D. Dreisinger, February 8-9, 1997, Orlando, Florida, USA.
- Kirk, D.W. e Foulkes, F.R., A potentiodynamic study of metals affecting precious metals recovery from alkaline cyanide solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 1984, 131 (4) 760-769.
- Mac Arthur, D.M., A study of gold reduction and oxidation in aqueous solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, 119 (6) 672-677.
- Marsden, J. e House, I., *The chemistry of gold extraction*, 1992, Ellis Horwood, New York.
- Paul, R.L., Filmer, A.O. e Nicol, M.J., The recovery of gold from concentrated aurocyanide solutions. In: *Proceedings of the Hydromet. Research, Development and Plant Practice*, Proc. 3rd Int. Symp. on Hydromet. 112th Amer. Inst. Min. Eng. Meeting, TMS-AIME, Eds. K. Osseo-Asare e J.D. Miller, 1983, pp. 689-704.

- Pires, M.A.L., Lopes, G.S. e Libânio, P.E.A., Introdução da prática de "replating" na operação de Igarapé-Bahia-PA/CVRD, In: Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Extração do Ouro: fundamentos, prática e meio ambiente, Eds. V.S.T. Ciminelli e M.J.G. Salum, 13-16 de setembro de 1992, São Lourenço, MG, Brasil, pp. 327-336.
- Pletcher, D. e Walsh, F.C., Industrial electrochemistry, 1990, Chapman and Hall, London.
- Sobral, L.G. e Monhemius, A.J., The electrowinning of gold from dilute cyanide liquors. In: Proceedings of the IV International Symposium on Hydrometallurgy, AIME, Ed. M.E. Wadsworth, August 1-5, 1993, Salt Lake City, Utah, USA, pp. 1129-1146.
- Vago, J.R. e Peixoto, A.V., Planta do Queiroz, In: Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Extração do Ouro: fundamentos, prática e meio ambiente, Eds. V.S.T. Ciminelli e M.J.G. Salum, 13-16 de setembro de 1992, São Lourenço, MG, Brasil, pp. 410-429.
- Walsh, F.C., A first course in electrochemical engineering, 1993, The Electrochemical Consultancy, Hants, England.
- Yannopoulos, J.C., The extractive metallurgy of gold, 1991, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Zadra, J.B., A process for the recovery of gold from activated carbon by leaching and electrolysis, 1950, U.S.B.M. RI 4672.