

ELETORRECUPERAÇÃO DE OURO A PARTIR DE SOLUÇÕES DILUÍDAS

Luis Alberto Dantas Barbosa - CETEM/MCT

Luis Gonzaga Santos Sobral - CETEM/MCT

Achilles Junqueira Bourdot Dutra - COPPE/UFRJ

1. INTRODUÇÃO

A cianetação tem sido o principal processo para a extração de ouro desde o final do século passado. Partindo-se da lixívia cianídrica, o processo de recuperação do ouro envolve duas operações unitárias básicas que configuram a etapa de pré-concentração da solução: (1) adsorção em carvão ativado do ouro contido na lixívia e (2) a dessorção do ouro pelo uso de solução cianídrica, em concentração e pH apropriados, produzindo soluções desse metal que, em seguida, são encaminhadas ao processo de recuperação convencional do ouro (**Figura 1**).

A regeneração do carvão, para reutilização, com lavagem ácida e aquecimento, também é necessária, visto que suas propriedades são alteradas pela formação de carbonatos, gerados pela absorção de dióxido de carbono da atmosfera, com conseqüente bloqueio de sítios ativos. A extração do metal de interesse do carvão ativado é feita em temperatura da ordem de 90°C, usualmente sob pressão, gerando soluções aurocianídricas onde a concentração de ouro pode chegar até $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 ppm). O ouro é extraído das soluções cianídricas pelo processo tradicional de eletrorrecuperação em lâ de aço. Alternativamente, as soluções geradas no tratamento de minérios auríferos, de pequenos

jazimentos, podem ser tratadas pela utilização da precipitação dos metais de interesse com zinco em pó (método Merrill-Crowe). A escassez, cada vez mais crescente, de minérios de alto teor em ouro tem modificado, significativamente, a importância do método convencional de extração desse metal.

A eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções cianídricas foi desenvolvida no final dos anos 50, no *U. S. Bureau of Mines*, por J. B. Zadra, para a obtenção desse metal e da prata, utilizando uma célula por ele desenvolvida. Como no processo desenvolvido por Zadra utilizam-se soluções diluídas, a lixiviação *in situ* (*heap leaching*), com soluções de cianeto de sódio, tornou-se, em meados dos anos 60, um processo bastante atraente, produzindo licores contendo de 0,5 a 10,0 ppm em ouro.

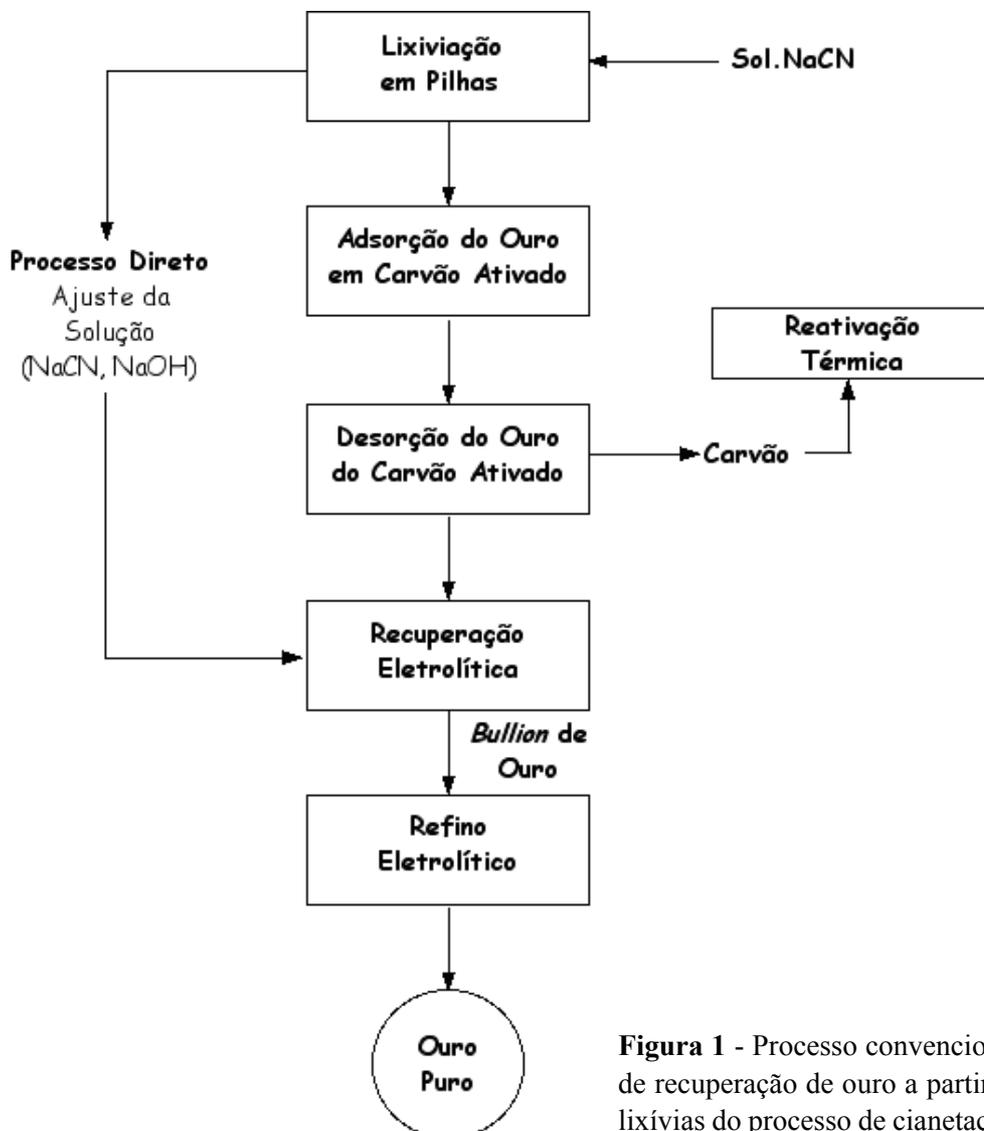


Figura 1 - Processo convencional de recuperação de ouro a partir de lixívia do processo de cianetação.

Durante a primeira metade dos anos 70 foram desenvolvidos processos inovadores, para a extração e recuperação de ouro, objetivando a concentração de soluções diluídas. O mais bem sucedido foi o *carbon-in-pulp* (CIP) que teve também como pioneiro o U. S. *Bureau of Mines*. Esse processo foi rapidamente aceito pelas indústrias, e usinas com o processo CIP foram construídas em vários países, incluindo Brasil, Estados Unidos, etc. Outra inovação, na metalurgia extrativa do ouro, foi o uso de resinas aniônicas para a adsorção de ouro provenientes de polpas de cianetação. Esse é o processo *resin-in-pulp* (RIP), testado no ano de 1984, em escala piloto, na África do Sul.

2. ELETORRECUPERAÇÃO DIRETA DE OURO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS

Do ponto de vista econômico, observa-se que soluções contendo ouro em concentrações muito baixas são recuperáveis e susceptíveis à extração eletroquímica direta (linha pontilhada da **Figura 1**). O ouro pode ser eletrorrecuperado diretamente de soluções diluídas, provenientes do processo de lixiviação *in situ*, eliminando, dessa forma, os processos de pré-concentração já citados, possibilitando a obtenção do metal numa forma comercial em uma única etapa, sem gerar rejeitos adicionais.

Para que a eletrorrecuperação direta de metais seja economicamente viável, é necessário que o processo seja realizado em sistemas reacionais apropriados e que se concentre a maior atenção em, pelo menos, dois aspectos: (1) o processo de lixiviação, que normalmente a antecede, deve primar pela maximização do teor de ouro na lixívia; (2) a remoção eletrolítica desses metais requer o uso de eletrodos com grande área superficial e (3) a célula deve operar eficientemente na temperatura ambiente. Com relação a esse último item, é importante o desenvolvimento de células eletroquímicas com modificações adequadas no sentido de melhorar as características de transporte das espécies eletroativas.

3. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SOLUÇÕES DILUÍDAS

Na eletrodeposição de metais, de um modo geral, a taxa de deposição é proporcional à área A do eletrodo e ao gradiente de concentração. Em se tratando de soluções diluídas pode-se considerar a Equação 1, onde δ é a espessura da camada difusiva e D , o coeficiente de difusão do íon metálico de interesse. O perfil de concentração é ilustrado na Figura 2 onde C é a concentração dos íons de interesse no seio da solução, C_e é a concentração de íons metálicos na superfície do eletrodo, V_{\max} a velocidade máxima de fluxo hidrodinâmico e W o ponto de inflexão.

$$-dm/dt = DA(C - C_e)/\delta \quad (\text{Eq. 1})$$

O perfil de velocidade da película de eletrólito, adjacente ao catodo vertical, sob condições de convecção natural, associado às diferenças de peso específico da solução dentro da camada de difusão, também é mostrado na **Figura 2**.

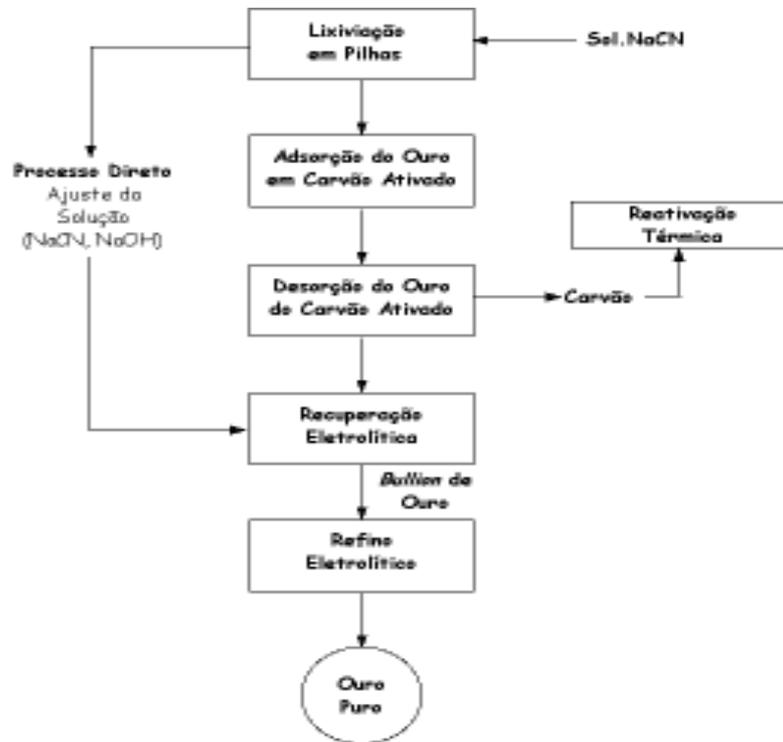


Figura 2 - Perfil de concentração e velocidade das espécies eletroativas na camada difusiva (Enriquez-Granados et al., 1982).

Em soluções diluídas, a diferença de peso específico entre o seio da solução e a solução dentro da camada limite é extremamente pequena e, portanto, a transferência de massa por convecção natural pode ser desprezada. A espessura da camada de difusão δ aumenta, em condições potenciostáticas, com a raiz quadrada do tempo t de deposição eletrolítica do metal, de acordo com a Equação 2:

$$\delta = k_1 t^{1/2} \quad (\text{Eq. 2})$$

criando assim um decréscimo contínuo de transferência de massa. O fator k_1 é definido pelo coeficiente de difusão. Sob condições galvanostáticas, entretanto, a concentração C_c dos íons, em processo de redução, na superfície do catodo cai a zero dentro do chamado tempo de transição τ , de acordo com a Equação 3:

$$\tau = k_2 (C_c^2 / i^2) \quad (\text{Eq. 3})$$

O tempo de transição pode ser diminuído diluindo-se a solução e aumentando-se a densidade de corrente catódica. O fator k_2 é definido pelo coeficiente de difusão e pela valência do

íon reduzido. A transferência de massa, associada à deposição eletrolítica do metal, pode ser também expressa pela Equação 4:

$$-dm/dt = k_3 I \varepsilon \quad (\text{Eq. 4})$$

onde I é a intensidade de corrente e ε , a eficiência de corrente. O fator k_3 é definido pelo equivalente eletroquímico do íon que será reduzido. Se a transferência de massa do processo eletrolítico é controlada principalmente por difusão, as Equações 1 e 4 podem ser combinadas produzindo a Equação 5:

$$DA(C - C_e)/\delta = k_3 I \varepsilon \quad (\text{Eq. 5})$$

dando a Equação 6 para a corrente, a qual mostra que a elevação da corrente só pode ser atingida aumentando-se a área superficial do catodo ou diminuindo-se a espessura da camada difusiva catódica. Isso ocorre porque, em se tratando de soluções diluídas, a concentração do metal de interesse C será sempre comparativamente pequena.

$$I = (D/k_3)A(C - C_e)/\delta \varepsilon \quad (\text{Eq. 6})$$

4. CÉLULAS E ELETRODOS PARA ELETORRECUPERAÇÃO DE METAIS DE SOLUÇÕES DILUÍDAS

Para o tratamento específico de soluções diluídas, vários tipos de eletrodos não-convencionais foram e estão sendo desenvolvidos, tais como: cilindros rotatórios, de leitos fixo e fluidizado, etc. O aumento da taxa de transferência de massa pode ser feito tanto por convecção forçada como pelo aumento da área efetiva do eletrodo, como é o caso dos eletrodos tridimensionais. As possibilidades de aplicação de eletrodos tridimensionais são inúmeras e vão desde o armazenamento de energia elétrica e a síntese químico-orgânica até a deposição e recuperação de metais preciosos para fins econômicos bem como metais pesados por motivos ambientais.

Nas últimas décadas foi criado um grande número de modelos de células eletrolíticas para o tratamento de soluções diluídas. Entretanto, apenas algumas delas foram introduzidas industrialmente, enquanto que as outras permaneceram sem utilização ou nunca foram testadas, ainda que em escala de laboratório. Os vários modelos são classificados como células concentradoras e células para a recuperação direta. As células concentradoras produzem soluções concentradas ou um depósito metálico, a partir do qual o metal é recuperado pirometalurgicamente ou por dissolução química, para produzir uma solução concentrada. As células de recuperação direta produzem os metais em uma forma já apropriada para comercialização. Em um sistema reacional apropriado o metal, previamente depositado no catodo da célula de eletrorrecuperação, pode ser recuperado por inversão de polaridade da célula eletroquímica original.

As células de leito poroso podem ser classificadas, de acordo com seu modelo, em dois amplos grupos. As células no primeiro grupo operam com a direção do fluxo de eletrólito

perpendicular à direção do fluxo de corrente (**Figura 3-a**). As do segundo grupo operam com os fluxos de eletrólito e de corrente em paralelo (**Figura 3-b**).

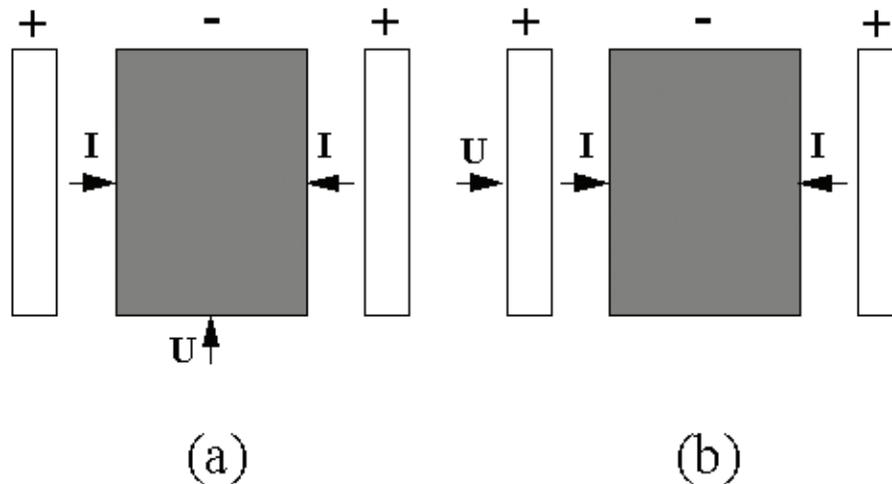


Figura 3 - Representação esquemática de eletrodos porosos compactados com as direções dos fluxos de solução (U) e corrente (I) perpendiculares (a) e paralelos (b).

O contra-eletródo, na maioria dos casos práticos, é estacionário e bidimensional, o que simplifica bastante o projeto e operação. Embora as células de leito fixo possam ser construídas em escala laboratorial, os problemas associados a um eventual aumento de escala são tais que poucas atingem os requisitos para o projeto em escala industrial.

Para o eletrodo de trabalho os termos *flow-by* e *flow-through* são amplamente utilizados para caracterizar, respectivamente, as configurações do primeiro e segundo grupos acima mencionados. A configuração perpendicular é normalmente preferida para estudos fundamentais devido à maior uniformidade da distribuição de corrente. Esses estudos mostram também que essa configuração permite uma melhor distribuição de potencial, e a obtenção de uma maior taxa de conversão das espécies eletroativas, permitindo operar sob condições hidrodinâmicas tais que o tempo de residência dessas espécies, dentro do reator, seja suficientemente longo. Tais condições permitem também a avaliação teórica e experimental da influência de parâmetros físico-químicos, geométricos e hidrodinâmicos sobre as taxas de transferência de massa e sobre a distribuição de corrente. A célula eletrolítica de Zadra, que incorpora um eletrodo de formato cilíndrico envolvido por um simples anodo, é considerada como sendo do primeiro grupo (a). As células *Mintek* e *Custom Engineering* são do segundo grupo (b).

A maior dificuldade na construção de uma célula eletrolítica, com os fluxos de corrente e de solução perpendiculares, é a eliminação de qualquer caminho preferencial para a solução. Isso pode ser minimizado bombeando-se a solução através de um tubo alimentador situado

dentro do corpo do eletrodo e permitindo que o eletrólito seja distribuído através do leito da célula por meio de orifícios posicionados ao longo do comprimento do tubo. Embora o tempo médio de residência não seja afetado pela recirculação do eletrólito, a introdução de um fluxo turbulento resulta numa compressão da camada limite, diminuindo, então, a polarização por concentração, e aumentando a taxa de deposição. Uma melhoria adicional pode ser obtida separando-se os compartimentos anódico e catódico com uma membrana catiônica. A membrana restringe o fluxo do anólito ao compartimento catódico. Entretanto, a incorporação de uma membrana aumenta a complexidade do projeto com conseqüente aumento dos custos, tanto de implantação quanto operacional, da célula.

5. PERFIL DE POTENCIAL EM ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS CILÍNDRICOS

A resistividade finita (R) do eletrólito causa uma queda significativa no potencial do eletrodo dentro do leito poroso. O potencial atinge o menor valor no centro do catodo. A deposição de ouro de uma solução alcalina cianídrica não ocorre satisfatoriamente até que o potencial atinja valores em torno de $-0,76$ V *versus* S.H.E. (*Standard Hydrogen Electrode*), embora o valor exato do potencial dependa das condições da solução, tais como concentração das espécies iônicas presentes, temperatura, etc. Entre $-0,70$ e $-0,90$ V (S.H.E.) a taxa de deposição é determinada pelo potencial de eletrodo (isto é, controle cinético). Em potenciais mais catódicos que $-0,90$ V (S.H.E.) a taxa de deposição de ouro, de uma solução alcalina cianídrica, é controlada pelo transporte dos íons aurocianídricos para a superfície catódica.

Na distribuição típica de potencial através de um catodo poroso (no caso, com alimentação de corrente pelo seu centro), mostrada na **Figura 4**, observa-se que nos dois lados do catodo ($d = 0$ e $d = L$) o potencial atinge o máximo valor (pontos A e F). Através das distâncias AB e EF a taxa de deposição de ouro é controlada apenas pela limitação do transporte de massa. A deposição do ouro é controlada cineticamente através das distâncias BC e DE, enquanto que entre C e D não ocorre deposição.

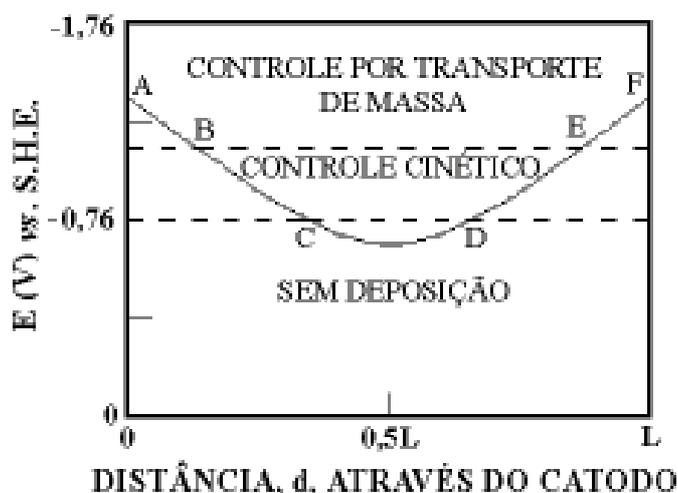
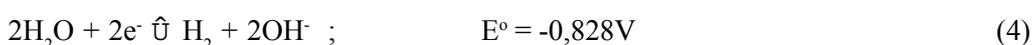
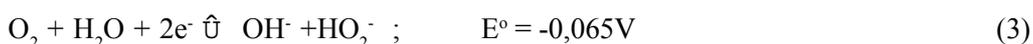
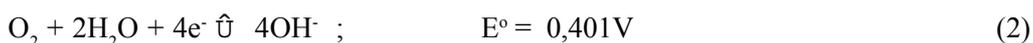
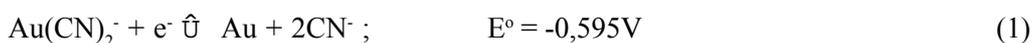


Figura 4 - Distribuição esquemática de potencial através de um catodo poroso de espessura L , envolto por um anodo cilíndrico para a deposição de ouro de uma solução alcalina cianídrica (Kammel e Lieber, 1977).

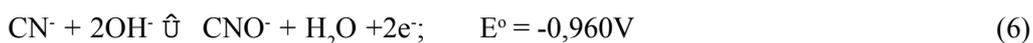
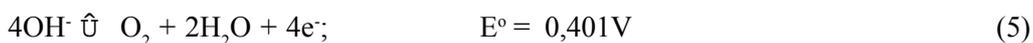
6. REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Durante o processo de eletrodeposição de ouro algumas reações catódicas devem ser consideradas:

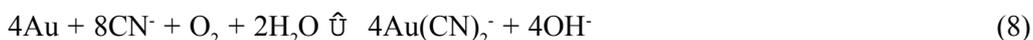


O complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ é reduzido a ouro metálico de acordo com a Reação 1. Essa reação mostra que a diminuição de cianeto livre em solução favorece a redução do complexo auro-cianídrico a ouro metálico. As Reações 2 e 3 representam a redução do oxigênio em solução alcalina. Elas são as reações catódicas principais a competir com a deposição de ouro e utilizam a maior parte da corrente elétrica disponível, visto que o eletrólito é saturado com oxigênio. Usando-se uma membrana trocadora de íons, com a desvantagem de aumentar a resistividade da célula, pode-se minimizar essa reação.

A Reação 4 representa a formação de hidrogênio em solução alcalina, que também ocorre junto com a deposição de ouro sob condições de controle da corrente por transporte de massa. No anodo, a formação do oxigênio, descrita através da Reação 5, é a reação principal, seguida pela Reação 6.



O cianeto livre também pode ser oxidado pelo oxigênio dissolvido, no seio da solução, de acordo com Reação 7, enquanto que a Reação 8 mostra a possibilidade do ouro depositado ser dissolvido pelo oxigênio gerado no anodo:



7. CONDUTIVIDADE VS. VOLUME ELETROATIVO DO CATODO

O efeito da condutividade da solução na utilização do eletrodo pode ser melhor entendido através da Equação 7, onde i representa a densidade de corrente máxima que poderia resultar, se existisse completa deposição do ouro introduzido na célula, e B é um termo adimensional que depende da concentração de saída, espessura, porosidade e área do

eletrodo, velocidade do fluido e coeficientes de transferência de massa e de difusão. Portanto, se o volume eletroativo decresce com L , logo decresce também com a condutividade K . Isso está ilustrado esquematicamente na **Figura 5**.

$$L = (K/i)E_r B \quad (\text{Eq. 7})$$

Adicionalmente, a diferença de potencial (E_r) mínima para a deposição do ouro, aumenta catodicamente quando a concentração de ouro decresce, portanto, poderia se esperar que em sistemas com recirculação de eletrólito na célula, a distância L , e daí o volume eletroativo (o volume de catodo dentro do qual existe um potencial suficiente para depositar ouro), aumentariam.

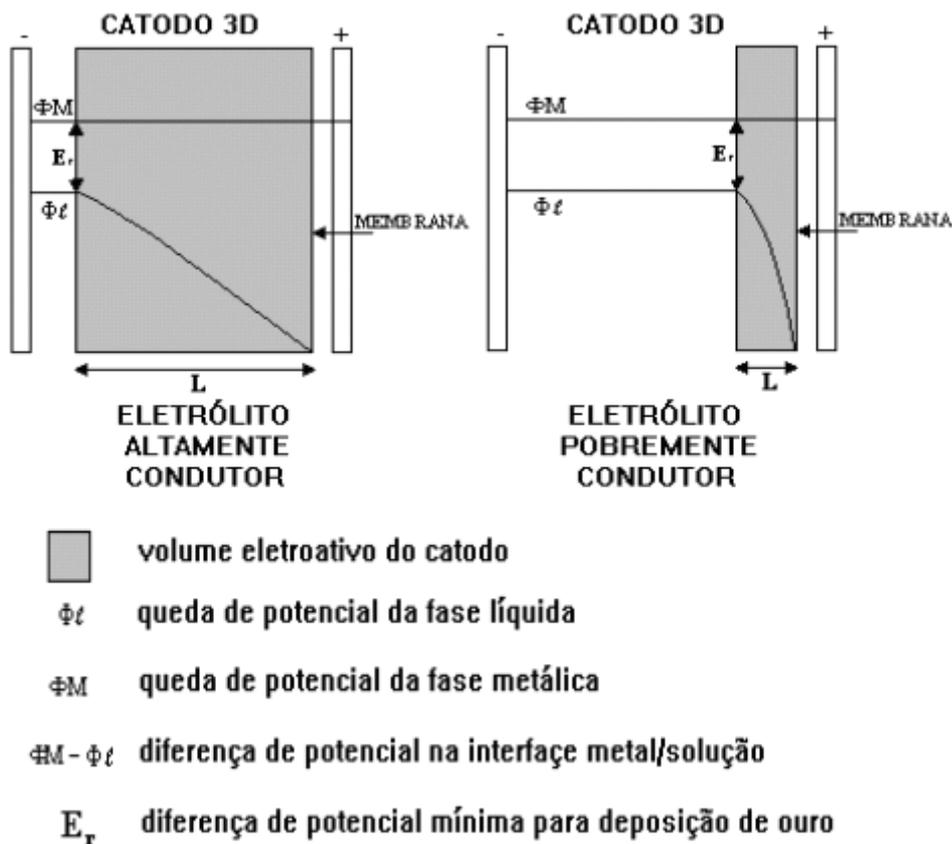


Figura 5 - Efeito da condutividade do eletrólito sobre a distribuição do potencial no compartimento catódico (Enriquez-Granados et al. 1982).

8. A REDUÇÃO DO OURO DE COMPLEXOS DE CIANETO

O estudo mais profundo da cinética envolvida na eletrodeposição de ouro é bem recente quando comparado à longa história do setor de acabamento eletrolítico superficial com esse metal. A extensão alcançada pelas aplicações industriais do recobrimento com ouro também se reflete no número de estudos encontrados na literatura relativos a processos fundamentais envolvidos em sua deposição. A facilidade de deposição de ouro (Au(I)) a partir de soluções de cianeto, que contêm ouro na forma de íons $Au(CN)_2^-$, dependerá da facilidade com que esses íons se dissociam. Segundo a lei da ação das massas, para uma reação reversível, temos:

$$\frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CN^-]^2} = \beta \quad (\text{Eq. 8})$$

onde $[Au(CN)_2^-]$, $[Au^+]$ e $[CN^-]$ são as respectivas concentrações molares desses íons em solução. O termo à direita da Equação 8, β , é uma constante que provê uma medida da estabilidade do complexo $Au(CN)_2^-$ e é chamada de constante de estabilidade.

$$[Au^+] = \frac{[Au(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} 10^{-38,3} \quad (\text{Eq. 9})$$

O valor de b_2 para o íon $Au(CN)_2^-$ já foi determinado, sendo $10^{38,8}$. Esse valor elevado implica em que o íon $Au(CN)_2^-$ é muito estável. A concentração de íons Au^+ é determinada através da Equação 10. Essa concentração é extremamente baixa, significando que altas taxas de deposição de ouro de soluções cianídricas só são possíveis por causa da polarização dos íons $Au(CN)_2^-$ que se aproximam da superfície do catodo. Em soluções cianídricas, com a devida aeração, o ouro é oxidado e se dissolve para formar o complexo aurocianeto(I), $Au(CN)_2^-$. O complexo auro-cianeto(III), $Au(CN)_4^-$, também é formado mas o Au(I) complexo é mais estável. A voltametria cíclica, usada para estudar o mecanismo da dissolução do ouro mostra que o mesmo procede em três estágios. O primeiro estágio, a um potencial de -0,4V (S.C.E.), provavelmente representa a formação de uma espécie preliminar adsorvida, $AuCN$, que causa passivação temporária da superfície do ouro:



$$E = -0,6 + 0,059 \log[Au(CN)_2^-] - 0,118 \log[CN^-] \quad (\text{Eq. 10})$$

O segundo estágio, a aproximadamente -0,3 V (S.C.E.), é atribuído à reação de complexação entre o cianeto livre e a espécie preliminarmente adsorvida $AuCN_{(ads)}^-$:



O estágio final, de -0,6 a -0,7 V (S.C.E.), é atribuído à formação de uma camada de óxido de ouro(III) (Au_2O_3) que passiva a superfície do ouro metálico. Porém, tal passivação é improvável constituir-se em um problema na prática, por causa dos altos potenciais positivos requeridos para a passivação.

9. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OURO NA SUA DEPOSIÇÃO

A influência da concentração de ouro sobre a sua taxa de deposição é mostrada na **Figura 6**. As curvas mostram, que a corrente limite para a deposição do ouro aumenta catodicamente em 0,7 V, quando a concentração de ouro aumenta de 0,001 mg L⁻¹ para 0,05 mg L⁻¹. O conhecimento desse dado é importante quando se discute resultados de experimentos realizados sob corrente limite em soluções com diferentes concentrações de ouro.

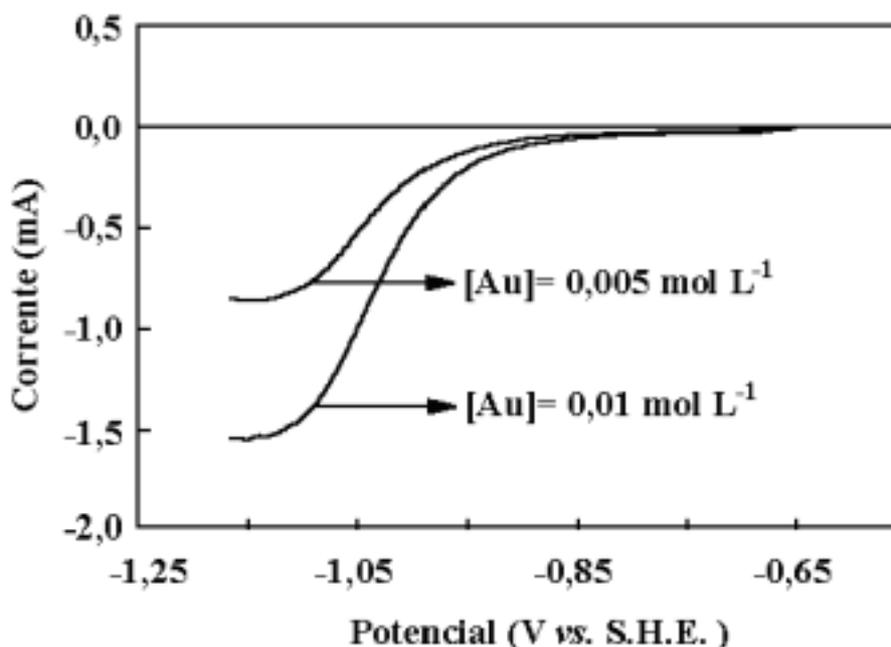


Figura 6 - Curvas de intensidade de corrente vs. potencial mostrando o efeito da concentração de ouro. [KCN]: 0,03 mol L⁻¹, rotação: 10Hz, velocidade de varredura: 0,01 V s⁻¹.

10. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO LIVRE SOBRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO DO OURO

A influência da concentração de cianeto livre na deposição de ouro, é mostrada nas curvas corrente vs. potencial da **Figura 7**. O aumento da concentração de cianeto leva as curvas a valores mais negativos (catódicos) de potencial. Isso pode ser também verificado através da reação de redução do ouro, onde um aumento da concentração de CN⁻ favorece a reação no sentido contrário à deposição de ouro. Pode-se ainda demonstrar (Equação 10) que para um aumento de dez vezes na concentração de cianeto livre ocorre uma mudança de potencial, no sentido negativo, de 0,118 V, requerendo, portanto, a aplicação de um potencial mais elevado para assegurar que o processo esteja sendo operado na corrente limite ou levemente acima dela.

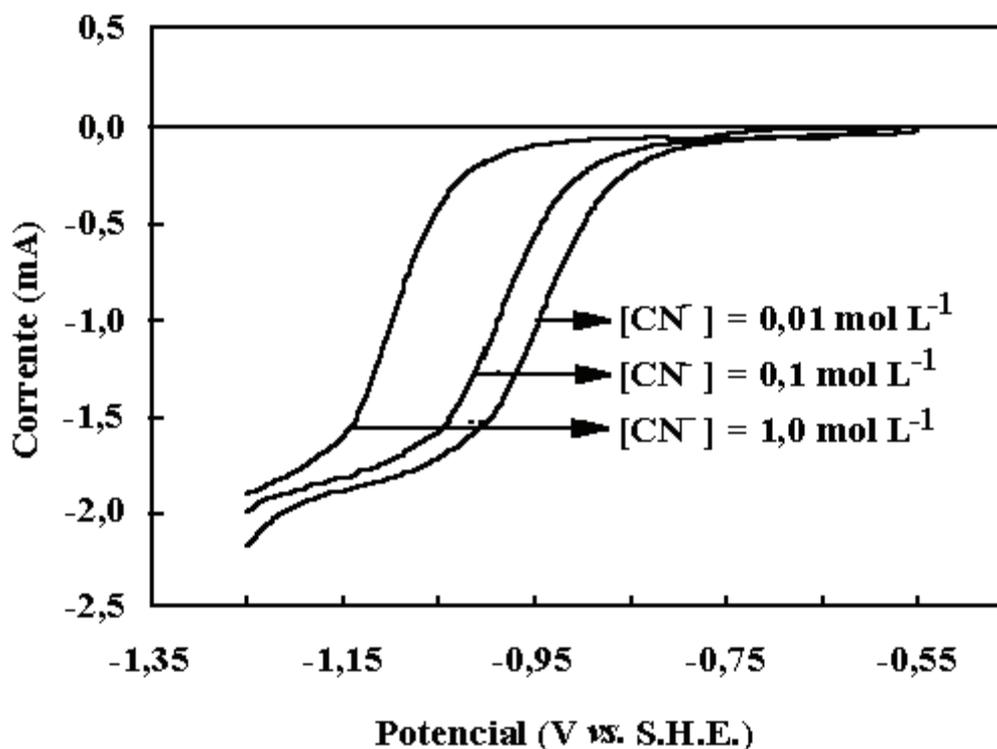


Figura 7 - Curvas de intensidade de corrente vs. potencial mostrando o efeito da concentração de cianeto. [Au]: 0,01 mol L⁻¹, velocidade de varredura: 0,01 V s⁻¹, rotação: 10 Hz.

11. INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS SOBRE A DEPOSIÇÃO DE OURO

Durante a lixiviação de minérios de ouro com soluções de cianeto, podem ser dissolvidos vários metais. Embora a recuperação de ouro através de eletrólise possa ser uma alternativa atraente, por causa da possibilidade de recuperação seletiva, os efeitos das interações entre vários metais em solução não são conhecidos completamente. As dificuldades no tratamento de eletrólitos com vários componentes são, em parte, devidas aos efeitos da polarização, despolarização, co-deposição e efeitos catalíticos. Até mesmo traços de alguns metais podem causar mudanças significativas nas taxas de eletrodeposição de ouro. O mecanismo de despolarização catódica induzida por metais pesados como, por exemplo, Pb(II), durante a eletrodeposição de ouro, precisa ser melhor entendido. O chumbo e outros metais (Hg, Tl e Bi) são causadores da despolarização da reação de deposição do ouro, agindo como catalisadores na dupla camada elétrica na superfície do catodo.

12. ASPECTOS DA ELETROCRISTALIZAÇÃO NA DEPOSIÇÃO DE OURO

A **Figura 8** mostra um diagrama esquemático do mecanismo provável durante a deposição de um metal, a partir de uma solução de um de seus complexos. Em (1) o íon de metal em seu campo de ligante; em (2) o campo de ligante é distorcido; em (3) o íon do metal é despojado de seus ligantes; em (4) o íon do metal é neutralizado formando um ad-átomo; em (5) o átomo do metal se difunde na superfície do eletrodo até o sítio de crescimento energeticamente mais favorável.

O catodo atrai predominantemente íons positivos para uma região próxima da sua superfície que é conhecida como dupla camada de Helmholtz. Adicionalmente, íons complexos, negativamente carregados, como o $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, presente em soluções de auro-cianeto, quando se aproximam dessa camada são polarizados pelo campo elétrico do catodo. A distribuição dos ligantes ao redor do metal é, desse modo, distorcida ajudando a difusão do íon complexo na camada de Helmholtz. Finalmente, dentro da camada de Helmholtz o complexo se rompe, os componentes ligantes são liberados (ou camada de solvatação), íons ou moléculas, e o metal lança-se na forma de cátion do metal, positivamente carregado, o qual é depositado como metal no catodo.

O fenômeno de cristalização representa um papel importante no caso de deposição de metais. Ele inclui diferentes passos depois que o íon metálico atravessa a dupla camada elétrica e ainda está parcialmente solvatado. A fase final pode ser descrita como a incorporação do átomo do metal descarregado na estrutura cristalina do metal substrato. As seguintes etapas de cristalização podem acontecer: difusão do metal pela superfície, ad-átomos ou ad-íons do metal parcialmente carregados; a formação de núcleos bidimensionais ou tridimensionais e o crescimento dos núcleos formados.

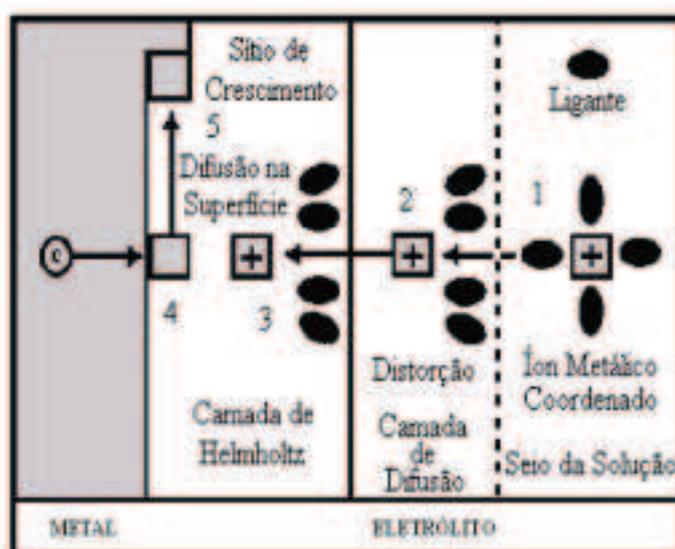


Figura 8 - Diagrama esquemático do mecanismo do processo de deposição de um metal de uma solução de um de seus complexos.

13. A TÉCNICA DO ELETRODO ROTATÓRIO

O eletrodo de disco rotatório (EDR) é a forma mais prática de eletrodo de trabalho para um tratamento hidrodinâmico completo e rigoroso. A teoria de um EDR se aplica a uma superfície plana, tão grande em diâmetro que as extremidades podem ser desprezadas em relação à superfície total. Esse plano é girado com velocidade angular constante em torno de um eixo perpendicular ao plano. Na prática esse eletrodo tem a forma de um disco, de 1 mm até vários centímetros em diâmetro, girando com velocidade constante.

A idéia física do fluxo em direção à superfície de um EDR é a seguinte: quando o disco gira, o líquido em uma fina camada adjacente adquire o seu movimento rotacional. O líquido assim direcionado tem uma velocidade tangencial e, por causa da força centrífuga, também desenvolve uma velocidade radial para fora do centro do disco. Esse padrão de fluxo, o qual move o líquido horizontalmente para fora e longe do centro do disco, exige um fluxo axial ascendente para suprir de eletrólito a superfície do disco. A camada hidrodinâmica limite, d_0 , pode ser definida, aproximadamente, como:

$$\delta_0 \approx 3 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{0.5} \quad (11)$$

onde ω é a velocidade angular do disco e ν é viscosidade cinemática do líquido. Dentro da espessura δ_0 , as velocidades radial e tangencial do fluido diminuem em função da distância y , medida verticalmente a partir da superfície do disco na direção descendente. Em δ_0 a velocidade tangencial, de acordo com Levich, diminui à vigésima parte de seu valor na superfície do disco. Em distâncias do disco $y > \delta_0$, é considerado que só existe movimento axial (vertical). Com soluções aquosas e velocidade de rotação de 16 rps (960 rpm) δ_0 é da ordem de alguns décimos de milímetro. Fisicamente, δ_0 pode ser visualizado como a espessura aproximada da camada líquida arrastada pelo disco rotatório. Note-se que a discussão precedente só se preocupa com o fluxo líquido e se aplica a um disco rotatório sendo usado como um eletrodo ou não. Se forem, agora, incluídos os gradientes de concentração, o problema completo de difusão convectiva pode ser resolvido. No caso habitual da eletrólise com um excesso de eletrólito suporte, as condições limite para difusão convectiva de espécies eletroativas são $C = C_b$ (concentração no seio da solução) quando y tende ao infinito e $C = 0$ em $y = 0$. Os detalhes completos desse problema foram determinados por Levich e o resultado final, em termos da densidade de corrente limite, para uma reação controlada apenas por transferência de massa (reversível), é dado por Levich como sendo:

$$i_L = 1,554nFC_b D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{Eq.12})$$

onde $\omega = 2\pi f$ [rps] é a velocidade angular do disco rotatório, ν é a viscosidade cinemática [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], C_b é a concentração da espécie eletroativa [mol m^{-3}] e i_L a densidade de corrente limite [A m^{-2}].

14. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EM FLUXO PISTONADO (*plug-flow*)

Tendo em vista que o principal objetivo de algumas companhias é a investigação da possibilidade do desenvolvimento comercial da eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções cianídricas diluídas, dados experimentais devem ser analisados para estabelecer coeficientes de transferência de massa que possam ser usados em projetos de células em escala industrial. Essas análises são baseadas na aplicação de modelos de reatores simples, adaptados a reações químicas convencionais. Assim, em um reator eletroquímico operando com fluxo pistonado, no qual o processo catódico é controlado por transferência de massa (operação na corrente limite), a seguinte relação pode ser aplicada:

$$C_{sai} = C_{ent} \exp[-k_m (A/Q)] \quad (\text{Eq.13})$$

onde C_{sai} e C_{ent} são as concentrações de entrada e de saída atingidas com uma passagem da solução através do reator com uma vazão Q . A área do eletrodo é A e k_m é o coeficiente de transferência de massa médio para o eletrodo como um todo, por suposição equipotencial. Isso é análogo à Equação 14 para o reator em fluxo pistonado no qual ocorre uma reação química de primeira ordem com uma velocidade constante r durante um tempo t de residência médio:

$$C_{sai} = C_{ent} \exp[-rt] \quad (\text{Eq.14})$$

O termo A/Q na Equação 13 é a velocidade espacial do eletrólito através da porção eletroativa do eletrodo (no caso de eletrodos porosos). Para uma célula eletrolítica, na qual os íons em solução são depositados na forma de filme metálico, a recuperação do metal de interesse, ou a conversão, é definida como:

$$f = (C_{ent} - C_{sai}) / C_{ent} \quad (\text{Eq.15})$$

A substituição da Equação 15 na Equação 13 leva à seguinte expressão:

$$f = 1 - \exp[k_m (A/Q)] \quad (\text{Eq.16})$$

Essa equação pode ser usada para projetar a célula de fluxo pistonado com uma única passagem do eletrólito, desde que k_m seja conhecido. O coeficiente de transferência de massa pode ser calculado a partir da teoria da hidrodinâmica, para uma geometria padrão, medida diretamente nos estudos em corrente limite ou deduzida de testes pilotos ou de células de pequena escala. Em sistemas em batelada, como o esboçado na **Figura 9**, onde V_r é o volume do reservatório onde o eletrólito agitado e Q , a vazão volumétrica, a concentração do metal cai exponencialmente à medida que o eletrólito recircula através do reator em fluxo pistonado. Uma adaptação da teoria de Walker, a qual leva à Equação 17, pode ser usada para mostrar como a concentração decai ao longo do processo.

$$C_t = C_0 \exp\{-[1 - \exp(-k_m (A/Q))(t/\tau)]\} \quad (\text{Eq.17})$$



Figura 9 - Modelo de reator para eletrodo em fluxo pistonado, com o volume de eletrólito no reservatório de solução perfeitamente homogêneo, recirculando em circuito fechado (Storck et al. 1982).

A Equação 17 traduz o comportamento de um eletrodo em fluxo pistonado com um reservatório perfeitamente agitado em circuito fechado. As variáveis tem o mesmo significado que antes, exceto que C_t é a concentração em um tempo t , e C_0 é a concentração em $t = 0$. O tempo de residência médio no circuito externo é representado por $t = V_r Q^{-1}$, e t é o tempo transcorrido. Essa equação pode ser usada para calcular os coeficientes de transferência de massa a partir de curvas de queda de concentração, determinadas experimentalmente.

Outros estudos de células com recirculação tem levado a tratamentos teóricos, os quais relatam as mudanças de concentração de reagentes com: (a) velocidade de fluxo do eletrólito, (b) área do eletrodo, e (c) volumes do eletrodo e da célula. O reator tubular com um eletrodo poroso fixo (**Figura 10**) tem sido freqüentemente usado. As características desse tipo de reator tem sido, do ponto de vista da engenharia, descrito como um sistema bem-sucedido para a deposição do metal de interesse em uma única passagem do eletrólito.

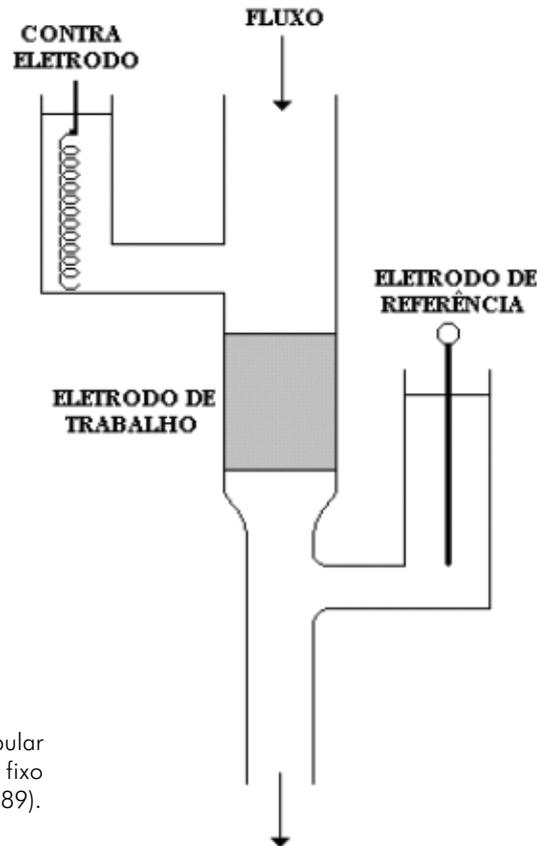


Figura 10 - Reator tubular com eletrodo poroso fixo (Langlois e Coeuret, 1989).

Em uma das formas de se descrever o comportamento eletroquímico e o desempenho de um eletrodo poroso tridimensional, em uma célula eletrolítica de leito fixo, supõe-se que a porosidade do eletrodo seja uniforme, que o tempo de operação seja suficiente para o sistema atingir condições estacionárias, e que a velocidade do processo eletródico de interesse é controlada pelo transporte das espécies eletroativas até a superfície catódica. A concentração dessas espécies C_x decresce com a distância x , dentro do catodo, de acordo com a seguinte relação:

$$C_x = C_{ent} \exp(x/\lambda) \quad (\text{Eq.18})$$

onde C_{ent} é a concentração dessas espécies entrando na célula e λ , o comprimento característico, é dado por:

$$\lambda = \delta u / (DA\nu) \quad (\text{Eq.19})$$

onde δ é a espessura da camada limite de difusão (m), u é a velocidade linear da solução através da célula (m s^{-1}), D é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), A é a área do catodo (m^2) e ν representa os vazios do catodo. Para uma célula com um

catodo constituído por um leito compactado de comprimento L , através do qual a solução deve fluir, a fração de espécies eletroativas que é depositada em cada passagem através da célula (extração, ε , em uma única passagem) é dada por:

$$\varepsilon = 1 - (C_{sai} / C_{ent}) = 1 - \exp(L / \lambda) \quad (\text{Eq.II.20})$$

onde C_{ent} e C_{sai} são, respectivamente, as concentrações das espécies eletroativas entrando e saindo da célula. Para um valor fixo do comprimento característico, λ , (supondo, então, um fluxo constante de solução e um valor constante para a área superficial e vazios do catodo), a extração em uma única passagem da solução é independente da concentração das espécies entrando na célula, dependendo apenas do comprimento do catodo.

Embora uma célula de leito compactado possa operar no modo de extração em única passagem, poucas usinas em operação escolheram essa forma. A maioria prefere o modo de extração com múltiplas passagens (com circulação da solução a partir de um tanque pulmão, passando pela célula, e voltando a esse mesmo tanque). A maior desvantagem do primeiro modo de operação (única passagem) é que a concentração de ouro deixando a célula deve ser monitorada freqüentemente para que se possa assegurar que a célula está operando corretamente. A concentração C_t das espécies eletroativas a qualquer tempo t , após o início da operação em múltiplas passagens, segue a seguinte relação:

$$C_t = C_0 \exp(-Q\varepsilon t / V_r) \quad (\text{Eq.21})$$

onde C_0 é a concentração das espécies eletroativas em um reservatório bem agitado no início de operação da célula (em $t=0$) em mol.m^{-3} , Q é a vazão da solução ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), ε é a extração em uma única passagem da solução, t é o tempo decorrido e V_r é o volume de solução contido no reservatório (m^3).

Pode-se ver das Equações 20 e 21 que a operação e desempenho de uma célula eletrolítica que preenche os requisitos do modelo apresentado acima pode ser predito a partir do conhecimento do comprimento característico λ . As mais severas restrições ao modelo são que a deposição das espécies reativas deve ser controlada em todo o catodo por transporte dessas espécies até a superfície do eletrodo. Embora as células de leito fixo, preenchendo esses requisitos, possam ser construídas em escala laboratorial, os problemas associados a um eventual aumento de escala são tais que poucas atingem os requisitos para o projeto em escala industrial.

Em outra maneira de se descrever o comportamento eletroquímico de um reator com recirculação do eletrólito, supõe-se que o mesmo apresenta as características de fluxo pistonado e agitação ideal no reservatório de solução. Ambas as concentrações de entrada e de saída mudam com o tempo de eletrólise de modo que duas equações são necessárias para descrever a variação de concentração. A concentração de entrada é dependente da concentração de saída do reator e da eficiência de agitação no reservatório:

$$QC_{sai} = QC_{ent} + V_r (dC_{ent} / dt) \quad (\text{Eq.22})$$

onde V_r é o volume do reservatório (m^3), Q é a vazão volumétrica ($m^3 s^{-1}$), C_{ent} é a concentração de entrada ($mol.m^{-3}$), e C_{sai} é a concentração de saída ($mol m^{-3}$). A concentração de saída do reator depende de sua eficiência e da concentração de entrada. Isto pode ser expresso na forma de balanço de massa:

$$QC_{ent} = QC_{sai} + V_c (dC_{sai} / dt) + k_m AC_{sai} \quad (Eq.23)$$

onde V_c é o volume da célula eletrolítica (m^3), k_m é o coeficiente de transferência de massa ($m s^{-1}$), e A é a área do eletrodo (m^2). A solução para essas relações apresenta uma forma que não é facilmente atingida. Entretanto, para dadas condições, é possível oferecer uma solução em uma forma simples e prática:

$$-(dC / dt) = k_m A(C / V) \quad \text{para} \quad V_c \ll V_r \quad (Eq.24)$$

Sob as condições de que $V_c \ll V_r$ o reator pode ser considerado como uma parte do reservatório, isto significa que é possível identificar o reservatório como um reator de grande volume mas com uma área eletródica muito pequena.

Integrando a Equação 24 chega-se a:

$$C = C_0 \exp(-k_m A(t / V)) \quad (Eq.25)$$

onde C_0 é a concentração ($mol m^{-3}$) inicial no seio da solução. Se a dependência de k_m em relação aos outros parâmetros é conhecida, *ele* pode ser introduzido na Equação 25 para produzir uma relação que pode ser usada para descrever o desempenho do reator com recirculação do eletrólito em regime constante. A partir de medidas experimentais de relações *I-E* em regime constante, o desempenho do reator pode ser definido na forma de uma relação adimensional (Equação 26) relativa ao número de Sherwood.

$$Sh = 0,5 Re^{0,7} Sc^{0,33} \quad (Eq.26)$$

Quando k_m , baseado na Equação 26, é introduzido na Equação 25, é obtida a Equação 27, onde C_t é a concentração ($mol m^{-3}$) no seio da solução após um dado tempo de eletrólise, C_0 é a concentração ($mol m^{-3}$) inicial no seio da solução, V_t é o volume total do eletrólito (m^3), $d_e = 4\epsilon A_s^{-1}(I - \epsilon)$ é o diâmetro equivalente, sendo ϵ a porosidade (volume livre/volume ocupado pelo eletrodo) e A_s a área específica do eletrodo (m^{-1}). $Re = v d_e \nu^{-1}$ é número de Reynolds, sendo v a velocidade de fluxo linear ($m s^{-1}$) e ν a viscosidade cinemática ($m^2 s^{-1}$). $Sc = \nu D^{-1}$ é o número de Schmidt, sendo D o coeficiente de difusão ($m^2 s^{-1}$). A Equação 27 pode ser usada para prever a variação de concentração para o modo de operação com recirculação do eletrólito, em regime permanente.

$$C_t = C_0 \exp[0,5 Re^{0,7} Sc^{0,33} DA(t / V_t) d_e] \quad (Eq.27)$$

15. MUDANÇA DE ESCALA EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Um processo factível, em escala de laboratório, pode, a princípio, ser comercializado como uma planta em escala industrial. Porém, nesta eventualidade, o processo pode sofrer modificações para permitir mudanças no tamanho do aparato. O princípio que governa essas modificações é chamado ampliação de escala (*scale up*).

Os critérios para a passagem perfeita de um sistema operando em escala laboratorial para uma escala industrial devem, na maioria dos casos, ser baseados em dois fatores:

- i. na determinação precisa do regime que controla os mecanismos da reação de interesse;
- ii. determinação e preservação (ou alteração se necessário) da geometria e parâmetros de transporte de massa;

Quando do aumento de escala de um sistema eletroquímico devem ser consideradas a queda de tensão devido à resistividade através das resistências da célula e a densidade de corrente. A queda de tensão através de uma célula eletrolítica consiste, principalmente, de três componentes que surgem de três resistências: a resistência do eletrólito (R_E), a resistência devido à polarização oriunda da variação de concentração (R_C) e a resistência devido à polarização de ativação (R_A).

Quando se trabalha em torno da corrente limite, condição normalmente usada nas indústrias, a resistência devido a polarização de ativação (R_A) pode ser desconsiderada. Assumindo tal condição, o problema do *scale-up* pode ser considerado sob duas formas distintas: regime controlado pela resistência ôhmica e regime controlado por transferência de massa ou convecção natural .

No regime controlado pela resistência ôhmica a queda de tensão é dependente apenas de R_E . Portanto, da lei de Ohm temos:

$$i = V(K / d) \quad (\text{Eq.28})$$

onde

i = densidade de corrente, $A \text{ cm}^{-2}$

K = condutividade específica do eletrólito, $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

d = distância entre eletrodos, (cm)

V = queda de tensão através da célula, (V)

Para o *scale-up* o modelo e o protótipo devem obedecer a Equação 13 e deve ter a mesma relação Kd^{-1} enquanto se opera com I e V constantes.

No regime controlado por transferência de massa ou convecção natural, ou seja, se for imposto que não existe nenhuma convecção forçada (movimento de eletrólito por agitação

artificial), então a queda de tensão nesse regime é dependente de R_E e R_C . No entanto, as contribuições exatas de R_E e R_C não podem ser preditas teoricamente. Porém, as variáveis envolvidas em tal situação são conhecidas. Pelo menos oito dessas variáveis parecem influenciar diretamente nos fenômenos de transferência de massa no sistema em tais condições, o que torna os cálculos necessários bem mais complexos. Nesse caso, uma aproximação empírica deve ser adotada. Um exemplo é a aplicação do teorema de Buckingham, onde são consideradas as variáveis densidade de corrente (i), tensão da célula (V), resistividade específica (q), distância entre eletrodos (d), altura do eletrodo (h), difusividade do eletrólito (D), viscosidade cinemática (ν) e força de flutuação ($g \Delta \rho \cdot \rho^{-1}$). Para a viabilização do *scale-up*, essas variáveis devem ser expressas em termos de quatro dimensões fundamentais: M , unidade de massa, L , unidade de comprimento, T , unidade de tempo, Q , unidade de carga e, conseqüentemente, formando grupos adimensionais obtidos por simplificação matemática, que devem ser mantidas durante a ampliação de escala.

16. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A eletrorrecuperação de ouro de soluções cianídricas diluídas, utilizando-se catodos tridimensionais (estruturas metálicas reticuladas, lã de aço etc.), apresenta-se como um processo bastante promissor, sendo acessada a habilidade desses catodos quando da eletrorrecuperação de ouro de soluções cianídricas diluídas. Tais estruturas suportam a passagem de elevadas vazões de eletrólito assegurando um aumento no transporte das espécies eletroativas de interesse e com isso uma elevada eficiência de extração.

A eletrorrecuperação de ouro de tais lixívias diluídas representa uma economia substancial considerando que uma série de operações e processos unitários são eliminados, como mostrado na **Figura 1**.

Na operação contínua do processo de eletrorrecuperação de ouro, a mudança do processo de deposição para a remoção do ouro depositado pode representar a obtenção de soluções concentradas em ouro, que podem ser tratadas posteriormente por agentes redutores tradicionais (bissulfito de sódio – NaHSO_3 , SO_2 etc.), e a liberação da área catódica para a continuidade do processo de eletrorrecuperação a partir das lixívias diluídas.

17. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R. N., *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker Inc., New York, 1969.
- BARD, J., Parsons, R. e Jordan, J., *Standard potentials in aqueous solution*, International Union of Pure and Applied Chemistry, New York, 1985.
- BOCKRIS, J. O'M. e Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, p. 1103, Plenum, N.Y. (1970).
- BOSLEY, D., "Recovery of gold from solution by cementation", *The Extractive Metallurgy of Gold in South African*, Edited by G. G. Stanley, vol. 1, 331(1987).
- BRANDON, N. P., Mahmood, M. N., Page, P. W. e Roberts, C. A., "The direct electrowinning of gold from dilute cyanide leach liquors", *Hydrometallurgy*, 18, 305(1987).
- CHU, K. P., Fleichman, F. e Hills, G. J., "Packed bed electrodes, I-The electrochemical extraction of copper ions from dilute aqueous solutions", *J. Appl. Electrochem.*, 4, 323(1974).
- DAVIDSON, R. J., Brown, G. A. e Hanf, N. W., "The intensive cyanidation of gold-plant gravity concentrates", *J. S. Afr.Inst. Min. Metall.*, 78, 146(1978).
- ELGES III, C. H. e Eisele, J. A., "Direct electrowinning of gold", *Proc. Electrochem. Min. Met. Proc.*, P. E. Richardson, S. Srinivason and R. Woods (Eds.), The Electrochemical Society, 1984, pp.501-512.
- ENRIQUEZ-Granados, M. A., Hutin, D. e Storck, A., "The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime. Part II: experimental study", *Electrochimica Acta*, 27, 2, 303(1982).
- ENRIQUEZ-Granados, M. A., Valentin, G. e Storck, A., "Electrochemical removal of silver using a three-dimensional electrode", *Electrochimica Acta*, 28, 10, 1407(1983).
- FILMER, O., "The electrowinning of gold from carbon-in-pulp eluates", Carbon-in-Pulp Seminar, July, 49(1982), The Aus. I.M.M., Perth and Kalgoorlie Branches and Murdoch University.
- FLEMING, C. A. e Cromberge, G., "Small-scale pilot-plant tests on the resin-in-pulp extraction of gold from cyanide media", *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 84(11), 369(1984).
- HARRINSON, J. A. e Thompson, J., "The Reduction of Gold Cyanide Complexes", *J. Electroan. Chem.*, 40, 113 (1972).
- HEINEN, H. J., Peterson, D. G. e Lindstrom, R. E., "Processing ores using heap leach-carbon adsorption methods", RI.8388, *Bureau of Mines* (1979).
- HEINEN, H. J. e Porter, B., "Experimental leaching of gold from mines waste", RI.7250, *Bureau of Mines* (1969).
- KAMMEL R., e Lieber, H-W., "Direct electrowinning of gold" *Z. Galvanotechnik*, 68, 241(1977).
- KIRK, D. W. e Folkes, F. R., "A potentiodynamic study of metals affecting precious metals recovery from alkaline cyanide solutions", *J. Electrochem. Soc.*, April, 760(1984).
- LANGLOIS, S. e Coeuret, F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part I: material characterization", *J. Appl. Electrochem.*, 19, 43(1989).
- LANGLOIS, S. e Coeuret, F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part II: diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam", *J. Appl. Electrochem.*, 19, 51(1989).
- LATIMER, W. M., *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed., p. 201, Prentice-Hall, N.Y. (1959).

- LEVICH, V. G., *Physico-chemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1962).
- MARSHALL, R. J. and Walsh, F. C., "A review of some recent electrolytic cell designs", *Surface Technology*, 24, 45(1985).
- MATIC, D., "Packed bed reactor with continuous recirculation of electrolyte", *J. Appl. Electrochem.*, 9, 15(1979).
- MCINTRE, J. D. E. e Peck, W. F., Jr., "Electrodeposition of Gold (depolarization effects induced by metal ions)", *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1800 (1976).
- MERWIN, R. W., Potter, G. M. e Heinen, H. J., "Heap leaching gold ores in northeastern Nevada", AIME preprint 69-AS-79(1969).
- MOOIMAN, M. B., Miller, J. D. e Hiskey J. B., "Gold and Silver Heap and Dump Leaching Practice", Hiskey, J. B. (Ed.), AIME, 1983, pp. 101-103.
- NEWMAN, J. and Tiedmann, W., "Flow-through and flow-by porous electrodes" *Electrochem. Eng.*, 11, 353(1978).
- NICOL, M. J., Schalch, E. e Balestra, P., "A modern study of the kinetics and mechanism of the cementation of gold", *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, February, 191(1979).
- PICKETT, D. J., *Electrochemical Reactor Design*, Second edition, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- PICKETT, D. J., "The analysis of a batch electrochemical reactor with continuous recirculating electrolyte", *Electrochimica Acta*, 18, 835(1973).
- POTTER, G. M., "Recovering gold from stripping waste and ore by percolation cyanide leaching", TRP 20, *Bureau of Mines* (1969).
- RAATS, M. S., Boon, U. F. and Heiden, G., "Fluidized bed electrolysis for removal or recovery of metals from dilute solutions", *Chemistry and Industry*, 13, 465(1978).
- RAO, A. S., "Problem of scale-up in electrochemical systems", *Journal of Applied Electrochemistry*, 4(1974) 87-89.
- RISCH, T. e Newman, J., "A theoretical comparison of flow-through and flow-by porous electrodes at the limiting current", *J. Electrochem. Soc.*, 131, 11, 2551(1984).
- SIODA, R. E., "Application of flow electrolysis on porous electrodes for electrodeposition", *J. Electroanalyt. Chem.*, 56, 149(1974).
- SIODA, R. E., "Certain comparative aspects of the flow electrolysis on porous electrodes", *Electrochimica Acta*, 19, 57(1974).
- SIODA, R. E., "Limiting current on porous graphite electrodes under flow conditions", *J. Appl. Electrochem.*, 5, 221(1975).
- SOBRAL, L. G. S., *The Electrowinning of Gold from Dilute Cyanide Liquors Using a Three-dimensional Nickel Foam*, Tese de Doutorado, Imperial College, London, 1993.
- STORCK, A., Enriquez-Granados, M. A. e Roger, M., "The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime. Part I: theoretical study", *Electrochimica Acta*, 27, 2, 293(1982).
- WALKER, T. S. e Wragg, A. A., "The modeling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor systems", *Electrochimica Acta*, 22, 1129(1977).
- ZADRA, J. B., Engel, A. L. e Heinen, H. J., "Process for recovering gold and silver from activated carbon by leaching and electrolysis", *Bureau of Mines* RI 4843(1952).

8

ELETROOXIDAÇÃO DE MINÉRIOS REFRACTÁRIOS CONTENDO OURO

Juliano Peres Barbosa - CETEM/MCT

1. INTRODUÇÃO

Os minérios contendo ouro que não respondem, satisfatoriamente, à lixiviação direta com cianeto ou qualquer outro agente lixiviante são conhecidos como refratários. A principal causa desse inconveniente é a ocorrência do ouro altamente disseminado na matriz dos sulfetos, arsenietos e, algumas vezes, em minerais contendo antimônio. Uma classificação simplificada desses minérios, carregados com ouro, foi proposta por LaBrooy *et al.* (1994). Se a porcentagem de recuperação de ouro é superior a 90%, o minério é considerado não-refratário e se a recuperação é inferior a 50%, ele é dito altamente refratário.

Diversos processos tem sido propostos para o tratamento pré-oxidativo de minérios refratários, tais como sulfetos, como etapa prévia à cianetação. Esses processos tem em comum o rompimento das estruturas cristalinas, ditas refratárias, por oxidação com a adição direta ou pela geração indireta de reagentes químicos oxidantes, por ação de bactérias específicas, próprias dos minérios em questão, pela ustulação dos sulfetos, com geração de SO_2 , e pela oxidação sob pressão, em autoclave, transformando sulfeto em hematita. O fluxograma da **Figura 1** mostra, de forma sucinta, as várias etapas subseqüentes a esses processos pré-oxidativos até a etapa de recuperação eletrolítica do metal de interesse.