

# **RECUPERAÇÃO DE OURO, PRATA E COBRE DE LAMA ANÓDICA PROVENIENTE DO REFINO ELETROLÍTICO DE COBRE.**

**Gabrielle Nogueira Bard**

Bolsista do Programa de Capacitação Interna, Bióloga.

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Eng<sup>o</sup>. Químico, PhD.

## **Resumo**

A extração de cobre de minérios sulfetados se dá através do processo de flotação com a obtenção de concentrados de sulfetos desse metal que carregam metais preciosos e, adicionalmente, selênio e telúrio. Esses concentrados são transformados em cobre *blister* (cobre impuro), por um processo pirometalúrgico, conhecido como *flash smelting*, que retém os metais preciosos, mais precisamente ouro e prata, e parte do selênio e telúrio. O cobre *blister* supramencionado é eletrorrefinado, num sistema eletrolítico, onde o eletrólito é constituído de uma solução ácida de sulfato de cobre, onde se obtém um cobre eletrolítico, de pureza 99,99%, na superfície catódica.

Esse trabalho tem por objetivo avaliar a viabilidade de extração dos metais preciosos, em particular o ouro e a prata, pela utilização de processos hidrometalúrgicos oxidantes, avaliando o uso de distintos agentes oxidantes, a fim de remover/extrair os metais preciosos encontrados nesta lama anódica e recuperá-los através de uma precipitação seletiva e transforma-los em suas respectivas formas metálicas.

Os resultados obtidos até o presente momento apontam para uma extração de ouro em torno de 90% e cobre em torno de 95%.

## 1. Introdução

A extração de cobre de concentrados de flotação pode ser realizada por rotas metalúrgicas distintas. Uma delas, praticada industrialmente, consiste na transformação pirometalúrgica dos sulfetos de cobre em cobre *blister* (Ustulação de Concentrados de Flotação), um tipo de cobre metálico impuro, que é, posteriormente, eletrorefinado atingindo a pureza de 99,99% de onde se origina a lama anódica que é o objeto desse estudo.

### 1.1. Processo *Flash Smelting* (Processo Pirometalúrgico)

O processo pirometalúrgico visa a transformação direta dos sulfetos de cobre, contidos nos concentrados de flotação desses sulfetos, em cobre metálico impuro, também conhecido como cobre *blister*. Esse processo é conhecido como *Flash Smelting*, de autoria da Outokumpu/Finlândia. Esse processo, desenvolvido pela Outokumpu, é responsável pela metade da produção mundial de cobre primário.

A extração pirometalúrgica de cobre a partir dos sulfetos desse metal consiste, tradicionalmente, das seguintes etapas básicas: a) Ustulação do concentrado de sulfetos; b) Fusão do mate; c) Conversão e d) Refino ao fogo.

Após o refino ao fogo, a pureza do cobre é da ordem de 99,5% sendo posteriormente purificado por refino eletrolítico para produzir um cobre de altíssima pureza (>99,99%).

### 1.2. Refino Eletrolítico de Cobre

Uma vez obtido o cobre *blister*, devidamente refinado ao fogo, este é fundido em ânodos, em uma unidade de produção de ânodos que alimentarão as células de refino eletrolítico desse metal.

O cobre *blister* embora possuindo uma pureza relativamente elevada (em torno de 99,5%) não é suficientemente puro para fins elétricos necessitando, por conseguinte, ser refinado eletroliticamente. Esse cobre impuro é transformado em ânodos, como mostrado na Figura 1, e em detalhe na Figura 2, a seguir, que comporão o sistema eletrolítico de refino de cobre. Esse sistema produz cobre de alta pureza (>99,99%).



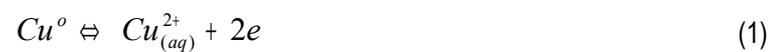
Figura 2. Tamanho original de um ânodo de cobre *blister*.

Na indústria o processo de refino é realizado em uma escala expandida. Por outro lado, considerando a aplicação dos mais sofisticados métodos químicos não é possível remover todas as impurezas contidas no cobre impuro. No entanto com o refino eletrolítico é possível produzir cobre de elevada pureza (99,99%).

Os anodos de cobre *blister* são imersos em um eletrólito contendo uma solução ácida de sulfato de cobre. Os cátodos de cobre puro são posicionados face-a-face com os ânodos e correntes da ordem de 200A são utilizadas nesse sistema reacional.

Sob essas condições, os átomos de cobre se dissolvem (se oxidam) dos ânodos de cobre impuro para formarem íons cúpricos. Esses íons migram em direção aos cátodos onde são depositados (reduzidos) na forma metálica pura.

No ânodo temos (pólo positivo):



No cátodo temos (pólo negativo):



Durante o processo de refino, o ouro e a prata, presentes na composição dos ânodos, não se dissolvem, desprendendo-se dos ânodos de cobre em dissolução para formarem uma lama anódica, de alto valor agregado, que é coletada na base das células. Esta lama é o objeto de estudo deste trabalho.

As impurezas solúveis de ferro e níquel se concentram no eletrólito que deve ser continuamente purificado para evitar a co-deposição com o cobre na superfície catódica, fato que reduziria a pureza do cobre eletrolítico. A Figura 3, a seguir, mostra, de forma esquemática, uma célula de eletrorefino de cobre.

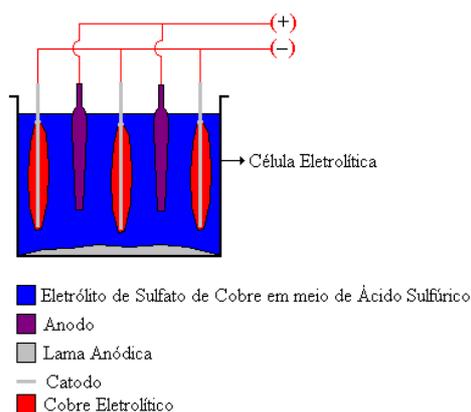


Figura 3. Célula de eletrorefino de cobre.

## 2. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é avaliar e identificar quais são as melhores condições experimentais, através de um planejamento fatorial, para extrair ouro, prata e cobre de lama anódica proveniente do refino eletrolítico de cobre por um processo hidrometalúrgico oxidativo.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Caracterização Tecnológica da Lama Anódica

Os teores de ouro, prata e cobre na amostra *in natura* foram quantificados por espectrometria de absorção atômica (EAA). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca VARIAN modelo AA.

#### 3.2. Sistema Reacional

O sistema reacional utilizado é constituído de um agitador magnético e reator de vidro com capacidade para 500mL. Nesse reator foi feita uma suspensão com 50 gramas ou 250 gramas da lama em 250mL de solução de ácido clorídrico com concentrações de 10% ou 50% (v/v), onde, nele foi acoplado um funil de adição para que fosse adicionado lentamente 100 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (30%) ou 250 mL do hipoclorito de sódio ( $NaClO$ ) (4-6% P.A.) (agentes oxidantes utilizados para a geração do cloro gasoso ( $Cl_2$ ), gás responsável pela abertura dos metais componentes da lama anódica em estudo), e, ainda, uma saída para o frasco lavador de gases com capacidade para 250mL contendo 250 mL de solução de hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) (soda cáustica) a 20% p/v para a neutralização do excesso de cloro gerado durante reação. A Figura 4, a seguir, mostra de forma esquemática, tal sistema reacional:

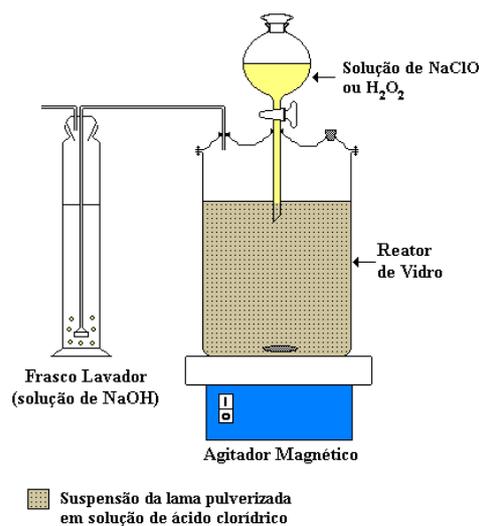


Figura 4. Sistema reacional utilizado na digestão da lama anódica.

#### 3.3. Planejamento de Experimentos

Foi utilizado como ferramenta para montagem do planejamento de experimentos o planejamento fatorial a 2 níveis com a intenção de se estudar quais serão as melhores condições experimentais para que tenhamos uma melhor eficiência de extração dos metais de interesse, neste caso, Au, Ag e Cu. Foram definidas quatro variáveis: relação sólido: líquido, concentração do ácido clorídrico, agentes oxidantes e tempo de reação, e seus níveis. A velocidade de agitação e a temperatura foram mantidas, respectivamente, em 200rpm e 25°C. A tabela 1, abaixo, mostra as variáveis e seus níveis.

Tabela 1. Variáveis e seus Níveis

Variáveis:		Níveis	
		(-)	(+)
A	Rel. Sólido: Líquido	1:5	1:2
B	Reagente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaClO
C	Tempo de reação	2h	4h
D	Concentração de HCl	10% de C=37%	50% de C=37%

O planejamento fatorial pode ser representado por  $r^k = n^\circ$  de experiências, onde  $r = n^\circ$  de níveis escolhidos e  $k = n^\circ$  de variáveis ou fatores, temos:  $r = 2$  e  $k = 4$ , então:  $2^4 = 16$  experiências. O Planejamento Fatorial é expresso pela Matriz de Planejamentos (Tabela 2) e interpretada na Matriz de Experimentos (Tabela 3).

Tabela 2. Matriz de planejamentos

Exp.	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Tabela 3. Matriz de experimentos

Exp	A	B	C	D
1	1:5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2h	10%
2	1:2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2h	10%
3	1:5	NaClO	2h	10%
4	1:2	NaClO	2h	10%
5	1:5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4h	10%
6	1:2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4h	10%
7	1:5	NaClO	4h	10%
8	1:2	NaClO	4h	10%
9	1:5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2h	50%
10	1:2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2h	50%
11	1:5	NaClO	2h	50%
12	1:2	NaClO	2h	50%
13	1:5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4h	50%
14	1:2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4h	50%
15	1:5	NaClO	4h	50%
16	1:2	NaClO	4h	50%

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Análise Química e Instrumental da Lama Anódica

De acordo com a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), o teor de ouro, prata e cobre inicial, presente na lama anódica, após digestão de uma amostra representativa dessa lama, foi de 0,04%, 0,26% e 3,0%, respectivamente.

### 4.2. Formação do Agente Oxidante

#### 4.2.1. Utilização do Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

No caso da utilização do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como agente oxidante, quando em reação com uma suspensão da lama anódica em ácido clorídrico, a reação se dará, inicialmente, entre os íons cloreto e o peróxido que promove a oxidação desses íons a cloro gasoso, como mostra a reação a seguir:



A utilização do peróxido de hidrogênio, com a continuação do processo oxidativo, proporcionará a geração dos íons clorato os quais serão responsáveis pela dissolução do ouro e da prata. Entretanto, na solução de ácido clorídrico adicionando-se lentamente uma solução de peróxido de hidrogênio, para otimizar a transformação do cloro gasoso em ácido hipocloroso (HClO), favorecerá a formação dos íons clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), os quais são, suficientemente, oxidantes em meio ácido, para digerir os metais preciosos. A tabela 4 mostra os percentuais de remoção de ouro, prata e cobre utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Tabela 4. Porcentagem de remoção utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Exp	% de Remoção		
	Au	Ag	Cu
1	40,72	2,04	72,91
2	13,67	0,86	77,47
5	76,97	2,32	78,16
6	24,13	0,55	78,40
9	76,00	72,51	99,32
10	83,92	27,21	92,40
13	78,28	57,92	96,83
14	83,92	26,35	98,50

#### 4.2.2. Utilização do Hipoclorito de Sódio (NaClO)

Na outra condição, a extração dos metais preciosos da lama anódica é realizada pela ação do hipoclorito de sódio, em contato com uma suspensão composta pela lama anódica e por uma solução de ácido clorídrico. A reação que traduz a geração de cloro no meio reacional pode ser vista a seguir:



Na tabela 5 mostra os percentuais de remoção de ouro, prata e cobre utilizando como agente oxidante o hipoclorito de sódio (NaClO).

Tabela 5. Porcentagem de remoção utilizando como agente oxidante o hipoclorito de sódio (NaClO).

Exp	% de Remoção		
	Au	Ag	Cu
3	1,25	8,62	76,67
4	0,50	3,45	61,33
7	1,25	5,75	95,00
8	0,57	2,89	70,00
11	71,50	86,15	96,67
12	71,60	22,08	81,34
15	74,00	75,00	91,67
16	25,10	61,08	85,34

Para o ouro a eficiência de extração com a utilização do ácido clorídrico a 10% não foi eficiente quando se utiliza como agente oxidante o hipoclorito de sódio para os tempos de 2 e 4 horas de reação. Já quando se utiliza uma

concentração maior (50%) de ácido clorídrico a eficiência de remoção do ouro aumenta tanto na utilização do peróxido de hidrogênio quanto na utilização do hipoclorito de sódio.

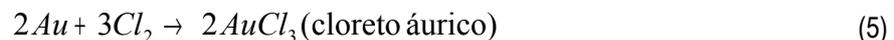
No caso da prata a eficiência de remoção não foi eficiente quando utilizamos o ácido clorídrico a 10% e independentemente do tempo de reação e do agente oxidante utilizado, aumentando representativamente a eficiência de remoção quando se utiliza uma concentração maior do ácido clorídrico.

Já o cobre não existe uma diferença na eficiência de remoção muito grande quando comparamos a utilização do ácido clorídrico de 10% e 50%.

#### 4.3. Oxidação dos Metais Ouro, Prata e Cobre.

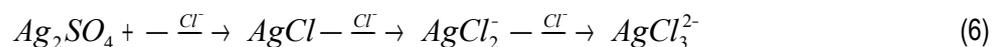
A oxidação dos metais através do cloro gasoso acontece das seguintes formas representadas pelas reações abaixo:

##### 4.3.1. Ouro



##### 4.3.2. Prata

No processo de dissolução, a prata se transforma em AgCl, composto parcialmente solúvel em excesso de íons cloreto:



##### 4.3.3. Cobre



#### 5. Conclusão

Para o ouro a utilização do peróxido de hidrogênio como agente oxidante é mais eficiente do que o hipoclorito de sódio independente da concentração de ácido clorídrico utilizado.

Vimos que quanto maior a concentração de íons cloreto em solução maior será a eficiência do processo.

#### 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao CETEM.

#### 7. Bibliografias

- E. D'Elia, O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pébere, and B. Tribollet. **High-Rate Copper Dissolution in Hydrochloric Acid Solution**. J. Electrochem. Soc., Vol. 143, N° 3, March 1996.
- E. A. Kucharska-Giziewicz, D. J. Mackinnon. **Electrochemical Behaviour of Silver-Containing Copper Anodes Under Simulated Electrorefining Conditions**. Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996), p. 51-57.
- J. A. Sawicki, J. E. Dutrizac, J. Friedl, F. E Wagner, and T. T. Chen. **Au Mössbauer Study of Copper refinery Anode Slimes**. Metallurgical Transactions B, Vol. 24B, June 1993, p.457-462.
- J. E. Hoffmann. **Recovering Selenium and Tellurium from Copper Refinery Slimes**. JOM, July 1989, p.33-38.
- M. A. Fernández, M. Segarra, F. Espiell. **Selective Leaching of Arsenic and Antimony Contained in the Anode Slimes from Copper Refining**. Hydrometallurgy 41 (1996), p.255-267.
- O. Hyvärinen, L. Lindroos, and E. Yllö. **Recovering Selenium from Copper Refinery Slimes**. JOM, July 1989, p.42-46.
- T. T. Chen, J. E. Dutrizac, S. Beauchemin. **Characterization of Gold in the Anodes and Anode Slimes from a European Copper Refinery**. Proceedings of EMC 2005, p.165-182.
- T. T. Chen and J. E. Dutrizac. **A Mineralogical Study of the Deposition and Reaction of Silver During Copper Electrorefining**. Metallurgical Transactions B, Vol.20B, June 1989, p.345-361.
- T. Shibasaki, K. Abe, and H. Takeuchi. **Recovery of Tellurium from Decopperizing Leach Solution of Copper Refinery Slimes by a Fixed Bed Reactor**. Hydrometallurgy, 29 (1992), p.399-412.