

# 8

## ELETROOXIDAÇÃO DE MINÉRIOS REFRAATÁRIOS 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.



Figura 1 – Fluxograma dos processos pré-oxidativos mais usuais com suas etapas subseqüentes.

## 2. PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO

A técnica de eletrooxidação das estruturas refratárias de concentrados auríferos, de diferentes composições mineralógicas, caracteriza-se pela ação de agentes oxidantes fortes, gerados num sistema reacional apropriado, por ocasião da oxidação eletrolítica dos íons cloreto presentes no meio reacional. Nesse processo, diferentemente dos processos pré-oxidativos supracitados, o ouro poderá ser recuperado, como mostra o fluxograma da **Figura 2**, ao longo do processo de eletrooxidação através da sua deposição na superfície do catodo e sob potencial catódico adequado.

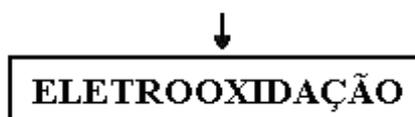
**CONCENTRADO REFRACTÁRIO**

Figura 2 – Fluxograma do processo de eletrooxidação com produção simultânea de ouro.

O processo de electrooxidação foi estudado previamente pela Agência norte-americana de Minas, no tratamento de uma polpa de minério preparada com um minério finamente dividido e uma solução de salmoura. A vantagem principal desse tipo de eletrólise é que o material a ser tratado pode ser usado em sua forma original, *i.e.* finamente dividido. Em um determinado reator, a natureza do eletrodo particulado proporciona uma área superficial mais elevada do que o eletrodo compacto. Essa característica aumenta a produção e reduz o custo de instalação.

Outra característica importante do processo de eletrooxidação é que algumas etapas de custo elevado são eliminadas, quando comparado a outros processos com objetivos similares, visto que, o ouro dissolvido deposita no catodo simultaneamente à abertura dos sulfetos.

No processo de eletrooxidação são utilizados sistemas operacionais como os mostrados nas **Figuras 3 e 4**. Para dar início ao processo, o material a ser lixiviado é suspenso na solução de cloreto de sódio, eletrólito do sistema reacional e, em seguida, introduzidos os eletrodos de grafita e, por último, a energização do sistema, ou seja, a passagem de corrente, para dar início ao processo eletrolítico.

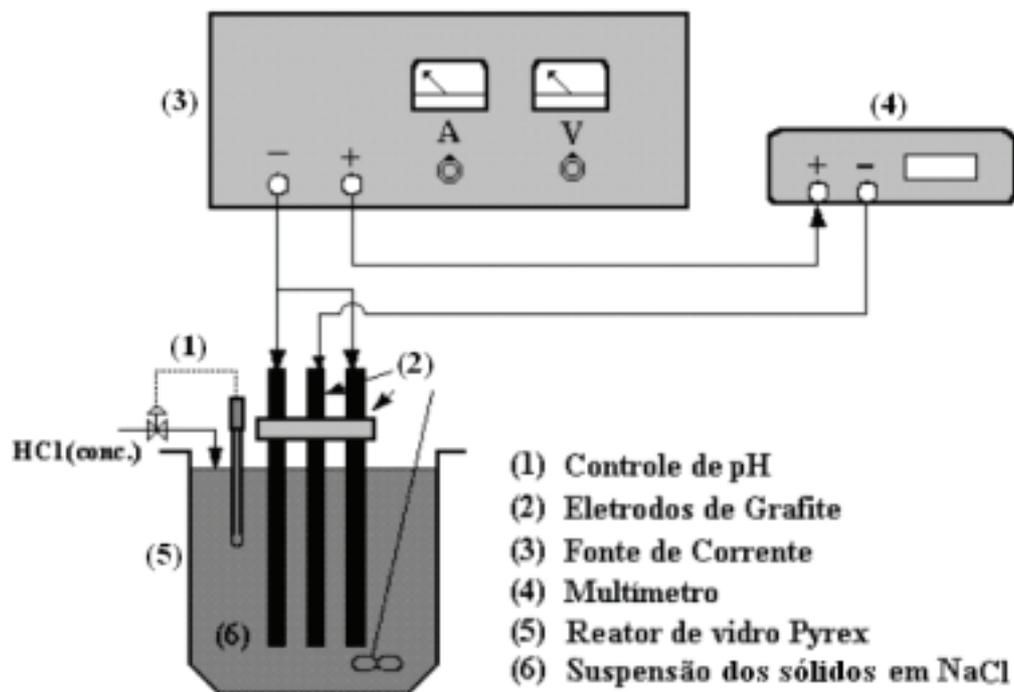


Figura 3 - Exemplo de sistema reacional utilizado em processos de eletrooxidação: célula com anodo e catodo em um único compartimento.

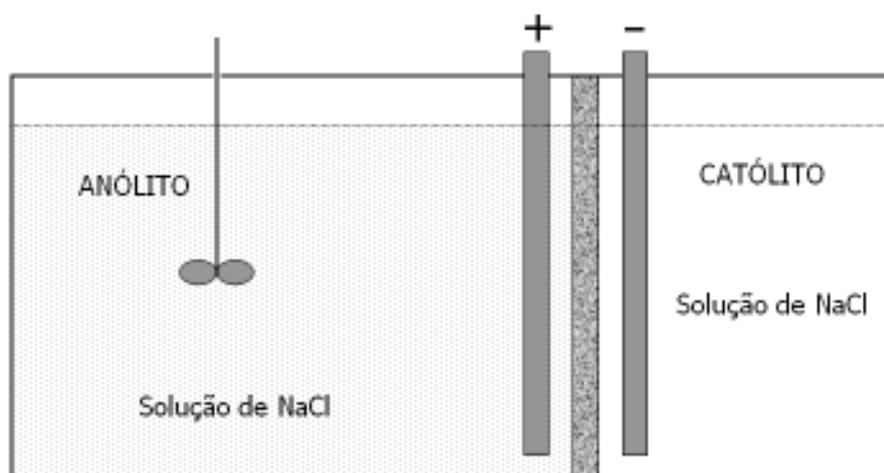


Figura 4 - Exemplo de sistema reacional utilizado em processos de eletrooxidação: célula com diafragma separando anólito e católito.

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO DE SULFETOS

O processo eletrolítico inicia-se, uma vez suprida a corrente, com a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso, na superfície anódica:



Na superfície catódica a água é, inicialmente, reduzida com produção hidrogênio e íons hidroxilas



Simultaneamente, o ácido hipocloroso é gerado, no seio da solução, através da reação química do cloro, gerado no anodo, com a fase aquosa:



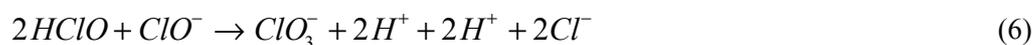
o qual se dissocia com formação dos íons hipoclorito e hidrogênio; reação essa, diretamente dependente do pH do meio:



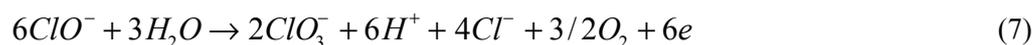
Esses íons hidrogênio reagem com os íons hidroxilas, produto da reação catódica, para formar água:



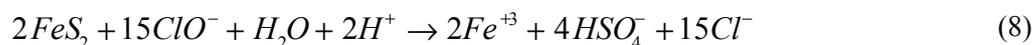
Durante o processo eletrolítico, após um certo período, a produção de íons hipoclorito ( $ClO^-$ ) não mais aumenta como esperado, fato atribuído à geração química de íons clorato ( $ClO_3^-$ ):



Ou a geração eletroquímica:



Uma vez produzidas, as espécies  $HClO$  (ácido hipocloroso) e  $ClO^-$  (íon hipoclorito) inicia-se a oxidação dos sulfetos, tal como pirita, cuja reação pode ser expressa da seguinte forma:



Em soluções suficientemente oxidantes e em pH abaixo de 2, os íons  $Fe^{2+}$  são, em seguida, oxidados aos íons férricos ( $Fe^{+3}$ ), como mostra a reação seguinte:



Os íons  $Fe^{+3}$  são, por si só, agentes oxidantes e podem tomar parte da reação de oxidação das espécies mineralógicas refratárias. No entanto, a pirita é considerada inerte à ação dos íons férricos em particular, mas sua atuação como agente oxidante é catalizada na presença de diversas outras espécies, tais como os íons cúprico ( $Cu^{+2}$ ) e carvão ativado.

Durante a eletrólise, a geração do ácido hipocloroso (HClO) e dos íons hipoclorito (Cl<sup>-</sup>) vai depender do pH do meio e poder de oxidação aumenta com a diminuição do pH, visto que a geração do ácido hipocloroso é favorecida.

O controle do pH é necessário, pois visa evitar a formação do enxofre elementar durante o processo de oxidação dos íons sulfeto a sulfato conforme diagrama Eh x pH mostrado na **Figura 5**. Observa-se nesse diagrama que na faixa de pH acima de 10 isso é possível. Dessa forma pretende-se evitar que o enxofre gerado encapsule as partículas de pirita, calcopirita, etc. ainda não reagidas, impedindo a abertura total desses sulfetos. A utilização de reagentes alternativos, tal como o cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl), também tem como finalidade a não formação do enxofre elementar

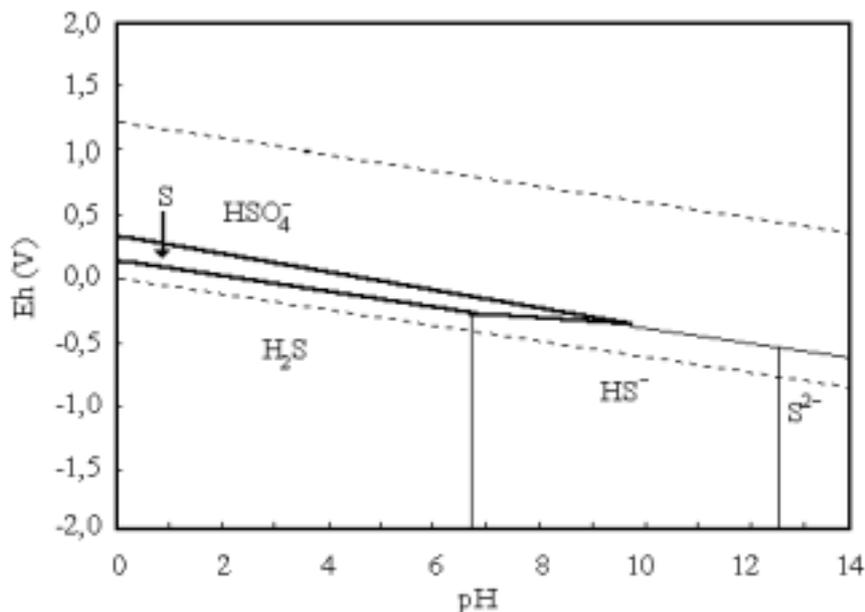


Figura 5 – Diagrama Eh x pH do sistema S-H<sub>2</sub>O a 37 °C

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando as informações supracitadas, conclui-se que o ouro contido nos chamados minérios refratários pode ser extraído, diretamente na sua forma elementar, numa única etapa operacional, com a prática da eletrooxidação que utiliza, tão somente, o cloreto de sódio como reagente, não representando riscos ambientais, até porque as lixívias são recicladas ao processo de extração/eletrooxidação. Adicionalmente, é importante comentar que os testes realizados com água do mar, que normalmente apresenta uma concentração em cloreto de sódio da ordem de 0,9 moles dm<sup>-3</sup>, apresentaram resultados semelhantes aos obtidos quando da realização dos testes com solução sintética desse reagente.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRANTES, L.M. Costa, M.C., "Electrooxidation as a pre-treatment for gold recovery, Hydrometallurgy", v 40 n 1 / 2 99, (JAN 1996).
- ARSLAN, F. Duby, P. F., "Electrooxidation of pyrite in sodium chloride solutions Hydrometallurgy", v 46 n 1 / 2 157, (AUG 1997).
- BANDYOPADHYAY, D., Singru, R. M. and Biwas, A. K., "Study of the roasting of chalcopyrite minerals by Fe Mossbauer Spectroscopy", *Minerals Engineering*, 973-978, August 2000.
- CLIMO, M., Watling, H. R. and Van Bronswyir, W., "Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate", *Minerals Engineering* (October 2000) 1219-1229
- KAMMEL, R., "Metal recovery from dilute aqueous solutions by various electrochemical reactors" *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, Edited by Renato G. Bautista and published by Plenum Press, p.617, 1978.
- LA BROOY, S.R., Linge G.S., Walker, G.S., "Review of gold extraction from ores", *Minerals Engineering* 7 (10) (1994) 1213-1241.
- LEHMANM, M. N., O' Leary, S. and Dunn, J. G., "An evolution of pretreatment to increase gold recovery ore containing arsenopyrite and pyrrhotite", *Minerals Engineering*, 1-18, vol.13, no:1, January 2000.
- LU, Z. Y., Jeffrey, M. I. and Lawson, F., "The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions", *Hydrometallurgy*, vol.56, no.2. June 2000.
- MARSHALL, R. J. and Walsh, F. C., "A review of some recent electrolytic cell designs", *Surface Technology*, 24, 45(1985).
- MCKAY, D. R. and Halpern, J., "A kinetic study of the Oxidation of Pyrite in Aqueous Suspension", Transactions of the Metallurgical Society of the AIME, p.301, (June 1958).
- SCHEINER, B. J., Lindstrom R. E. and Henrie, T. A., "Oxidation Process for improving Gold Recovery From Carbon-Bearing Gold Ores", Bureau of Mines, RI 7573, 14 pp., (1971).
- SCHEINER, B. J., Lindstrom, R. E. and Shanks, D. E., "Recovery of Mercury From Cinnabar Ores by Electrooxidation", Bureau of Mines, RI 7750, 14 pp., 1973.
- SOBRAL, L. G. S., Santos, R. L. C. and Barbosa, L. A. D., "Electrolytic Treatment of Mercury Loaded Activated Carbon From a Gas Cleaning System", 4<sup>th</sup> Brazil-Germany Workshop for Exchange in Environmental Sciences and Technology. Rio de Janeiro, Brasil, Março, 9 pp, (1999).
- THOMAS, G., "The Autoclave Oxidation of Auriferous Concentrate", Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Ontario, (1954).