

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Recuperação de Metais Preciosos a Partir de Lamas Anódicas de Processos de Eletrorefino de Ouro, Prata e Cobre

GABRIELLE NOGUEIRA BARD

LUIS GONZAGA SANTOS SOBRAL

RENATA DE BARROS LIMA

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Recuperação de Metais Preciosos a Partir de Lamas
Anódicas de Processos de Eletrorefino de Ouro,
Prata e Cobre**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luís Manuel Rebelo Fernandes

Secretário Executivo

Avílio Franco

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Zuleica Carmen Castilhos

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Minerais

Antônio Rodrigues de Campos

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

José da Silva Pessanha

Coordenador de Administração

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374 ISBN 978-85-61121-04-4

STA-38

Recuperação de Metais Preciosos a Partir de Lamas Anódicas de Processos de Eletrorrefino de Ouro, Prata e Cobre

Gabrielle Nogueira Bard

Bióloga, mestranda em Química Analítica, IQ/UFRJ

Luis Gonzaga Santos Sobral

Engenheiro Químico, Ph.D. em Hidrometalurgia, Pesquisador
Titular do CETEM/MCT

Renata de Barros Lima

QUÍMICA, DOUTORANDA EM PROCESSOS BIOLÓGICOS, EQ/UFRJ

CETEM/MCT

2006

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenação editorial

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Revisão

Ana Sofia Mariz

Capa, projeto gráfico e diagramação

Bard, Gabrielle Nogueira

Recuperação de metais preciosos a partir de lamas anódicas de processos de eletrorrefino de ouro, prata e cobre. /Gabrielle N. Bard, Luis G.S. Sobral, Renata de Barros Lima. — Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

38p., il (Série Tecnologia Ambiental, 38)

ISBN - 978-85-61121-04-4

1. Metais preciosos 2. Recuperação. 3. Eletrorrefino. 4. Ouro
I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Sobral, Luis G.S. III. Lima, Renata B. IV. Título. V. Série.

CDD – 669.2

SUMÁRIO

RESUMO | ABSTRACT ▶ 6

1 | INTRODUÇÃO ▶ 7

2 | ELETORREFINO DE OURO ▶ 8

3 | ELETORREFINO DE PRATA ▶ 15

3.1 | Processo Moebius ▶ 15

3.2 | Processo Balbach-Thum ▶ 17

4 | ELETORREFINO DE COBRE ▶ 20

4.1 | Princípios do Refino Eletrolítico do Cobre ▶ 22

4.2 | Comportamento das Impurezas Anódicas durante o Eletorrefino ▶ 23

5 | CONCLUSÕES ▶ 30

6 | REFERÊNCIAS ▶ 31

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo avaliar as rotas de tratamento de lamas anódicas provenientes dos processos de eletrorrefino de ouro, prata e cobre. Inicialmente, antes de abordar tecnologicamente cada tipo de lama anódica, uma descrição detalhada dos respectivos processos de refino é disponibilizada no sentido de melhor elucidar a geração das lamas anódicas em estudo. Com a efetivação do estudo, pôde-se observar que os constituintes dessas lamas têm um papel fundamental na definição das rotas de processamento das mesmas, no que tange à recuperação dos metais preciosos.

Palavras-chave: lama anódica, eletrorrefino, metais preciosos.

ABSTRACT

This research work aimed at evaluating the ways of treating the anode slimes from the gold, silver and copper electrorefining processes. Initially, before approaching technologically each type of anode slime, a detailed description of those electrorefining processes is made available so as to elucidate the generation of the slimes under study. What could be observed is that the constituents of those slimes have a fundamental role in the definition of the ways of processing those slimes with respect to the recovery of the precious metals.

Keywords: anode slime, electrorefine, precious metals.

1 | INTRODUÇÃO

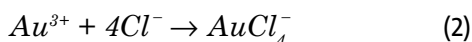
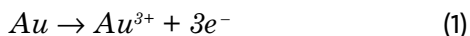
Considerando o esgotamento das reservas dos recursos minerais primários para a extração de valores metálicos, todo esforço deveria ser feito para processar fontes secundárias, como escórias, lamas anódicas etc. No caso particular da extração de metais preciosos a partir de lamas anódicas resultantes dos processos de refino de ouro, prata e cobre, existem distintas rotas de processamento dessas lamas, em função das especificidades dos processos de eletrorefinos que as geraram. Para melhor entendimento dos processos de tratamento das lamas anódicas supracitadas, uma introdução dos processos de eletrorefino do ouro, prata e cobre será feita, seguida das devidas informações a respeito da geração das lamas anódicas e das respectivas rotas de tratamento.

2 | ELETORREFINO DE OURO

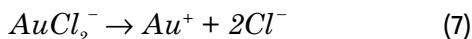
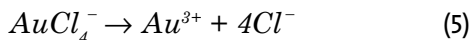
O processo de eletrorrefino de ouro foi desenvolvido como resultado de experimentos efetuados, a partir de 1874, por Emil Whohlwill. Consiste, em linhas gerais, em eletrolisar uma solução de ácido tetraclore áurico (HAuCl_4), usando como cátodos, lâminas de ouro puro (99,99%). Os ânodos são obtidos por fusão e vazamento, em uma forma adequada do ouro impuro a refinar. Estes ânodos devem possuir classicamente uma pureza mínima de 95% para que o processo cumpra seu objetivo principal. O ouro dissolvido no processo anódico deve depositar-se no cátodo em pureza não inferior a 99,95%. A lama anódica resultante do refino é constituída de cloreto de prata, ouro desproporcionado e, em menor escala, por ósmio, irídio e ródio, acaso presentes no ouro impuro.

As reações gerais que ocorrem nos eletrodos são as seguintes:

No ânodo:

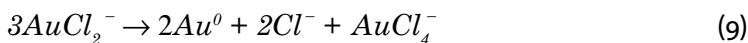


No cátodo:



A reação de dissolução do ouro que origina o íon Au^{3+} , embora predominante, não é a única a ocorrer no ânodo. O íon dicloro aurato (I), também formado, é instável em meio cloreto e, caso não se reduza no cátodo, passa a ouro elementar, através de uma reação de dismutação ou desproporcionamento (SOBRAL, 1987), conforme a reação abaixo. Isso acarreta a presença de ouro metálico na lama

anódica e, conseqüentemente, uma diminuição da eficiência do processo de deposição.



A existência destes íons monovalentes exerce um efeito marcante na morfologia do depósito catódico, podendo, inclusive, chegar a ser dendrítica. Além disso, tais íons influem diretamente nos valores das eficiências de corrente anódica e catódica, que são normalmente superiores a 100%, pois o cálculo teórico está baseado na existência única do íon Au^{3+} .

Os fatores de maior influência na eficiência do processo de eletrorefino de ouro são: polarização anódica, reação de dismutação e a pureza do depósito catódico.

A polarização anódica, abaixo da densidade de corrente limite, ocorre devido à formação de uma camada passivante de cloreto de prata na superfície anódica, favorecendo a oxidação do íon cloreto sobre a mesma. Este fato limita o processo de refino de ouro utilizando corrente contínua ao teor máximo em prata de 6%. Por outro lado, a utilização de correntes pulsantes permite estender este limite para 20% em prata. Dentre os tipos de correntes pulsantes, aquela que apresenta melhores resultados é a corrente alternada assimétrica. A técnica consiste em superpor uma corrente alternada sobre uma corrente contínua compensada, resultando na ascensão da senóide em relação ao eixo das abscissas. No pequeno ciclo negativo de corrente formado, ocorre a redução de íons H^+ entre o substrato metálico e a camada passivadora ($AgCl$). Esta então se desprende, permitindo a realização do processo normal de dissolução do ouro, no ciclo positivo posterior.

A reação de dismutação do íon $AuCl_2^-$ obriga uma reciclagem de material para fusão e novo refino, diminuindo sensivelmente a eficiência do processo. Os dados coletados a partir da bibliografia consultada e dos trabalhos realizados permitiram concluir que a temperatura e a agitação são os fatores de maior influência sobre o desproporcionamento. Um aumento de temperatura de 25°C pa-

ra 50°C pode ser responsável pela variação de 0,7% para 5%, em termos de porcentagem de ouro dissolvido que é retirado sob a forma de lama anódica.

O depósito catódico deve estar dentro das especificações de pureza (99,99%) para o ouro eletrolítico no mercado, caso contrário, é necessário um duplo refino para torná-lo comercializável.

A Tabela 1, abaixo, permite visualizar o efeito de alguns parâmetros no processo, em relação a um aumento de valor dos mesmos.

TABELA 1: Efeito de alguns parâmetros no processo de eletrorefino de ouro.

Parâmetros (faixa operação)	Efeitos sobre o Processo (no nível superior dos parâmetros)
Densidade de corrente (8 a 15 A.dm ⁻²)	<ul style="list-style-type: none">▶ Responsável pelo nível de produção a ser alcançado;▶ desestimula a reação de dismutação;▶ promove depósitos mais coerentes e homogêneos;▶ aumenta o gasto energético.
Temperatura (50 a 65°C)	<ul style="list-style-type: none">▶ Intensifica a reação de dismutação;▶ promove uma maior solubilidade dos cloretos, possivelmente formados na dissolução anódica;▶ promove depósitos mais rugosos;▶ diminui o consumo energético;▶ aumenta a eficiência de dissolução anódica.
Agitação (Circulação suave)	<ul style="list-style-type: none">▶ Favorece a reação de dismutação;▶ promove depósitos mais rugosos;▶ promove a homogeneização do eletrólito;▶ aumenta as eficiências de corrente;▶ diminui o consumo de energia.
Concentração de Ouro na solução (60 a 120 g.l ⁻¹)	<ul style="list-style-type: none">▶ Promove depósitos mais homogêneos;▶ diminui o consumo de energia;▶ permite a utilização de densidades de correntes mais elevadas.

O processo eletrolítico produz, em resumo, ouro quimicamente puro, com consumo mínimo de energia e reagentes químicos. O emprego de mão-de-obra é pequeno em uma área de construção limitada. Além disso, o processo não encontra dificuldades em refinar ouro contendo teores relativamente elevados de metais do grupo da platina, facilitando ainda a sua recuperação. Entretanto, o empate de capital representado pelo ouro contido nos eletrodos e eletrólito pode chegar a uma considerável soma de dinheiro, principalmente se o refino for praticado em grande escala.

Na prática o eletrorrefino de ouro é realizado num sistema eletrolítico, mostrado, de forma esquemática, na Figura 1, a seguir:

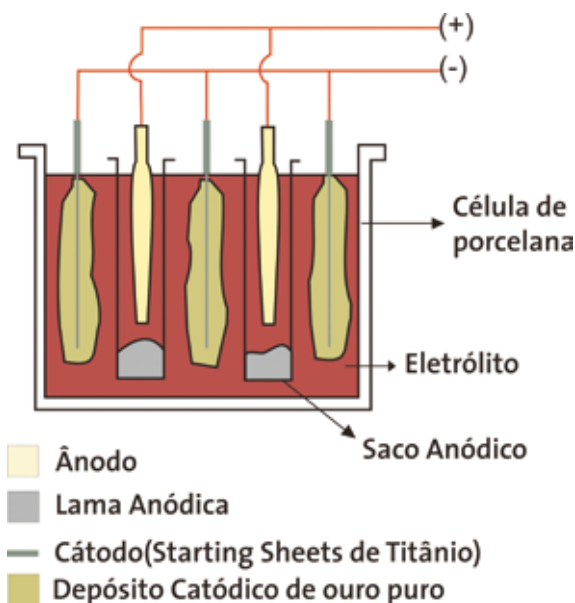


FIGURA 1: Sistema reacional para a prática do eletrorrefino de ouro.

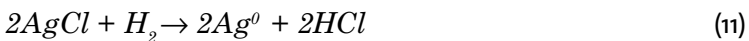
O tratamento da lama anódica acumulada nos sacos anódicos se processa, em geral, uma vez por semana. A periodicidade deste tratamento depende, basicamente, da composição do ânodo que entra nas células eletrolíticas, da intensidade da corrente aplicada e do tempo de operação.

A composição típica da lama anódica varia, em geral, de 84 a 86% em prata, sob a forma de cloreto de prata (AgCl) e de 14 a 16% em ouro, sob a forma de ouro metálico desproporcionado (vide reação 9). O tratamento consiste em retirar a lama dos sacos anódicos, lavá-la com água e filtrá-la para a remoção do excesso de eletrólito adsorvido e retirada de dendritas (cristais de ouro metálico, formados devido à ancoragem mecânica de micropartículas de ouro desproporcionado, na superfície irregular dos depósitos de ouro eletrolítico, que atuam como germes de cristalização). Em seguida, a lama é suspensa em solução de ácido clorídrico 50% v/v, com adição de ferro em pó. O resultado do processo é a obtenção de uma prata conhecida como *doré* contendo, além de ouro e prata, uma pequena quantidade de ferro (proveniente da etapa de redução do cloreto de prata contido na lama anódica). As reações que traduzem o processo de redução do AgCl são citadas abaixo.

a) Geração de hidrogênio molecular pela reação do ferro com o ácido clorídrico (HCl):



b) Redução do AgCl à prata metálica pela ação do hidrogênio gerado na reação anterior:



Este tratamento apresenta uma série de detalhes que precisam ser considerados, visando-se obter um produto final isento de ferro. É preciso que a adição do pó de ferro seja feita sob agitação e de forma gradativa para que não haja acúmulo de ferro, sem reagir, no fundo do reator em que a lama está sendo tratada. A explicação para tal fato é a seguinte: à medida que o hidrogênio é formado, este reduz o AgCl rapidamente à prata metálica sob a forma de esponja (aglomerado de partículas de prata metálica), o que impede a reação do ferro acumulado com o ácido clorídrico. Por outro lado, o pH da suspensão deve estar sempre entre 1,5 e 2 para garantir total reação do ferro metálico na geração de hidrogênio molecular (agente redutor do AgCl – reação 10).

Ao final da reação de redução, tem-se, na solução, uma concentração elevada de cloreto férrico (FeCl_3) resultante da oxidação do cloreto ferroso pelo oxigênio dissolvido. O cloreto férrico é sensível à variação de temperatura, apresentando-se sob a forma solúvel, enquanto a temperatura da solução se mantiver acima da temperatura ambiente (caráter exotérmico da reação de redução). Caso a etapa de filtração seja realizada à temperatura ambiente, haverá a formação de cristais de FeCl_3 que dificultarão a lavagem do precipitado dos metais preciosos ($\text{Ag} + \text{Au}$). Essa lavagem e filtração deverão utilizar uma solução diluída de HCl (1:1) para isentar o precipitado de metais preciosos de cristais de cloreto férrico e/ou do excesso de pó de ferro, operação essa que deverá ser sempre realizada em pH nunca superior a 2.

A prata metálica, juntamente com o ouro desproporcionado, é fundida originando a prata *doré*, que comporá os ânodos das células de eletrorefino de prata. Nesse processo, o ouro é recuperado na lama anódica. O fluxograma a seguir (Figura 2) mostra, de forma resumida, as operações e processos unitários praticados no tratamento da lama anódica do eletrorefino de ouro.

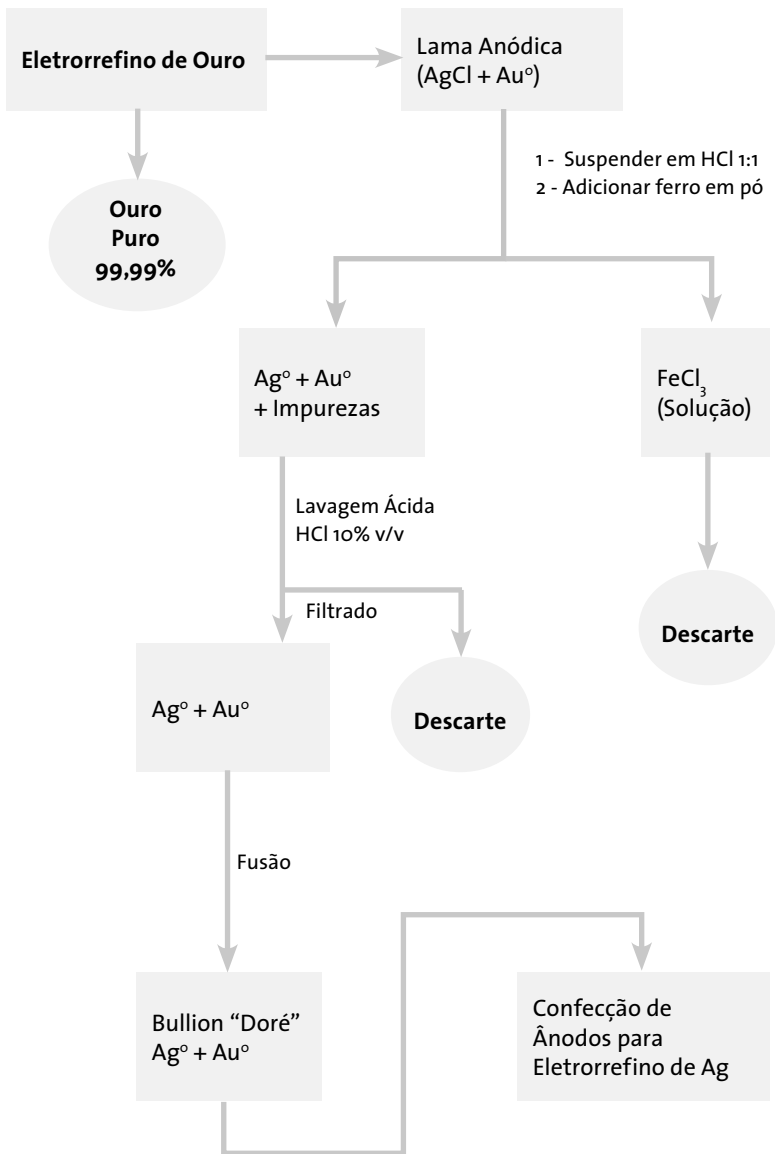


FIGURA 2: Operações e processos unitários praticados no tratamento da lama anódica do eletrorrefino de ouro.

3 | ELETRORREFINO DE PRATA

O tratamento dos minérios de chumbo, de cobre e, em menor escala, de minério de prata e ouro resulta num *bullion* de prata que contém ouro, outros metais preciosos do grupo da platina e impureza sob a forma de metais de base. A fusão e o lingotamento deste material, na forma adequada, produzirão ânodos impuros de prata que serão submetidos a um refino eletrolítico.

Os processos usuais de refino de prata por eletrólise apresentam alguns aspectos comuns entre si, sendo denominados de processo Moebius e processo Balbach-Thum. Nesses processos os ânodos são eletrolisados à temperatura ambiente, em soluções de nitrato de prata e de cobre, contendo baixas concentrações de ácido nítrico livre. A prata é depositada sob a forma de cristais de pureza elevada (99,99%), nos cátodos confeccionados de aço inox, grafita ou, menos freqüentemente, de prata pura (99,99%). As impurezas metálicas de caráter mais eletronegativo que a prata permanecem insolúveis constituindo a lama anódica do processo, que é coletada em sacos anódicos, a fim de não contaminar o depósito catódico. As demais impurezas são dissolvidas no eletrólito, que necessita, então, de um controle e ajuste periódico de sua composição. Em geral, não se verificam polarizações significativas, resultando, portanto, na ausência de evolução gasosa nos eletrodos.

3.1 | Processo Moebius

A maioria das células utilizadas no refino de prata é deste tipo. São conhecidas como células verticais (assim denominadas pela posição dos eletrodos em relação ao fundo da célula). A Figura 3 mostra, em linhas gerais, um desenho esquemático deste sistema reacional. Os ânodos normalmente refinados por este processo apresentam título superior a 900/1000 em termos de prata.

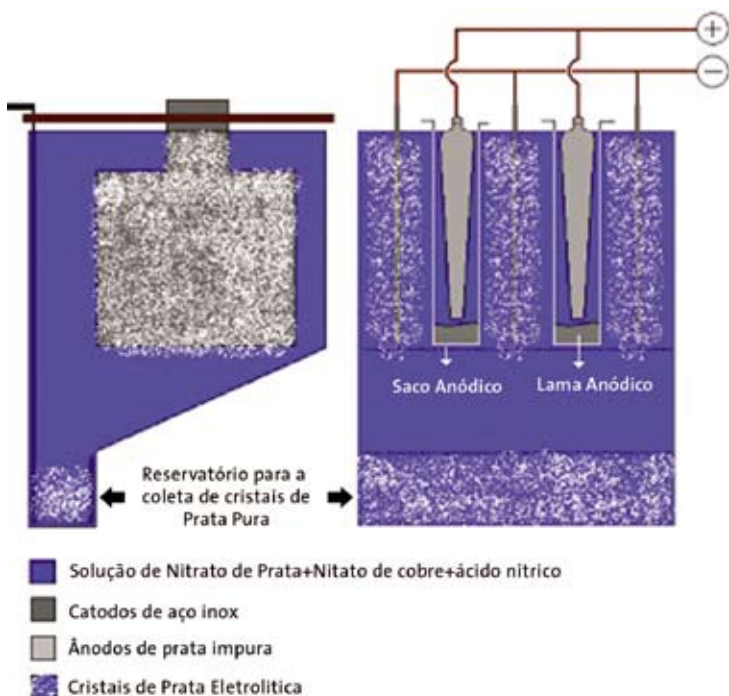


FIGURA 3: Sistema reacional para a prática do eletrorefino de prata na célula Moebius.

As características do processo são tais que as densidades de corrente variam entre 2,2 e 4,8 A.dm⁻². As células possuem uma capacidade variável entre 150 e 300 litros, são confeccionadas igualmente em cerâmica, fibra de vidro ou aço revestido de borracha. Os ânodos medem, em geral, 250x150x15 mm, respectivamente, no comprimento, na largura e na espessura, pesando desde 4 até 10 quilos. Os cátodos são confeccionados em aço inox 316, guardando uma distância para os ânodos de até 10 cm. As faixas de composição dos eletrólitos variam de 30 a 120 g.l⁻¹ de prata, de 1 a 50 g.l⁻¹ em cobre e desde 0 até 10 g.l⁻¹ de ácido nítrico livre, sendo usual a utilização da agitação do eletrólito de operação, por meio de bombas de circulação ou por meio de raspadores mecânicos, que têm a finalidade específica de agitar a solução e interromper o crescimento de dendritas nos depósitos.

3.2 | Processo Balbach-Thum

O processo Balbach-Thum é também denominado de processo das células horizontais, porquanto difere do processo Moebius somente quanto à geometria das células, conforme pode ser observado na Figura 4 abaixo.

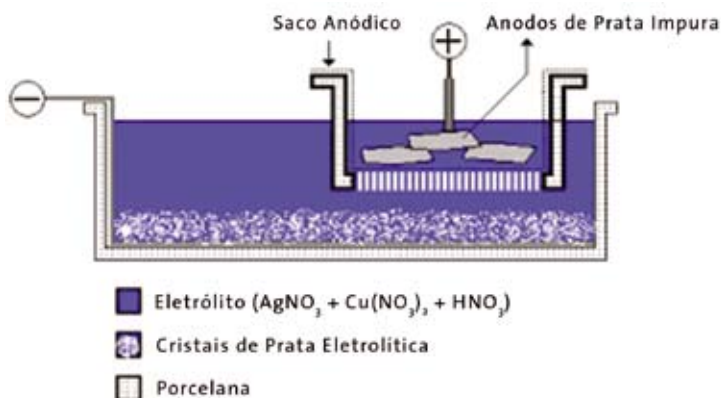


FIGURA 4: Sistema reacional para a prática do eletrorefino de prata na célula de Balbach-Thum.

O formato da célula e a posição do saco anódico permitem às células do processo Thum recolher grandes quantidades de lama anódica, uma característica do refino das ligas de prata com alto teor em ouro, e refinar ânodos com qualquer configuração. As densidades de corrente são, normalmente, cerca de 30% mais elevadas que as do processo Moebius. As células apresentam uma capacidade variável entre 150 e 200 litros e são confeccionadas, em geral, em PVC, em concreto revestido por resina termorrígida ou, ainda, em porcelana. A composição do eletrólito de refino está em torno de 30 a 150 g.l⁻¹ em prata, 1 a 90 g.l⁻¹ em cobre e o até 20 g.l⁻¹ em ácido nítrico livre. Neste processo, não é prática agitar o eletrólito, e o porta-ânodos, em geral, se situa 10 cm acima da placa catódica, o que permite a retirada dos cristais de prata sem a interrupção do processo.

Os ânodos, no processo de eletrorefino, são envolvidos por sacos protetores que visam reter a lama anódica resultante da dissolução

dos ânodos de prata. Essa lama anódica contém, principalmente, ouro (cerca de 83%) e prata (cerca de 16%) e, algumas vezes, metais do grupo da platina que equilibram o balanço. Os sacos anódicos são confeccionados em tecido sintético (nylon, polietileno ou polipropileno) e devem apresentar uma malha capaz de reter a lama proveniente do processo de dissolução eletrolítica dos ânodos.

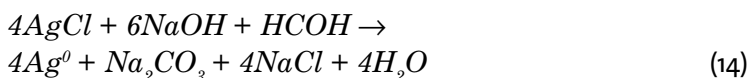
A lama anódica, acumulada no fundo dos sacos anódicos, é transferida para reatores nos quais é atacada por ácido nítrico concentrado (HNO_3), a quente, liberando, como produto solúvel, a prata sob a forma de nitrato de prata (AgNO_3) e, como produtos insolúveis, o ouro e os metais do grupo da platina, se estiverem presentes. A equação, a seguir, mostra a reação de dissolução da prata:



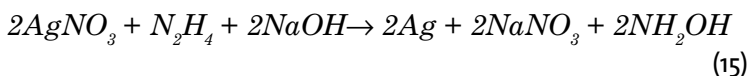
A seguir, o nitrato de prata, após separação do resíduo insolúvel (filtração), deve ser transformado em cloreto de prata (AgCl), por precipitação com solução de cloreto de sódio, um sal branco insolúvel:



O cloreto de prata é, então, reduzido à prata metálica pela ação de uma solução de formol (HCOH), na presença de hidróxido de sódio (NaOH). A equação, a seguir, mostra a reação de redução do AgCl pela solução alcalina de formol:



Por outro lado, a prata metálica pode ser obtida diretamente da solução de nitrato de prata por ação de um agente redutor enérgico, como a hidrazina (N_2H_4), em meio alcalino, como mostra a reação a seguir:



O fluxograma a seguir (Figura 5) mostra, de forma resumida, as operações e processos unitários praticados no tratamento da lama anódica do eletrorrefino de prata.

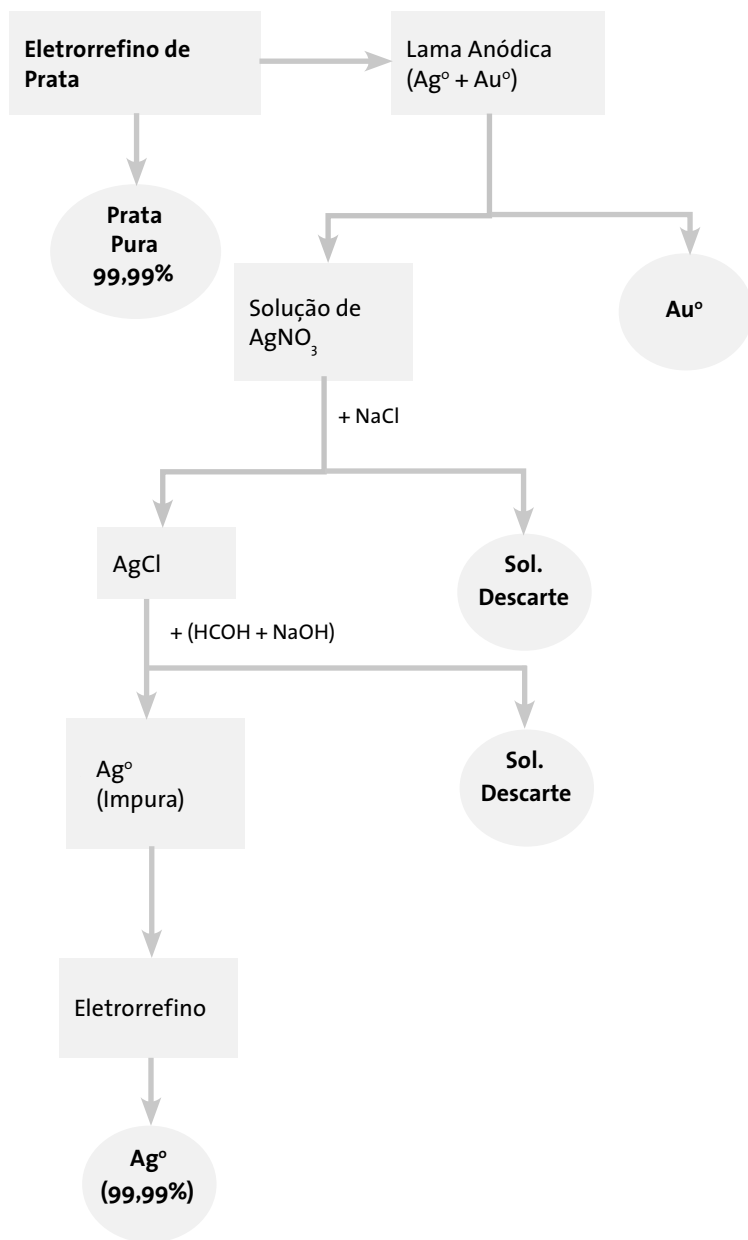


FIGURA 5: Operações e processos unitários praticados no tratamento da lama anódica do eletrorefino de prata.

4 | ELETRORREFINO DE COBRE

O refino eletrolítico de cobre, em particular, é realizado em células gigantescas, nas quais uma série de cátodos, que são feitos de cobre puro (*starting sheets*), e ânodos, de cobre impuro, é posicionada dentro de tanques de aço. Durante o processo de eletrorrefino, cobre metálico é depositado nos cátodos, pela redução dos íons cúpricos do eletrólito, enquanto esses íons são repostos em solução pela reação anódica principal de dissolução dos ânodos de cobre impuro, que, no caso da indústria de cobre, é proveniente do processo pirometalúrgico. Conhecido como *flash smelting*, o processo pirometalúrgico transforma concentrados de flotação de sulfetos de cobre num cobre metálico impuro, conhecido como cobre *blister* (AMER, 2002; LANDSBERG, 1977; SUBBAIAH *et al.*, 1986). O processo de eletrorrefino de cobre pode ser descrito pelas seguintes equações:

No cátodo:



e no ânodo:



A lama anódica é coletada do fundo das células eletrolíticas durante o eletrorrefino de cobre. Há dois tipos diferentes de lamas, que dependem das fontes de origem. O primeiro tipo é realizado a partir do processo pirometalúrgico de concentrados de sulfetos de cobre e exibe teores relativamente altos em ouro, prata, telúrio e selênio. O segundo tipo provém do processamento de sucatas eletroeletrônicas e possui teores mais elevados em cobre, estanho e prata.

Há vários métodos para recuperação de cobre de escórias e lamas anódicas. Esses métodos podem ser diferenciados em: a) processamento pirometalúrgico, que inclui a ustulação na presença de agentes oxidantes, ustulação em meio sulfato e processamento com carbonato de sódio (YING, 1983; SWAYN *et al.*, 1993; HUGHES, 2000; FILIPOV *et al.*, 2000); b) processamento hidrometalúrgico de

lamas anódicas pelo uso de diferentes agentes lixiviantes, tais como a cloração, ácido nítrico e ácido sulfúrico (GILL, 1980; HOLMES, 1981; EVERETT, 1994; PETROV *et al.*, 1999). Entre os métodos de processamento de lamelas anódicas do eletrorefino de cobre, dois deles têm tido êxito em escala industrial: a ustulação e a lixiviação sob pressão (GAYLARDE e VIDELA, 1995).

A subprodução de ácido sulfúrico é o aspecto problemático do processo de ustulação, porque o comércio econômico de ácido sulfúrico depende fortemente do local de produção. Além disso, embora o regulamento de emissão de gás seja respeitado, SO_2 prejudicial ao meio ambiente pode ser liberado. Apesar disso, o processo de ustulação apresenta as seguintes vantagens: simplicidade, baixos custos quando comparado a outros processos e também o fato de informações sobre tal processo estarem mundialmente disponíveis. Por outro lado, a lixiviação sob pressão resulta, geralmente, em elevadas extrações com produção de resíduos sólidos estáveis. Este processo hidrometalúrgico de tratamento de lamelas anódicas de cobre tem as seguintes vantagens: custos relativamente baixos quando comparados aos pirometalúrgicos; possibilidade de ser aplicado a pequenas e grandes operações/escalas; eliminação da poluição do ar pelo dióxido de enxofre e possibilidade de se projetar os equipamentos necessários à operação do processo.

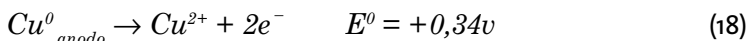
O refino eletrolítico de cobre consiste na dissolução eletroquímica do cobre de ânodos impuros contendo esse metal, com a deposição simultânea de cobre puro na superfície de cátodos constituídos de cobre eletrolítico (*starting sheets*). O processo de eletrorefino de cobre possui dois propósitos.

- a) Eliminar impurezas que são prejudiciais às propriedades elétricas e mecânicas do cobre. A pureza do cobre eletrorefinado é 99,99% em cobre, possuindo menos que 0,004% de impurezas metálicas (incluindo enxofre). O cobre é apropriado para todos os usos industriais, incluindo aplicações na engenharia elétrica. Esta pureza não é obtida por técnicas de refino ao fogo isolado.
- b) Separar impurezas valiosas do cobre. Estas então podem ser recuperadas como subprodutos.

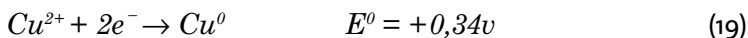
4.1 | Princípios do Refino Eletrolítico do Cobre

A aplicação de um potencial elétrico entre um ânodo (eletrodo positivo) e um cátodo (eletrodo negativo), ambos imersos em uma célula contendo uma solução ácida (H_2SO_4) de sulfato de cobre, provoca a ocorrência das seguintes reações.

- a) O cobre é eletroquimicamente dissolvido do ânodo para a solução, produzindo cátions de cobre mais elétrons:



- b) Os elétrons produzidos pela reação anterior são conduzidos em direção ao cátodo através do circuito externo e suprimento de energia.
- c) Os cátions Cu^{2+} na solução migram para o eletrodo negativo (cátodo).
- d) Os elétrons e os íons Cu^{2+} se combinam na superfície do cátodo para produzir cobre metálico que se deposita nesta superfície:



- e) O processo global é a dissolução eletroquímica do cobre no ânodo, a migração de elétrons e íons Cu^{2+} em direção ao cátodo e a redução do cobre na superfície do cátodo. A reação eletroquímica global é a soma das duas reações anteriores, para a qual o potencial (reversível) teórico, isto é, a diferença entre os potenciais de eletrodo é zero.



Na prática atual, a resistência ao fluxo de corrente no eletrólito (pelo transporte iônico) e a resistência ao fluxo de elétrons nos barramentos e conexões elétricas devem ser vencidas pela aplicação de uma voltagem entre ânodos e cátodos. Há também uma sobretensão ($\approx 0,06\text{ V}$) necessária para a deposição do cobre no cátodo e uma menor no ânodo. A voltagem através das células industriais, isto é, entre ânodos e cátodos é da ordem de 0,25 a 0,3V.

Na prática, o eletrorrefino de cobre é realizado num sistema eletrolítico mostrado, de forma esquemática, na Figura 6, a seguir:

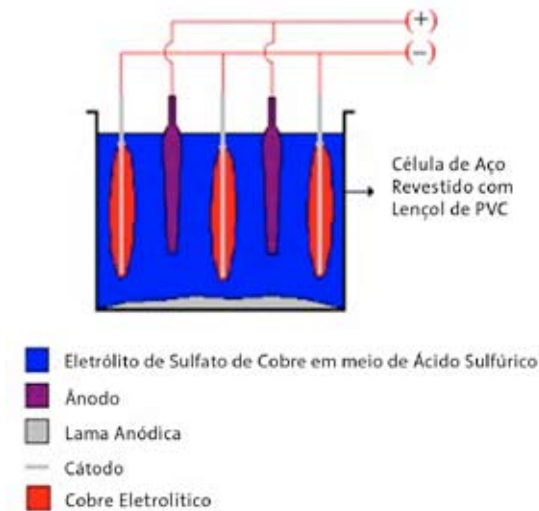


FIGURA 6: Sistema reacional para a prática do eletrorrefino de cobre.

Durante o processo de eletrorrefino de cobre, o cobre impuro, que constitui os ânodos da célula eletrolítica, se dissolve, quando da passagem da corrente, formando o sulfato de cobre, solúvel no eletrólito, juntamente com algumas impurezas solúveis, tais como o As, Bi, Co, Fe e Ni. Por outro lado, os metais nobres, juntamente com o Se e Te, se desprendem do ânodo, na forma insolúvel, constituindo a lama anódica.

4.2 | Comportamento das Impurezas Anódicas durante o Eletrorrefino

As principais impurezas nos ânodos de cobre são: As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Se e Te. Estas impurezas devem ser refinadas do cobre. Além disso, Ag e Au estão usualmente presentes em quantidades suficientemente grandes para tornarem-se rentáveis as suas recuperações. A Tabela 2, a seguir, mostra uma análise típica da lama anódica do refino eletrolítico de cobre.

TABELA 2: Amostra representativa de lama anódica do refino eletrolítico de cobre.

Constituintes Químicos	Porcentagem em Peso (%)
Cu	18,57
Pb	15,3
Sn	9,8
Ag	0,46
Ni	0,94
Fe	1,72
Sb	1,30
As	0,49
Zn	0,79
S	9,22
SiO ₂	8,51
CaO	1,54
MgO	0,82

O comportamento dessas impurezas, durante o eletrorefino está descrito abaixo.

a) Ag, Au e metais do grupo da platina

O ouro e os metais do grupo da platina não se dissolvem em eletrólitos sulfatados e, portanto, não entram no eletrólito ou se depositam no cátodo. A prata se dissolve dos ânodos, mas é precipitada no eletrólito como AgCl pela dissolução de uma pequena quantidade de NaCl, acima de $0,05 \text{ kg.m}^{-3}$, ou HCl no eletrólito. Visto que estes metais são todos mais nobres que o cobre (isto é, eles eletrodepositar-se-iam no cátodo em uma voltagem mais baixa do que a necessária para eletrodepositar cobre), não entram para o eletrólito. Qualquer aparecimento destes metais no cátodo ou relativo a oclusão de pequenos resíduos de ânodos.

b) S, Se e Te

O enxofre, o selênio e o telúrio estão presentes nos ânodos compostos com o cobre e/ou prata e, nestas formas (Ag_2Se , Cu_2Se , Ag_2Te_4

ou Cu_2S), não são eletroquimicamente dissolvidos no eletrólito. Estes compostos, portanto, compõem, juntamente com os metais nobres, a lama anódica.

c) Pb e Sn

O chumbo e o estanho formam sulfatos, que são insolúveis no eletrólito (PbSO_4 e $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$), e, portanto, não passarão à solução em concentração apreciável.

d) As, Bi, Co, Fe, Ni e Sb

Todos esses metais são menos nobres que o cobre (Tabela 3) e tendem a se dissolver eletroquimicamente dos ânodos. Suas concentrações crescem no eletrólito durante o eletrorefino. Estas impurezas devem ser removidas do eletrólito ou eventualmente contaminarão o cobre catódico, principalmente por oclusão de impurezas no depósito catódico em crescimento.

TABELA 3: Potenciais de Eletrodo Padrão dos Elementos Importantes no Eletrorefino (25°C, atividade unitária).

Reação eletroquímica	Potencial Padrão (redução) (Volts)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	1,42
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	0,80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	0,34
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}^0 + \text{H}_2\text{O}$	0,32
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,25
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}^0 + \text{H}_2\text{O}$	0,21
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,0000 (pH = 0, $p\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,23
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,41

No processo do eletrorefino de cobre, a voltagem da célula é normalmente de 0,25v. Este nível de tensão pode ser atribuído a:

queda de voltagem no eletrólito ($V=I \cdot r$)	0,11 - 0,13v
▶ sobrepotencial catódico devido a compostos orgânicos e polarização	0,04 - 0,08v
▶ conexões nos ânodos e cátodos	0,03 - 0,006v
▶ perdas nos barramentos de chumbo	0,01 - 0,02v
▶ polarização anódica	0,00 - 0,01v

A energia necessária para depositar uma tonelada de cobre é dada pela equação:

$$W(kWh \cdot t^{-1}) = \frac{V \times 8,4 \times 10^5 (\text{ampère} \cdot \text{hora} \cdot t^{-1})}{1000 * \times \frac{CE}{100}}$$

* - conversão para kw

V - voltagem aplicada

CE - eficiência de corrente

Tal equação mostra que a energia necessária é diretamente proporcional à voltagem aplicada e inversamente proporcional à eficiência de corrente.

O fluxograma da Figura 7, a seguir, mostra as operações e processos unitários praticados no processamento da lama anódica proveniente do eletrorefino de cobre.

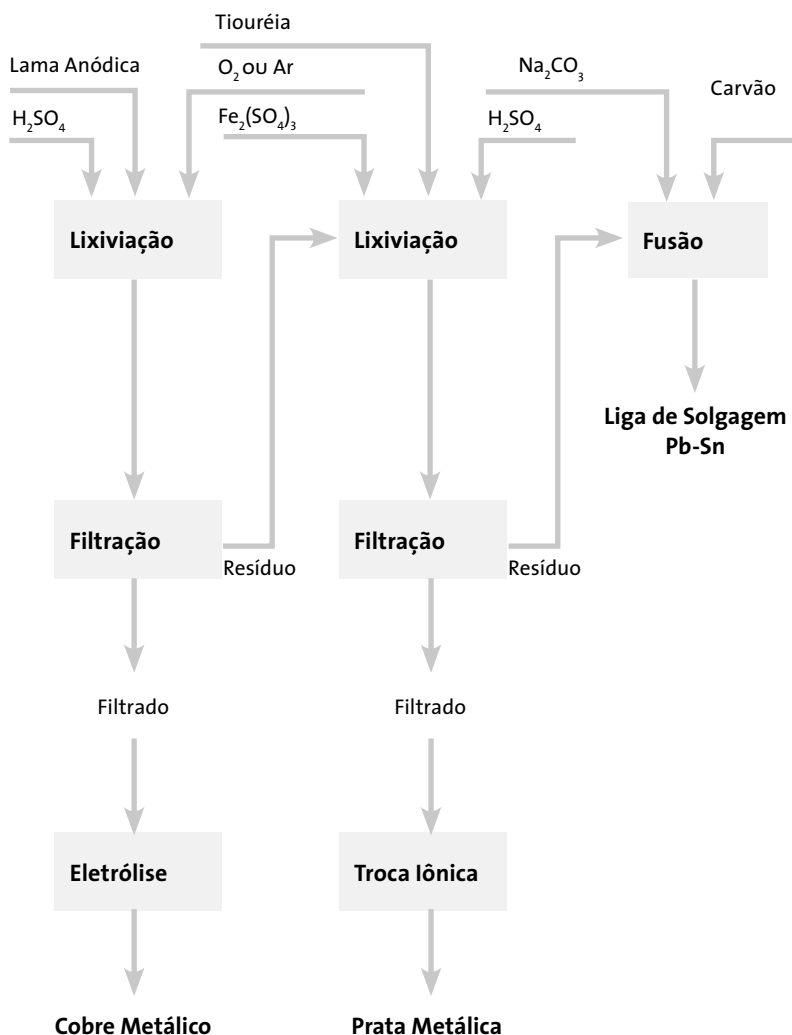


FIGURA 7: Operações e processos unitários praticados no processamento da lama anódica do eletrorefino de cobre.

Nessa rota, uma etapa de decoperização da lama é realizada em autoclave pela suspensão da mesma, em solução de ácido sulfúrico, com um fluxo contínuo de oxigênio. Após a etapa de decoperização, a mistura é filtrada, e a solução de sulfato de cobre originada segue para a recuperação do cobre contido, quer por cementação com sucata de ferro ou por eletrorrecuperação.

No caso da cementação, a reação que traduz tal processo é:



Já a eletrorrecuperação consiste na redução do Cu^{2+} (ion cúprico) na superfície de cátodos de aço inox 316, utilizando uma liga de chumbo-antimônio (até 6% em Sb).

Uma vez decoperizada, a lama é enriquecida nos elementos chumbo, estanho e prata.

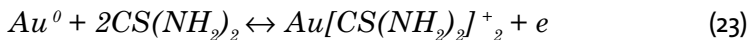
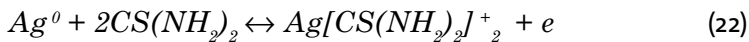
Diversos processos hidrometalúrgicos são reportados na literatura para a extração de metais preciosos, dentre eles a cianetação (HOFFMANN, 1991) e a lixiviação com tiouréia (SCHULZE, 1984). No caso da utilização da tiouréia, os resultados têm sido mais efetivos devido à sua elevada habilidade de complexação.

Na lixiviação com a tiouréia, têm sido utilizados os ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico. Uma dissolução de ouro e prata de até 97% tem sido reportada em uma solução lixiviante composta de 20 g.L⁻¹ em HCl, 0,2 g.L⁻¹ em H₂O₂ e 100 g.L⁻¹ em tiouréia.

Kusnierov, Sepelk e Briancen (1993) reportaram que a tiouréia é muito efetiva na recuperação de metais preciosos de concentrados de cobre que são especialmente refratários à cianetação. Tem sido reportado que uma aplicação industrial da lixiviação com tiouréia está sendo praticada em New South Wales (DESCHENES e GHALI, 1988), onde tem mostrado aplicação potencial no tratamento de concentrados de sulfetos.

A baixa toxicidade da tiouréia, comparada com a do cianeto, é sempre mencionada como uma das motivações do desenvolvimento de pesquisas nesse campo.

Em uma solução ácida de tiouréia, a dissolução da prata e ouro se dá de acordo com as seguintes reações:



Após o processo de decoperização e lixiviação de ouro e prata, o resíduo é misturado com carbonato de sódio e carvão e levado ao forno, em cadinho de grafita, em diferentes temperaturas e tempos de fusão, para produzir uma liga Pb-Sn.

5 | CONCLUSÕES

Diante do exposto anteriormente, podemos concluir que:

- i. o tratamento de lamas anódicas necessita de informações específicas dos processos de refino eletrolítico que originaram tais subprodutos, para que sejam definidas as condições apropriadas de tratamento;
- ii. no caso da lama anódica do processo de eletrorrefino de cobre, além dos metais preciosos, mais especificamente ouro e prata, estão presentes chumbo e estanho em quantidades substanciais, o que justifica a adoção de um processo pirometalúrgico na obtenção de liga fusível Pb-Sn;
- iii. da prática do eletrorrefino de ouro obtêm-se ouro, a partir da reação de dismutação (reação 9), e prata, devido à formação de AgCl, sal insolúvel gerado quando da dissolução dos ânodos de ouro impuro;
- iv. já no refino eletrolítico da prata, tem-se a geração de uma lama anódica composta de cristais de prata e partículas de ouro metálico, pois este não se dissolve a partir dos ânodos de prata impura, devido às condições de corrente e potencial aplicados àquele processo.

6 | REFERÊNCIAS

- AMER, A.M. (2002), Physicochemical Problems of Mineral Processing, 36, p. 123-134.
- DESCHENES, G and GHALI, E. (1988), Leaching of gold from chalcopyrite concentrates by thiourea, Hydrometallurgy, 20, p. 179-202.
- EVERETT, P.K. (1994), Development of intec copper process by an international consortium, Proceeding of Hydrometallurgy 94 Sci, England.
- FILIPOV, JU.A.; ANISIMOVA, N.N.; KOTUCHOVA, A.K.; TER-OGANESJANE, A.K.; TICHOV, I.V. (2000), Rokonstruktion der anodenschlammverarbeitung. Cventnye metally 75, Nr. 6., S. 61-63.
- GAYLARDE, C.C.; VIDELA, H.A. (1995), Bioextraction and biodeterioration of metals. Cambridge Univ. Press, pp. 51-55.
- GILL, C.B. (1980), Non ferrous extractive metallurgy, Wiley-Interscience Publication. John Wiley and Sons, Inc.
- HOFFMANN, J.E. (1991), Advances in the extractive metallurgy of selected rare and precious metals, JOM, April, pp. 18-23.
- HOLMES, J.A. (1981), Recent experience in the application of hydrometallurgical techniques, Proceedings of Hydrometallurgy 81, England.
- HUGHES, S. (2000), Applying ausmelt technology to recover Cu, Ni and Co from slags (overview), JOM, August, pp. 30-33.
- KUSNIEROV, M.; SEPELK, V.; BRIANCEN, J. (1993), Effects of biodegradation and mechanical activation on gold recovery by thiourea leaching. JOM, Dec., pp. 54-56.
- LANDSBERG, R. (1977), Elektrochemische Reaktionen und Prozesse. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- PETROV, G.V.; PLEKHANOV, K.A.; KOZLOVSKOYA, A.E. GREIVER, T.N. (1999), Hydrometallurgische Technologie zur verarbeitung von kupferelektroly seschlamm. Sventnye metally 74, Nr.1, S. 43-45.
- SCHULZE, R.G. (1984), New aspects in thiourea leaching of precious metals. Int. Precious metals Symposium, Los-Angeles. Feb. 27-29.

- SOBRAL, L. G. S. Introdução à Engenharia Eletroquímica – Processos Eletrometalúrgicos, ABM- Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1987, p. 213-233.
- SUBBAIAH, T.; DAS, S.C.; DAS, R.P. (1986), Electrowinning of copper under forced convection. *Erzmetall* 34, Nr. 10, pp. 501-6.
- SWAYN, G.P.; ROBILLIARD, K.R.; FLOYD, J.M. (1993), Applying ausmelt processing to complex copper smelter dusts, *JOM*, August, pp. 35-38.
- YING, C.H. (1983), Copper refinery anode slime. *Proceeding of the Third Int. Symp. of Hydrometallurgy. Annual Meeting. Atlanta, Georgia, March 6-10.*

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2006, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa *homepage*. As obras estão disponíveis em texto completo para *download*. Visite-nos em www.cetem.gov.br/series.

ÚLTIMOS NÚMEROS DA SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

STA-37 - Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase no uso de biorreatores.

Andréa C. de Lima Rizzo, Selma Gomes Ferreira Leite, Adriana Ururahy Soriano, Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos e Luiz Gonzaga Santos Sobral, 2006.

STA-36 - Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da Indústria Soda-Cloro usando *Sargassum* sp.

Luis Gonzaga Santos Sobral, André Luiz Ventura Fernandes, Renata de Barros Lima, Débora Monteiro de Oliveira e Priscila Gonçalves Xavier, 2006.

STA-35 - Seleção de microrganismo para produção de xilanases em bagaço de cana-de-açúcar

Judith Liliana Solórzano Lemos, 2006.

STA-34 - Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado

José Fernandes de Oliveira Ugarte e Marisa Bezerra de Mello Monte, 2005.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Tel.Geral: (21) 3867-7222 - Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOSSAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.