

ELETROOXIDAÇÃO DE SULFETO UM ESTUDO DE CASO

Vanessa Monteiro Ribeiro

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Ronaldo Luiz C. dos Santos

Orientador, Eng^o. Químico, M. Sc.

Luis Alberto Dantas Barbosa

Co-orientador, Eng^o. de Minas, D. Sc.

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se, usando técnicas eletrolíticas, a oxidação (abertura) de um concentrado sulfetado refratário contendo ouro. O método proposto para a abertura do concentrado é baseado no rompimento de suas estruturas cristalinas, pela ação de agentes químicos oxidantes. Foram realizados ensaios com três granulometrias diferentes e os resultados foram mais favoráveis nos ensaios com granulometrias mais finas e na faixa

de densidades de corrente mais elevadas. Foram obtidos resultados bastante positivos no processo de abertura, e subsequente recuperação do ouro contido. Uma das observações mais importantes do uso desse processo é que algumas etapas de custo elevado no processo tradicional são eliminadas, visto que o ouro dissolvido deposita no catodo simultaneamente à abertura dos sulfetos.

1. INTRODUÇÃO

Os minérios contendo ouro, que não respondem satisfatoriamente à lixiviação direta com cianeto ou qualquer outro agente lixiviante, são conhecidos como refratários. Os principais minérios auríferos ditos refratários são geralmente sulfetos (pirita, calcopirita, arsenopirita, pirrotita, etc.) e a ocorrência de ouro e outros metais preciosos, elementos de liga, é, em geral, disseminada nas matrizes dessas estruturas cristalinas^[1]. Nesses casos uma etapa de pré-concentração é necessária para expor as partículas dos metais preciosos aos agentes de lixiviação. Uma classificação simplificada desses minérios, carregados com ouro foi proposta por LaBrooy *et al.*^[2]. Se a porcentagem de recuperação de ouro em uma cianetação convencional (estequiométrica) for superior a 90%, o minério é considerado não-refratário e se a recuperação for

inferior a 50%, ele é dito altamente refratário. Diversos processos³⁻⁸⁾ tem sido empregados para o tratamento pré-oxidativo de minérios auríferos refratários como etapas prévias à cianetação. Esses processos têm em comum o fato de proporcionarem rompimento das estruturas cristalinas refratárias por oxidação, mediante 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 SO₂ e ainda pela oxidação sob pressão, em autoclave.

A técnica de eletrooxidação⁹⁻¹¹⁾ tem sido proposta, principalmente, para a abertura das estruturas refratárias de concentrados auríferos e, ainda¹⁰⁾, para a remoção eficaz de mercúrio de carvão ativado e outros resíduos de atividades industriais.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento da eletrooxidação quando aplicada a um concentrado sulfetado aurífero, típico de uma operação industrial, por ação de agentes oxidantes fortes gerados por oxidação eletrolítica dos íons cloreto presentes no meio reacional, bem como a determinação de alguns dos parâmetros ótimos de processo. O estudo visa, também, a diminuição dos níveis de consumo de energia, comparativamente com aqueles já alcançados em trabalhos anteriores¹²⁾.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O processo de eletrooxidação inicia-se, na superfície anódica (reação 1), com a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso.



Na superfície catódica ocorre a redução da água (reação 2), com a produção de hidrogênio e íons hidroxila.



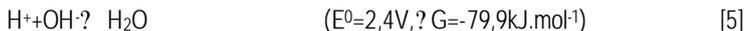
O ácido hipocloroso é gerado simultaneamente no seio da solução através da reação (3) do cloro, gerado no anodo, com a fase aquosa.



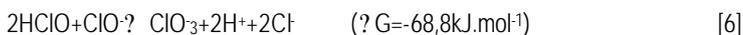
Dependendo diretamente do pH do meio, temos a dissociação do ácido hipocloroso com a formação de íons hipoclorito e hidrogênio (reação 4).



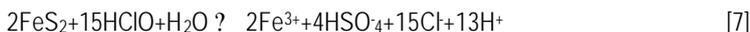
Os íons hidrogênio reagem com os íons hidroxila (reação 5), gerados no catodo, para formar água.



Durante o processo ocorre ainda geração química (reação 6) de íons clorato.



Uma vez produzidas as espécies HClO (ou ClO^-) inicia-se a oxidação (reação 7) dos sulfetos, tal como a pirita.



Durante as reações dos agentes oxidantes com os sulfetos, as partículas de ouro encapsuladas nas suas estruturas são gradualmente liberadas e dissolvidas (reação 8) pelos íons clorato presentes no seio da solução.



Em seguida, sob condições adequadas de potencial catódico, o ouro dissolvido (AuCl_4^-) é reduzido (reação 9) para sua forma metálica sobre a superfície do catodo.



Em soluções suficientemente oxidantes, em pH abaixo de 3, os íons de Fe^{2+} são oxidados (reação 10) a íons férricos.



Os íons férricos 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 a ação dos íons férricos em particular, mas sua

atuação como agente oxidante é catalisada na presença de outras espécies, tais como íons cúpricos.

Durante a eletrólise, a proporção de formação de ácido hipocloroso e de íons hipoclorito vai depender do pH do meio sendo que o poder de oxidação aumenta com a diminuição do pH, visto que a geração do ácido hipocloroso é favorecida. O controle do poder oxidativo do meio se faz necessário para evitar a formação do enxofre elementar durante o processo de oxidação dos íons sulfeto a sulfato, conforme se vê no diagrama (Eh x pH) mostrado na Figura 1. Observa-se nesse diagrama que em pH ácido até próximo de pH 6, na faixa de potencial do meio reacional entre 0 e 0,5 V isso é possível de acontecer. Assim, pretende-se evitar que o enxofre gerado encapsule as partículas dos sulfetos não reagidas, impedindo a abertura total desses sulfetos.

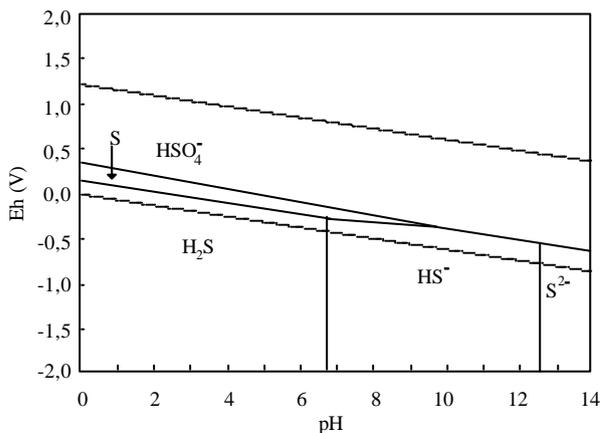


Figura 1 - Diagrama Eh x pH do sistema S-H₂O a 37 °C^[12]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O material tratado nesse trabalho foi um concentrado sulfetado refratário contendo ouro em baixo teor, proveniente de uma unidade industrial. As composições mineralógica e elemental estão mostradas na Tabela 1. A análise inicial dos elementos de interesse, realizada no concentrado original, serviu de referência para as análises posteriores dos resíduos finais e

soluções geradas nos testes de eletrooxidação. Em cada teste utilizou-se uma solução lixiviante de NaCl, 2M e 20g do concentrado. Para lavagem do concentrado ao final dos testes utilizou-se uma solução de HCl 5% para evitar a precipitação de ferro na forma de hidróxido. Foram utilizadas três faixas granulométricas diferentes: o concentrado tal como saiu da flotação e ainda em outras duas faixas bem definidas (abaixo de 625 malhas e entre 65 e 100 malhas). Os testes foram realizados com densidades de corrente (tanto anódica quanto anódica catódica) entre 0,9 e 3,6 A.dm² (intensidades de corrente de 2 a 8 A). Os tempos de reação estudados variaram entre 2 e 10 h. O consumo de energia foi medido em todos os experimentos objetivando dar subsídios a ensaios futuros em escala piloto. O potencial catódico (para verificação do potencial necessário para deposição do ouro) foi medido utilizando-se o eletrodo de referência de calomelano adaptado em um capilar de Luggin.

Tabela 1- Composição Mineralógica e elemental do concentrado

(ppm)						Mineral	%
Cu	411	Au	19,4	Ag	7,2	Pirita	62,0
Pb	145	Fe	36,4X10 ⁴	Sb	39	Arsenopirita	0,5
Zn	1342	As	0,9X10 ⁴	Cd	5,5	Calcopirita	1,0
Ni	184	S	31,6X10 ⁴	Sr	145	Quartzo	14,0
Co	68	Ti	0,10X10 ⁴	Mo	19,4	Óxidos de Fe	9,0
Cr	224	Al	1,15X10 ⁴	V	439	Outros	13,5

4.1 Sistema reacional

Para se estudar o processo de eletrolixiviação do concentrado de sulfetos, foi utilizado um sistema constituído de um recipiente de vidro Pyrex de 1 litro de capacidade com uma tampa de acrílico apropriada para permitir a fixação dos eletrodos (anodo e catodo de grafita), sendo vazada, adequadamente, para colocação do agitador e ainda permitir a realização de amostragem, de medidas de potencial e de pH. Uma outra tampa, também utilizada nesse recipiente de vidro, apresentou uma abertura para colocação de um compartimento catódico isolado do meio agitado (polpa) através de filtros de tecido sintético (manta de polipropileno) que permitiam, apenas, a passagem da solução para o interior do compartimento. Esse dispositivo, tendo no seu

interior um catodo de lâ de aço, destinava-se à deposição do ouro, processo este que ocorria paralelamente à abertura dos sulfetos.

4.2. Análises químicas

As informações preliminares sobre a eficácia do processo foram obtidas medindo a diferença de massa entre a do concentrado inicial e a do resíduo, após lixiviação. Durante a eletrooxidação, alíquotas da polpa foram extraídas, a cada hora, para acompanhar as variações da concentração de sulfato, e de ferro em solução. As análises químicas por elemento foram feitas através de *fire assay* para (Au), espectrometria de absorção atômica para (Cu), volumetria (Fe), analisador Leco para (S) e gravimetria para (SO₄²⁻).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito da densidade de corrente e da granulometria no percentual de abertura dos sulfetos

A Figura 2 mostra o efeito da granulometria do concentrado no percentual de abertura dos sulfetos para determinadas densidades de corrente utilizadas.

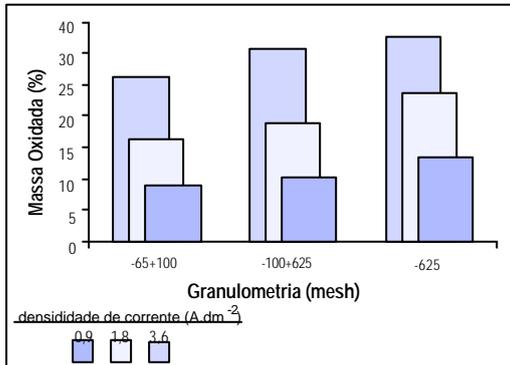


Figura 2 - Variação do percentual de massa oxidada do concentrado, com a variação da granulometria, em diferentes densidades de corrente. Duração dos ensaios: 3h. Concentração de NaCl: 2M.

Os resultados mais favoráveis de abertura dos sulfetos foram aqueles que combinaram o uso de granulometrias mais finas do concentrado com

densidades de correntes mais elevadas numa mesma base de tempo. Podemos verificar que o mais significativo percentual de oxidação foi da ordem de 35%, quando se usou ensaiar o concentrado numa granulometria 100% abaixo de 625 malhas.

5.2. Abertura dos sulfetos x Tempo de experimento

A influência do tempo na abertura dos sulfetos apresenta-se na Figura 3 para uma polpa que contém 20g de concentrado por litro de salmoura.

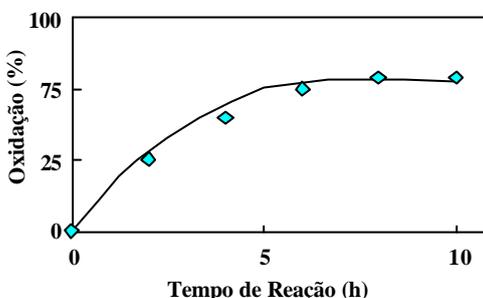


Figura 3 - Percentual de oxidação de sulfetos do concentrado em função do tempo de reação. Duração dos testes: 10h; densidade de corrente: 3,6 A.dm⁻². Concentração de NaCl: 2M.

O gráfico dessa figura mostra que há um progresso na oxidação dos sulfetos com o tempo de reação de 6 a 7 horas de eletrólise. A partir desse tempo a eletrooxidação diminuiu drasticamente e, como resultado, os sulfetos deixaram de ser oxidados com a mesma intensidade inicial. A geração do íon sulfato alcançou um máximo próximo a 77% com relação ao conteúdo inicial de sulfetos. Isto ocorreu devido a motivos diversos, relacionados com as próprias espécies solubilizadas (SO_4^{2-} e Fe^{3+}) e, ainda, com as espécies não solubilizadas, como é o caso da formação de enxofre elementar, produto da oxidação incompleta dos sulfetos.

5.3. Variação das concentrações dos íons Fe^{3+} e SO_4^{2-} com o tempo de ensaio

O efeito discutido pode ser mais bem elucidado em se considerando o comportamento dos principais íons em solução. A concentração dos íons sulfato e férrico aumentaram com o tempo de reação à medida que os sulfetos eram oxidados. Cabe observar, no entanto, que o aumento da

concentração dos íons sulfato em solução não mais ocorre a partir da sétima hora de lixiviação, nas condições mostradas na Figura 4. Essa figura mostra a variação das concentrações de íons sulfato e férrico durante 10 horas de teste contínuo e ainda a variação de concentração desses íons após uma interrupção (na 6ª hora de teste) para a troca da solução atual saturada por outra fresca, ou seja, sem a presença dos referidos íons. No teste contínuo a concentração de sulfato na solução pára de crescer (estaciona em torno de 7,5 g.L⁻¹) juntamente com a concentração de ferro (em torno de 2 g.L⁻¹), significando que houve estagnação no processo de lixiviação dos sulfetos. Essa estagnação pode ser atribuída à formação de enxofre elementar na superfície da partícula, decorrente de uma saturação na concentração de sulfato, o que levou a reação de oxidação do sulfeto a sulfato (reação 7) a não se completar, ou seja, chegou apenas a formar enxofre (etapa intermediária da referida reação). A remoção quantitativa do enxofre formado na superfície das partículas de sulfeto, feita com bi-sulfeto de carbono, mostrou que a quantidade formada de enxofre elementar é em torno de 4 a 5% do total de enxofre presente na amostra. Testes posteriores utilizando-se o mesmo resíduo com uma solução nova de salmora permitiram a continuidade da reação de oxidação do sulfeto, comprovando o fato discutido acima.

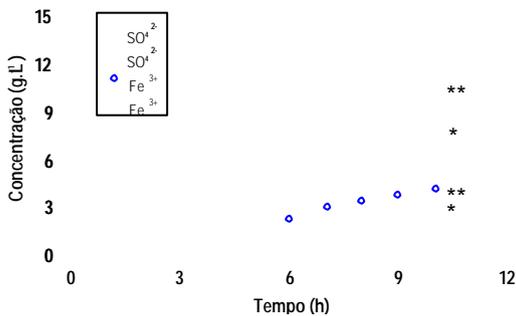


Figura 4 - Variação da concentração de ferro e sulfato na solução após 10 horas (*) contínuas de teste e após a renovação do eletrólito (**). Densidade de corrente: 3,6 A.dm⁻². Pot. catódico: -1,3 V.

É de se esperar, no entanto, que uma grande parcela de contribuição para a ocorrência desse fenômeno também possa ser atribuída ao consumo de parte da corrente disponível, por reações concorrentes que são

representadas, principalmente, pelas reações redox reversíveis entre os íons de ferro ($Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$). A corrente deveria ser usada somente para oxidação dos íons cloreto (Cl⁻) a cloro elementar (Cl₂), que em contato com a água (H₂O), gera quimicamente o ácido hipocloroso e íons hipoclorito, espécies químicas responsáveis pela oxidação do sulfeto a sulfato.

5.4. Perfis de pH, temperatura, tensão na célula e consumo de energia

O pH da lixívia decrescia naturalmente ao longo dos testes (Figura 5) e era monitorado a cada hora. As medidas de potencial eletrodo, de temperatura e de tensão da célula foram feitas a cada hora de teste. Os testes iniciaram com o pH em torno de 3,5 (em virtude do caráter ácido dos componentes da ganga associada ao minério), diminuindo ao longo do tempo, alcançando, ao final da lixiviação, valores em torno de 1,3.

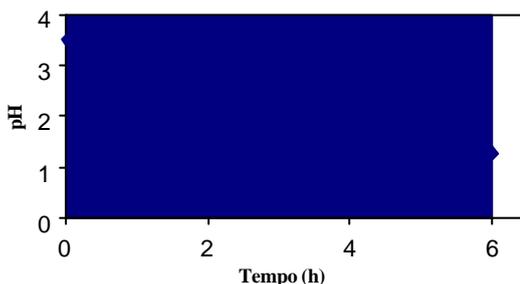


Figura 5 - Variação média do pH com tempo durante 6 horas do processo de eletrooxidação do concentrado. Densidade de corrente: 1,8 A.dm². Concentração de NaCl: 2 M.

O comportamento da temperatura durante os testes de eletrolixiviação obedece, de um modo geral, para o concentrado utilizado, à variação mostrada na Figura 6. Observa-se na Figura 6 que para 0,9 A.dm² a temperatura sobe de forma mais suave enquanto que no teste realizado com 3,6 A.dm² a temperatura aumenta mais rapidamente e permanecendo, também, constante ao final do processo.

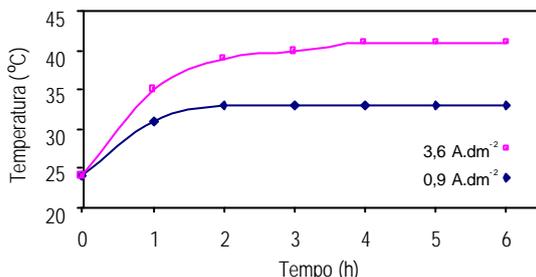


Figura 6 - Variação média da temperatura com tempo durante 6 horas do processo de eletrooxidação do concentrado em um teste com corrente a 09 A.dm⁻² e a 3,6 A.dm⁻².

A solubilização das espécies de interesse favoreceu a diminuição da resistência do meio reacional, acarretando, conseqüentemente, uma queda gradativa da tensão da célula, após 6 horas de teste, de 4,3 até 3,3V.

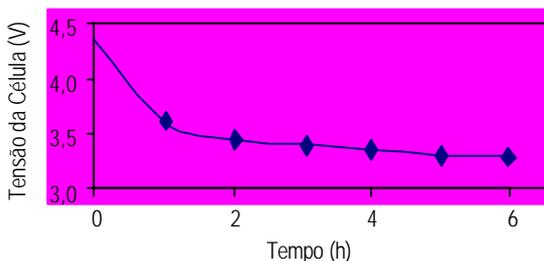


Figura 7 - Perfil de tensão do concentrado estudado ao longo de 6 horas de experimento de eletrooxidação.

O consumo de energia durante cada experimento foi medido (Figura 7) utilizando-se um wattímetro digital. O comportamento linear dessas medidas mostra que esse consumo é constante (para cada valor de tempo) e acumulativo ao longo do experimento. Os valores encontrados podem permitir que o sistema reacional seja ampliado para escalas maiores a partir da relação kWh/massa oxidada.

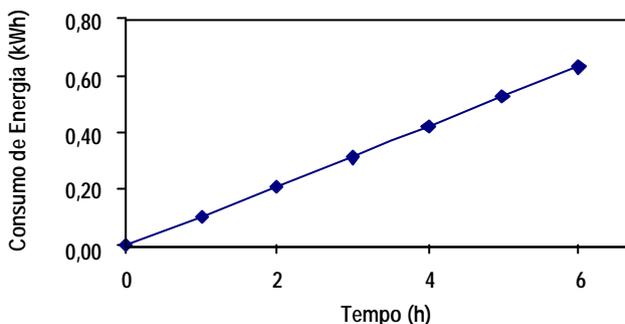


Figura 7 - Perfil de consumo de energia avaliado ao longo de 6 horas de experimento de eletrooxidação. Massa inicial do concentrado: 20 g. Densidade de corrente: 1,8 A.dm⁻². Tensão média da célula: 3 V.

6. CONCLUSÕES

Como regra geral pôde ser observado que em todos os testes de eletrooxidação e aconteceu a dissolução quase total dos sulfetos. Esta evidência experimental foi mais bem atingida quando granulometrias mais finas foram usadas e em densidades de correntes mais elevadas. Estes fatos, combinados com a ausência de ouro na solução lixívia ao final dos testes, deixaram evidente que o processo de eletrooxidação sob consideração viabiliza condições para a produção íons clorato que dissolvem o ouro metálico exposto após a abertura dos sulfetos tal e que este ouro é (sob apropriado potencial de eletrodo) simultaneamente reduzido na superfície de catodo. De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- ?? A formação de enxofre elementar na superfície da partícula, decorrente da saturação da solução em íons sulfato, encapsula a partícula de sulfeto levando a uma interrupção no seu processo de abertura;
- ?? Observou-se, em todos os testes, que a oxidação completa (dissolução dos sulfetos) aconteceu renovando-se a solução lixivante depois de saturada com o íon sulfato;
- ?? Os resultados mais favoráveis de abertura dos sulfetos foram aqueles que combinaram granulometrias mais finas do concentrado com densidades de correntes mais elevadas, no entanto deve-se atentar

para o custo x benefício envolvido em operações de cominuição do concentrado;

- ?? Em todos os testes, nos quais os sulfetos foram totalmente abertos verificou-se que o resíduo e solução estavam livres de ouro e que este foi depositado na superfície de catodo;
- ?? Uma conclusão importante desse processo, quando comparado a outros com objetivos similares, é que algumas etapas de custo elevado são eliminadas, visto que o ouro dissolvido deposita no catodo simultaneamente à abertura dos sulfetos;
- ?? A recuperação do ouro depositado é melhor atingida se realizada usando-se um sistema reacional adequado, ou seja, com a colocação de um compartimento catódico isolado do meio agitado que permitia, apenas, a passagem da solução contendo ouro;
- ?? Durante o processo de eletrooxidação há uma reação redox constante ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) que se encarrega de consumir parte da corrente aplicada ao sistema reacional.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEHMANN, M.N., O'LEARY, S. AND DUNN, J.G., (2000). "An evolution of pretreatment to increase gold recovery ore containing arsenopyrite and pyrrhotite", *Minerals Engineering*, p.1-18, vol.13, no:1.
2. LA BROOY, S., LUNGE, G.S., WALKER, G.S., (1994). "Review of gold extraction from ores", *Minerals Engineering* 7 (10) p. 1213-1241.
3. CLIMO, M., WATLING, H.R. AND VAN BRONSWYIR, W., (2000). "Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate", *Minerals Engineering*, **8** p.1219-1229.
4. BANDYOPADHYAY, D., SINGRU, R. M., AND BIWAS, A. K., (2000). "Study of the roasting of chalcopyrite minerals by Fe Mossbauer Spectroscopy", *Minerals Engineering*, **8** p. 973-978.
5. THOMAS, G., (1954). "The autoclave oxidation of auriferous concentrate", Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Ontario.
6. ARSLAN, F., DUBY, P. F., (1997). "Electrooxidation of pyrite in sodium chloride solutions", *Hydrometallurgy*, v 46 n 1 / 2 157.
7. ABRANTES, L.M., COSTA, M. C., (1996). "Electrooxidation as a pre-treatment for gold recovery", *Hydrometallurgy*, v 40 n 1 / 2 99.
8. KATAGIRI, A., ARAI, H., TAKEHARA, Z. (1995). "Mechanism of the Electrooxidation of Sulfite Catalyzed by Copper Ion", *Journal of the Electrochemical Society* v 142 n 9 2999.

9. BISANG, J.M., (2000). "Electrochemical treatment of waste solutions containing ferrous sulfate by anodic oxidation using an undivided reactor", *Journal of Applied Electrochemistry*, **4**, p. 399-404.
10. SOBRAL, L.G.S., SANTOS, R. L.C., AND BARBOSA, L.A.D., (1999). "Electrolytic Treatment of Mercury Loaded Activated Carbon From a Gas Cleaning System". 4th Brazil-Germany Workshop for Exchange in Environmental Sciences and Technology. Rio de Janeiro, Brasil, Março, 9 pp.
11. SOBRAL, L.G.S., SANTOS, R. L. C., HEMPEL, C. M. AND THOMING, J., (1996). "The Electroleaching of Residues Containing Mercury: Part I: Kinetics Aspects", *Proceedings of the III International Conference on Clean Technologies for the Mining Industries, Santiago, Chile*, p. 175, **5**, 15-17.
12. SOBRAL, L. G. S., SANTOS, R. L. C. AND BARBOSA, L. A. D., (2000) "Electrooxidation of Gold Bearing Refractory Ores" - RT-01/2000 - CETEM - Centro de Tecnologia Mineral - Rio de Janeiro.
13. KAMMEL, R., LIEBER, H-W., (1981). "Electrolytic recovery of precious metals from dilute solutions", *J. Metals*, **10**, 45.
14. KAMMEL, R., (1978). "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.