

# 6

## REFINO DE OURO

---

Juliano Peres Barbosa - CETEM/MCT

### 1. REFINO PIROMETALÚRGICO – PROCESSO DE CLORETAÇÃO MILLER

#### 2. INTRODUÇÃO

Os processos de refino de ouro atualmente praticados em escala industrial são:

- processo de cloretação Miller (refino pirometalúrgico);
- processo Wohlwill (refino eletrolítico).

O refino de ouro por cloretação foi originalmente desenvolvido por Francis B. Miller na Casa da Moeda de Sidney, Austrália e por ele patentado em junho de 1867, conforme Patente Britânica no 1767 “Toughening Gold Bullion, Refining-Alloyed Gold, e C.” (Miller, 1867).

O processo de cloretação Miller consiste basicamente em borbulhar gás cloro através do ouro fundido, convertendo as impurezas metálicas – geralmente, prata e metais de base (cobre, ferro, zinco e chumbo) – em seus respectivos cloretos, que sendo mais leves flutuam na superfície do ouro fundido, de onde são facilmente retirados.

Embora seja possível refinar-se ouro de qualquer liga natural ou artificial, com exceção de ligas de ouro com apreciáveis quantidades de metais do grupo da platina, o processo de cloretação é usualmente empregado no refino de *bullion* de ouro – ouro semi-refinado produzido nas fundições das minerações – contendo acima de 70% de ouro e tendo a prata como principal impureza (Adamson, 1972).

O processo de cloretação Miller pode ser usado para produzir ouro de pureza igual ou mesmo superior a 99,99%. Todavia, a baixa atividade dos traços remanescentes das impurezas, cobre e prata principalmente, quando o processo de cloretação chega próximo ao fim, resulta em uma proporção sempre crescente da reação do cloro com o ouro. O cloreto de ouro, sendo volátil, pode acarretar perdas de ouro e, conseqüentemente, requerer aparelhagens sofisticadas, para sua recuperação. Isto torna o processo oneroso. Daí, o processo de cloretação Miller ser geralmente recomendado para obtenção de ouro monetário (99,6% de pureza) ( Fisher, F.G, 1987; Marsden, J.e House, I. 1993).

### 3. PROCEDIMENTO PRÁTICO

Resumidamente o processo consta de:

- fusão do ouro com adição de fundentes;
- injeção controlada de gás cloro;
- remoção das impurezas em forma de cloretos;
- verificação do final do refino.

Para a fusão, o ouro a ser refinado é colocado em um cadinho pré-aquecido, seguido da adição de cerca de 2% em peso de fundente. A fusão pode ser executada em qualquer tipo de forno, desde que seja possível atingir uma temperatura onde a carga se encontre fluida – 1150-1200°C . Os fornos de indução são particularmente indicados em razão de reduzirem significativamente o tempo de fusão, não contaminarem o ouro fundido e induzirem turbulência ao banho líquido garantindo sua homogeneidade. Em média, gasta-se 40-45 minutos para a fusão completa da carga, dependendo evidentemente da quantidade e natureza da carga e do tipo de forno utilizado (Stockden, H.J.e Mclean, J., 1966).

Miller, em sua patente, recomenda o uso de cadinhos de argila refratária, desaconselhando o uso de cadinhos de grafite. Esta recomendação, como será visto adiante, visa tornar os cadinhos menos susceptíveis à absorção de cloretos fundidos. A Rand Refinery utiliza com sucesso cadinhos de argila/grafite revestidos de alumina, com uma vida útil de 15-24 operações de refinamentos (Adamson, R.J., 1972). Os cadinhos devem possuir uma tampa com um ou mais orifícios para introdução e fixação de tubos apropriados para a injeção de gás cloro. De acordo com a patente original de Miller, esses tubos devem ser de argila refratária com um diâmetro interno de cerca de 5 mm, devendo atingir o fundo do cadinho.

Usualmente, os fundentes empregados são uma mistura de bórax, sílica e cloreto de sódio. A função do fundente é absorver as impurezas, proteger o revestimento do cadinho e inibir a volatilização dos cloretos.

A admissão do cloro no banho fundido é feita com regulagem manual da pressão pelo operador, de maneira que não haja borbulhamento excessivo do banho, que poderia ocasionar o derramamento da massa fundida. De acordo com os estudos efetuados por Statham et al. (1968), no refino de bullions proveniente da África do Sul existem 3 estágios distintos na cloretação;

Estágio 1: no estágio inicial de cloretação quando relativamente grandes quantidades de metais de base (chumbo, zinco e ferro) estão presentes, a velocidade de absorção de cloro é muito baixa, não podendo ser acelerado o fluxo de cloro sem causar violenta sacudida e derramamento da massa fundida.

Estágio 2: quando o estágio inicial termina, a absorção do cloro ocorre rapidamente. O início desse estágio coincide com a eliminação do chumbo. O último dos cloretos voláteis a ser removido.

Estágio 3: quase ao final do refino, existe um decréscimo marcante na taxa de absorção do cloro e, se o fluxo de cloro é mantido elevado, ocorrem, outra vez, borbulhamento e derramamento da massa fundida. O início desse período final coincide com o início da evolução de cloreto de ouro.

Usualmente, o tempo de cloretação varia de 90 a 120 minutos, sendo função do fluxo de cloro e da composição do *bullion*. Já a eficiência estequiométrica de consumo de cloro para a obtenção é cerca de 80%.

À medida que se formam, os cloretos de metais de base e de prata causam um aumento no nível do líquido do cadinho e vão sendo removidos para outro cadinho pré-aquecido, visando uma posterior recuperação da prata, cobre e traços de ouro. Essa remoção regular de cloretos/escória da superfície do metal líquido facilita, indubitavelmente, a eliminação das impurezas do *bullion*. Após cada remoção – em geral três ou quatro, dependendo da composição do *bullion* – uma quantidade extra de fundentes é adicionada e a cloretação prosseguida.

Próximo ao final do refino, como anteriormente mencionado, a velocidade de absorção do cloro decai, originando uma considerável turbulência no banho fundido. Neste estágio, quando a pureza do *bullion* é de cerca de 99%, inicia-se uma evolução de vapores amarelados de cloreto de ouro e o fluxo de cloro tem de ser bastante reduzido.

O “ponto final” do refino é verificado quando os vapores estão em quantidade suficiente para formar uma mancha vermelha-amarelada sobre a superfície de um tubo refratário,

colocado sobre um orifício da tampa do cadinho. Essa indicação do ponto final do refino constitui-se mesmo em uma das vantagens do processo, pois permite precisar o final do refino sem necessidade de uma análise química.

#### 4. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS NA VELOCIDADE DE REFINO POR CLORETAÇÃO

Os principais parâmetros que influenciam a velocidade de refino pelo processo de cloretação Miller, são:

- a) composição do *bullion*
- b) temperatura de reação
- c) fluxo e dispersão do cloro na carga fundida

##### a) Composição do *bullion*

O objetivo principal do refino é eliminar a prata e os vários metais de base presentes no *bullion* pela conversão destes em cloretos através de injeção de gás cloro. Assim sendo, reveste-se de fundamental importância os dados termodinâmicos relacionados à formação destes cloretos. A **Figura 1** mostra as energias livres padrão de formação dos cloretos de metais comumente presente no *bullion* (relacionadas a um mol de cloro) em função da temperatura – Diagrama de Ellingham (Kellogg, H.H). Os dados da **Figura 1** indicam que, com iguais concentrações ou atividades, o cloreto com a maior energia livre de formação negativa deveria formar-se primeiro. Deste modo, as impurezas metálicas deveriam ser eliminadas a 1150°C, na seguinte ordem: zinco, ferro, chumbo, prata e cobre.

Sabe-se, evidentemente, que essas impurezas não estão presentes em iguais concentrações em um determinado *bullion*, e que grandes variações de composição ocorrem de um *bullion* para outro. Além disso, o processo de refino está sujeito à influência das pressões de vapor dos cloretos. A **Figura 2** mostra as mudanças na pressão de vapor em função da temperatura dos vários cloretos formados durante o refino. Note-se que os cloretos de ferro, zinco e chumbo entram em ebulição em temperaturas consideravelmente mais baixas do que aquelas usadas no refino de ouro (1150°C).



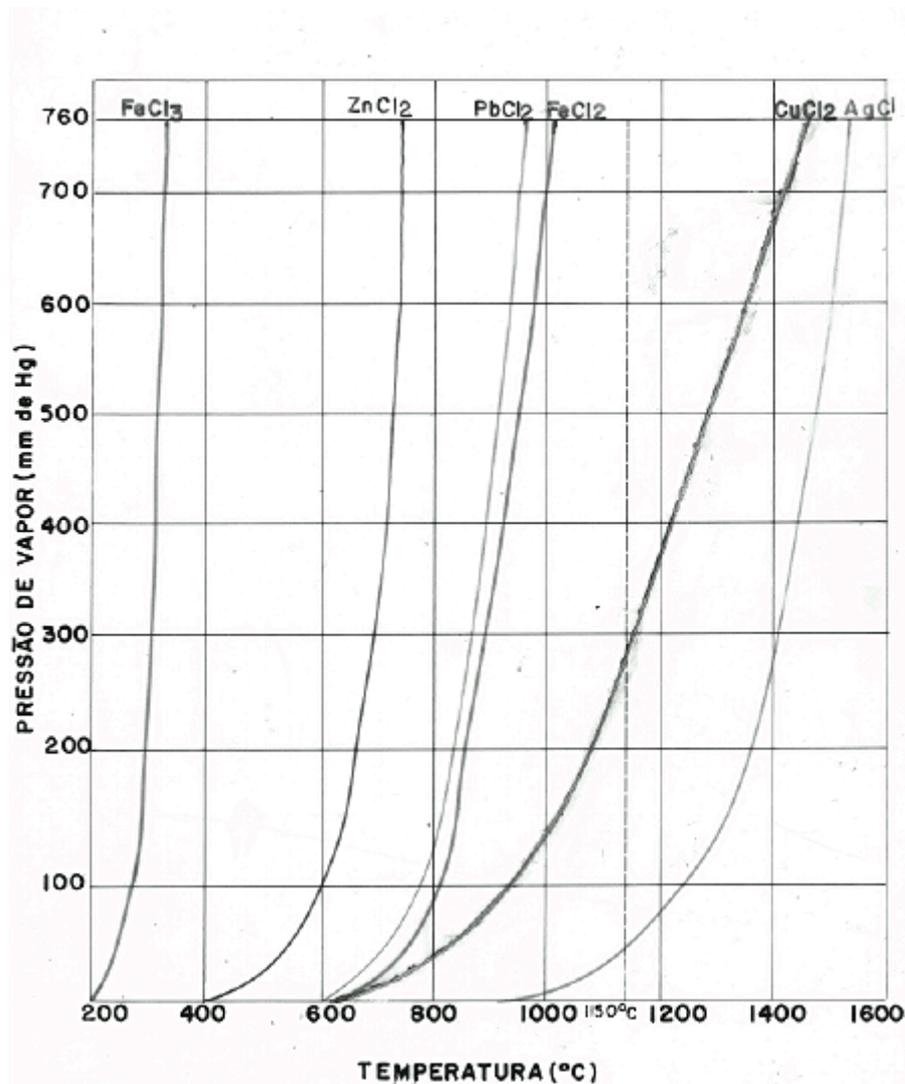


Figura 2 – Pressão de vapor dos vários cloretos metálicos em função da temperatura

Na prática, habitualmente, o ferro é a primeira impureza a ser eliminada seguida de chumbo e zinco. Como visto, seus cloretos são todos gasosos à temperatura de refino, causando alta turbulência e borbulhamento; nessa fase, o fluxo de cloro deve ser necessariamente baixo. O ferro certamente forma cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), que entra em ebulição a 315°C e não cloreto ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ), e por esta razão é o primeiro a ser eliminado. Somente após a quase completa remoção destes três elementos, o cobre e a prata começam a formar cloretos. Como esses últimos são líquidos, na temperatura utilizada para o refino, não há turbulência excessiva e o fluxo de cloro pode ser aumentado.

A **Tabela 1** mostra a variação da composição do bullion a cada intervalo de 30 minutos de cloretação e a **Figura 3** mostra o tempo de cloretação gasto na eliminação das diversas impurezas metálicas contidas em um bullion típico, oriundo das minerações da África do Sul (Adamson, R.J).

**Tabela 1**  
**Varição da composição do bullion**  
**com o tempo de cloretação.**

Tempo	Composição (%)		
	Ouro	Prata	Metais de Base
0	92,24	4,21	3,54
0,5 hora	94,88	4,30	0,82
1 hora	96,08	3,70	0,18
1,5 hora	99,36	0,40	0,18
1 h e 55 min	99,55	0,20	0,18

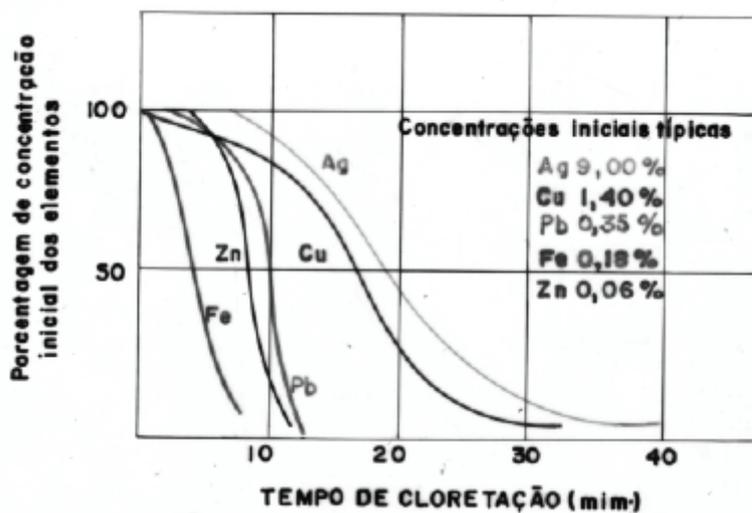


Figura 3 - Remoção das impurezas em função do tempo de cloretação

## b) Temperatura

As reações que ocorrem durante o refino de ouro entre o gás cloro e os metais de base e a prata são todas exotérmicas. Deste modo, pode ser esperado que uma diminuição de temperatura, desde que se mantenha o bullion no estado fluido, favorecerá estas reações. A **Tabela 2** fornece as energias livres padrão de formação de cloretos de metais de base e de prata relacionadas a 1 (um) mol de cloro, a 1150oC (Adamson, R.J).

**Tabela 2**  
Energia livre padrão de formação de alguns  
cloretos metálicos à 1150oC

Reação	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$	- 282,55
$Pb + Cl_2 = PbCl_2$	- 286,74
$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	- 205,11
$2 Cu + Cl_2 = Cu_2Cl_2$	- 125,58
$Ni + Cl_2 = NiCl_2$	- 230,23
$2 Ag + Cl_2 = 2 AgCl$	- 138,14

## a) Fluxo e Dispersão de Cloro na carga Fundida

Durante o estágio inicial do refino, as impurezas metálicas (Fe, Zn, Pb) reagem para formar cloretos gasosos e as bolhas formadas por esses cloretos expandem e causam violentos movimentos na massa de *bullion* fundido. Depois da eliminação desses cloretos gasosos, existe um período de menor turbulência do *bullion* fundido quando o cloro é rapidamente absorvido convertendo a prata e o cobre em cloretos líquidos. Este período dura até que as concentrações de cobre e prata caiam a níveis correspondente a ouro fino. Neste ponto, há um decréscimo marcante na absorção de cloro. O efeito desses três estágios do refino sobre o fluxo de cloro máximo permissível é ilustrado na **Figura 4**.

Para acelerar a velocidade de refino, particularmente durante o primeiro estágio que pode ocupar até um terço do tempo total de refino, a solução óbvia parece ser a redução do tamanho das bolhas de cloro.

Quando da modernização da Rand Refinery, em 1966, com a introdução de operações de refino em grande escala utilizando fornos de indução, foram realizados uma série de testes objetivando sua melhor distribuição do cloro no bullion fundido.

Estes testes foram realizados, primeiramente, com a injeção de gás cloro sendo feita por 2 (dois) tubos com diâmetro interno de 13 mm. Verificou-se que o tempo necessário para o refino era bem mais longo do que quando realizado em pequena escala.

Perfurando uma série de pequenos orifícios de 2,5 mm de diâmetro nas laterais dos tubos, foi obtido um aumento substancial na velocidade de refino. A **Tabela 3** ilustra este fato.

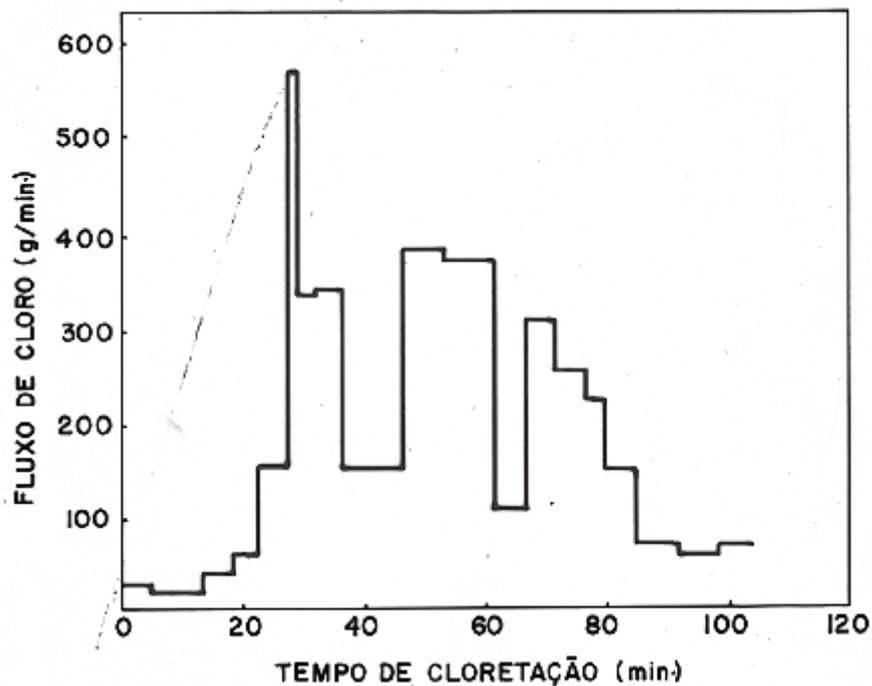


Figura 4 - Mudanças no fluxo de cloro com o tempo de cloretação

**Tabela 3**  
**Dados obtidos durante o refino de dez cargas de**  
**bullion em forno de indução na Rand Refinery**

No do teste	Massa inicial do bullion	Duração do teste	Massa do cloro usado	Fluxo médio de cloretação	Velocidade média de refino
	kg	minutos	kg	g/min	kg/min
1	304	165	17,6	107	1,84
2	319	235	19,7	84	1,36
3	301	182	19,7	108	1,66
4	308	156	14,4	92	1,96
5	303	184	18,4	100	1,65
6	307	124	15,6	126	2,48
7	305	100	15,4	154	3,06
8	301	105	14,9	142	2,87
9	309	110	16,9	154	2,81
10	332	103	18,1	176	3,23

Nos testes de números 1 a 5, seis orifícios de 5 mm foram perfurados em cada um dos tubos; três dos furos estando a 25 mm das extremidade inferior do tubo e dos outros três a 25 mm acima dos primeiros. A velocidade máxima de refino foi de 1,96 kg/min de bullion. No teste número 6, um dos tubos foi perfurado com uma série de orifícios de 2,5 mm e o outro com orifício de 5 mm. Em razão de ter resultado em um aumento substancial, tanto no fluxo de cloretação quanto na velocidade do refino, tubos com somente orifícios de 2,5 mm de diâmetro foram usados nos testes de números 7 a 10 e altas velocidades de refino foram conseguidas.

## 5. REFINO ELETROLÍTICO DO OURO - PROCESSO WOHLWILL

### 6. INTRODUÇÃO

O processo de eletrorefino de ouro foi desenvolvido como resultado dos experimentos efetuados, a partir de 1874, por Emil Wohlwill, então diretor da Deutsche Affinerie de Hamburgo. A princípio, as investigações tinham por objetivo o estabelecimento de um método eletrolítico de separação da platina do ouro. Para este caso o processo eletrolítico mostrou-se bastante satisfatório. Entretanto, Wohlwill verificou que a característica essencial deste processo consistia na dissolução eletroquímica dos constituintes do material rico em ouro, funcionando como anodo, e a deposição de ouro quimicamente puro no catodo; ou seja, a aplicação principal deste processo estava destinada à obtenção de ouro de elevada pureza a partir de ouro impuro (Wohlwill, 1904)

Estabelecido os princípios do processo de eletrorefino de ouro em 1878, este foi prontamente adotado pela Norddeutsche Affinerie de Hamburgo. Este processo, entretanto, só foi divulgado após ter sido patenteado por Wohlwill em 1896 (Tuttle, 1903) O sucesso foi tal, que antes de findar a primeira década do século XX já era utilizado por todas refinarias de ouro dos Estados Unidos, em substituição ao processo de refino pelo ácido sulfúrico (Tuttle, 1903, Perkins, 1904, Whitehead, 1908).

O processo de refino de ouro pelo ácido sulfúrico se constituía, basicamente, em primeiro formar uma liga do ouro a refinar com prata, em uma proporção em que o teor de prata devia ser 2,5 a 4 vezes maior do que o de ouro. Em seguida, dissolver esta liga por meio do ácido sulfúrico concentrado. Naquela época, esse processo apresentava inúmeras dificuldades e desvantagens, dentre as quais estavam: necessidade de manter em estoque grandes quantidades de prata metálica, nem sempre disponível; necessidade de recuperação da prata utilizada, bem como parte do ácido consumido - para este propósito um grande área era requerida; preços elevados do ácido sulfúrico; grande quantidade de vapores tóxicos envolvidos na operação causava problemas de poluição ambiental. Além dessas, o processo de refino pelo ácido sulfúrico nunca produzia uma completa purificação do ouro, essa desvantagem sendo agravada quando da presença de alto teor de platina que por este processo não se separava do ouro.

O processo eletrolítico superava todas essas dificuldades e desvantagens do processo de refino pelo ácido sulfúrico. O produto da operação é sempre ouro de alta pureza, o consumo de reagentes químicos é mínimo, não há evolução de vapores tóxicos, a instalação de eletrorefino requer pequena área; não existem dificuldades em se refinar ouro contendo alto teor de platina e a recuperação desta é bastante simples. Além disso, o custo do processo eletrolítico era inferior ao do processo de refino pelo ácido sulfúrico.

A dificuldade do processo eletrolítico residia no refino de ouro com alto teor de prata. Inclusive nos Estados Unidos o processo eletrolítico era somente empregado para teores de ouro acima de 94%, ou melhor, o teor máximo de prata permissível era de 6%. Na prática, realmente, para a faixa de densidade de corrente recomendada na patente original, verifica-se, para teores acima de 6% de prata, a formação de uma camada de cloreto de prata sobre o anodo, inibindo sua dissolução e fazendo com que houvesse a evolução de gás cloro.

Aparentemente, o teor limite de prata para o refino eletrolítico de ouro seria 6%. Entretanto, o próprio Wohlwill estabeleceria certas precauções a serem tomadas de modo a tornar viável o refino eletrolítico do ouro com teores bem acima desse valor. Essas precauções incluíam a utilização de densidades de correntes menores - acarretando, por sua vez, um prolongamento do tempo de eletrólise - e a retirada por meios mecânicos, de tempo em tempo, da camada de cloreto de prata formada sobre a superfície anódica.

Uma outra desvantagem do processo eletrolítico achava-se no fato de que cerca de dez por cento do total de ouro contido no anodo passava para a lama anódica em forma de pó finamente dividido, não se depositando no catodo.

Novamente Wohlwill, em 1908, introduziria uma pequena adaptação na sua patente original que viria não só superar essas dificuldades, ampliando a aplicabilidade do processo eletrolítico, como também melhorar a sua eficiência.

A adaptação introduzida por Wohlwill consistiu na utilização de corrente pulso. Esta é obtida pela superposição de corrente alternada (C.A.) sobre corrente contínua (C.C.). As vantagens obtidas foram:

o uso de densidades de correntes maiores sem evolução de gás cloro e sem necessidade de retirada da camada de cloreto de prata do anodo;

- refino de ligas muito mais ricas em prata;
- menor quantidade de ouro acumulada na lama anódica;
- uso de menores concentrações de HCl e NaCl do eletrólito;
- temperatura do eletrólito mais baixa.

Como exemplo, Wohlwill menciona que se uma liga de ouro contendo 10% de prata é tratada de acordo com o processo original, não deve ser utilizada uma densidade de corrente anódica maior que 7,5 A/dm<sup>2</sup>, e neste caso, é necessário retirar a camada de AgCl formada no anodo a cada 45 minutos. Quando se usa corrente de pulso, na razão

$$\frac{\text{C.A.}}{\text{C.C.}} = \frac{1,1}{1,0}$$

é possível manter uma densidade de corrente anódica de 12,5 A/dm<sup>2</sup> sem a necessidade de se remover mecanicamente a camada de AgCl.

Ligas de ouro contendo 20% de prata podem ser refinadas pelo processo eletrolítico utilizando-se corrente de pulso na razão

$$\frac{\text{C.A.}}{\text{C.C.}} = \frac{1,7}{1,0}$$

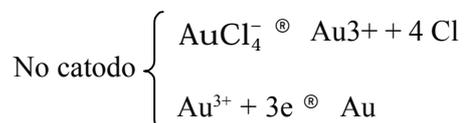
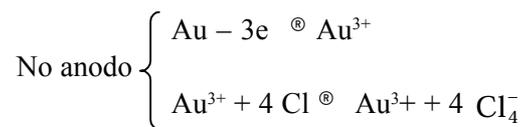
sendo possível, neste caso, usar uma densidade de corrente anódica de 12 A/dm<sup>2</sup>. Com densidade de corrente mais baixas o processo é também aplicável para ligas de ouro mais ricas em prata. Usando-se unicamente C.C. o processo torna-se impraticável para ligas de ouro com teores de prata acima de 20%.

O uso de corrente de pulso envolve outra importante vantagem. No processo Wohlwill original, empregando unicamente corrente contínua, no decorrer da eletrólise, cerca de 10% do ouro contido no anodo passa para a lama em forma de pó finamente dividido; entretanto, fazendo uso da corrente de pulso, o ouro passa para a lama anódica somente no início do processo, enquanto o anodo não esteja completamente recoberto com AgCl, numa quantidade, geralmente, inferior a 1% do ouro contido no anodo.

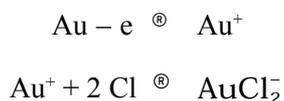
## 7. FUNDAMENTOS DO PROCESSO

O processo de refino eletrolítico de ouro consiste, basicamente, em eletrolisar uma solução de cloreto de ouro em meio de ácido clorídrico, usando como catodo ouro puro laminado. O eletrorefino se processa, geralmente, a uma temperatura de 65°C, utilizando-se uma densidade de corrente entre 10 e 15 A/dm<sup>2</sup>. Há dissolução do ouro impuro, funcionando como anodo, e deposição de ouro quimicamente puro no catodo. O depósito catódico apresenta, normalmente, uma pureza nunca inferior a 99,95%.

As reações que ocorrem nos eletrodos são as seguintes:



A dissolução anódica do ouro, como viu-se acima, produz  $\text{Au}^{3+}$ . A reação que origina este íon, embora predominante, não é a única a ocorrer no anodo, pois uma pequena quantidade de  $\text{Au}^+$  também se forma:



o íon dicloro-aurato (I) é instável em meio cloreto e sofre uma reação de dismutação, acarretando um aumento na quantidade de ouro contido na lama anódica e, conseqüentemente, uma diminuição da eficiência do processo.



Sabe-se que esta reação de dismutação ocorre em função das finas partículas de ouro, precipitadas desta forma, serem de maior pureza do que o anodo. Similarmente, a existência de íons  $\text{AuCl}_2^-$  em solução é verificada pelo fato de que as eficiências de corrente catódicas, baseadas em ouro trivalente, serem aparentemente mais altas do que 100%.

Os fatores que apresentam maior influência sobre a eficiência do processo de eletrorefino de ouro são:

- polarização anódica;
- reação de dismutação;
- pureza do depósito catódico.

A polarização anódica, no caso do refino de ouro, é devida à formação de uma camada de cloreto de prata sobre o anodo inibindo a sua dissolução. Para ligas de ouro contendo alto teor de prata a polarização anódica de passivação é, sem dúvida, o fator de maior influência sobre a eficiência do processo.

A polarização anódica, reação de dismutação e pureza do depósito catódica, por sua vez, são influenciadas por uma série de parâmetros que serão abordados no próximo tópico.

## 8. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS SOBRE A EFICIÊNCIA DO PROCESSO

### a) Composição do Anodo

As impurezas comumente presentes nos anodos de ouro podem ser classificadas em dois tipos: aquelas que formam cloretos solúveis – cobre, zinco, platina e paládio – e as que formam resíduos insolúveis – prata, chumbo e metais do grupo da platina secundários (ósmio, irídio, rutênio e ródio). As impurezas insolúveis permanecem em solução, não se depositando no catodo, enquanto que as insolúveis podem permanecer aderidas no anodo ou acumularem-se na lama anódica.

A prata é considerada como a principal impureza do ouro a refinar. Não só por apresentar, usualmente, teores mais elevados, como também pelos efeitos deletérios que pode ocasionar ao processo. No eletrorefino, a prata é convertida em cloreto que permanece aderido ao anodo, reduzindo a superfície efetiva deste e aumentando, conseqüentemente, a densidade de corrente anódica e por fim acarretando a polarização do anodo. Nestes casos faz-se necessário a remoção periódica da camada de AgCl por meios mecânicos ou fazendo uso da corrente de pulso.

Outro importante efeito deletério, que a prata pode causar, é a oclusão de partículas de AgCl, que flutuam em solução, no depósito catódico reduzindo a pureza do mesmo. A utilização de anode bags - sacos apropriados para reter a lama anódica – torna-se necessário.

A platina e o paládio permanecem em solução, não se depositando no catodo. São inócuos ao processo eletrolítico. Recomenda-se recuperá-los do eletrólito antes que suas concentrações atinjam 4% e 0,5%, respectivamente, a fim de evitar suas precipitações.

Os metais do grupo da platina secundários são insolúveis e acumulam-se na lama anódica. São também inofensivos ao processo eletrolítico.

O chumbo é convertido em peróxido que pode permanecer aderido ao anodo, podendo vir causar polarização anódica. A presença de chumbo no depósito catódico pode torná-lo quebradiço. Por essas razões torna-se necessária a remoção do chumbo em operações prévias.

Anodos contendo teores de cobre superiores a 5% diminuem a eficiência do processo. O cobre acumula-se em solução podendo dar formação ao cloreto cuproso que precipita o ouro em solução para a lama anódica.

A presença de selênio, telúrio, arsênio, antimônio e bismuto podem tornar quebradiço o depósito catódico, devendo, portanto, serem removidos antes da eletrólise.

## **b) Densidade de Corrente**

É costume referir-se ao fluxo de corrente, através de células eletrolíticas, não em termos de ampères, mas em termos de ampères por decímetro quadrado (A/dm<sup>2</sup>) de área eletrolítica, ou seja, pela densidade de corrente.

A densidade de corrente é o parâmetro mais importante na economia do processo de eletrorefino de ouro, principalmente se este for praticado em grande escala, pois o empate de capital representado pelo ouro contido nos eletrodos e eletrólito pode chegar a uma considerável soma de dinheiro.

Na prática, portanto, deve-se aplicar densidades de corrente tão altas quanto possível. Lembrando-se, obviamente, que existe uma densidade de corrente limite, pois a polarização aumenta com o aumento da densidade de corrente.

Schalch e Nicol (1978), estudando problemas associados com o eletrorefino de ouro monetário (99,6%), chegaram a conclusão que a utilização de altas densidades de corrente reduzem significativamente a formação de íons monovalentes de ouro, conseqüentemente, a reação de dismutação, e evitam a formação de depósitos dendríticos que poderiam ocasionar curtos-circuitos na célula eletrolítica.

### c) Agitação

A agitação do eletrólito no eletrorefino de ouro é extremamente importante, pois apresenta influência direta sobre a polarização por concentração, além de permitir o aumento da densidade de corrente limite e a uniformização da temperatura do eletrólito.

A maior parte do ouro em solução, como foi visto, se apresenta em forma de um complexo aniônico estável ( $AuCl_4^-$ ), e desse modo, tem de ser conduzido para bem próximo da superfície do catodo de modo que a deposição tenha lugar.

A função principal da agitação é transportar os íons ( $AuCl_4^-$ ), para a interface e, conseqüentemente, o aumento da polarização de concentração.

Uma maior agitação do eletrólito diminui a camada difusiva de Nerst e, conseqüentemente, aumenta a densidade de corrente limite. Uma possível desvantagem da agitação vigorosa do eletrólito é que esta pode levar à contaminação do depósito catódico por flocos de AgCl desalojados do anodo.

### d) Temperatura

A elevação da temperatura do eletrólito, com o conseqüente aumento da mobilidade iônica, permite a utilização de densidades de correntes de maiores intensidades.

Além disso, as solubilidades do cloreto de prata e do óxido de chumbo aumentam significativamente, reduzindo, deste modo, a polarização anódica. Portanto, a elevação da temperatura é benéfica à eficiência do processo eletrolítico, apesar de ocasionar um aumento da reação de dismutação.

### e) Composição do Eletrólito

Usualmente, em soluções a quente, as concentrações de ouro do eletrólito variam de 50 – 120 g/l, enquanto os de íons Cl<sup>-</sup> livres variam ente 50 – 200 g/l. Quanto maior a concentração de ouro, maior a disponibilidade de íons ( $AuCl_4^-$ ), junto à interface catodo/eletrólito, permitindo, com isso, a utilização de densidades de correntes maiores. Similarmente o uso de baixas concentrações de ouro pode causar a exaustão de íons ( $AuCl_4^-$ ), na interface catodo/eletrólito, podendo levar à deposição catódica de prata e/ou cobre. É de se considerar que a utilização de altas concentrações de ouro no eletrólito implica na imobilização de um elevado capital.

A necessidade da presença de excesso de íons cloreto no eletrólito pode ser explicado por dois fatos descobertos por Wholwill, por ocasião das pesquisas que o ajudaria a estabelecer os princípios do processo eletrolítico de refino de ouro:

- (1) “Em eletrólito de cloreto de ouro que não contenha outro cloreto, um anodo de ouro puro ou um anodo rico em ouro, comporta-se como um anodo de platina ou de carbono; ou seja, cloro é desenvolvido na forma gasosa enquanto o ouro não é dissolvido”.
- (2) “Essa evolução de gás cloro pode ser evitada e ouro dissolvido, se são adicionadas ao eletrólito de cloreto de ouro ácido clorídrico ou certos outros cloretos”.

O que mostra ser a presença de excesso de íons cloretos essencial ao processo de eletrorefino de ouro. Esta necessidade pode ser explicada pela fraca dissociação do complexo de cloreto de ouro formado.

Na prática, a maior parte do excesso de íons cloreto é fornecida pelo cloreto de sódio. A presença de cloreto de sódio aumenta a condutividade do eletrólito e o potencial de polarização, permitindo o uso de altas densidades de corrente sem causar polarização. Além disso minimiza os possíveis problemas de corrosão que ocorreriam pelo uso único de ácido clorídrico.

#### f) Corrente de Pulso

O uso de corrente de pulso, como foi visto, permite aumentar substancialmente a densidade de corrente anódica sem causar o desenvolvimento de gás cloro e sem necessidade de retirada, por meios mecânicos, da camada de AgCl formada sobre o anodo. O limite permissível da densidade de corrente anódica é tanto maior quanto menor for o teor de prata no ouro a refinar e maior a razão de intensidade de C.A. para C.C. Permite também refinar eletroliticamente ligas muito mais ricas em prata do que era possível utilizando-se unicamente C.C.

A utilização de corrente de pulso, com a conseqüente possibilidade de emprego de altas densidades de corrente anódica, envolve uma outra importante vantagem: a redução da produção de íons de ouro monovalente, diminuindo, conseqüentemente, a reação de dismutação.

O efeito da corrente de pulso sobre a camada de AgCl formada no anodo é torná-la porosa induzindo-a à queda. Ou seja, a corrente de pulso minimiza a polarização anódica. A formação de porosidade na camada de AgCl se dá em razão da corrente de pulso acarretar periodicamente uma mudança momentânea da polaridade dos eletrodos, fazendo com que o AgCl formado se reduza e re-oxide seguidamente. De acordo com Wholwill, a corrente de pulso é melhor obtida conectando-se em série um gerador de C.C. com um gerador de C.A.

O efeito eletrolítico é, de acordo com a lei de Faraday, igual ao efeito obtido pela C.C. agindo sozinha. em outras palavras, a quantidade total de ouro depositada no catodo pode ser determinada pela lei de Faraday supondo que somente C.C. esteja passando.

## 9. APARELHAGEM

A aparelhagem e as facilidades necessárias ao eletrorefino de ouro são descritas a seguir.

### a) Fonte de Corrente

O eletrorefino de anodos com teores superiores a 94% em ouro é feito, usualmente, com a utilização de corrente contínua, sendo esta obtida por retificadores de corrente.

No caso de anodos de ouro contendo relativamente altos teores de prata (acima de 6%), não se recomenda a utilização de somente corrente contínua, como foi visto anteriormente. A polarização anódica causada em decorrência do alto teor de prata pode ser superada pelo uso de :

(a) corrente de pulso

(b) PCR (*periodic current reversal*)

A corrente de pulso é melhor obtida conectando-se em série um gerador de corrente contínua a um gerador de corrente alternada de baixa frequência.

Na PCR, segundo a patente americana no 2.452.342 da Westinghouse, a duração de cada fase de CA no eletrorefino de ouro deve variar de 2 a 40 segundos e o total de CA não pode representar mais do que 10% da quantidade total de coulombs gastos no processo.

### b) Célula Eletrolítica

As células eletrolíticas são recipientes de formato retangular de dimensões em média de 400 x 300 x 300 mm (comprimento x largura x altura), confeccionadas em porcelana esmaltada – a mais usual – fibra de vidro, acrílico ou vidro. Em geral, cada célula comporta 4 – 8 anodos.

### c) Eletrodos

Os catodos utilizados são tiras de ouro laminado de alta pureza (99,9% Au) e 0,1 mm de espessura. A área e a massa dos anodos variam em função do tempo de refino desejado e da densidade de corrente utilizada. Usualmente, para anodos com teores superiores a 98% em ouro as dimensões são 200 x 100 x 100 mm (comprimento x largura x altura) com massa aproximada de 4 kg.

Os espaçamentos anodo-catodo variam, geralmente entre 20 – 50 mm. Os suportes dos eletrodos são feitos de uma liga com 71,5% de prata e 28,5% de cobre.

#### **d) Agitação do Eletrólito**

A agitação do eletrólito pode ser feita por agitadores mecânicos ou por borbulhamento de ar através de tubos de vidros, sendo este último o mais usual.

#### **e) Aquecimento**

O aquecimento do eletrólito pode ser feito por resistências de imersão recobertas com VITREOSIL.

#### **f) Preparação do Eletrólito**

Dois métodos são, usualmente, utilizados para a preparação da solução de cloreto áurico:

- dissolução do ouro por meio de água régia e subsequente remoção dos nitratos presentes;
- cloretação de ouro finamente dividida em solução de ácido clorídrico.

O segundo método apresenta vantagem por produzir soluções de cloreto áurico de elevada pureza, sem necessidade de posterior purificação.

A purificação do eletrólito usado torna-se necessária quando este, após certo número de eletrorefinos, atinge concentrações de impureza que possam vir prejudicar a eficiência do processo. Neste caso, faz-se a recuperação do ouro precipitando-o através da utilização de gás sulfuroso ou de sulfato ferroso. A platina é precipitada pelo cloreto de amônio e o paládio pelo hidróxido de amônio. O cobre é cementado através de aparas de ferro.

#### **g) Registradores**

Além de voltímetros e amperímetros necessários aos ajustes da faixa de voltagem e intensidade de corrente desejadas, são ainda, essenciais à medida da eficiência do processo eletrolítico, a utilização de coulômetros e registradores contínuos da diferença de potencial e corrente da célula.

A **Tabela 1** a seguir apresenta alguns parâmetros operacionais adotados em diversas refinarias.

Tabela 1 - Parâmetros Operacionais Adotados no Refino Eletrolítico do Ouro

REFINARIAS PARÂMETROS	America Smelting and Refining Co. Barber, N.J.	International Nickel Comp. of Canada Ltd., Ontário, Canadá	Norddeutsche Affinerie, Hamburgo, Alemanha	Raritan Copper Works, Perth Amboy, N.J.	U.S. Metals Refining Co., Corteret	Rand Refinery Johannesburg, África do Sul
<b>Eletrolítico</b>						
Au (g/l)	150-200	90-100	85-100	120	100	70-90
HCl livre (g/l)	140	100	160	100	100	80-100
Temperatura (°C)	55-65	60	65-70	60	75	55-65
Agitação	-	borbulhamento de ar	-	-	borbulhamento de ar	não há
Densidade de corrente anódica (A/dm <sup>2</sup> )	15,6	10,2	7,3-11	12,5	10,75	6,0
<b>Anodo</b>						
Composição	98,0-99,4% Au	99,5% Au	98,5% Au	96,5% Au	98% Au	99,6% Au
Massa (kg)	3,6-4,6	2,18	0,90	4,5	3,7	12
(comp. x alt. x esp.) mm	216x117x10	229x76x10	114x79x6,5	229x127x10	114x229x10	280x230x12
Nº por célula	6	6	12	6	4	4
Duração (h)	16	20	-	1823	20	48
<b>Cátodos</b>						
Material	Au laminado 99,98%	Au laminado 99,98%	Au laminado 99,99%	Au laminado 85,98%	Au laminado 99,98%	Au laminado 99,99%
(comp. x alt. x esp.) mm	317 x 98 x 0,076	305 x 63 x 0,102	98 x 16 x 0,127	254 x 57 x 0,089	229 x 76 x 0,127	300 x 75 x 0,25
Nº por célula	8	9	19-23	10	9	20
<b>Célula</b>						
Material						
<b>Lama anódica</b>						
Proporção %	-	5	-	-	5-8	-
Composição	80-97% Au	-	75-90% Au	-	85-90% Au	-
	19-37% Ag	-	25-10% Ag	-	15-10% Ag	-

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, R.J., "Gold Metallurgy in Soutj Africa". Chamber of Mines of South Africa, 1972.
- BARBOSA, J.P. et alli, "Projeto Refino de Ouro". CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 1979
- BARBOSA, J.P. Villas Bôas, R.C.. Refino Eletrolítico de Ouro - Processo Wohlwill - CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Série Tecnologia Mineira, nº 23. 1982.
- BARBOSA, J.P. et all, "Refino de Bullions de Ouro - Uma Breve Revisão dos Processos". XXXVIII Congresso Anual daABM -São Paulo - SP, 1983.
- FISHER F.G. (1987), "Refining of Gold at the Rand Refinery". In: The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa. Ed. STANLEY G.G., S. Afr. Inst. Metall., Johannesburg, pp. 615-653.
- KELLOGG, H.H., "Thermodynamic Relationship in Chlorine Metallurgy". Journal of Metals, June 1950, transaction AIME, Vol. 188
- MARSDEN, J. House, I. (1993), "The Chemistry of Gold Extraction", Ellis Jorwood Limm, London, pp. 458-476.
- MILLER, F.B.; Patent "Toughening Gold Bullion, Refining Alloyed Gold & C". London A.D., 1867, 17th June, no 1767.
- PERKINS, F.C., "Extracting Gold and Silver at Wallstreet Mills, Colorado", Electrochemical Industry, Vol. II, January, 1904.
- SCHALCH, E.; Nicol, M.J., "A Study of Certain Problems Associated with the Electrolytic Refining of Gold", Gold Bulletin, nº 4, II, 1978.
- STOCKDEN, H.J.; Mclean, J., "Gold Smelting with the Electric Submerged Arc Furnace". J.S.A. Institute of Mining and Metallurgy, June, 1966.
- STATHAM, E.F.; Coyle, T.J., Howat, D.D., "Some Aspects of Electrolityc Gold Refining as Applied to South African Mine Bullion", J.S.A. Inst, Min. Met., June, 1968.
- TUTTLE, D.K., "Electrolitic Refining pf Gold", Electrochemical Industry, Vol. I no 5, January, 1903.
- WHITEHEAD, R.L., "Electrolitic Refining of Gold, Silver and Copper at the United State Mint, San Francisco, Cal", Electrochemical and Metallurgical Industry, Vol. VI, no 9, September, 1908.
- WHOLWILL, E., "Electrolytic Refining of Gold", Electrochemical Industry, Vol. II, nº 6, June, 1904.
- WHOLWILL, E., "The Electrolytic Process of Refining Gold Alloys", Electrochemical Industry, Vo. II, no 7, July, 1904.