



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA  
DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

# EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS OPERACIONAIS NO ELETORREFINO DO OURO

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL — CETEM  
CONVÊNIO DNPM/CPRM

Metalurgia Extrativa  
nº 5

Autores: Marcus Granato .  
Roberto C. Villas Bôas..

EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS  
OPERACIONAIS NO ELETRORREFINO  
DO OURO

Execução e elaboração do trabalho pelo  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL-CETEM  
através do convênio DNPM/CPRM  
para CASA DA MOEDA DO BRASIL

- Eng. Metalurgista, Estagiário do CETEM
- Eng. de Minas, M.Sc., D.Sc., prof. adj. da UFRJ,  
Superintendente do CETEM

Brasília  
1980

Publicação do Departamento Nacional da Produção Mineral  
Setor de Autarquias Norte  
Quadra 01 — Bloco B — Telex (061) III 6  
70.000 — Brasília (DF) — Brasil

Autores: Marcus Granato  
Roberto C. Villas Bôas

Copyright 1980

Reservados todos os direitos

Permitida a reprodução, desde que mencionada a fonte

Depósito Legal

Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro  
Instituto Nacional do Livro

Brasil. DNPM.

Efeito de alguns parâmetros operacionais  
no eletrorefino do ouro/ Por/M. Granato/e/R.  
C. Villas Bôas. Brasília, DNPM, 1980.

15 p. il. (Brasil. DNPM. Ser. Tecnologia Mi-  
neral, 14. Seção Metalurgia Extrativa, 5)

"Trabalho executado pelo Centro de Tecno-  
logia Mineral, através do convênio DNPM/CPRM,  
para a Casa da Moeda do Brasil".

Bibliogr. 6 refs.

I. Tecnologia mineral-Brasil. I. Granato, Marcus. II. Villas Bôas, Roberto Cerrini. III. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. IV. Título (Série).

CDD 622.364

CDU 622.2 (80)

# SUMÁRIO

Páginas

RESUMO

ABSTRACTS

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	2
3.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DO ESTUDO FATORIAL .....	3
4.	CONCLUSÕES .....	7
5.	BIBLIOGRAFIA .....	9
6.	ANEXO .....	11
6.1.	TABELA I - Condições dos experimentos e suas respostas .....	13
6.2.	TABELA II - Estudo da Significância para ECC..	14
6.3.	TABELA III - Estudo da Significância para ECA..	15
6.4.	FIGURA I - Esquema de montagem dos Experimen- tos .....	17
6.5.	FIGURA II - Vistas da célula de eletrorefino.	19

## RESUMO

É verificada a influência, nas eficiências de corrente catódica e anódica, dos seguintes parâmetros do processo de eletrorrefino de ouro: concentração de ouro no eletrólito; acidez livre; concentração de aditivo (NaCl); densidade de corrente. A metodologia utilizada foi a do planejamento fatorial, a dois níveis, sendo obtidas equações empíricas que representam o fenômeno observado. Obtiveram-se conclusões quantitativas, a respeito da influência das variáveis nas respostas.

## ABSTRACT

The influence of some variables, such as: gold concentration in the electrolyte, free acidity, concentration of the additive (NaCl), and current density, on the cathode and on the anode current efficiencies (as responses) was determined. The methodology used was that of the two-level factorial design, which led to empirical equations. Quantitative conclusions were obtained, as to the effect of the above-mentioned parameters on the observed responses.

## 1- Introdução

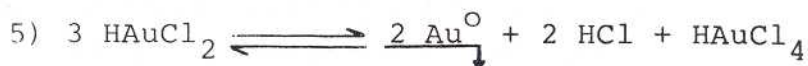
O eletrorrefino de ouro é um processo eletrometalúrgico que consiste na dissolução de eletrodos de ouro impuro (anodos) e na posterior deposição, dos íons de ouro resultantes, sobre eletrodos de ouro puro - 99,99% - (catodos). Realiza-se por imposição de uma diferença de potencial ao sistema, sendo que a migração dos íons metálicos se faz através de uma solução condutora, em que a parte principal é constituída pelo ácido tetracloro áurico ( $\text{HAuCl}_4$ ), observando-se a existência de íons cloreto livres (adição de  $\text{NaCl}$  e/ou ácido clorídrico ao eletrólito).

As reações gerais que caracterizam os fenômenos anódicos e catódicos são as seguintes (1):



As principais variáveis do processo são: densidade de corrente, concentração, no eletrólito, de ouro, acidez livre, concentração de aditivos ( $\text{NaCl}$ ), temperatura e agitação, devendo ser ajustadas de modo a fornecer eficiência catódica elevada; depósito aderente, de alta pureza e não muito compacto; o mínimo de desproporcionamento.

A existência de íons  $\text{Au}^{+1}$  em solução (na forma de  $\text{HAuCl}_2$  - reação 2) é prejudicial pois resulta na reação (5) de desproporcionamento:



Este ouro depositado, finamente dividido, deve ser reciclado para fusão em anodos.

Tendo em vista que o estudo fatorial é um procedimento estatístico que permite identificar, de modo mais simples que o clássico, os efeitos de parâmetros sobre determina

da resposta, foi utilizado na determinação da influência da densidade de corrente, concentração no eletrólito, de ouro, acidez livre e concentração de aditivos (NaCl), sobre eficiências de corrente catódica e anódica (ECC e ECA). As técnicas envolvidas no planejamento fatorial estão descritas em (2,3) a aplicadas em (4,5).

## 2- Procedimento Experimental

Os ensaios de eletrorrefino de ouro, previstos pelo planejamento fatorial, seguiram um esquema de montagem mostrado na fig. 1. A seguir são mencionados alguns dados dos experimentos:

- tempo de ensaio  $\longrightarrow$  duas horas;
- temperatura do eletólito  $\longrightarrow$   $60^{\circ}\text{C}$ ;
- corrente e voltagem  
controlados por dois multímetros digitais;
- soluções eletrolíticas  
obtidas a partir de alíquotas de soluções estoques de:
  - ácido tetracloro áurico (200 g/l Au);
  - cloreto de sódio (300 g/l);
  - ácido de clorídrico (37%);
- eletrodos
  - catodos (2 por ensaio)  $\longrightarrow$   $(4,0 \times 1,5 \times 0,02) \times 10^{-2} \text{m}$   
pureza  $\longrightarrow$  99,99%
  - anodo (1 por ensaio)  $\longrightarrow$   $(4,0 \times 1,5 \times 0,2) \times 10^{-2} \text{m}$   
pureza  $\longrightarrow$  97,53%
  - contatos de prata  $\longrightarrow$   $(3,0 \times 0,4 \times 0,1) \times 10^{-2} \text{m}$   
pureza  $\longrightarrow$  90,09%
- relação de áreas (catódica para anódica)  $\longrightarrow$  1,71
- célula eletrolítica (fig. 2)  
em vidro pyrex com tampa de acrílico, para evitar variações expressivas no eletrólito, por evaporação.

Os contatos eram presos aos eletrodos por solda



gem, e após, a região da solda era isolada com resina alquídica. Antes de cada ensaio os eletrodos eram desengordurados com tricloroetileno e lavados com água. O anodo apresentava-se envolvido por saco anódico de poliéster que retinha a lama anódica e o ouro desproporcionado. Os eletrodos e o saco anódico, ao final, eram lavados com água quente e após em solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) a fim de livrá-los do cloreto de prata possivelmente ocluído, e novamente lavados com água quente. Eram então colocados a secar em estufa ( $100^\circ\text{C}$ ) e depois de esfriarem, em dessecador, eram pesados e seguiam para análise.

### 3- Análise e Discussão do Estudo Fatorial

A nomenclatura utilizada, no estudo, aparece no quadro 1. Os níveis foram escolhidos pela análise de dados sobre valores destes parâmetros, utilizados em diversas refinarias de ouro do mundo.

Quadro 1. - NOMENCLATURA DOS EXPERIMENTOS FATORIAIS

NOMENCLATURA	NÍVEL INFERIOR	NÍVEL SUPERIOR
A) Concentração de Au (g/l)	50	120
B) Acidez Livre (HCl) (g/l)	50	100
C) Concentração de NaCl (g/l)	0	100
D) Densidade de Corrente ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )	6,4	15,0

As respostas obtidas podem ser observadas na tabela I. O código utilizado na designação de cada experimento pode ser explicado facilmente. O aparecimento da letra, correspondente a uma determinada variável, indica que ela está

no nível superior. As letras que não aparecem mostram que as demais estão em seu nível inferior.

A análise estatística do efeito das variáveis sobre a ECC e interações pode ser feita a luz da tabela II. Em todos os dois estudos realizados, o nível de confiabilidade foi de 95% ( $t = 2,12$  para o teste de significância e  $F = 3,44$  para o de consistência).

A observação dos valores de D.M. (diferença média) e sua comparação, mostra que entre os efeitos individuais apenas a concentração de ouro não foi significativa, quer dizer, a influência, se existiu, foi a mesma nos 2 níveis. Tanto a concentração de HCl como a de NaCl tiveram efeitos aproximados, aumentando a ECC. Isto é compreensível, já que teríamos, nos dois casos, resistências no eletrólito, bem menores, nos níveis mais elevados, facilitando portanto, a fluência de corrente pela célula e daí a deposição. Um outro fator há de ser citado, no caso do cloreto de sódio, seu efeito sobre o experimento não se restringiu ao mencionado, pois é fato (5) que a sua presença estabiliza, em parte, o íon  $Au^{+1}$  ( $HAuCl_2$ ), permitindo a deposição destes íons no catodo, em maior número, sem que sofram desproporcionamento, logo temos a mesma massa de ouro depositada com uma quantidade de carga menor, em relação ao íon  $Au^{+3}$ , aumentando a E.C.C. . O efeito mais significativo, de todos os observados, ficou por conta da densidade de corrente. Em princípio a aplicação de uma diferença de potencial maior, deveria resultar em efeito positivo na deposição, já que os íons seriam solicitados com maior intensidade. Entretanto se a resistência da célula, dificulta a transmissão dos elétrons, a eficiência catódica fica prejudicada, resultando no efeito negativo observado. Importante é que a adição de substâncias que diminuam a resistência da célula, inverte o efeito negativo da densidade de corrente.

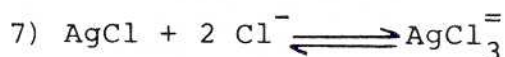
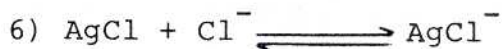
A análise das interações de "d", significativas, indica realmente a dependência da utilização de densidade de corrente elevada com a menor resistência da célula. Mostra também que apenas aumentar a concentração de ouro no eletrólito

to não é satisfatório (ad), já que o complexo  $\text{AuCl}_4^-$ , é um íon grande e portando lento, é necessário que se eleve a acidez livre e/ou concentração de NaCl (bd, cd, bcd e abcd). A quase totalidade das interações foram significativas e apesar de "b" e "c" fornecerem efeitos positivos, a interação "bc" resultou em efeito negativo sobre a ECC. A parte comum entre HCl e NaCl (variáveis b e c) seria o íon cloreto e portanto a concentração do mesmo no eletrólito só influi positivamente até certo ponto, a partir daí o seu efeito sobre as reações de deposição deve ser prejudicial à deposição do ouro, quando a solicitação dos íons se dá no nível inferior.

A tabela III mostra o efeito das variáveis sobre E.C.A..

Todas as variáveis, individualmente, influíram significativamente na ECA. A influência da concentração do ouro foi, relativamente à demais, pequena. Como no estudo anterior "b" e "c" tiveram um efeito similar, positivo e elevado. Explica-se o fato, pela menor resistência da célula em seus níveis superiores, acrescentando-se no caso do HCl, o próprio ataque químico ao substrato anódico e no caso do NaCl o fato já mencionado, da estabilização do  $\text{Au}^{+1}$ , resultando em menor gasto de energia na oxidação  $\text{Au}^{+1} \rightarrow \text{Au}^{+3}$ . O efeito da densidade de corrente foi também o mais significativo e de forma a diminuir a eficiência de corrente. No nível superior da densidade de corrente, nas condições de resistência do eletrólito mais elevada, atinge-se o potencial de polarização do eletrodo, a reação de evolução de cloro gasoso passa então a concorrer com a de dissolução do ouro (testes d e ad) resultando em valores muito inferiores de E.C.A. . Algumas das interações significativas apresentam certo nível de importância. O efeito de "bc" foi negativo apesar de "b" e "c", individualmente, apresentarem efeitos positivos. O fato confirma o que já foi dito em termos da concentração de íon cloreto em solução, torna-se prejudicial em concentrações muito elevadas; no caso da E.C.A, é devido a dissolução parcial do cloreto de prata formado, resultando em íons complexos  $\text{AgCl}_2^-$  e  $\text{AgCl}_3^-$  (reações 6 e 7) <sup>(6)</sup> que pela carga negativa e pelo tamanho, promove

riam um impedimento ao acesso dos íons  $\text{Cl}^-$  ao anodo para a



dissolução. Confirma-se pela interação "abc" também negativa, com impedimento de complexos de ouro e prata. A complexação da prata pelos íons cloreto foi confirmada pelas análises das soluções, que resultaram, nos testes envolvendo conjuntamente "b" e "c", em certo teor de prata no eletrólito (190 ppm). A polarização apresentada nos testes d e ad, foi erradicada ao adicionar-se NaCl ou HCl (bd e cd) sendo portanto seu efeito positivo, e indispensável, para a utilização de densidades de corrente elevadas.

Os estudos fatoriais realizados permitem a representação por equações matemáticas empíricas. A existência de interações estatisticamente significativas, em todas as respostas estudadas, mostra que um modelo matemático baseado apenas nos efeitos principais não é adequado e que as superfícies respostas são bastante curvas na região estudada. Nas equações abaixo, X representa a resposta (ECC, ECA) a ser prevista,  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_C$  e  $X_D$  são as variáveis codificadas, relacionadas com as variáveis A, B, C e D já mencionadas. A entrada na equação para previsão do valor de X, dentro dos intervalos estudados, se faz da seguinte maneira:

$$1) X_A = \frac{\text{Au}^{+3} - 85}{35}$$

$$2) X_B = \frac{\text{HCl} - 75}{25}$$

$$3) X_C = \frac{\text{NaCl} - 50}{50}$$

$$4) X_D = \frac{i' - 10,7}{4,3}$$

As equações são as seguintes:

- ECC (%)

$$(5) X = 104,05 + 1,82 X_B - 0,66 X_A X_B + 1,98 X_C + 0,54 X_A X_C - \\ - 0,73 X_B X_C - 0,83 X_A X_B X_C - 2,87 X_D - 0,35 X_A X_D + \\ + 0,26 X_B X_D + 0,26 X_C X_D + 0,38 X_A X_C X_D + 0,22 X_B X_C \\ X_D + 0,36 X_A X_B X_C X_D \pm 0,50.$$

- ECA (%)

$$(6) X = 110,13 - 0,45 X_A + 0,49 X_B - 0,68 X_A X_B + 4,48 X_C + \\ + 1,47 X_A X_C - 2,96 X_B X_C - 1,17 X_A X_B X_C - 9,26 X_D - \\ - 1,08 X_A X_B X_D + 1,78 X_B X_D + 0,23 X_A X_B X_D + 2,93 X_C X_D - \\ - 0,63 X_B X_C X_D \pm 0,60.$$

#### 4- Conclusões

- A elevação da concentração de ouro de 50 para 120 g/l não resultou em influência significativa sobre as respostas estudadas;
- Tanto a adição de cloreto de sódio como de ácido clorídrico promoveu a melhoria dos resultados nos dois estudos;
- A concentração de íons cloreto em solução, não deve chegar aos 200 g/l posto que torna-se prejudicial às eficiências;
- A elevação da densidade de corrente para 15 A/dm<sup>2</sup> resultou em influência negativa nas respostas, sendo interessante a otimização do estudo para este caso;
- A utilização de densidades de corrente elevadas necessita que a resistência do eletrólito seja baixa - adição de HCl ou NaCl - caso contrário ocorre passivação anódica e evolução de cloro;
- Comprovou-se a formação de íons complexos de prata a partir do cloreto de prata precipitado, nos níveis de

200 g/l de concentração de íon cloreto.

#### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à Casa da Moeda do Brasil, pela oportunidade de realização do trabalho.

## 5. BIBLIOGRAFIA

01. STATHAM, E.F.; COYLE, T.Y.; HOWAT, D.D. J. of South African Inst. Min. Metal., June 1968.
02. DUCKWORTH, W.E. - Statistical techniques in technological research. London, Methuen, c 1968. 303 p.graf. tab.
03. BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, S.S.- Statistics for experimenters.
04. PINTO, C.R. Orofino & VILLAS BÔAS, R.C. Direct leaching of chromite ores.
05. SANTOS, Ronaldo, L.C.; SOBRAL, Luis G.S.; GRANATO, M. Efeito de alguns parâmetros operacionais no eletrorefino da prata. Rio de Janeiro, CETEM, 1980.
06. SCMID, G.M. & FLORINO, C.E. - Gold. In: ENCICLOPEDIA of Electrochemistry. v.4.

## 6. ANEXO



EXPERIMENTOS (CÓDIGO)	CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO					RESPOSTAS		
	Au (g/l)	HCl (g/l)	NaCl (g/l)	i' (A/dm <sup>2</sup> )	E.C.C. (%)	E.C.C. (%)	E.C.A. (%)	
1	50	50	0	6,4	103,6	104,2	113,80	114,35
a	120	50	0	6,4	101,7	101,2	112,00	111,47
b	50	100	0	6,4	107,44	107,99	123,20	123,75
ab	120	100	0	6,4	107,42	107,93	121,80	122,37
c	50	50	100	6,4	105,34	104,69	116,71	116,10
ac	120	50	100	6,4	111,71	110,29	125,33	124,44
bc	50	100	100	6,4	110,10	109,5	121,40	120,75
abc	120	100	100	6,4	108,38	108,94	121,00	121,75
d	50	50	0	15,0	96,89	96,37	87,74	86,93
ad	120	50	0	15,0	95,77	96,37	79,71	80,49
bd	50	100	0	15,0	102,66	102,02	105,75	105,00
abd	120	100	0	15,0	100,43	100,99	100,66	101,50
cd	50	50	100	15,0	100,58	101,20	103,86	104,56
acd	120	50	100	15,0	103,11	102,50	107,54	106,80
bcd	50	100	100	15,0	106,12	106,68	112,30	112,99
abcd	120	100	100	15,0	103,81	103,28	109,43	108,69

Condições dos Experimentos e suas Respostas.

## 6.2. TABELA II

EXPERIMENTO (CÓDIGO)	E.C.C. (%)		D.M.	EFEITO
l	103,60	104,20	104,05	-
a	101,20	101,70	- 0,097	N.S. ←
b	107,99	107,44	3,64	S. ↑
ab	107,42	107,93	- 1,32	S. ↓
c	105,34	104,69	3,95	S. ↑
ac	110,29	111,71	1,07	S. ↑
bc	109,50	110,10	- 1,46	S. ↓
abc	108,38	108,94	- 1,65	S. ↓
d	96,37	96,89	- 5,73	S. ↓
ad	95,77	96,37	- 0,69	S. ↓
bd	102,02	102,66	0,51	S. ↑
abd	100,43	100,99	- 0,14	N.S. ←
cd	100,58	101,20	0,52	S. ↑
acd	103,11	102,50	0,76	S. ↑
bcd	106,12	106,68	0,44	S. ↑
abcd	103,28	103,81	0,72	S. ↑

S. Significativo

N.S. Não Significativo

Estudo da Significância para ECC.

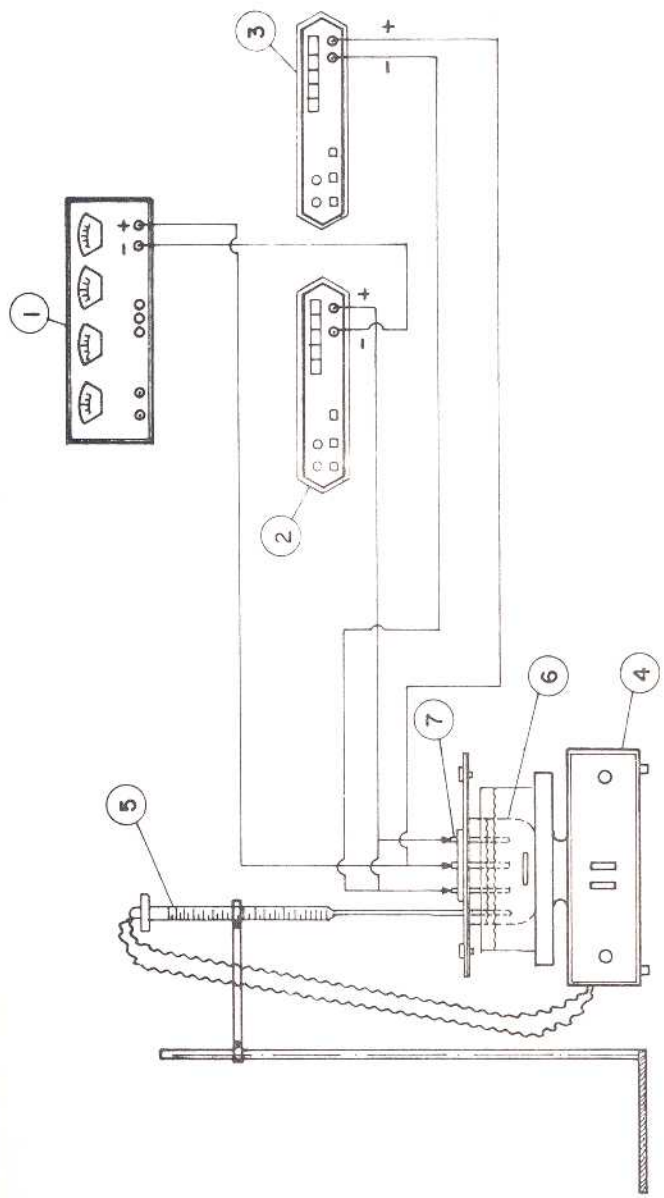
6.3. TABELA III

EXPERIMENTO (CÓDIGO)	E.C.A. (%)		D.M.	EFEITO
1	113,80	114,35	110,13	-
a	112,00	111,47	- 0,89	S. ↓
b	123,20	123,75	8,78	S. ↑
ab	121,80	122,37	- 1,35	S. ↓
c	116,10	116,71	8,95	S. ↑
ac	125,33	124,44	2,93	S. ↑
bc	121,40	120,75	- 5,91	S. ↓
abc	121,00	121,75	- 2,33	S. ↓
d	87,74	86,93	- 18,52	S. ↓
ad	79,71	80,49	- 2,15	S. ↓
bd	105,00	105,75	3,55	S. ↑
abd	100,66	100,50	0,45	S. ↑
cd	103,86	104,56	5,85	S. ↑
acd	107,54	106,80	- 0,20	N.S. ←
bcd	112,30	112,99	- 1,26	S. ↓
abcd	109,43	108,69	- 0,04	N.S. ←

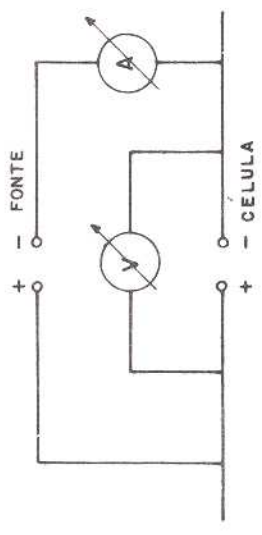
S. Significativo

N.S. Não Significativo

Estudo da Significância para ECA.



ESQUEMA DE LIGAÇÃO

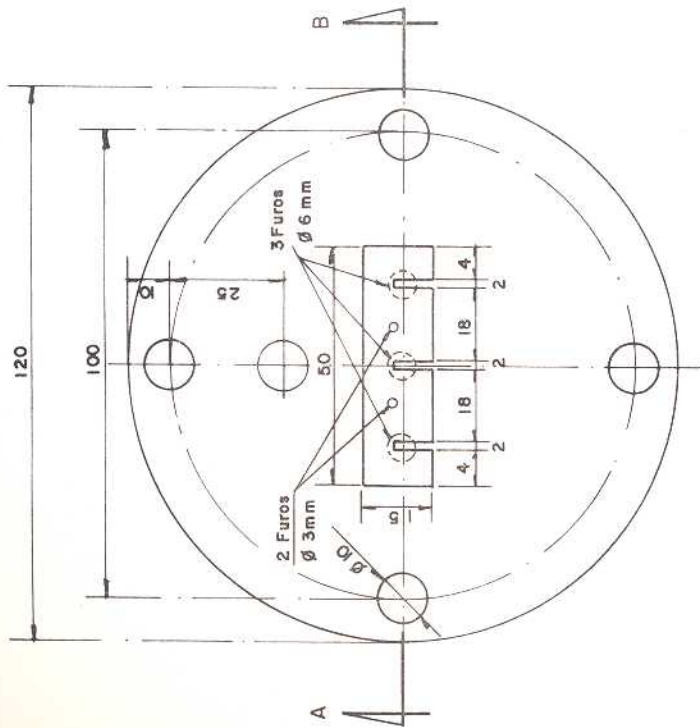


LEGENDA

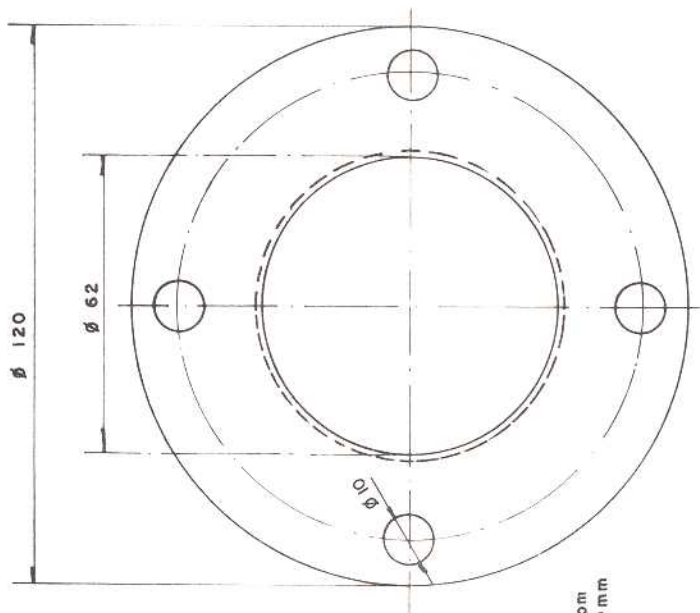
- ① - FONTE DE TENSÃO
- ② - AMPERÍMETRO
- ③ - VOLTÍMETRO
- ④ - PLACA AQUECEDORA E AGITADOR MAGNÉTICO
- ⑤ - TERMOMETRO CONTROLADOR
- ⑥ - CÉLULA ELETROLÍTICA
- ⑦ - ELETRODOS

6.4. Fig.1 - ESQUEMA DE MONTAGEM DOS EXPERIMENTOS.

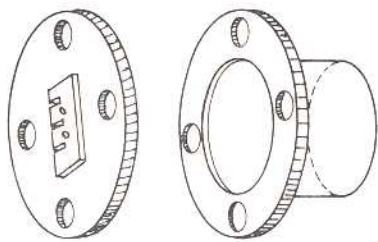
VISTA SUPERIOR DA TAMPA



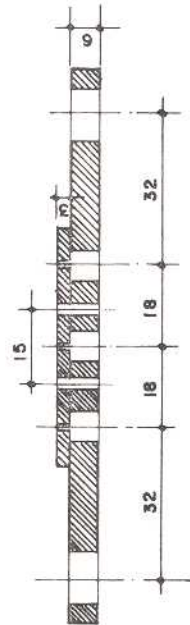
VISTA SUPERIOR DO CORPO DA CÉLULA



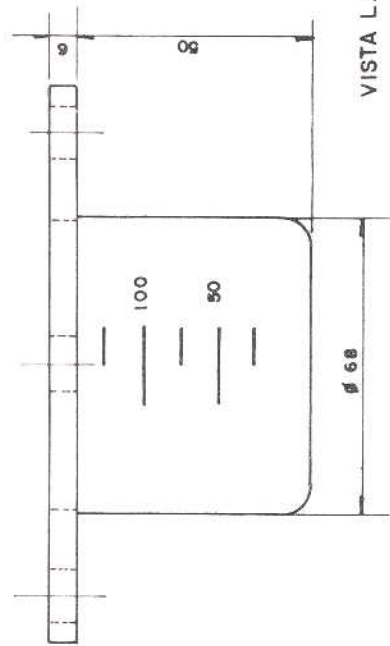
4 Furos com  
rosca  $\varnothing$  9 mm



PERSPECTIVA



CORTE AB



VISTA LATERAL

6.5 - Fig.II - VISTAS DA CÉLULA DO ELETRORREFINO.