

APLICAÇÕES DE CORRENTE REVERSA PERIÓDICA EM PROCESSOS ELETROLÍTICOS

José Gustavo Freitas Coelho (1)

Paulo Cesar Pereira da Rocha (2)

RESUMO

O presente trabalho trata de uma revisão sobre a utilização de corrente reversa periódica (CRP) aplicada a processos eletrolíticos.

Em especial, são discutidos os aspectos teóricos relacionados com o efeito da CRP sobre os processos catódico e anódico, e suas consequências sobre a qualidade dos depósitos.

No campo das aplicações, utilizando resultados experimentais obtidos por outros autores, procura-se fazer um confronto entre corrente contínua (CC), corrente pulsante (CP) e CRP, analisando-se, do ponto de vista técnico, vantagens e desvantagens.

Por fim, procura-se fazer uma análise crítica das possibilidades e perspectivas de aplicação da CRP à eletrodeposição em escala industrial.

- 1) Engenheiro Químico, MSc, Pesquisador do Grupo de Metalurgia Extrativa da Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial
- 2) Engenheiro Químico, MSc, Pesquisador do Grupo de Metalurgia Extrativa da Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial

1. INTRODUÇÃO

Os processos eletrolíticos são muito importantes em Metalurgia Extrativa, visto que a produção da maioria dos metais não ferrosos envolve uma etapa de eletrólise. Como exemplo, pode-se citar o processo eletrolítico para a produção de zinco e o refino eletrolítico de cobre.

Como decorrência de um maior incremento no uso de processos eletrolíticos, devido ao uso crescente de Hidrometalurgia, há necessidade de se alcançar maior produtividade, evitando-se, por outro lado, um aumento exagerado das instalações.

Nas condições atuais de tecnologia, há dificuldades de se alcançar uma maior produção, pois isto acarretaria o uso de densidades de corrente mais elevadas, que por sua vez, originaria problemas relacionados com polarização e qualidade dos depósitos, entre outras implicações.

Entre as novas técnicas em que se procura melhorar a produtividade dos processos eletrolíticos, encontra-se o uso de novas formas de corrente (pulsante e reversa periódica).

A aplicação de corrente reversa periódica em galvanoplastia vem sendo feita há alguns anos, com a finalidade de se obter depósitos de melhor qualidade. Em Eletrometalurgia, em que a densidade de corrente é um parâmetro bastante importante, a corrente reversa periódica vem sendo usada industrialmente no refino eletrolítico de cobre com sucesso. Ainda em fase de estudos, encontra-se a aplicação na eletrólise de soluções de sulfato de zinco e de sulfato de cobre, para a produção dos metais correspondentes.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE CORRENTE REVERSA PERIÓDICA

Em princípio existem três modalidades de corrente que podem ser empregadas em processos de eletrodeposição de metais: corrente contínua (CC), corrente pulsante (CP) e corrente reversa periódica (CRP).

A corrente contínua é o tipo convencionalmente utilizado nos processos eletrolíticos. As outras duas modalidades apresentam características diferentes. A CRP consiste em inverter periodicamente o sentido, podendo o pulso reverso ter intensidade e duração iguais ou não ao positivo. A corrente pulsante por sua vez é um caso particular da CRP, onde a intensida

de e duração do pulso reverso são nulos.

Os efeitos específicos causados pela CRP sobre os processos catódicos e anódicos são descritos a seguir.

2.1. Processos Catódicos

Em processos eletrolíticos industriais como o refinamento eletrolítico e o "electrowinning", realizados a corrente contínua, o transporte de íons para a superfície do catodo, onde ocorrem as reações eletroquímicas, se dá por convecção, migração e difusão. Como a difusão iônica é um processo relativamente lento, comparado à reação eletroquímica de redução, formam-se gradientes de concentração, e em consequência a concentração de íons na vizinhança imediata do catodo é menor do que, a concentração no resto do eletrólito. A densidade de corrente para a qual a concentração de íons é zero, é chamada de densidade de corrente limite.

Em geral, os depósitos obtidos a densidade de corrente relativamente próximas do limite, podem apresentar-se rugosos, em razão da escassez de íons na camada de eletrólito adjacente ao catodo. Com a utilização da CRP essa situação tende a se modificar, porque durante o pulso reverso da corrente, metal do catodo é dissolvido, aumentando a concentração de íons, e consequentemente reduzido a polarização catódica.

Controlando o pulso de reversão de corrente, é possível aumentar a concentração de modo que densidade de corrente bem mais elevadas, que as utilizadas em processos convencionais, possam ser usadas.

Além desse aspecto a CRP tem um efeito muito especial sobre a estrutura e aparência dos depósitos. Do ponto de vista microscópico, a superfície dos catodos apresentam pequenas irregularidades, como picos e áreas de recesso. Nos processos com corrente contínua, a distribuição de corrente nessas superfícies não é uniforme, sendo maior nos picos que nas áreas de recesso. Como consequência desse desequilíbrio na distribuição de corrente, os picos crescem preferencialmente tornando os depósitos rugosos, com formação de nódulos ou dendritas.

Com a aplicação da CRP, e considerando as mesmas

razões já anteriormente mencionadas, o metal durante o pulso de corrente reversa é dissolvido preferencialmente nos picos, onde as densidades de corrente são maiores. Este mecanismo produz um efeito de nivelamento da superfície dos depósitos. Como resultado a qualidade destes é sensivelmente melhorada do ponto de vista de estrutura e aparência.

2.2. Processos Anódicos

Para analisar o efeito da CRP sobre os processos anódicos, temos que considerar dois tipos de anodos, solúveis e insolúveis.

No caso de anodos solúveis, como no eletrorefino de metais, o transporte de massa pode também ser um fator limitante da densidade de corrente. Se a velocidade de dissolução anódica para uma determinada densidade de corrente é muito maior que a velocidade de difusão dos ions da superfície do eletrodo para o eletrólito, haverá um aumento na concentração de ions na vizinhança do anodo. Se por outro lado, a concentração cresce muito, ela pode exceder o produto de solubilidade do sal formado pelos ions do metal e anions do eletrólito, provocando a sua cristalização. Se tal ocorrer poderá haver um boqueio parcial da superfície do anodo, fazendo com que a densidade de corrente se eleve nas áreas livres causando a apassivação do mesmo.

Com a utilização da CRP, a concentração de ions adjacentes ao anodo tende a diminuir devido ao processo de redeposição durante o pulso reverso, e o efeito da apassivação do anodo é corrigido.

Em certos casos a oxidação do próprio metal do anodo por anions do eletrólito pode ocorrer. A formação desses óxidos pode também acarretar a apassivação do anodo como já anteriormente mencionado. A CRP tende a eliminar esse problema reduzindo os óxidos metálicos formados, durante o pulso reverso de corrente.

Na eletrólise com anodos insolúveis, utilizam-se em geral anodo, recobertos com uma fina camada de um óxido apropriado, para evitar a dissolução anódica do metal. Nestes casos o ciclo reverso de corrente pode reduzir parcial ou completamente a camada protetora de óxido. Tal fato além de acelerar a corrosão do anodo, pode contaminar os de

pósitos produzidos.

3. APLICAÇÕES

A técnica de CRP foi primeiramente desenvolvida para uso em galvanoplastia. Os primeiros estudos datam de 1948 e foram dirigidos para uso em banhos de cianeto de cobre. Dessa maneira eram obtidos depósitos lisos e aderentes, em tempos mais curtos.

A CRP foi também usada no refino de ouro, Processo Wohwill, em que foi gerada através da superposição de corrente alternada e contínua.

Na figura 1 está representado um diagrama esquemático de um ciclo completo de CRP, sendo que a seguinte terminologia tem sido usada para o cálculo da eficiência de corrente efetiva:

suposições: tp_1 , tp_2 , tr_1 , tr_2 e t_0 foram considerados desprezíveis.

EC - eficiência de corrente verdadeira (segundo a lei de Faraday)

$$ED = \frac{\text{md (depostidado)}}{(I_p T_p - I_r T_r) M} \times 100\%$$

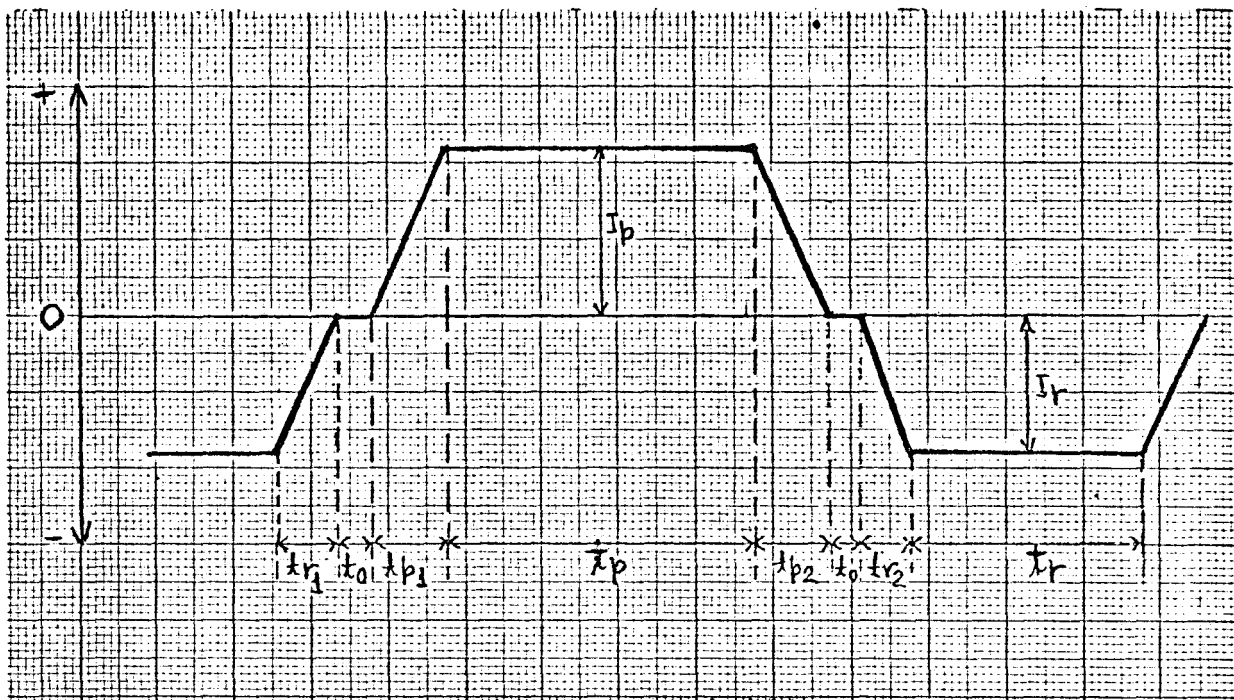
ZF

(EC)_e - eficiência de corrente efetiva

$$(EC)_e = EC \times E_c \times 100\%$$
$$= EC \times \frac{I_p T_p - I_r T_r}{I_p T_c} \times 100\%$$

onde E_c - eficiência de ciclo

Em 1952 a empresa Boliden AG e o Departamento de Eletroquímica do Royal Institute of Technology de Estocolmo, testaram o uso de CRP no refino eletrolítico de cobre com bons resultados. No entanto, como não havia na época disponibilidade de equipamento para uso industrial, tal fato somente se tornou uma possibilidade na década de 60 com o aparecimento do tiristor



I_p - corrente positiva

I_r - corrente reversa

t_p - tempo de corrente positiva do ciclo

t_r - tempo de corrente reversa do ciclo

t_{p1} - tempo de ascensão da corrente positiva

t_{p2} - tempo de queda da corrente positiva

t_{r1} - tempo de queda da corrente reversa

t_{r2} - tempo de ascensão da corrente reversa

t_o - tempo de corrente nula

T_c - tempo do ciclo completo

$$T_c = T_p + T_r + t_{p1} + t_{p2} + 2t_o + t_{r1} + t_{r2}$$

Fig.1- Diagrama esquemático de um ciclo completo de CRP.

SCR. A primeira aplicação industrial do processo em larga escala foi feita em Pirdop, Bulgária, em refino eletrolítico de cobre.

3.1. Refino Eletrolítico

No caso do refino eletrolítico de cobre, as tentativas de se usar altas densidades de corrente, através do emprego de corrente contínua, resultam em depósitos de baixa qualidade e num aumento na incidência da apassivação do anodo. Esforços foram desenvolvidos durante muito tempo, para que se pudesse aumentar a produtividade, sem que ocorressem os problemas mencionados anteriormente.

Dois métodos têm sido utilizados com essa finalidade. Um deles tem sido o de reduzir os efeitos da polarização, melhorando a circulação do eletrólito, e o outro a utilização da técnica de CRP. A primeira hipótese tem contra si o aspecto econômico, uma vez que os custos de aquecimento e circulação do eletrólito, podem se elevar bastante, inviabilizando o processo. Já a técnica de CRP é mais atrativa, uma vez que os efeitos de polarização podem ser reduzidos, simplesmente, pela ação da reversão de corrente.

No momento, muitas instalações para a produção de cobre têm se preocupado com o problema, e vários estudos, nas escalas de laboratório e piloto, vêm sendo realizados visando a adaptação de CRP ao refino eletrolítico de cobre.

A Nippon Mining desenvolveu estudos nas escalas de laboratório e piloto, concluindo que o processo poderia ser aplicado em escala industrial. A usina piloto foi operada com densidade de corrente da ordem de $350-400\text{A/m}^2$, e razão de reversão de corrente (T_r/T_p) de $1_s/20_s$. A duração do ciclo total variou de 100 a 400 segundos. Os resultados obtidos foram muito bons, não sendo observada a apassivação anódica, sendo a qualidade dos depósitos satisfatória.

Na instalação de Mufulira, Zâmbia, foram realizados estudos em laboratório, e depois de estabelecidas as melhores condições, foram feitos alguns testes em parte da instalação industrial. Os resultados obtidos foram bastan-

te semelhantes aos obtidos pela Nippon Mining, porém a razão de reversão de corrente Tr/Tr mais adequada foi de $5_s/100_s$.

A aplicação industrial de CRP no refino eletrolítico de cobre é feita em algumas indústrias, entre as quais pode-se citar como exemplo as seguintes:

- a) Tamano Smelter of Hibi Kyodo Smelting Co., no Japão, que opera sob licença da Technika da Bulgária desde janeiro de 1972;
- b) Boliden Aktiebolag, Ronnskar Works, Sucécia, com tecnologia própria desde fevereiro de 1973;
- c) James Bridge Copper Refiners, Inglaterra, que opera desde fins de 1973 com CRP;
- d) Rio Tinto Patiño, Huelva, Espanha, que introduziu CRP em fevereiro de 1974, de acordo com um programa de expansão, utilizando tecnologia da Technika.

A maior parte dessas instalações trabalha com densidades de corrente da ordem de $350A/m^2$, tempo de corrente reversa de 5-20% do tempo total do ciclo, que varia de 60 a 400 segundos, com obtenção de depósitos de boa qualidade.

3.2. Eletrodeposição de Soluções

Há uma tendência em Hidrometalurgia de cobre de se recuperar o metal de soluções de lixiviação por extração por solventes eletrólise. Como consequência, procura-se desenvolver meios de se operar células eletrolíticas com densidades de corrente superiores às usuais. Entre os métodos investigados encontra-se a possível aplicação de CRP.

O processo encontra-se ainda em fase de estudos, pois a aplicação de CRP em processos eletrolíticos que utilizem anodos insolúveis ainda não foi estabelecida. A Power-Gas desenvolveu estudos visando a utilização de CRP na eletrólise de soluções de sulfato de cobre (anodos insolúveis), em que concluiu que para se trabalhar com densidades de corrente da ordem de $600A/m^2$, o tempo de corrente positiva para corrente reversa seria de 30 para 20, com tempos de corrente reversa de 0,5 a 10 segundos.

Estudos realizados no Zaire pela Gecamines, em que se produziu CRP colocando as células em curto circuito por tem

pos determinados, devido ao efeito galvânico da célula. Esta técnica permitiu que se dobrasse a densidade de corrente, com a produção de um depósito de boa qualidade. O consumo de energia relacionado com a quantidade de cobre produzida aumentou bastante, não somente pela dissolução do metal depositado, mas também devido às maiores perdas ao efeito Joule, que são proporcionais ao quadrado da densidades de corrente. No entanto, o aumento de temperatura reduz a energia necessária para o aquecimento do eletrólito (temperatura do eletrólito 60°C). Estima-se que dobrando a densidade de corrente, o consumo de energia elétrica aumenta 20%.

No caso da eletrólise de soluções de sulfato de zinco usando-se anodos insolúveis, a empresa búlgara Technika desenvolveu estudos para a aplicação de CRP primeiramente em laboratório e posteriormente em fase piloto. No entanto, não é usado industrialmente. Houve uma tentativa de implantação do método na Asturiana de Zinc, com tecnologia búlgara, mas devido à problemas de equipamento não houve sucesso.

A razão do insucesso da aplicação do processo deveu-se à existência da força contra eletromotriz, o que significa problemas para a reversão da corrente. Para que se pudessem evitar este problema, o ideal seria se trabalhar com um caso particular de CRP, que é a corrente pulsante, em que a amplitude da corrente reversa é nula.

Estudos desenvolvidos pelo Centro de Pesquisas da Noranda, visando a aplicação de CRP e pulsante na eletrólise de soluções de sulfato de zinco, mostraram que para altas densidades de corrente, a CRP mostrou-se bem mais efetiva. Em outras palavras, a aplicação de CRP mostrou-se bastante vantajosa quando se trabalhou com densidades de corrente acima de 2000A/m².

4. ANÁLISE CRÍTICA

O aspecto mais importante, a considerar na aplicação de CRP é o aspecto energia, devido à redissolução do catodo causada pelo pulso de corrente reversa. A energia consumida é sempre maior que no processo convencional. Isto ficou bem demonstrado em trabalhos realizados por autores russos, sobre as vantagens técnicas e econômicas da aplicação de CRP no refino eletrolítico do cobre. A tabela 1 exprime esses resultados.

TABELA 1 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS E ECONÔMICAS DA E-LETRÓLISE COM CRP

Características	Valores a várias densidades de corrente (A/m ²)			CC
	415	CRP 520	625	
Eficiências de corrente (%)	86	85	84	96,5
Consumo Específico de energia (KWh/t)	327	423	526	160
Aumento relativo do consumo específico de energia/experimental	2,05	2,69	3,25	1
Calculado	2,12	2,71	3,37	
Aumento relativo de produtividade	1,8	2,3	2,7	1

A aplicação de CRP, por outro lado, dá ensejo a uma redução nos custos de energia relativos ao aquecimento do eletrólito devido ao efeito Joule. Na instalação de James Bridge Copper Refiness, a economia em vapor chegou a cobrir 60% do custo adicional de energia elétrica devido à Aplicação de CRP. Em geral, consegue-se uma economia de cerca de 50% na energia necessária ao aquecimento do eletrólito. Devido a esse fato, o aumento no consumo de energia elétrica é compensado pela economia de energia térmica necessária ao aquecimento do eletrólito, chegando, como exemplo em Tamano Japão, o consumo de energia do processo com CRP representar 93% do consumo médio das outras instalações japonesas que utilizam o processo convencional.

Em consequência da maior produtividade, consegue-se também reduzir a incidência de mão de obra, eliminar o investimento em novas instalações, e reduzir o tempo do capital empatado do metal depositado.

No caso da eletrodeposição de soluções (electrowinning), deve-se levar em conta o aspecto técnico causado pela destruição da camada de óxido que protege os anodos. Esse fato pode ser minimizado, usando-se uma duração menor para o pulso reverso de corrente. Por outro lado, os tempo de reversão de corrente não poderão ser muito pequenos, porque isto poderá gerar problemas de

equipamento. Haveria necessidade de se reverter altos valores de corrente, a frequências relativamente altas.

Um outro aspecto a considerar diz respeito a equipamento. Como na eletrodeposição de soluções, a força contra eletromotriz é muito maior que no caso do refino eletrolítico, isto gera problemas de inversão de corrente, resultando em picos de grande amplitude na ocasião dessa reversão.

5. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi descrever e analisar os aspectos mais importantes da aplicação da CRP a processos eletrolíticos.

No caso de processos com anodos solúveis, como por exemplo o refino de eletrolítico do cobre, a aplicação dessa técnica apresenta vantagens, estando o processo bem definido e sem problemas operacionais.

Com anodos insolúveis, como acontece na eletrodeposição de zinco de soluções de sulfato de zinco, os problemas ainda não foram totalmente solucionados, merecendo maiores estudos os aspectos de corrosão dos anodos e os equipamentos para reversão de corrente.

BIBLIOGRAFIA

- 1 . Claessens, P.L., "Electrowinning of Zinc under Periodic Reverse and Pulsating Current conditions", apresentado no 105 Congresso Anual do AIME, fevereiro de 1976.
- 2 . Kawakita, T.; Kitamura, T.; Sakoh, Y.; e Sasakai, K., "Design, construction and Operation of Periodic Reverse Current at Tamano", em "Copper Extraction and Refining", Agarwal, J. C. e Yannopoulos, J.C., Ed., AIME, Nova York, 1976.
- 3 . Owen, M. e Jacobi, J.S., "High Intensity Refining of Copper at James Bridge", J. Metals, abril de 1975.
- 4 . Lindstrom, R., "Production Unit with Current Reversal at the Ronnskar Works of Boliden Aktiebolag Skelleftehamn", resumo do trabalho apresentado no Congresso Anual do AIME, fevereiro de 1975, J. Metals, dezembro de 1974.
- 5 . Blum, W. e Hogaboom, G.B. "Principles of Electroplating and Electroforming", 3 Ed., Mc Graw-Hillbook Company Inc., 1974.
- 6 . Bautista, R.G. and Flett, D.S., "Energy considerations in Electrohydrometallurgy", Aiche Symposium Series No.173, Vol.74, 1978.
- 7 . Fisher, K.G. and Hughes, R.G. "Application of periodic current reversal (P.C.R) to electrolytic copper refining at Mufulira", Trans.Inst.Min.Metall., C80, 261, 1971.
- 8 . Palacios, C and Pesquera, M.G., "Expansion of the Rio Tinto Patiño tankhouse at Huelva", Copper Extraction and Electrorefining, Agarwal, J.C. and Yannopoulos, J.C., Ed., AIME, New York, 1976.
- 9 . Londstrom, R. and Wallden, S, "Reverse Current copper Electrolysis", International Symposium on Hydrometallurgy, AIME, 1973.
- 10 . Hopkins, W.R. Eggett, G. and Scuffham, J.B., "Electrowinning of Copper from solvent extraction electrolytes - Problems and possibilities", International Symposium on Hydrometallurgy, AIME, 1973.
- 11 . Imai, C, "Electrolytic refining of copper at high current densities- Parts I, II and III", Nippon Kogyo Kaishi 1969, 85, Chemical Abstracts vol.71, 1969.

12. Jacobi, J.S., "Some Aspects of Electrowinning Copper, Zinc and Nickel", in Hydrometallurgy, G.A. Davis, and J.B. Scuffham, ed., Inst. Chem. Eng. Series No.42,25.1-25.4,1975.