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

Estudo dos efeitos de correntes de pulso sobre o eletrorrefino da prata

CT	19	Contribuição Técnica ao VII encontro nacional de tratamento de minérios e hidrometalurgia - Recife - PE - 26/28 nov. 80

ESTUDO DOS EFEITOS DE CORRENTES DE PULSO SOBRE O ELETRORREFINO DA PRATA

ESTUDO DOS EFEITOS DE CORRENTES DE PULSO SOBRE O ELETRORREFINO DA PRATA

* Luiz Gonzaga Santos Sobral

* Ronaldo Luis Correia dos Santos

** Delfin da Costa Laureano

* Engenheiros do CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM

** Engenheiro da CASA DA MOEDA DO BRASIL - CMB

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos de correntes de pulso, sobre a morfologia dos depósitos,catódicos assim como nas variações de concentração, no eletrólito, das espécies iônicas de interesse.

As seguintes formas, de correntes de pulso,foram experimentadas:

. Corrente Pulsante.

. Corrente Reversa Periódica, em Baixa e Alta Frequência.

. Corrente Alternada Assimétrica.

. Corrente Alternada Retificada de Meia-Onda.

De posse dos resultados das análises do eletrólito e fotos dos depósitos, foi possível a escolha da melhor forma de onda à ser empregada no eletrorrefino de prata com teor elevado em cobre.

I) INTRODUÇÃO

O presente estudo, teve por objetivo minimizar alguns efeitos indesejáveis, observados em um estudo prévio(1), do eletrorrefino de uma prata de título 862,9 com corrente contínua, pela utilização de correntes modulares. Na utilização da corrente contínua, houve a dificuldade em se aliar produção elevada com condições morfológicas de depósito adequadas;observando-se ainda que a depreciação em prata, no eletrólito, foi elevada devido à utilização de um anodo de prata com alto teor em cobre (13%).

As correntes modulares utilizadas se denominam: corrente reverva periódica (CRP), corrente pulsante (CP), corrente alternada retificada de meia onda (C.A. $\frac{R}{2}$) e corrente alternada assimétrica (C.A.A.). As respectivas formas de onda são exibidas na Figura 1.

O eletrorrefino, utilizando-se a corrente reversa periódica, envolve o uso de uma série de pulsos, de corrente catódica, interrompidos por uma série de pulsos de corrente anódica, resultando uma onda de forma quadrada. Já, a corrente pulsante é essencialmente um caso especial da anterior, onde em lugar de pulsos anódicos, a corrente catódica é interrompida por uma série de aberturas do circuito, durante os quais nenhuma corrente flui. Em ambos os casos o estudo da morfologia do depósito e modificações de concentração de prata e cobre no eletrólito foi feito em função das propriedades dos pulsos, tais como valor da corrente pulsante, duração do ciclo e razão tempo de deposição para tempo de relaxação ou dissolução. A corrente alternada retificada de meia onda funciona como uma corrente contínua, uma vez que a corrente flui num só sentido e é interrompida, por meio ciclo, periodicamente, onde

não flui corrente. Por último temos eletrorrefino com corrente alternada assimétrica, obtida pela superposição de uma corrente alternada sobre uma corrente contínua compensada[2]; resultando na ascensão da senoide em relação ao eixo das abcissas.

A razão das componentes alternada e contínua determina a existência e a intensidade de corrente de um semi-ciclo reverso.

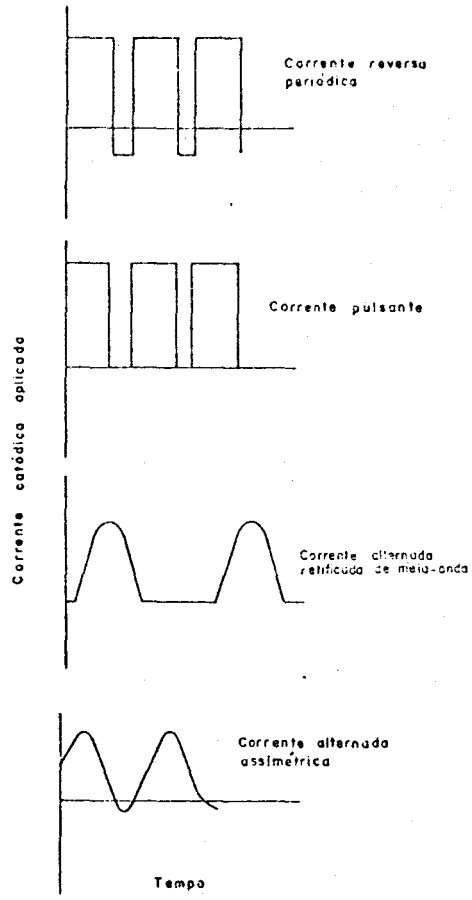


Figura 1 - Diagrama Esquemático das Correntes Aplicadas.

Os valores de eficiência de corrente, anódica e catódica foram citados, pela dificuldade de se aferir a corrente real de deposição (corrente faradaica). Esta corrente é a diferença entre a corrente aplicada e a corrente não faradaica. É bom lembrar que, no início de cada ciclo, uma porção da corrente total é consumida no carregamento da dupla camada elétrica. Esta componente não faradaica é recuperada, pelo descarregamento da dupla camada, no início de capa semiciclo.

II) DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A utilização de correntes modulares teve por finalidade eliminar os efeitos negativos, já mencionados, com corrente contínua. Dentre os testes realizados, no trabalho anterior, foram selecionadas duas condições nas quais se obteve resultados extremos de morfologia e produção catódica de prata:

CONDIÇÃO A: Boas características morfológicas e produção razoável.

Eletrólito Ag = 30 g/l
Cu = 60 g/l
HNO_3 = 10 g/l (livre)

Densidade de Corrente = 2,2 $A.dm^{-2}$

CONDIÇÃO B: Produção elevada e características morfológicas desfavoráveis.

Eletrólito Ag = 60 g/l
Cu = 2 g/l
HNO_3 = 0 g/l (livre)

Densidade de Corrente = 4,8 $A.dm^{-2}$

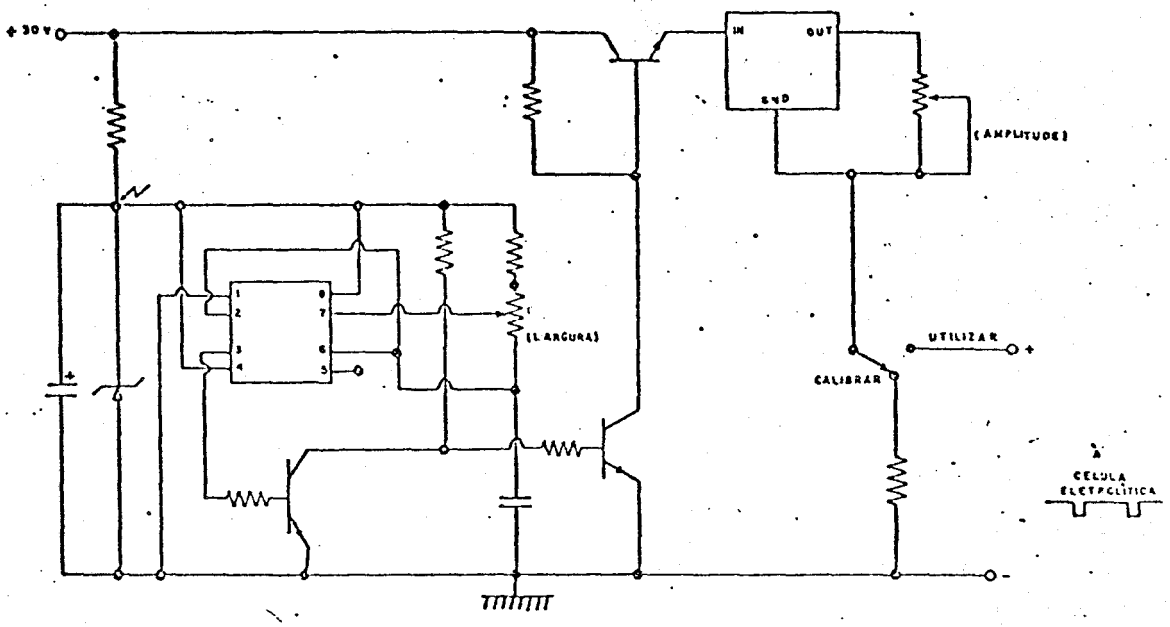
Os testes com correntes modulares, utilizaram a mesma aparelhagem experimental dos testes com C.C., a saber: uma célula de acrílico de dimensões úteis 80 x 60 x 40 mm, dois anodos de prata de composição 86,29% em prata e 13,71% em cobre, e um catodo de aço inox. 316 obedecendo a uma relação de áreas (catódica/anódica) de 1,2, nas mesmas densidades de corrente.

Os eletrólitos foram preparados com reagentes de grau analítico ($Ag\ NO_3$, $Cu(NO_3)_2$ e HNO_3), a partir de soluções estoques, por diluição com água bidestilada. Os experimentos duraram quatro horas, a excessão dos testes com corrente alternada retificada de meia-onda, que foram de 8:20 horas, e a homogeinização do eletrólito foi efetuada por um agitador magnético em intensidade sempre constante.

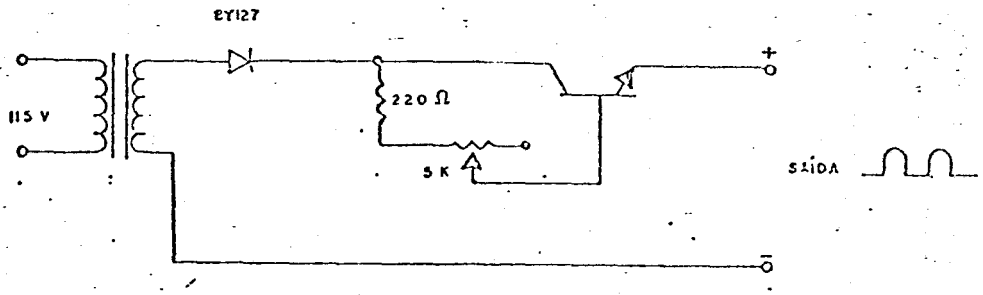
O registro e aferição das formas de onda foram efetuados através de um osciloscópio (HP 1223 A), e os respectivos circuitos elétricos para a obtenção das formas de onda, podem ser visualizados na Figura 2. É importante citar a necessidade de correntes mais elevadas nos ciclos de deposição, de maneira a compensar os ciclos de relaxação ou reversos; resultando num valor de corrente efetiva semelhante ao de C.C., em cada caso.

Ao final de cada teste, antes da liberação da prata depositada no catodo, o mesmo foi fotografado para posterior análise e visualização da forma de depósito. Além disso, alíquotas foram retiradas das soluções para aferição das concentrações das espécies de interesse (Ag^+, Cu^{+2}).

GERADOR DE PULSOS COM AMPLITUDE E LARGURA VARIÁVEIS (QUADRADOS)



GERADOR DE PULSOS SENOIDAIS COM AMPLITUDE VARIÁVEL



CIRCUITO PARA CORRENTE ALTERNADA ASSIMÉTRICA

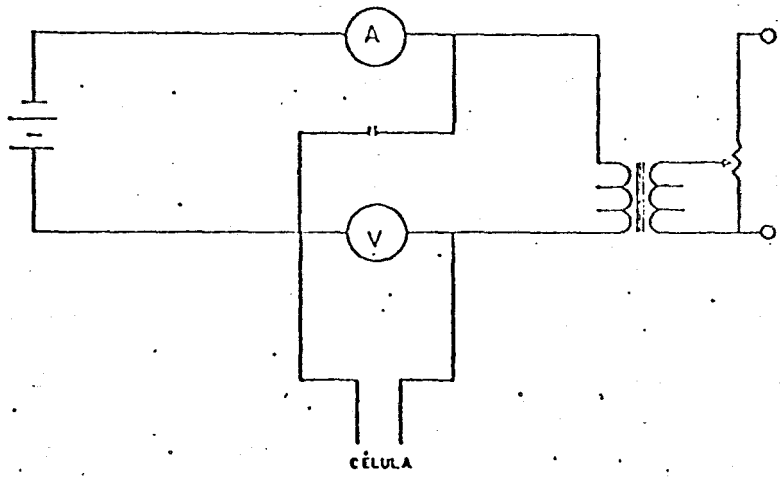


Figura 2 - Circuitos elétricos para a obtenção de correntes modulares.

III) RESULTADOS E DISCUSSÃO .

A análise dos resultados experimentais foi feita tendo-se em mãos os já obtidos nos testes em corrente contínua. As Tabelas abaixo resumem os resultados obtidos nos experimentos.

CONDIÇÃO A*

TIPO DE CORRENTE	FREQUÊNCIA Hz	RELAÇÃO DE TEMPOS	COMPOSIÇÃO FINAL DO ELETRÓLITO		PESO DA PRATA DEPOSITADA	$Ag_{(DEPRECIADA)} / Ag_{(DEPOSITADA)}$ (%)
			Ag (g/l)	Cu (g/l)		
C.C.	-	-	19,80	28,10	3,5415	57,03
C.P.	1	5/2	23,79	30,48	2,7122	39,71
C.P.	500	5/2	25,11	31,31	2,4218	33,68
C.P.	1	5/1	24,42	31,44	3,1056	30,67
C.P.	500	5/1	25,18	31,82	2,844	28,19
C.R.P.	1	5/2	21,95	31,73	3,5669	40,41
C.R.P.	500	5/2	22,01	31,57	3,7190	38,44
C.R.P.	1	5/1	22,41	31,52	3,3186	40,69
C.R.P.	500	5/1	25,18	30,57	2,7384	29,28
C.A.R/2	-	-	21,82	30,93	3,5596	41,42
C.A.A.	-	-	25,13	30,08	1,9400	41,80

* CONDIÇÃO A - Ag = 30 g/l, Cu = 60 g/l, HNO_3 = 10 g/l, DENSIDADE DE CORRENTE = 2,2 $A.dm^{-2}$.

CONDIÇÃO B*

TIPO DE CORRENTE	FREQUÊNCIA Hz	RELAÇÃO DE TEMPOS	COMPOSIÇÃO FINAL DO ELETRÓLITO		PESO DA PRATA DEPOSITADA	$Ag_{(DEPRECIADA)}/Ag_{(DEPOSITADA)}$ (%)
			Ag (g/l)	Cu (g/l)		
C.C.	-	-	40,80	4,24	7,5037	50,66
C.P.	1	5/2	45,84	4,52	5,2449	53,45
C.P.	500	5/2	47,29	4,28	4,5403	55,4
C.P.	1	5/1	46,36	4,68	5,8143	46,40
C.P.	500	5/1	47,29	4,29	5,0079	50,25
C.R.P.	1	5/2	48,49	4,50	4,8047	47,43
C.R.P.	500	5/2	44,57	4,63	5,0670	60,29
C.R.P.	1	5/1	46,36	4,46	5,2948	51,00
C.R.P.	500	5/1	49,01	4,46	4,9169	44,26
C.A.R/2	-	-	43,20	3,98	7,6011	43,76
C.A.A.	-	-	51,97	3,07	3,7931	41,92

* CONDIÇÃO B - Ag = 60 g/l, Cu = 2 g/l, DENSIDADE DE CORRENTE 4,8 $A.dm^{-2}$.

O enriquecimento em cobre no eletrólito foi maior nos testes da condição B do que nos da condição A, pois a alta concentração de prata naquele eletrólito favorece a cementação. Em relação à corrente contínua, para a condição A, os testes com correntes modulares apresentaram enriquecimento em cobre maior pois, nos mesmos, a cementação contribui mais no processo de dissolução de cobre, já que apresentam períodos em que o fluxo de íons de prata a serem cementados não é contraposto ao outro determinado pelo processo eletroquímico; ao mesmo tempo, no ciclo direto, o valor da corrente não determina uma queda brusca na eficiência de dissolução.

Na condição B, há um menor enriquecimento em cobre pois, em corrente contínua existe dissolução anódica de cobre pelo processo eletroquímico e galvânico initerruptamente, e nas modulares o semiciclo direto apresenta eficiência anódica baixa pois o valor da corrente é elevado a fim de compensar períodos de relaxação ou inversão de corrente.

Em todos os testes de correntes modulares,na condição A, a forma de depósito apresentou características inferiores ao obtido em C.C.(Figura 3), já na condição B, a introdução de correntes modulares, ocasionou uma melhora na morfologia dos depósitos, em especial nos testes com corrente alternada assimétrica e corrente pulsante com alta frequência e baixa relação de tempos (Figura 4).

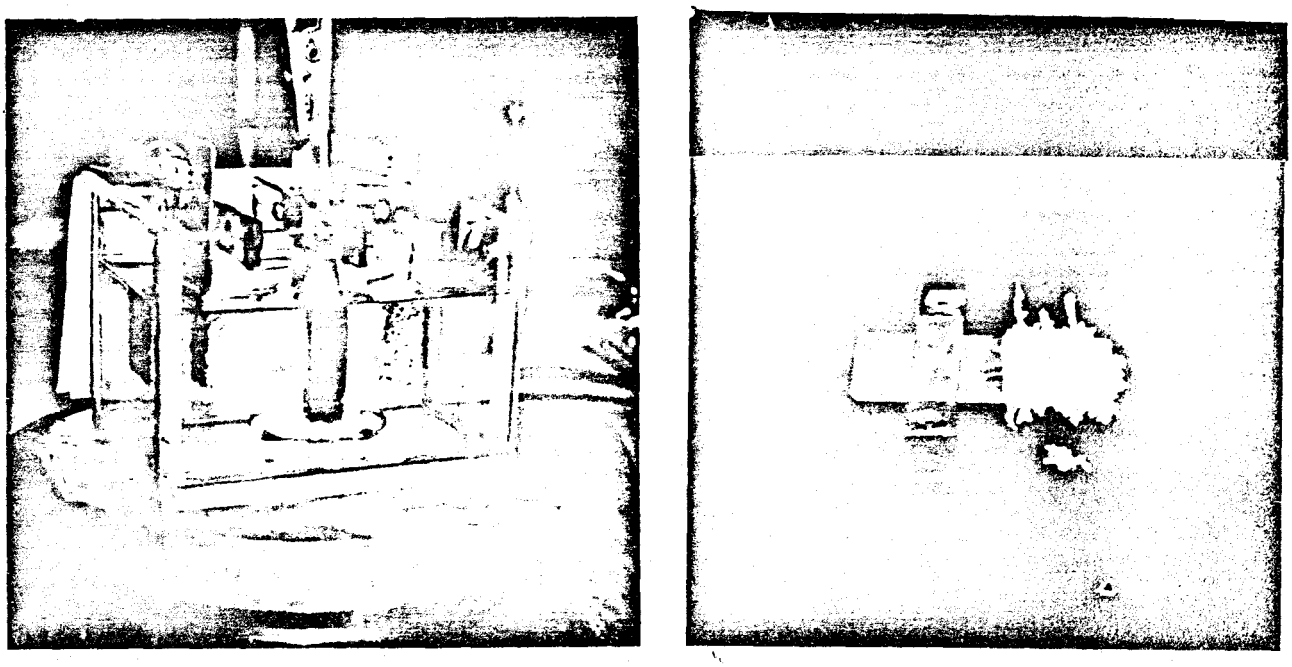


Figura 3 - a) Corrente Contínua na Condição A
B) Corrente Modular na Condição A

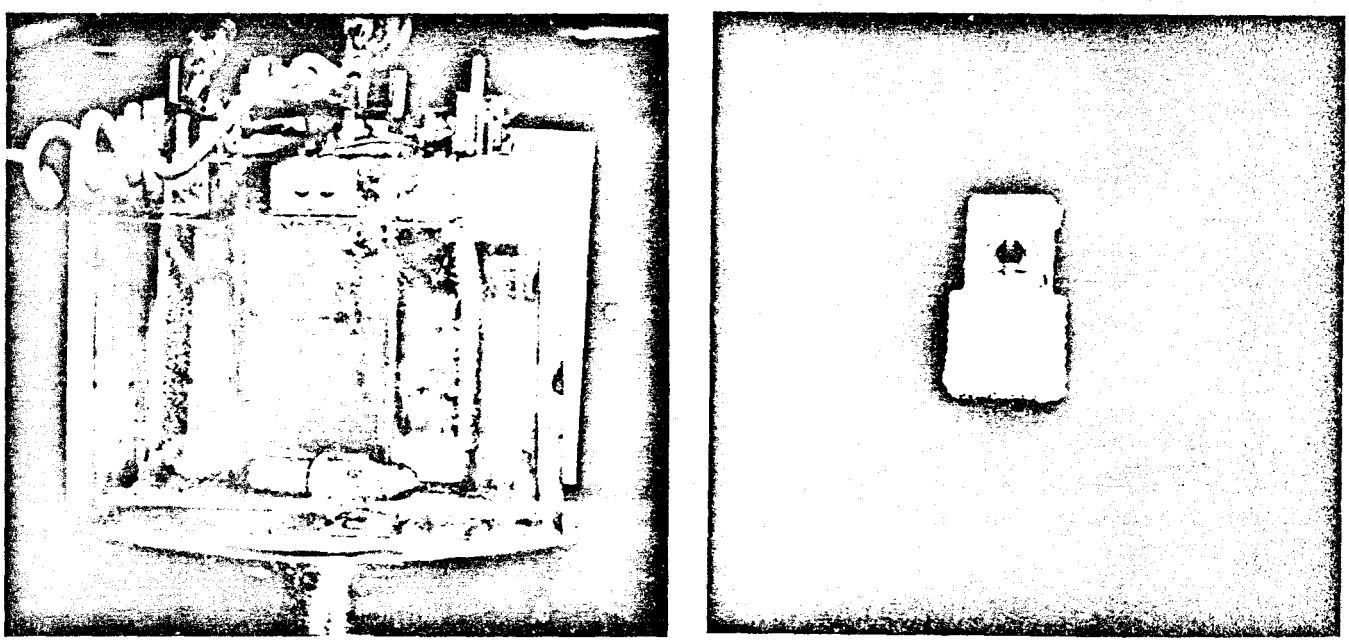


Figura 4 - a) Corrente Contínua na Condição B
b) Corrente Modular na Condição B

Corrente Pulsante

No caso da aplicação de correntes pulsantes, observamos que para frequência de 1 Hertz, o enriquecimento do eletrólito em cobre decresce à medida que se diminui a relação de tempos ($t_{catódico}/t_{relaxação}$) pois, quanto menor for esta relação, maior é a corrente aplicada na decomposição de prata, resultando em uma eficiência anódica menor, portanto dissolvendo menos cobre relativamente. Por outro lado, a depreciação do eletrólito em prata aumenta à medida que se diminui a relação dos tempos pois, em tempos de relaxação maiores, nós temos uma concentração mais efetiva, ou seja, proveniente do deslocamento dos íons de prata da solução pelo cobre contido (13,71%) no anodo.

$$2\ Ag^{+} + Cu^{o} \rightarrow Cu^{+2} + 2\ Ag^{o}$$

Com o aumento da frequência se observa o mesmo efeito mas menos pronunciado, quase anulado o efeito do aumento da relação de tempos. Isso se deve ao fato de que o período do ciclo é 500 vezes menor, implicando numa influência menor da cementação; aproximando-se das condições teóricas do processo eletroquímico.

Em termos comparativos à corrente contínua,o que pudemos observar é que quanto à morfologia e enriquecimento do eletrólito em cobre,o efeito da corrente pulsante foi deletério,mas, quanto à depreciação do eletrólito em prata foi positivo.

Utilizando-se a condição B, o efeito do aumento da relação dos tempos é idêntico ao anterior.Com o aumento da frequência, observamos a aproximação das condições teóricas, mas com efeito inverso quanto ao enriquecimento do eletrólito em cobre, para as duas relações de tempos consideradas. Isto porque, neste caso, o eletrólito apresenta uma relação Ag^{+} / Cu^{+2} mais elevada que o eletrólito da condição A, com melhor acesso

dos íons Ag^+ ao anodo, favorecendo a cementação no tempo de relaxação, acarretando com isso que no tempo de dissolução, inicialmente, dissolve-se somente prata, já que os sítios de cobre encontram-se recobertos.

Comparando os resultados desta condição com os da corrente contínua, observamos que ocorre menor depreciação em prata, menor enriquecimento em cobre e morfologicamente os depósitos são melhores.

Corrente Reserva Periódica (C.R.P.)

Com a aplicação deste tipo de corrente, pudemos observar que há um aumento do enriquecimento do eletrólito, em cobre, na condição A, à medida que aumentamos a relação dos tempos; isto possívelmente devido a uma intensificação do processo anódico de dissolução eletroquímica (maior eficiência anódica) do cobre, na fase direta do ciclo:

$$Cu^o \rightleftharpoons Cu^{+2} + 2\,e^-$$

Por outro lado a depreciação do eletrólito em prata aumenta com a diminuição da relação dos tempos; isto devido a um maior tempo de cementação no semiciclo reverso, promovendo a perda deste depósito galvânico, pela sua não aderência à liga metálica (Ag + Cu) anódica, ficando retida na lama anódica. Os fenômenos citados, são menos acentuados com o aumento da frequência, devido a uma diminuição do tempo total do ciclo.

A comparação destes resultados aos obtidos com corrente contínua, mostram um comportamento idêntico ao constatado com corrente pulsante, somente apresentando valores de de

preciação do eletrólito, em prata, mais próximos ao de corrente contínua, sendo portanto menos efetiva.

Nos testes da condição B, há também uma maior depreciação de prata no eletrólito à medida que se diminui a relação dos tempos, pelo mesmo motivo citado na condição A. Já o enriquecimento em cobre se comporta de maneira oposta à anterior, isto porque o eletrólito é mais concentrado em prata, favorecendo a cementação. Este efeito torna-se mais eficaz comparando relativamente ao processo de dissolução eletroquímica, anteriormente citado. O aumento da frequência não atuou satisfatoriamente em relação ao teste anterior.

A utilização deste tipo de corrente resultou em melhorias no depósito assim como em menor enriquecimento do eletrólito em cobre e em menor depreciação do eletrólito em prata.

Corrente Alternada Assimétrica(C.A.A.)

O comportamento observado foi idêntico para as duas condições, em relação aos testes com C.C. A depreciação do eletrólito em prata foi baixa, devido a uma menor eficiência de corrente catódica; o enriquecimento de cobre no eletrólito foi elevado em relação a C.C., mas, inferior a todos os outros tipos de onda, evidenciando que a deposição de prata no anodo, durante o semi-ciclo reverso, diminui a efetividade do processo galvânico envolvido. No geral, resulta que,apesar da eficiência de corrente catódica ser menor, os resultados alcançados em morfologia e variação de concentração no eletrólito apontam esta forma de onda como sendo a mais efetiva, entre as analisadas para o processo.

Corrente Alternada Retifica de Meia-Onda

A aplicação desta forma de corrente apresentou resultados que vieram confirmar as pespectivas teóricas, pelas quais, como já foi citado, estas apresentariam comportamento similar ao da corrente contínua. Nas duas condições utilizadas podemos verificar pelos dados da Tabela 1 que a variação de concentração, de prata e cobre, no eletrólito segue a afirmação acima; o mesmo se observando quanto à morfologia.

IV) CONCLUSÕES

1. As eficiências de corrente catódicas, nos testes onde se aplicou correntes modulares, foram sempre menores; quando comparadas às com aplicação de corrente contínua. Isto pela necessidade da imposição de correntes elevadas no semiciclo direto, a fim de compensar os períodos de relaxação ou inversão de corrente.

2. A depreciação do eletrólito, em prata, foi sempre inferior com correntes modulares nos testes da condição A, mas quanto à morfologia dos depósitos catódicos, podemos afirmar que houve um efeito deletério, nesta condição.

3. O aumento de frequência nos testes de corrente pulsante e reversa periódica, resultou em melhoria da morfologia dos depósitos catódicos.

4. Na condição B, a utilização de correntes modulares, ocasionou uma melhoria acentuada na morfologia dos depósitos, em especial nos testes com corrente alternada assimétrica e corrente pulsante com alta frequência e baixa relação de tempos.

5. Entre os resultados obtidos, enfocando-se o problema de alta produção catódica de prata aliada a anodos com teor de cobre elevado, aconselha-se a utilização de corrente alternada assimétrica ou corrente pulsante com alta frequência e baixa relação de tempos. É importante citar que a pureza dos depósitos nunca foi inferior a 99,99%.

R E F E R Ê N C I A S

1) R.L.C. Santos, L.G.S. Santos, M. Granato, "INFLUÊNCIA DE ALGUNS PARÂMETROS OPERACIONAIS NO ELETRORREFINO DE PRATA" - a ser publicado.

2) C.C. Wan, H.Y. Cheh and H.B. Linford, PLATING, (559 - 564), June 1974.