

RECUPERAÇÃO ELETROLÍTICA DE COBRE DE SOLUÇÃO CIANÍDRICA CONCENTRADA PROVENIENTE DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Dutra, A.J.B.¹, Pombo, F.R.¹, Lemos, F.A.¹, Rocha, G.P.^{1,2}

(1) Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE –
Cidade Universitária – Centro de Tecnologia – Bloco F, sala 211 C – Ilha do Fundão - Caixa Postal 68505.
CEP 21.941-972. Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: lemos@metalmat.ufrj.br; adutra@metalmat.ufrj.br

(2) Casa da Moeda do Brasil – DEPGQ.
Rua Rene Bittencourt, 371 – Distrito Industrial de Santa Cruz
CEP 23565-200 – Rio de Janeiro, RJ
E-mail: SEQM@casadamoeda.com.br

O processo de eletrodeposição de cobre e suas ligas sobre aço carbono, em meio cianídrico, é amplamente empregado por várias indústrias de galvanoplastia. Na Casa da Moeda do Brasil esse processo é usado na produção de discos de aço revestidos com cobre, para fabricação de moedas de um e cinco centavos. Após algum tempo de operação em regime contínuo, o teor de carbonatos no banho eletrolítico cresce, atingindo valores indesejáveis. O aumento excessivo da concentração de carbonatos no eletrólito causa uma série de efeitos deletérios, tais como: redução da densidade de corrente catódica, produção de depósitos ásperos, incorporação de partículas de carbonatos insolúveis ao depósito, diminuição do brilho do depósito, aumento da viscosidade do banho e redução da eficiência de corrente catódica. Portanto, faz-se necessário o ajuste da concentração do eletrólito, através do descarte de parte do banho. Atualmente, a solução descartada é enviada para a estação de tratamento de efluentes, para oxidação do cianeto através do processo de cloração alcalina, gerando um resíduo sólido perigoso (classe I) constituído de hidróxido de cobre, que é inertizado para posterior disposição em aterro industrial. O presente trabalho tem por finalidade avaliar a possibilidade de se remover eletroliticamente parte do cobre contido na sangria da linha de galvanoplastia, que contém cerca de 26 g/L de cobre, 12 g/L de cianeto de potássio e concentrações de carbonato de potássio superior a 350 g/L, de modo a possibilitar sua reutilização na própria galvanoplastia e diminuir a concentração de cobre e cianeto no efluente a ser tratado. Ensaios de voltametria de varredura linear indicaram que a deposição de cobre é iniciada em potenciais inferiores a -1300mV (vs. ESC), atingindo um patamar de corrente limite que se inicia em -1420mV , que provavelmente está associado à redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Em cerca de -1560mV , uma leve inflexão pode ser observada, indicando o início da redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, até um patamar de corrente limite em torno de -1680mV . A partir desse valor de potencial, o acréscimo da corrente é associado a uma intensa geração de hidrogênio.

Palavras-chave: voltametria, cobre, cianeto, eletrorredução.

Área Temática: Eletrometalurgia.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A galvanização em meio de ciano-complexos de cobre é largamente empregada em diversas aplicações na indústria de acabamento metálico, porém não extensivamente como na década de 70 do século passado, devido à possibilidade de acidentes ambientais, legislações mais rigorosas no que tange à proteção aos trabalhadores e elevado custo de tratamento dos rejeitos (Schlesinger; Paunovic: 2000, 104)

As formulações típicas de soluções de ciano-complexos de cobre são realizadas a partir dos sais de CuCN, KCN ou NaCN em meio fortemente alcalino, com concentrações de cobre, adicionado na forma de CuCN, em torno de 20g/L e de cianeto livre na faixa de 10g/L.

Os complexos formados a partir de cianeto de potássio ou sódio são similares em composição mas os sais de potássio são mais solúveis, e além disso as soluções com potássio apresentam uma condutividade mais elevada especialmente em altas concentrações de carbonato. As curvas de polarização catódicas também favorecem as formulações empregando potássio em relação àquelas feitas com sódio. Contudo, as soluções com sódio exibem um menor risco de passivação anódica.

Na Casa da Moeda do Brasil (CMB) esse processo é empregado na produção de discos revestidos com cobre, para fabricação de moedas de R\$ 0,01 e R\$ 0,05. Após algum tempo de operação em regime contínuo, o teor de carbonatos no banho eletrolítico alcança valores indesejáveis, (acima de 350g L⁻¹), quando se procede, então, o descarte de parte do banho.

A deposição do cobre nos discos de aço, gera ions cianeto e cianeto de potássio, conforme descrito na reação 1.



Em função do elevado potencial catódico da reação de deposição do complexo K₃Cu(CN)₄, há concomitante liberação de hidrogênio no catodo, reduzindo significativamente a eficiência de corrente do processo.



A concentração de cobre no eletrólito é mantida constante devido à reação de oxidação dos anodos de cobre eletrolítico. As duas principais reações paralelas que ocorrem no anodo são a liberação de oxigênio e a formação de cianato, como pode ser visto nas reações 3 e 4.



A subsequente hidrólise do cianato dá origem a amônia e bicarbonato, que posteriormente irá reagir com o excesso de hidróxido do meio para formar carbonato de potássio.



A oxidação do cianeto a cianato e a subsequente formação de carbonato são favorecidas pelos aumentos da temperatura (aproximadamente 60°C) e da densidade de corrente anódica.

A elevação da concentração de carbonatos em eletrólitos alcalinos a base de cianeto de sódio ou potássio, pode ser explicada pela formação gradativa desse ânion por diferentes mecanismos, que estão descritos abaixo (Panossian, Z., 2001):

-decomposição do cianeto pelo dióxido de carbono absorvido do ar



- reação do hidróxido com o dióxido de carbono absorvido do ar.



- hidrólise do cianeto com a subsequente formação de amônia e formiato, que irá reagir com o hidróxido de potássio para formar carbonato, tanto eletroquímica como quimicamente.



- oxidação do cianeto pelo oxigênio dissolvido, em meio alcalino.



No presente trabalho foram empregadas as técnicas de voltametria de varredura cíclica e linear visando determinar os potenciais catódicos de deposição dos complexos de cianeto de cobre, avaliar a influência da concentração de aditivos e impurezas e verificar a viabilidade de adição de peróxido de hidrogênio ao banho eletrolítico visando aumentar a eficiência do processo de recuperação de cobre.

DESENVOLVIMENTO

Os testes voltamétricos foram realizados empregando um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273-A, conectado a computador para aquisição e tratamento de dados. A célula de vidro empregada nos testes era composta de três partes, uma contendo o capilar de Luggin, onde se encontrava o eletrodo de referência de calomelano saturado. As duas outras eram separadas por uma pastilha de vidro sinterizado e continham o eletrodo de trabalho (disco de aço inoxidável com 1 cm² de área) e o contra-eletrodo (fio de platina).

O ensaio de remoção eletrolítica de cobre foi realizado em uma célula de acrílico contendo apenas um compartimento e com um volume de 500mL. A vazão da solução utilizada no experimento foi de 0,2 L/min e densidade de corrente catódica de 8 mA cm⁻² e tempo de deposição de 20 horas. Como catodo, foram utilizadas quatro telas de aço inoxidável e como anodos cinco telas de titânio revestidas com óxido de irídio.

A concentração de cobre foi monitorada pela técnica de absorção atômica e também pela pesagem dos catodos antes e após a deposição.

As soluções empregadas nos testes, apresentavam composição semelhante a empregada pela CMB em sua linha de galvanoplastia e continham cerca de 26g/L de cobre, 13g/L de KOH, 12g/L de KCN, 2,5%(vol.) de glucona delata lactona e até 350g/L de K₂CO₃.

As análises para a determinação da concentração de cobre foram realizadas pela técnica de absorção atômica e a concentração de cianeto total pelo método titulométrico e/ou colorimétrico, conforme a ABNT (Greenberg et al.: 1992, 4).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios voltamétricos tiveram como objetivo definir a faixa de potencial catódico a ser utilizada na célula eletrolítica de bancada. Na Figura 1 são apresentados voltamogramas de varredura linear da solução eletrolítica em estudo (A) e da mesma solução sem a adição de cobre (B). Pode ser observado que a deposição de cobre é iniciada em potenciais inferiores a -1300mV , atingindo um patamar de corrente limite que se inicia em -1420mV e provavelmente está associado à redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Em cerca de -1560mV uma leve inflexão pode ser observada, indicando o início da redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, até um patamar de corrente limite em torno de -1680mV . A partir desse valor de potencial, o acréscimo da corrente é associado a uma intensa geração de hidrogênio.

A voltametria cíclica do mesmo eletrólito (com cobre) é apresentada na Figura 2. Pode ser observado um padrão semelhante ao observado na voltametria de varredura linear. Contudo, na varredura reversa houve uma interseção com a curva obtida na varredura direta em -1330mV , indicando um valor aproximado do potencial de equilíbrio do par $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}$, uma vez que o eletrodo de trabalho já estava totalmente recoberto de cobre. De fato, o valor da densidade de corrente observada em -1330mV é um pouco superior a zero, provavelmente devido à presença de outras espécies complexas de cobre diferentes do $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

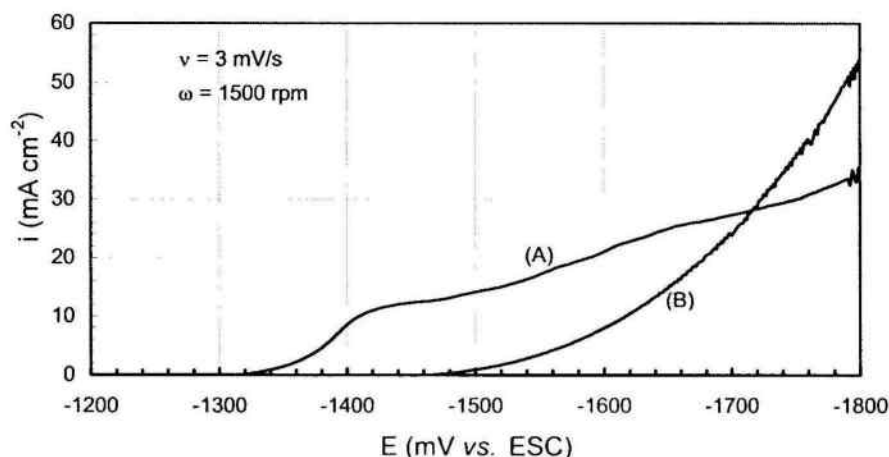


Figura 01 – Voltametrias de varredura linear para solução contendo 13 g/L de KOH, 12 g/L de KCN e 300 g/L de K_2CO_3 , efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área $1,0\text{ cm}^2$. (A): 26 g/L de cobre, (B): sem cobre.

Na Figura 03, são apresentadas superposições dos voltamogramas de varredura linear apresentados na Figura 01 com um outro obtido após 36 horas de eletrólise para a remoção do cobre. Pode ser observado um

deslocamento do início da deposição de cobre para potenciais mais catódicos, indicando uma diminuição da concentração de cobre em solução, associado a um aumento local da concentração de cianeto livre.

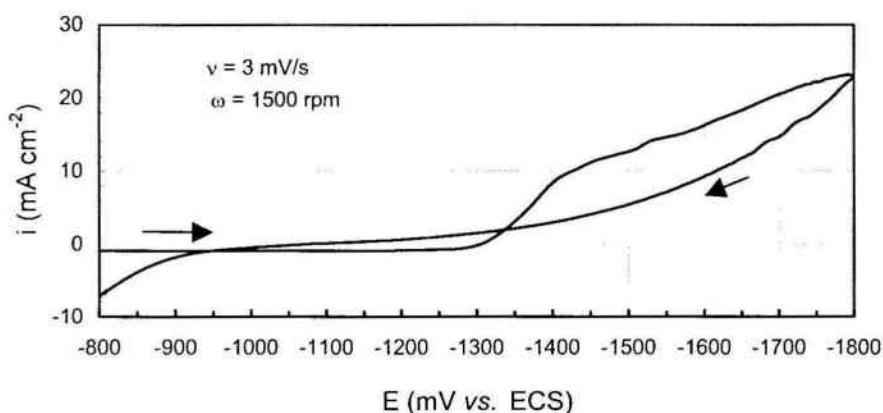


Figura 02 – Voltametria cíclica, para solução contendo 13 g/L de KOH, 12 g/L de KCN e 300 g/L K_2CO_3 e 26 g/L de cobre, como CuCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área $1,0 \text{ cm}^2$.

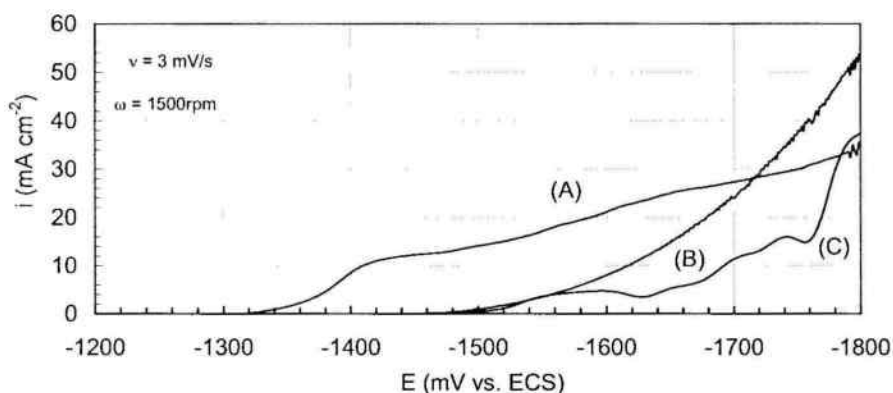


Figura 03 – Voltametria de varredura linear, para solução contendo 13 g/L de KOH, 12 g/L de KCN e 300 g/L K_2CO_3 e 26 g/L de cobre, como CuCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área $1,0 \text{ cm}^2$. (A): 26 g/L de cobre, como CuCN; (B): sem cobre; (C): solução (A) após 36 horas de eletrólise, 16,9 g/L de cobre.

No processo de fabricação de moedas emprega-se glucona delta lactona como abrillantador, que tem por finalidade tornar o depósito de cobre menos poroso, mais aderente e com brilho acentuado. A Figura 04 representa dois voltamogramas catódicos, onde pode ser verificado que a presença do abrillantador polariza a reação de deposição do cobre em potenciais inferiores a -1450 mV , interferindo portanto no processo de recuperação de cobre.

O teor excessivo de carbonato é um fator prejudicial ao processo de deposição em meio de ciano-complexos de cobre. Tal fato pode ser explicado verificando os voltamogramas apresentados na Figura 05, onde o aumento da concentração de carbonato acarreta um deslocamento dos voltamogramas para potenciais mais catódicos.

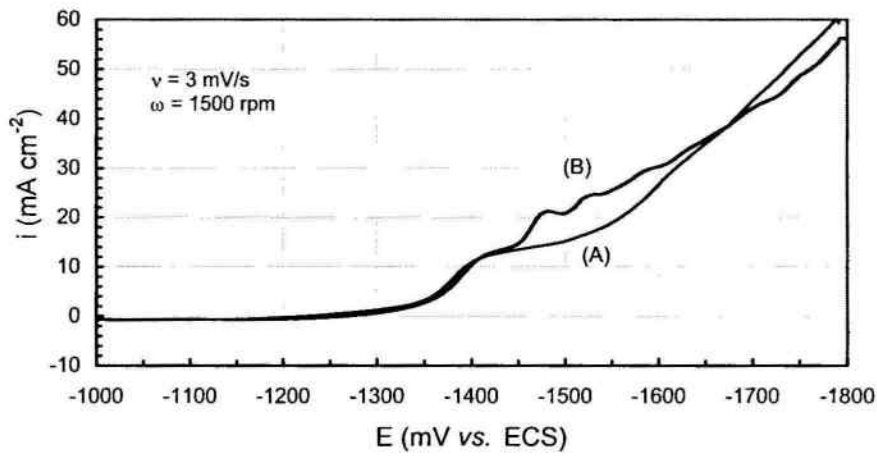


Figura 04 – Influência do abrillantador no potencial catódico do cobre em meio cianídrico. (A): com abrillantador; (B): sem abrillantador.

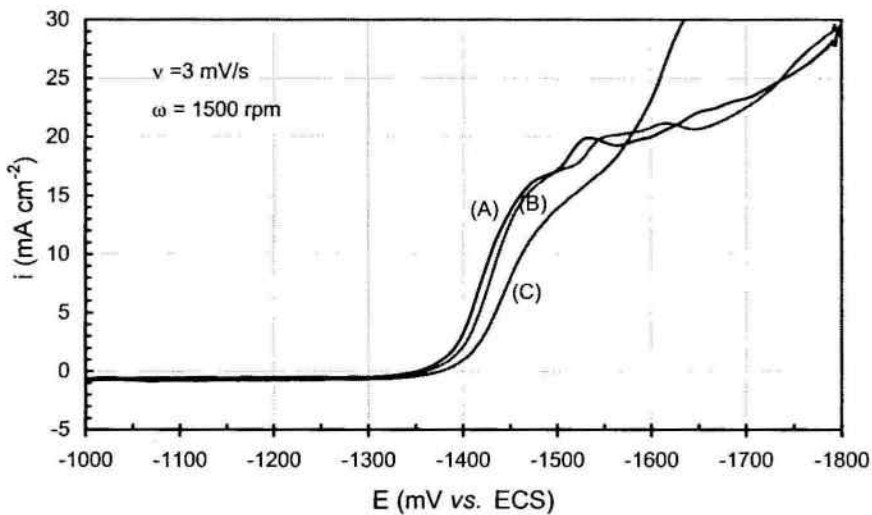


Figura 05 – Influência da concentração de carbonato no potencial catódico. (A): isento de carbonato; (B): 200 g/L de carbonato; (C): 350 g/L de carbonato.

Visando a melhoria da taxa de remoção de cobre, foi adicionado peróxido de hidrogênio ao banho cianídrico. Observando o voltamograma na Figura 06, verifica-se o deslocamento do potencial catódico de -1277 para -719 mV, o que sugere a formação do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e oxidação do íon cianeto a cianato, conforme as reações (13) e (14).



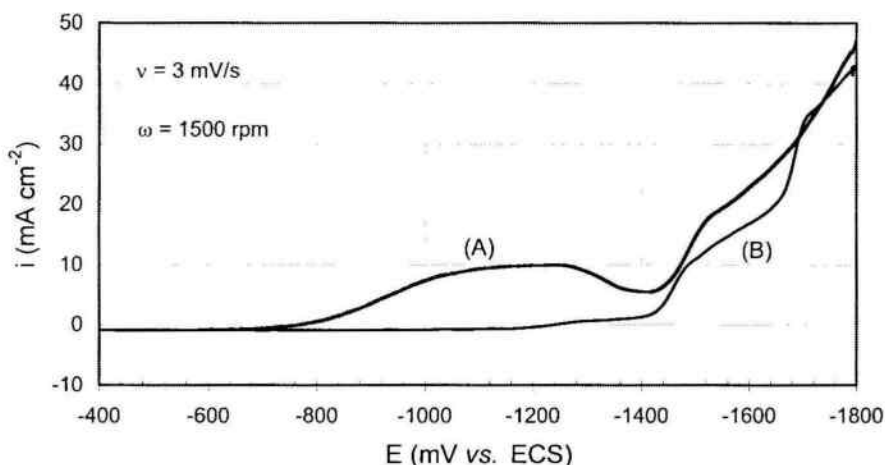


Figura 06 – Influência da adição de H₂O₂ no potencial catódico. (A): com H₂O₂; (B): sem H₂O₂.

No teste para a remoção eletrolítica do cobre de dois litros de solução foi utilizada uma célula de acrílico com apenas um compartimento e com um volume de 500 mL. A vazão do eletrólito foi de 0,2 L/min, densidade de corrente de 8 mA/cm e quatro catodos de tela de aço inoxidável e anodos de tela de titânio revestida com irídio.

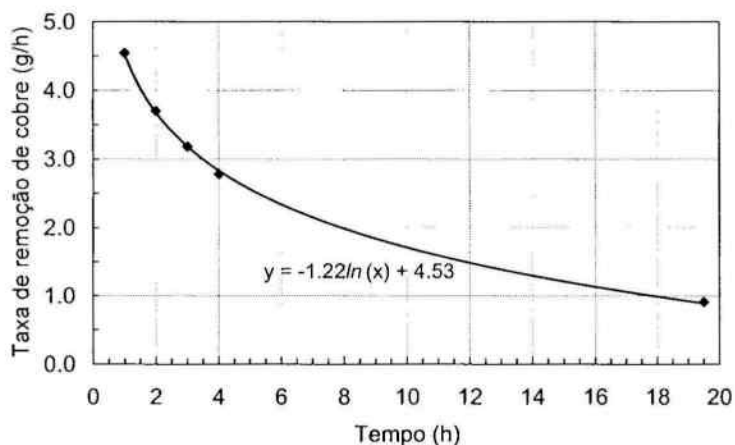


Figura 07 – Taxa de remoção de cobre em função do tempo.

Como pode ser observado na Figura 07, a remoção de cobre da solução segue uma função logarítmica, o que indica uma queda na taxa de remoção em função do tempo, que pode ser explicada pela queda da concentração de cobre e conseqüentemente um maior grau de complexação dos íons Cu⁺, o que leva a deposição para potenciais mais negativos, diminuindo a eficiência de corrente catódica. A eficiência de corrente obtida na quarta hora de eletrólise foi de 21,3%, e o consumo energético específico de 5,6 kWh/kg.

A passivação anódica tem uma forte influência no processo eletrolítico, podendo até, em casos extremos, interromper o processo de eletrodeposição. Apesar da tensão catódica permanecer próxima a 1,97 V, a tensão da célula tem um aumento significativo ao longo do experimento, como demonstra a Figura 08, o que pode estar

relacionado com a passivação dos anodos de titânio, já que a condutividade do eletrólito não é alterada substancialmente ao decorrer da eletrólise.

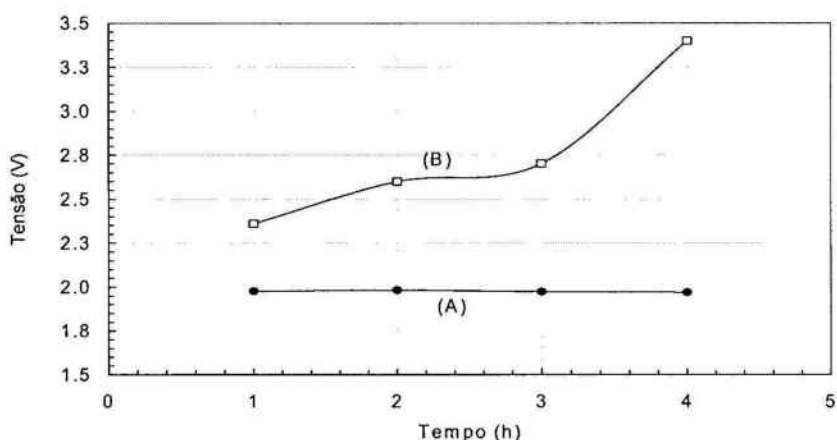


Figura 08 – Variação das tensões catódica (A) e da célula (B) ao longo do experimento.

CONCLUSÕES

Para o eletrólito utilizado na Casa da Moeda do Brasil a deposição de cobre é iniciada em potenciais próximos a -1300mV , podendo ser verificada a presença dos complexos de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

No teste de voltametria cíclica ocorreu a interseção das curvas de varredura linear direta e indireta em -1300mV , com uma densidade de corrente pouco acima de zero, indicando a presença de outras espécies complexas.

O efeito do abrillantador, adicionado ao eletrólito, afeta a densidade de corrente, polarizando o processo catódico.

O aumento da concentração de carbonato eleva o potencial catódico em cerca de 60mV .

A adição de H_2O_2 desloca o potencial de deposição do complexo, no sentido anódico, em 580mV .

A taxa de remoção de cobre segue uma relação logarítmica.

A passivação anódica dificulta o processo de redução do ciano-complexo de cobre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GREENBERG, A.E., CLESCERI, L.S., EATON, A. D., **Standard Method, Examination of Water and Waste**, 18th Ed. New York, American Public Health Association, 1992. 4-24.

PANOSSIAN, Z. - **Tratamento de Superfície**, São Paulo, 108, 28-33, julho/agosto, 2001.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. - **Modern Electroplating**. New York: JohnWiley & Sons, 2000. 104-118.