

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E METALOGRAFICA DO ANODO DE COBRE DA PARANAPANEMA S/A

C. A. Serna-Giraldo¹, J. Tadeu de Freitas¹, R. Barbour¹, I. Pedro¹, F. Queiroz¹

¹PARANAPANEMA S.A. – Divisão Dias D'Ávila. Via do Cobre, 3700 Área industrial COPEC. Dias D'Ávila, BA, 42850-000. e-mail: cserna@paranapanema.com.br

RESUMO

A qualidade química e física dos anodos de cobre exercem grande influência no processo de refino eletrolítico, sendo necessário um adequado controle dos anodos utilizados nas células eletrolíticas. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar química e metalograficamente dois anodos de cobre de diferentes teores de oxigênio e impurezas, a fim de determinar a microestrutura e distribuição das impurezas em função da espessura do anodo. Os anodos foram cortados em três regiões diferentes, correspondendo às regiões superior, centro e inferior do anodo. De cada região foram cortadas três amostras, sendo duas dos extremos e uma do centro de cada região. As amostras foram lixadas, polidas e examinadas, com e sem ataque químico, no microscópio ótico marca *Leitz Wetzlar*, modelo MM-6. A composição química foi determinada por gasometria de combustão em equipamento marca *LECO* e por digestão em microondas e quantificação por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado. Os resultados apresentados mostraram três regiões características do anodo, todas apresentando estrutura dendrítica (Cu-Cu₂O), mas com diferente tamanho de grão. As impurezas presentes no anodo se encontram como solução sólida, inclusões ou partículas precipitadas, tanto na matriz como nos contornos de grão. As análises químicas mostraram variação no teor de impurezas em função da espessura do anodo. A região do anodo que está em contato com ar apresenta maior concentração de oxigênio e ferro, enquanto que a região do anodo que está em contato com o molde apresenta maior concentração de arsênio, antimônio e prata.

Palavras-chaves: Anodo de cobre, microestrutura, impurezas, estrutura dendrítica.

1. INTRODUÇÃO

Para que o processo de refino de cobre seja econômico e viável requer conhecimento do mecanismo de solidificação do anodo e sua dissolução (Forsén; Lilius, 1987). A qualidade química e física do anodo de cobre é importante para uma adequada prática operacional durante a eletrólise. A uniformidade na espessura do anodo, similaridade das propriedades em ambas as faces, regular distribuição de impurezas sobre a espessura, entre outros fatores, tem sido apontadas como critérios fundamentais para uma adequada qualidade. Problemas comumente associados às variações químicas e físicas do anodo durante a eletrólise são: a passivação anódica e a nodulação dos catodos (Stelter e Bombach, 2003; Krusmark et al, 1995). A passivação anódica é a inibição das reações de dissolução causada pela formação de uma película indissolúvel, resultando em perda da capacidade de produção, aumento de custos de energia e diminuição da qualidade do catodo (Vargas et al, 2003).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar química e metalograficamente dois anodos de cobre produzido na Paranapanema S/A e com diferentes teores de oxigênio e impurezas.

2. MATERIAL E MÉTODO

Dois anodos de cobre produzidos na Paranapanema S/A foram utilizados para a caracterização química e microestrutural. A tabela I apresenta a composição química dos anodos utilizados no estudo. Os anodos se caracterizaram por apresentar diferentes teores de arsênio, oxigênio e antimônio.

Tabela I. Composição química dos anodos de cobre produzidos na Paranapanema S/A.

Anodo	Elemento (ppm)								
	As	Bi	Ni	O	Pb	S	Sb	Se	Te
A	861	33	500	1.612	91	20	137	109	85
B	2.017	36	500	908	76	20	296	101	85

A figura 1 apresenta o desenho esquemático do anodo e dos cortes que foram realizados. É apresentada também a foto do anodo seccionado. Os anodos A e B foram seccionados em três regiões, correspondente às regiões superior, meio e inferior do anodo (seção 1, 2 e 3 do desenho da figura 1). De cada secção foram cortadas três amostras localizadas no extremo esquerdo e direito e, na parte central do anodo, identificadas como *x*, *y* e *z*. As amostras cortadas foram identificadas e enviadas para análises metalográficas (macrografia e micrografia) e química. As análises foram realizadas sobre a espessura do anodo. Na espessura foram selecionados três pontos para análise, identificados como a região do anodo próxima ao molde, a região do centro e a região do anodo próxima ao contato com o ar.

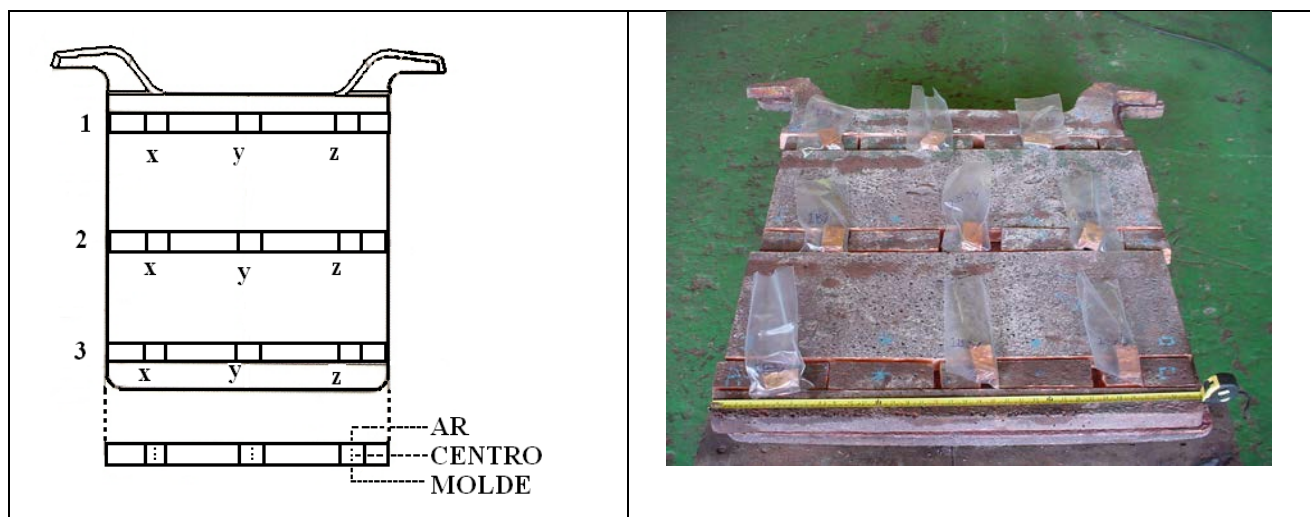


Figura 1. Desenho esquemático e foto do corte realizado do anodo.

As amostras foram lixadas, polidas e examinadas, com e sem ataque químico, no microscópio ótico marca *Leitz Wetzlar* modelo MM-6. O registro macro e micrográfico foi realizado com aumentos de 50X e 200X vezes, respectivamente.

Os ataques químicos selecionados para revelar a estrutura macrográfica e micrográfica foram:

- Macrografia: 1g $K_2Cr_2O_7$; 4 mL H_2SO_4 ; 50 mL H_2O e 2 gotas de HCl
- Micrografia: 25 mL NH_4OH ; 25 mL H_2O e 50 mL H_2O_2 ao 3%

As análises químicas foram realizadas no laboratório da Paranapanema S/A. O oxigênio e enxofre foram analisados por gasometria de combustão, em equipamento marca *LECO* modelo *RO116*, para o oxigênio e equipamento marca *LECO* modelo *CS244* para o enxofre. Os demais elementos químicos foram analisados por digestão em microscópio microondas e quantificação por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Metalográfica

As figuras 1 a 4 apresentam estruturas metalográficas características para as diversas regiões do anodos examinados. A figura 1 apresenta a macrografia de diversas regiões do anodo A. As figuras 1a, b e 1c apresentam estrutura dendrítica. Observa-se que, dependendo da região analisada, há grande variação dos aspectos macroestruturais. A estrutura dendrítica consiste de glóbulos de óxido de cobre (Cu_2O) precipitados na matriz de cobre. A formação dos glóbulos de Cu_2O ocorre pela baixa solubilidade do oxigênio no cobre conforme diminui a temperatura de solidificação.

A forma e distribuição da estrutura dendrítica depende da região do anodo analisada. O metal líquido em contato com o molde resfria mais rapidamente que a região do anodo em contato com o ar e o centro do anodo. No processo de solidificação do anodo, o conjunto de anodo-molde passa por um sistema de resfriamento, o qual proporciona diferentes velocidades de solidificação aos anodos. O exame macrográfico das amostras polidas e sem ataque metalográfico evidenciou maiores porosidades na região do anodo em contato com o ar, quando comparado com a região do centro e a região em contato com o molde.



Figura 1. Macrografias de diferentes regiões do anodo A: a) Região do anodo em contato com o ar; b) região central do anodo; c) região do anodo em contato com o molde (50X).

A figura 2 apresenta aspectos microestruturais da parte superior do anodo A (seção 1). Observa-se diferença de microestrutura tanto nas regiões do anodo quanto na sua localização. A micrografia da figura 2a corresponde a uma posição identificada como 1XAR, mostrando uma estrutura eutética na matriz de cobre. Observa-se também precipitados de maior tamanho tanto na matriz como no contorno de grão. A micrografia da região identificada como 1ZAR (figura 2b) apresenta uma estrutura similar a 1XAR, mas com menor quantidade de eutético e os precipitados apresentam formato esférico e localizados preferencialmente nos contornos de grãos. As diversas regiões do anodo analisadas mostraram diferentes tamanhos de grãos e características microestruturais. Também foi observado que as regiões do anodo próximas ao contato com o molde apresentam menor quantidade de estrutura eutética, como apresentado na figura 2c.

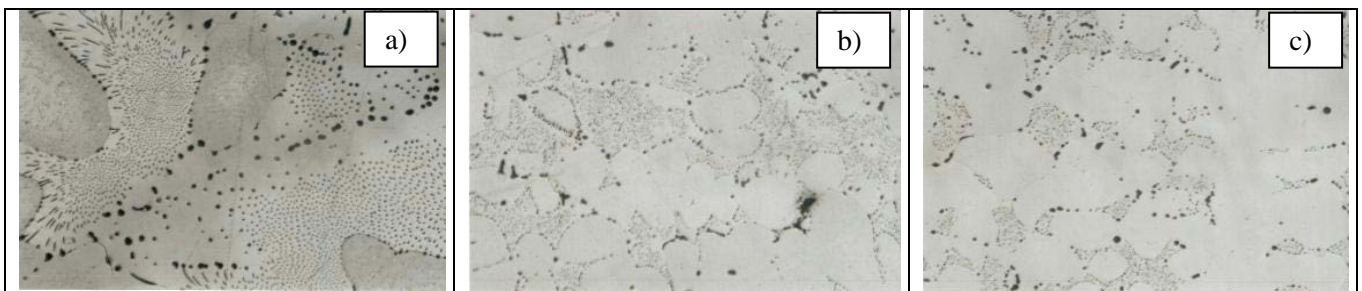


Figura 2. Micrografias de diferentes regiões do anodo A. Observa-se em a) estrutura dendrítica e precipitados. b) e c) também mostram estrutura dendrítica menor quantidade de precipitados comparativamente a micrografia a) (200X).

As figuras 3 e 4 mostram as macrografias e micrografias do anodo B. A figura 3 mostra que as diversas regiões de anodo apresentam diferentes estruturas metalográficas e tamanho de grãos. Na figura 2a) o anodo apresentou maior quantidade de estrutura dendrítica e o tamanho de grão é menor que a figura 3b). A figura 3c) mostra grãos alongados. As micrografias apresentadas na figura 4 mostram detalhadamente a diferença de estrutura de cada região examinada. Observam-se grãos equiaxiais e precipitados nos contornos de grão. Também há precipitados na matriz de cobre. Nota-se que as micrografias identificadas como 1ZAR e 1XMOLDE mostram estrutura dendrítica e precipitados nos contornos de grão. Foi observado que todas as regiões do anodo em contato com o AR apresentaram estrutura dendrítica (regiões identificadas como 2XAR, 2YAR, 2ZAR) e precipitados.



Figura 3. Macrografias de diferentes regiões do anodo B. Observa-se diferente tamanho de grão e com diferente quantidade de precipitados em a), b) e c) (50X).

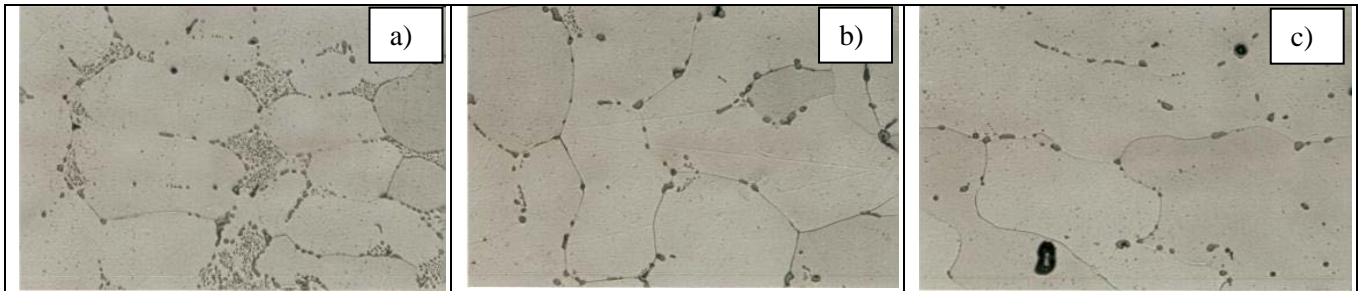


Figura 4. Micrografias de diferentes regiões do anodo B. Em a) algumas regiões apresentam estrutura eutética. Em b) e c) observa-se a matriz de cobre com precipitados em contornos de grão (200X).

Após observação das macrografias e micrografias dos anodos A e B, foi possível verificar que:

- Cada região do anodo analisada apresentou características diferentes em função da velocidade de resfriamento as quais esteve submetida.
- O anodo A apresentou tipicamente uma microestrutura dendrítica. O anodo B apresentou principalmente precipitados nos contornos de grão. Essa diferença de microestrutura é explicada pela diferença do teor de oxigênio dos anodos examinados.

Vargas et al (2003) determinaram em quatro tipos diferentes anodos, três regiões de características, as quais são dependentes da velocidade de resfriamento. Cada região apresenta diferente tamanho de grão e quantidade de óxido de cobre Cu_2O . A área do anodo que solidifica em contato com o ar apresentou grãos equiaxiais. A área central do anodo também apresentou grãos equiaxiais, mas com menor tamanho que os grãos apresentados na área em contato com o ar. A área que solidifica primeiro (área em contato com o molde) apresenta grãos colunares. Nos dois anodos examinados metalograficamente, também foram determinadas três regiões com diferentes tamanhos de grão, mas não foi observada estrutura de grãos colunares na região do anodo em contato com o molde.

Através de ensaios eletroquímicos, Vargas et al (2003) correlacionaram o tamanho de grão e a quantidade de Cu_2O de cada área sobre a dissolução dos anodos. A área com maior quantidade de Cu_2O apresenta maior tendência à passivação e a área com maior tamanho de grão reduz a susceptibilidade à passivação. A literatura especializada também reporta a influência do Cu_2O sobre a dissolução não uniforme de anodos de cobre e a passivação (PLEKHANOV et al, 2003).

3.2 Caracterização Química

Foi realizada análise química das regiões dos anodos conforme desenho da figura 1. Os anodos são posicionados nas células eletroquímicas intercalados com os catodos. Os resultados da composição química de cada região dos anodos A e B são apresentados nas figuras 5 a 8. Observa-se dessas figuras que cada elemento apresenta diferente teor de impurezas em função da região do anodo analisada. Foi observado nas figuras 5 e 7 que a maior concentração de oxigênio para os anodos A e B ocorrem nas regiões perto do contato com o ar. Esse resultado é coerente com o as análises metalográficas que mostraram maior quantidade da estrutura dendrítica. Já para o caso do arsênio a situação foi diferente, os maiores teores ficaram para as regiões do anodo em contato

com o molde. Situação semelhante foi observada para o antimônio. Para o caso do níquel não foi observada significativa diferença de composição química segundo a região analisada.

Da figura 6 e 8 foi observado que a maior concentração de ferro ocorre para as regiões do anodo em contato com o ar, enquanto que para a prata a maior concentração foi para as regiões do anodo em contato com o molde. Para o caso do bismuto e selênio não foi observado o mesmo padrão. Em geral, as impurezas no anodo podem existir como solução sólida com a matriz de cobre (Ni, As, Sb e Ag) ou como fases precipitadas nos contornos de grão e compostos intermetálicos (Bi, Pb, Se e S), dependendo do teor de impurezas. Compostos que podem ser encontrados em anodos de cobre são: Cu_2Se , Cu_2S , NiO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , Cu_3As , Sb_2O_3 , etc (Noguchi et al., 1987). A forma como essas impurezas estão presentes no anodo influenciam quantitativamente e qualitativamente a eletroquímica da dissolução do anodo de cobre. Quando o anodo apresenta o composto Cu_3As , ocorre maior dissolução da matriz de cobre, por ser esse composto mais nobre. Quando é formada uma película de bismuto no contorno de grão durante a solidificação do anodo, este dissolve mais rapidamente que a matriz de cobre por ser menos nobre (Forsén e Lilius, 1987).

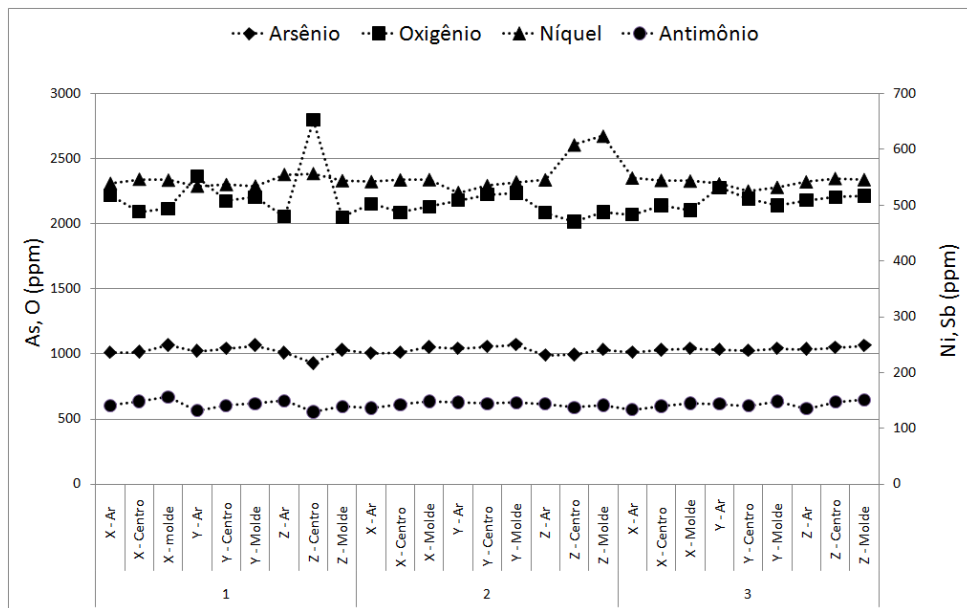


Figura 5. Variação dos teores de As, O, Ni e Sb para o anodo A em função da região analisada.

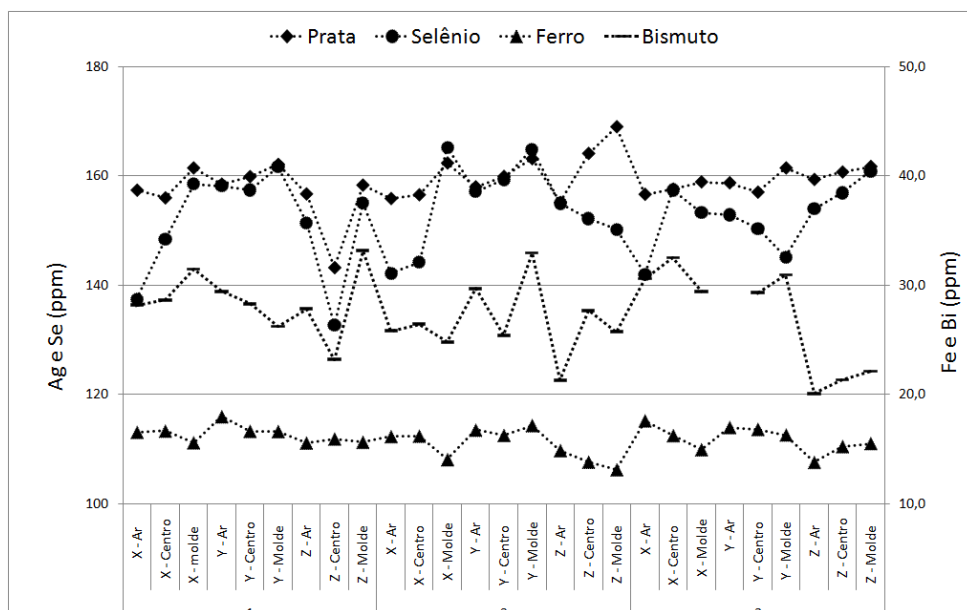


Figura 6. Variação dos teores de Ag, Se, Fe e Bi anodo A em função da região do anodo analisada.

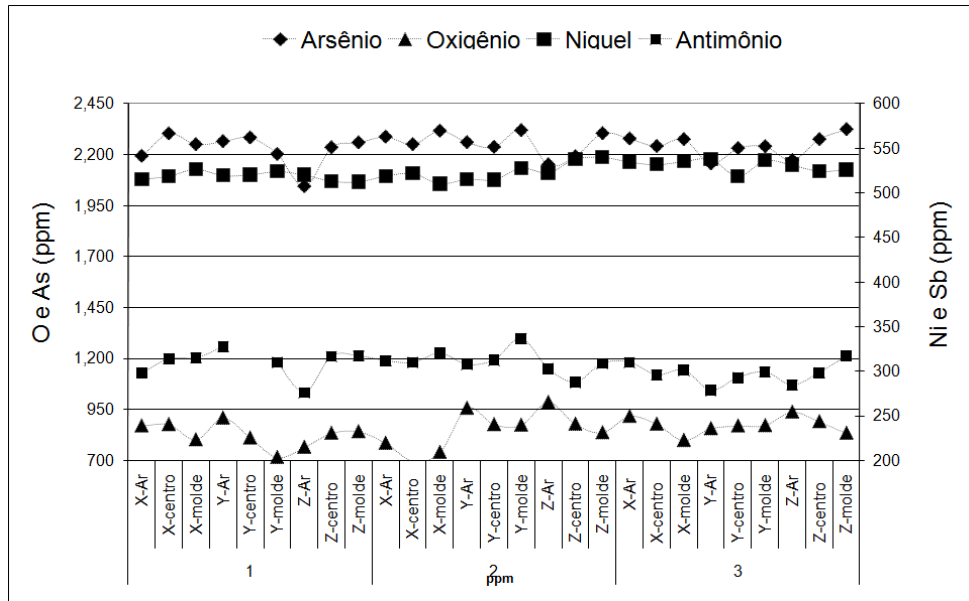


Figura 7. Variação dos teores de As, O, Ni e Sb para o anodo B em função da região analisada.

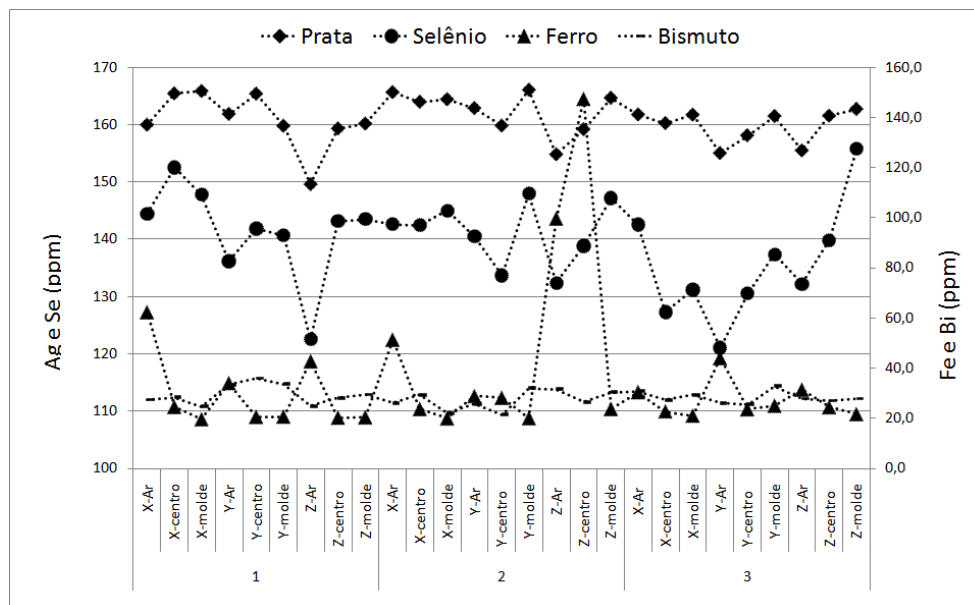


Figura 8. Variação dos teores de Ag, Se, Fe e Bi anodo B em função da região do anodo analisada.

4. CONCLUSÕES

A microestrutura de cada região do anodo está fortemente relacionada com a sua composição química. A maior impureza do anodo é o oxigênio e, dependendo de seu teor, determina as características microestruturais.

As impurezas do anodo estão presentes de diversas formas: em solução sólida, como inclusões ou como partículas precipitadas na matriz ou nos contornos de grão. A região do anodo que fica em contacto com o ar apresenta maior concentração de oxigênio e ferro, enquanto que a região do anodo em contacto com o molde apresenta maior concentração de arsênio, antimônio e prata.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Forsén, O., Lilius, K. Solidification and Electrolysis of Copper Anodes Containing Nickel. The Electrorefining and Winning of Copper. Edited by J. E. Hoffman et al. The Metallurgy Society. p. 47- 69. 1987.
- Krusmark, T. F., Young, S.K. and Lo Faro, J. Impact of Anode Chemistry on High Current Density Operation at Magma Copper's Electrolytic Refinery. Copper 95-Cobre 95. Volume III – Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper. p. 189-205.
- Noguchi, F., Iida, N., Nakamura, T., Ueda, Y. Behavior of Anode Impurities in Copper Electrorefining. In: COPPER 1991-COBRE 1991. Volume III- Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper. Santiago, Chile. Editado por Dutrizac, J.E. e Clement, C.G. p 391-403.
- PLEKHANOV, K.; ASHIKHIN, V.; KORYAKIN, V.; RUDOY, V.; OSTANIN, N.; YAKOVLEV, K. Reasons for irregular anode dissolution. In: COPPER 2003-COBRE 2003. Volume V-Copper Electrorefining and Electrowinning. Santiago, Chile. Editado por Dutrizac, J.E. e Clement, C.G. p 639-649.
- Stelter, M., Bombach, H. Investigations on Copper Electrorefining at High Current Densities. Copper 2003-Cobre 2003. Volume V. Edited by Dutrizac and Clement. P. 555-567.
- Vargas, C.; Cifuentes, G.; Bustos, O.; Morales, R. Characterization and electrochemical behavior of commercial copper anodes under simulated electrorefining conditions. In: COPPER 2003-COBRE 2003. Volume V-Copper Electrorefining and Electrowinning. Santiago, Chile. Editado por Dutrizac, J.E. e Clement, C.G. p 327-337.