

DIMINUIÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO NA ELETRORRECUPERAÇÃO DE ZINCO ATRAVÉS DO USO DE ADITIVOS ORGÂNICOS

A. J. B. Dutra¹; E. C. L. Vaamonde²

As células convencionais usadas na eletrorrecuperação de zinco consomem cerca de 3,3 kWh/kg de energia elétrica. Mais da metade desta energia é consumida pela reação anódica de desprendimento de oxigênio. Economias de energia de até 10% foram obtidas em escala de laboratório com o uso de alguns reagentes orgânicos que despolarizam o anodo, diminuindo sua contribuição de cerca de 100 a 300 mV no potencial global da célula, sem que seja necessário modificar o projeto das células já existentes. São apresentados, neste trabalho, o efeito do metanol, etanol, ácido acético e etileno glicol na despolarização de anodos de chumbo comercial e de chumbo com 0,4% de prata em eletrólitos de composição próxima da usada industrialmente.

REDUCTION OF ENERGY CONSUMPTION IN ZINC ELECTROWINNING USING ORGANIC ADDITIVES

The conventional cells used in zinc electrowinning consume about 3,3 kWh/kg of electric energy. More than half of this energy is expended by the anodic reaction of oxygen evolution. Power savings up to 10% were achieved, in laboratory scale, by anode depolarization with organic additives, which diminishes the anodic component of the overall cell voltage by 100 to 300 mV, without modifications in the cell design. This paper presents the effect of methanol, ethanol, acetic acid and ethylene glycol in the depolarization of lead and lead-silver (0.4%) anodes in electrolytes similar to the used in zinc plants.

¹ Eng^o Metalúrgico, M.Sc., D.Sc., Professor Adjunto da COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68505, Rio de Janeiro - RJ.

² Aluno do 5^o ano do Depto. de Eng^a. Metalúrgica da UFRJ.

INTRODUÇÃO

A eletrorrecuperação de zinco a partir de soluções ácidas de sulfato, atingiu nas últimas décadas níveis de eficiência de corrente razoavelmente elevados, graças aos procedimentos de purificação do eletrólito que, além de evitar reações paralelas no catodo, minimizam a contaminação do zinco depositado. Contudo, o consumo energético de 3,2 a 3,5 kWh por kg de zinco produzido, ainda é bastante elevado.

A reação anódica é a grande responsável pelo alto consumo de energia dos processos de eletrorrecuperação de metais (1); no caso do zinco, contribui com mais de 50% da tensão aplicada entre os eletrodos. Assim, não é difícil perceber que para se obter reduções substanciais no consumo energético de uma célula eletrolítica, o processo anódico convencional deve ser modificado. A esse respeito, existem na literatura duas alternativas: o uso de eletrodos catalíticos (2) e o uso de reagentes químicos que desloquem o potencial da reação anódica para valores mais baixos (3,4). A primeira alternativa esbarra nos custos de fabricação dos anodos, que são tão elevados que ainda não se justificam perante a economia energética conseguida (5). A segunda alternativa parece ser mais promissora a curto prazo, pois não implica em modificações no projeto das células já existentes, dependendo apenas da análise custo-benefício associada ao uso de um determinado reagente.

O objetivo deste trabalho é testar o efeito de alguns reagentes orgânicos no potencial da reação anódica de desprendimento de oxigênio sobre anodos à base de chumbo e verificar quais deles podem vir a ser benéficos na eletrorrecuperação de zinco.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os testes eletroquímicos foram realizados numa célula convencional, de um litro de volume, utilizando-se três eletrodos. O eletrodo de trabalho constituiu-se de um disco de chumbo ou liga chumbo-prata (0,4% em prata) com 6,4 mm de diâmetro; o eletrodo auxiliar foi uma tira de alumínio com aproximadamente 7 cm² de área; o eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl. As curvas de polarização foram traçadas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato Radelkis OH-405 e um registrador X-Y, Houston Omnigraph RE 0089. Os potenciais foram monitorados com um eletrodo de alta impedância. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Nos testes galvanostáticos a densidade de corrente foi de 45 mA/cm².

O eletrólito, contendo 60 g/l de Zn e 100 g/l de H₂SO₄, foi preparado a partir de reagentes de pureza analítica. Foram verificados os efeitos dos seguintes aditivos: ácido acético, etanol, metanol e etileno glicol.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram o efeito da adição de alguns reagentes orgânicos no potencial anódico durante a eletrólise galvanostática do sulfato de zinco, com 100 g/l de ácido sulfúrico livre, com anodos de chumbo e chumbo-prata (0,4%) respectivamente. Pode ser observado que, tanto no anodo de chumbo, como no de chumbo-prata, adições de reagentes orgânicos causaram uma diminuição do potencial anódico, sendo que os álcoois, particularmente o etileno glicol, proporcionaram os melhores resultados. A explicação para este comportamento é que o metanol, o etanol e o etileno glicol são oxidados em potenciais inferiores ao da oxidação da água (1,23 Vvs.EPH), principal reação anódica nos processos de

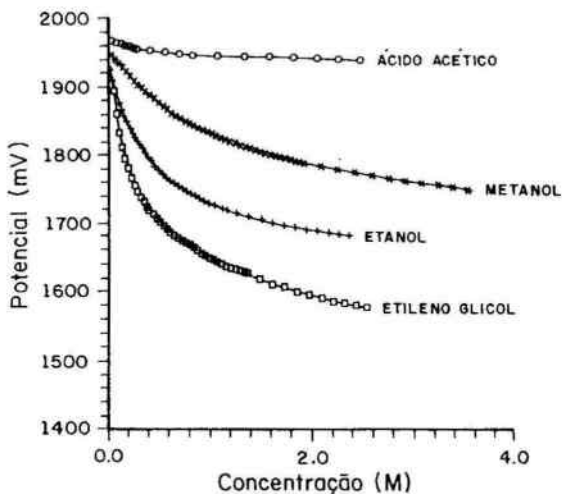


Figura 1 - Efeito da concentração de aditivos orgânicos no potencial de um anodo de chumbo puro.

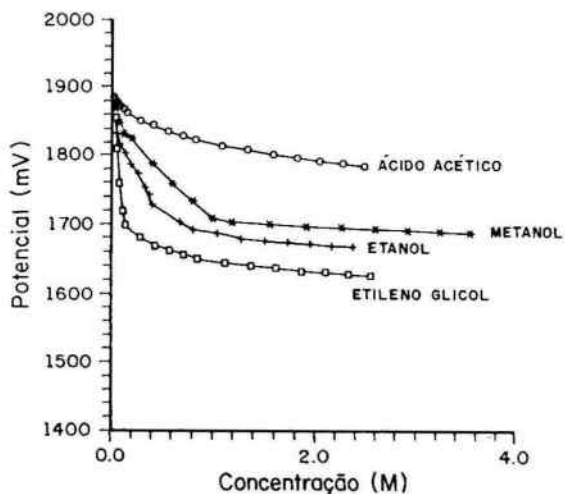
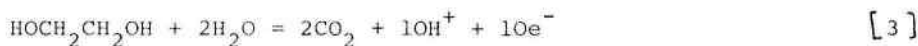
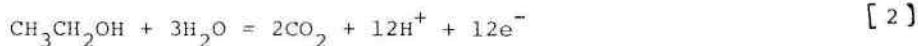


Figura 2 - Efeito da concentração de aditivos orgânicos no potencial de um anodo de chumbo-prata (0,4%).

eletrorrecuperação em meio sulfúrico, dando origem a um potencial misto, cujo valor está situado entre o potencial de oxidação da água e o do reagente orgânico. As reações [1], [2], [3] e [4] representam respectivamente a oxidação do metanol, do etanol, do etileno glicol e da água.



Pode ser observado que o produto da oxidação completa dos álcoois é CO_2 gasoso e íons H^+ ; assim a química do processo deve permanecer inalterada, a menos do balanço dos íons H^+ , o que pode ser corrigido com a adição de reagentes adequados.

Além do consumo dos reagentes orgânicos pela reação anódica, é de se esperar que ocorram perdas por volatilização, devido a alta pressão de vapor desses reagentes, associada às condições da célula industrial (temperatura de 35°C e fluxo contínuo do eletrólito em cubas abertas). O etileno glicol, como pode ser observado na Tabela I, é o reagente com maior temperatura de ebulição, sendo portanto o menos suscetível a perdas por volatilização.

A Tabela II, cujos dados foram extraídos das Figuras 1 e 2, mostra o efeito do etileno glicol na redução de tensão de uma célula eletrolítica para recuperação de zinco convencional, onde a tensão aplicada entre os eletrodos é de 3,5 V (1).

Como pode ser observado na Tabela II, as reduções de tensão obtidas para concentrações de etileno glicol superiores a 1 M, são muito pequenas, em comparação com as obtidas para

Tabela I - Temperaturas de ebulição de alguns reagentes orgânicos (6).

Reagente	Fórmula	Temperatura de Ebulição (°C)
Metanol	CH_3OH	64,7
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78,4
Etileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	197,3

Tabela II - Efeito da concentração de etileno glicol na redução de tensão.

Concentração (M)	0,2	0,4	0,6	1,0	2,0	2,6
Redução de Tensão em Anodos de Pb-Ag (%)	5,4	7,0	8,0	9,7	10,6	11,1
Redução de Tensão em Anodos de Pb-Ag (%)	6,0	6,4	6,7	7,1	7,6	7,7

concentrações até 1 M de etileno glicol, de modo que esta concentração pode ser fixada como um limite superior para a utilização desse reagente.

A Figura 3 mostra o efeito do etileno glicol na curva de polarização anódica de um eletrodo de chumbo-prata (0,4%), num eletrólito contendo 60 g/l de Zn e 100 g/l de H_2SO_4 , a temperatura ambiente. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

Pode ser observado na Figura 3, que o etileno glicol desloca a curva de polarização do anodo de chumbo-prata de cerca de 200 mV, para valores de potencial mais baixos, ao longo de toda a faixa de densidades de corrente. Este efeito, como já foi comentado anteriormente, pode ser atribuído à oxidação do etileno glicol, que ocorre paralelamente à oxidação da água.

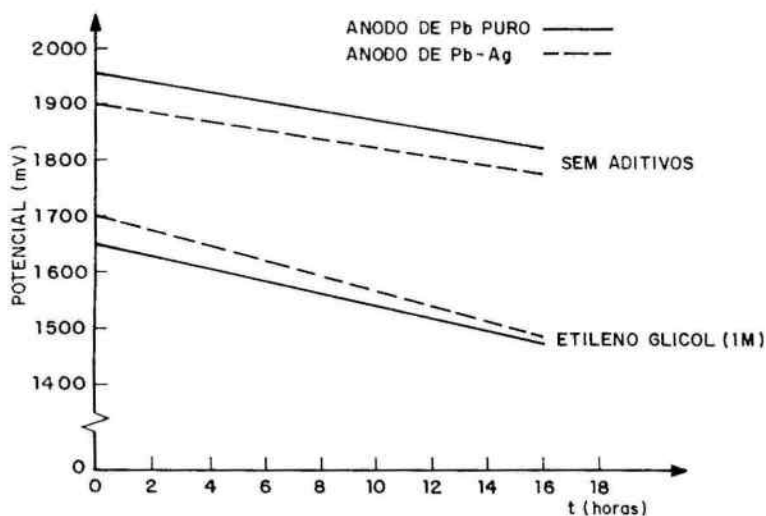


Figura 4 - Efeito do etileno glicol no potencial anódico em função do tempo.

também com eletrólitos industriais, quando a influência do íon Mn^{2+} e das impurezas do banho no potencial anódico e na durabilidade dos anodos poderá ser avaliada.

Os resultados obtidos neste trabalho, estão de acordo com os dados existentes na literatura (3,4), exceto pelo ácido acético, que nas condições testadas, não levou a resultados positivos. Por outro lado, os testes realizados com o etileno glicol produziram melhores resultados que os obtidos por Buttinelli (4).

Como observação final, de caráter genérico, é interessante relatar que na presença de álcoois, o desprendimento de gases no anodo se dá de modo mais homogêneo, e na forma de bolhas menores que as observadas na ausência de aditivos.

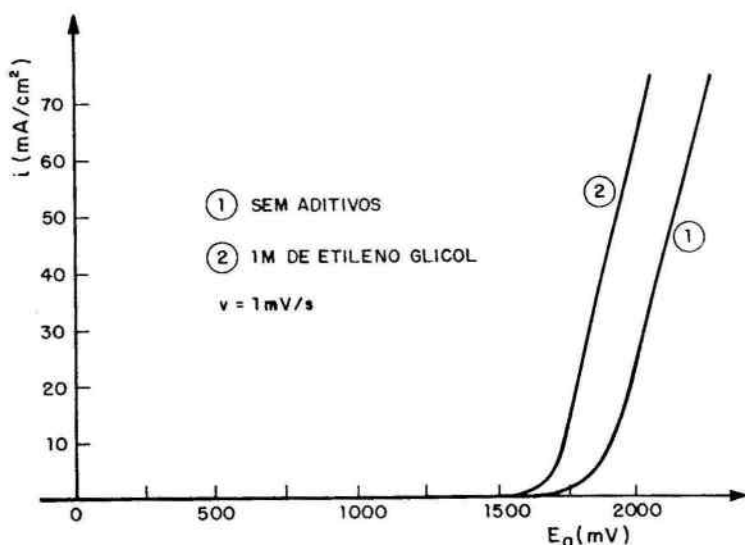


Figura 3 - Efeito do etileno glicol na polarização do anodo Pb-Ag (0,4%).

A Figura 4 mostra o efeito do etileno glicol (1M) no potencial anódico em função do tempo, para anodos de chumbo e chumbo-prata.

Pode ser observada uma diferença de cerca de 300 mV no potencial anódico, sem aditivos e com a adição de etileno glicol, ao longo de dezesseis horas de eletrólise; diferença essa, que tendeu a aumentar no decorrer dos ensaios. Durante este tempo, não foi observado nenhum indício da perda de atividade do etileno glicol. Embora a duração dos testes tenha sido muito pequena em comparação com a vida útil de um anodo numa célula industrial, os resultados obtidos são promissores e estimulam a execução de testes adicionais com maior duração e

CONCLUSÕES

1. Dos reagentes testados, apenas o ácido acético não apresentou reduções relevantes no potencial anódico.
2. O etileno glicol foi o reagente mais eficiente na redução do potencial anódico, proporcionando reduções no potencial anódico de até 300 mV, para anodos de Pb-Ag, e de até 350 mV, para anodos de Pb, ao final de dezesseis horas de eletrólise.
3. Os resultados obtidos nesta investigação preliminar, estimulam o prosseguimento do trabalho, para se avaliar o comportamento do etileno glicol em testes de longa duração e em eletrólitos industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dutra, A. J. B., Alternativas para a Diminuição do Consumo Energético na Eletrorecuperação de Metais em Soluções Aquosas, XV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, São Lourenço, MG, setembro de 1992.
2. Brewer, G., Debrodt, H., Herbst, H. and Mader, L., Sintered Titanium Anodes in Metal Electrowinning. In: Robinson, D. J. and James, S. E. (Eds.), Anodes for Electrowinning, TMS, Warrendale, PA, 1984, pp.101-112.
3. Duby, P. F. and Scott, J. A., Fuel Assisted Metal Electrowinning. In: Bautista, R. G. and Wesely, R. J. (Eds.), Energy Reduction Techniques in Metal Electrochemical Processes, TMS, Warrendale, Pa, 1985, pp. 339-352.
4. Buttinelli, D., Reduction of Energy Consumption in Zinc Electrowinning by Anode Depolarization with Organic Additives. In: Bautista, R. G. and Wesely, R. J. (Eds.), Energy Reduction Techniques in Metal Electrochemical Processes, TMS, Warrendale, PA, 1985, pp. 319-330.

5. Koziol, K. R. and Wenk, E. F., The Advantages of Coated Titanium Electrodes for Electrowinning Processes of Different Metals. In: Robinson, D. J. and James, S. E. (Eds.), Anodes for Electrowinning, TMS, Warrendale, PA, 1984, pp. 87-100.
6. Perry, R. H. and Chilton, C. H., Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1973.