

# MÉTODOS DE CONTROLE DA ADITIVAÇÃO EM UMA REFINARIA DE COBRE ELETROLÍTICO

D. C. R. Alves<sup>1</sup>, J. L. R. Bravo<sup>1</sup>, V. L. S. Borges<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Divisão de Tecnologia e Processos Químicos, Paranapanema S.A.  
Via do Cobre, 3.700, Área Industrial, Dias D'Ávila, BA, 42850-000. e-mail:  
[dalves@paranapanema.com.br](mailto:dalves@paranapanema.com.br)

## RESUMO

Um dos desafios encontrados no eletrorefino do cobre é do controle de aditivos no banho eletrolítico, que tem contribuição decisiva na qualidade do depósito e, conseqüentemente, na produtividade. Na literatura, podem ser encontrados vários estudos de métodos de monitoramento dos aditivos, devido à alta complexidade em se entender, de fato, os complexos fenômenos de interação entre os aditivos durante este processo eletroquímico.

Dados levantados entre os anos de 1991 e 2010 mostram que 14% das refinarias de cobre pesquisadas usam um aparato, denominado de Collamat, para o monitoramento do aditivo “cola”, expressando o resultado em concentração do aditivo no banho, enquanto 7% das refinarias de cobre usam um aparato, denominada de Reatrol, para o monitoramento do aditivo tiouréia, expressando o resultado em concentração do aditivo no banho.

Algumas refinarias utilizam métodos poucos sofisticados para o monitoramento de aditivos: a cola é avaliada indiretamente pela verificação do sobrepotencial catódico, em função do fenômeno de polarização; a tiouréia é verificada em laboratório por método químico complexo, muito demorado. Outras refinarias não avaliam nem um nem outro aditivo pelos métodos citados, mas tão somente confiam na experiência do operador em determinar se a dosagem e a combinação dos aditivos estão adequadas, tratando-se, portanto de uma forma pouco precisa de controle. Este *paper* relata a experiência da refinaria de cobre da PARANAPANEMA S.A. no desenvolvimento de método da avaliação da cola pela verificação do sobrepotencial.

**PALAVRAS-CHAVE:** aditivação; monitoramento; polarização; sobrepotencial.

## 7. INTRODUÇÃO

No processo de eletrorefino do cobre, o eletrólito é uma solução ácida de  $\text{CuSO}_4$ , contendo cerca de 40 a 50g/l de Cu e 160 a 200g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , além de impurezas como Ni, As, Fe, Sb e Bi, provenientes do ânodo. São adicionados aditivos no eletrólito, de forma a se obter cátodos com superfícies regulares e lisas. A ausência desses reagentes provoca deposição irregular, em forma de cristais grosseiros, de aderência pouco rígida, e porosa, por onde penetram lama anódica e eletrólito, tornando a qualidade do cobre inaceitável, devido às inclusões de impurezas indesejáveis.

Um dos reagentes mais comumente adicionados ao eletrólito é a cola, que é um composto de proteínas naturais. A cola é dissolvida em água e adicionada ao eletrólito na razão de 20 a 160g/t de cobre. Este aditivo diminui o tamanho dos cristais de cobre, propiciando uma deposição uniforme, rigidamente aderente e isenta de poros, impedindo, com isso, a oclusão de impurezas, o que reduz a possibilidade de curto-circuito entre os eletrodos. Entretanto, por ser molécula orgânica não condutora, provoca um aumento da voltagem necessária para a deposição, acarretando maior consumo de energia.

A tiouréia, juntamente com a cola, possui a propriedade de organizar a deposição do cobre. Ela atua na superfície do cátodo servindo de “transporte” para os íons de cobre através de um complexo. A ausência da tiouréia promove uma deposição irregular formando cátodos porosos e de baixa qualidade.

Um terceiro aditivo muito utilizado no eletrólito é o cloreto. Este tem a função de evitar a eletrodeposição da prata no cátodo. O cloreto reage precipitando a prata na forma de  $\text{AgCl}$ , a qual será incorporada à lama anódica. Alguns estudos informam (Knuutila *et al.*, 1987) que o cloreto também modifica a morfologia do depósito, sendo sua adição também importante para a obtenção de boa qualidade da superfície catódica.

Entende-se por polarização catódica o desvio do potencial de equilíbrio. A polarização pode ser dos tipos: por ativação, por concentração ou ôhmica. Conforme descrito por Ponte (2003), quando o eletrodo é recoberto com um filme pouco condutor, tal como uma camada de óxido, sulfato, sal insolúvel, graxa, gás ou outro material isolante, ou camada de líquido pouco condutora, a resistência dessas camadas é diferente da do eletrólito. Isto torna necessário um aumento no potencial aplicado para o processo de deposição. Portanto, no caso deste estudo, a polarização pode ser descrita como sendo do tipo ôhmica.

Para o entendimento do impacto da dosagem desses aditivos na polarização catódica, foi utilizada uma célula de teste de 10 litros, com a seguinte configuração: um ânodo de chumbo, um cátodo de cobre, um eletrodo de referência de cobre revestido por um tubo de fibra de vidro, um voltímetro e um retificador. A corrente aplicada à célula foi de 1,0A para a obtenção de uma densidade de corrente de  $140\text{A/m}^2$ . Os testes com a célula foram efetuados em laboratório e, posteriormente, na planta de eletrorefino do cobre da PARANAPANEMA S.A.

## 8. METODOLOGIA

A célula teste foi construída em fibra de vidro, tendo 31cm de altura, 20cm de comprimento e 16cm de largura, equivalendo portanto a um volume de aproximadamente 10l. O ânodo utilizado foi confeccionado em chumbo, o qual possuía 60mm de comprimento por 140mm de altura. O cátodo utilizado foi confeccionado em cobre, o qual possuía 70mm de comprimento por 100mm de altura. Como eletrodo de referência, foi utilizado um fio unifilar de cobre com 2mm de diâmetro.

A distância entre o ânodo e o cátodo foi ajustada para 55mm e a distância entre o eletrodo de referência e o cátodo para 4mm. Antes dos eletrodos serem posicionados na célula de polarização, estes foram lixados (# 600), lavados com água deionizada e secados. Os eletrodos foram secados com o auxílio

de um secador, por um período de três minutos. Depois disso, o cátodo foi pesado, utilizando-se uma balança analítica.

As soluções dos aditivos foram preparadas da seguinte forma: pesou-se a quantidade prevista no planejamento do teste; adicionou-se em um recipiente com água deionizada, aquecida a 40°C, e agitou-se por cinco minutos. Após isto, adicionou-se ao eletrólito. A solução foi levada à célula de teste, a qual se encontrava com a temperatura do eletrólito constante em aproximadamente 65°C.

A corrente para a eletrólise foi fornecida por um retificador de bancada, HP 6643A. As verificações das tensões foram efetuadas por meio do voltímetro da S&E Instrumentos de Testes e Medição, modelo IDT, tipo IAID3.

Cada ensaio teve a duração de seis horas, sem a circulação do eletrólito pela célula. Após sua finalização, retirou-se o cátodo da célula. O cátodo foi lavado com água deionizada e secado por 3 minutos, com o auxílio de um secador. Depois disso, este cátodo foi pesado na mesma balança utilizada anteriormente. Por fim, foi feito o registro fotográfico da superfície catódica. É válido lembrar que foi utilizado um cátodo diferente em cada teste. Além disso, mesmo com todos os contatos elétricos estando em perfeito estado, estes foram lixados antes de um novo teste ser iniciado.

## 9. RESULTADOS

### 3.1 Ensaios Laboratoriais

A partir dos valores típicos praticados na planta de eletrorefino do cobre da PARANAPANEMA S.A. para a concentração de aditivos no eletrólito, sendo 30mg/l para Cl<sup>-</sup>, 2mg/l para cola e 5mg/l para tiouréia, foi estabelecido um plano para os testes em bancada, conforme matriz apresentada na Tabela I.

Tabela I – Plano dos testes em bancada com a célula de teste.

Teste	Variáveis		
	Cloreto (Cl) (mg/l)	Cola (Col) (mg/l)	Tiouréia (Tio) (mg/l)
Branco	0	0	0
	0	2	0
	0	0	5
	30	0	0
Aditivação	30	2	3
	30	2	5
	30	2	8
	30	4	5
	30	6	5
	25	2	5
	35	2	5

A Figura 1 apresenta todas as curvas obtidas durante os testes realizados com a célula. As curvas estão relacionadas com as combinações de aditivos utilizados, como por exemplo, 30 Cl – 2 Col – 3 Tio, significando que a combinação 30ppm de cloreto, 2ppm de cola e 3ppm de tiouréia foi adicionada ao eletrólito. Observa-se que a cola é o aditivo que mais influenciou o mecanismo da polarização catódica. Além disso, pode-se observar também que ocorre polarização em concentrações muito elevadas de tiouréia. Por fim, verifica-se que o aditivo cloreto apresenta um efeito polarizante ao ser adicionado isoladamente, mas apresenta um comportamento despolarizante quando a sua concentração é elevada e na presença de outros aditivos.

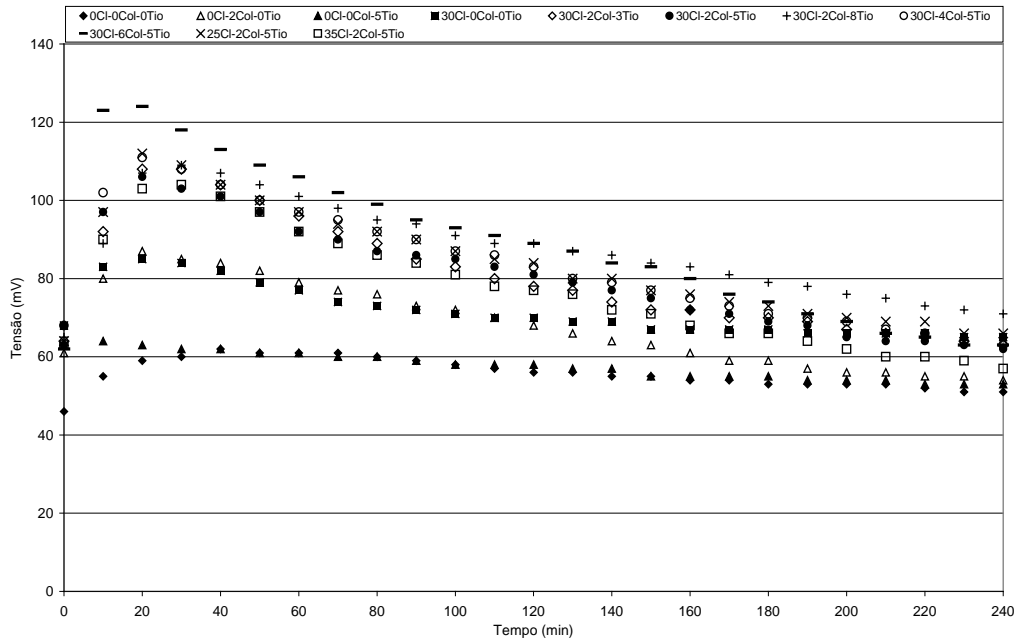


Figura 1 – Curvas obtidas durante o teste em bancada com a célula de teste.

### 3.2 Testes de Campo

A partir dos valores típicos praticados na planta de eletrorefino do cobre da PARANAPANEMA S.A. para as concentrações de aditivos no eletrólito de 2mg/l para cola, 5mg/l para tiouréia e 3mg/l para avitone, foi estabelecido um plano de dosagem, conforme a matriz apresentada na Tabela II. Foi considerada a adição de um aditivo de cada vez, com progressão de adição de 20%, como por exemplo: estando o eletrólito com 2mg/l de cola, 5mg/l de tiouréia e 3mg/l de avitone, adicionou-se 20% a mais de cola, deslocando sua concentração para 2,4mg/l.

Tabela II – Programa de dosagem de aditivos para o teste em campo com a célula de teste.

Aditivo	Concentração (mg/l)
Cola	2,0
	2,4
	2,8
	3,2
	3,6
	4,0
Tiouréia	5,0
	6,0
	7,0
	8,0
	9,0
	10,0
Avitone	3,0
	3,6
	4,2
	4,8
	5,4
	6,0

A Figura 2 apresenta os resultados de tensão entre cátodo e o eletrodo de referência para as dosagens de aditivos da Tabela II, de forma a se observar melhor o fenômeno.

De acordo com a Figura 2, pode-se observar que assim como os testes realizados em laboratório, mais uma vez o aditivo cola apresentou aumento de tensão medida no par cátodo e eletrodo de referência, conforme observado anteriormente por Knuutila *et al.* (1987). Além disso, este último teste confirmou mais uma vez a boa sensibilidade que a célula de teste possui com o aditivo cola. Pois para pequenos incrementos do aditivo cola na célula de polarização, pode-se perceber que o referido equipamento reage de forma imediata aos novos estímulos. A partir da Figura 2, pode-se constatar também que o aditivo tiouréia, diferentemente do aditivo cola, possui um efeito despolarizante, comportamento este também descrito anteriormente por Knuutila *et al.* (1987), sobre a célula de teste. De forma semelhante ao que havia sido constatado em testes de laboratório, foi possível constatar novamente o efeito polarizante do aditivo tiouréia para altas concentrações do referido aditivo.

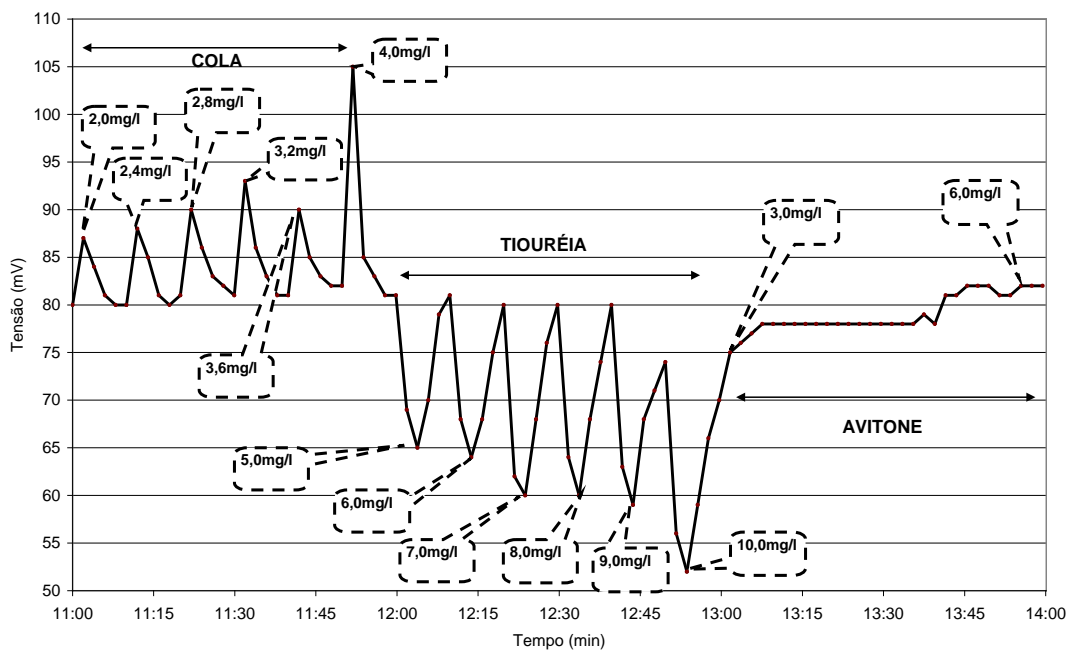


Figura 2 – Tensões do par cátodo versus eletrodo de referência da célula de teste, relacionada à programação de dosagem de aditivos da Tabela II.

Observa-se também que, após o início da aditivação com o aditivo avitone no eletrólito, houve uma mudança de patamar no efeito da polarização catódica. Entretanto, verifica-se, facilmente, que o patamar ao final da aditivação com o aditivo avitone é o mesmo patamar ao se iniciar o processo de aditivação com o aditivo cola, ou seja, o que ocorreu foi uma oscilação normal do processo, não observando nenhuma relação entre o aditivo avitone e o processo de polarização catódica.

Além dos testes com as dosagens de aditivos que foram apresentados na Tabela II, também foi realizado um acompanhamento da polarização, na célula de teste, com o eletrólito circulante em uma célula eletrolítica da planta de eletrorefino. Este teste teve uma duração de 70 dias, onde se verificou a faixa de trabalho de tensão no eletrólito industrial. Os resultados obtidos foram suficientemente bons para se tomar a decisão de instalar de forma definitiva a célula de teste no processo de eletrorefino do cobre da PARANAPANEMA S.A.

## 10. CONCLUSÕES

A partir da execução dos testes propostos para a avaliação dos aditivos sobre o efeito da polarização catódica, constatou-se que esta variável se constitui em um bom parâmetro para orientar a operação do processo de eletrólise do cobre com relação ao controle da concentração da cola no eletrólito.

Observou-se também que o aditivo cola possui uma relação direta com o fenômeno da polarização catódica. Sendo que quanto maior a concentração do aditivo cola no eletrólito, maior a polarização catódica medida na célula. Comprovou-se também que a célula de teste possui uma boa sensibilidade ao aditivo cola, pois para pequenos incrementos do aditivo no eletrólito, o equipamento responde satisfatoriamente bem.

Os resultados de campo obtidos para o aditivo tiouréia também foram muito próximos dos obtidos em testes em bancada, onde observa-se que, para concentrações normais de processo, o aditivo possui um efeito despolarizante, enquanto que para altas concentrações, o mesmo provoca um efeito polarizante.

Por fim, pode-se afirmar que após os testes com a célula de teste, ficou claro o quanto este equipamento poderá ser útil a planta de eletrorefino de cobre da PARANAPANEMA S.A., devido ao fato de se poder direcionar as ações da equipe de operação para um melhor controle da concentração de aditivos presentes no eletrólito, principalmente o aditivo cola.

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Collins, D. W., Hiskey, J. B. Additive monitoring and interactions during copper electroprocessing. Proceedings of the Copper 99 International Conference, v. III, p.461-477, Phoenix, EUA, 1999;

Knuutila, K., Forsen, O., Pehkonen, A. The effect of organic additives on the electrocrystallization of copper. Proceedings of the Symposium sponsored by the TMS Copper, Nickel, Cobalt, Precious Committees, and held at the TMS 116<sup>th</sup> Annual Meeting, p. 129-143, Denver, EUA, 1987;

Ponte, H. A. Eletroquímica aplicada a corrosão, Curitiba, Brasil, 2003;

Winand, R., Degrex, M., Bastin, V. Copper electrocrystallization and the continuous monitoring of electrorefining additives. Proceedings of the Copper 91 International Symposium, v. III, p.341-354, Ottawa, Canadá, 1991.