

## Recuperação de Cobre Eletrolítico a partir de Solução Gasta de Cubas de Eletrodeposição em meio Cianídrico

<sup>1</sup>Achilles Junqueira Bourdot Dutra, <sup>2</sup> Genilda Pressato da Rocha, <sup>1</sup> Felipe Ramalho Pombo

<sup>1</sup> COPPE/UFRJ-PEMM

e-mail: [adutra@metalmat.ufrj.br](mailto:adutra@metalmat.ufrj.br), [pombo@metalmat.ufrj.br](mailto:pombo@metalmat.ufrj.br)

<sup>2</sup> Casa da Moeda do Brasil

e-mail: [gpressato@ig.com.br](mailto:gpressato@ig.com.br)

---

### RESUMO

Eletrólitos cianídricos, apesar de sua alta toxicidade, são amplamente empregados pelas indústrias de eletrorecobrimento devido à qualidade dos depósitos metálicos obtidos. No caso dos depósitos de cobre sobre aço-carbono, após algum tempo de operação contínua, o teor de impurezas, especialmente o de carbonatos alcança valores indesejáveis, prejudicando a qualidade do depósito metálico e tornando, portanto, o banho inadequado. Dessa forma, é gerado um efluente denominado sangria que requer tratamento para descarte seguro. Nesse trabalho foi avaliada a possibilidade de se recuperar eletroliticamente o cobre dessa solução de modo a se reutilizar o cobre contido e simultaneamente destruir parte do cianeto, diminuindo a carga tóxica do efluente. Recuperações de cobre em torno de 99,9% e oxidação de 99% do cianeto foram obtidas após cinco horas de eletrólise a 50°C com uma densidade de corrente de 9,4A/cm<sup>2</sup>, a partir de um litro de efluente contendo 26g/L de cobre e 27g/L de cianeto total.

**Palavras chaves:** Cobre, cianeto, eletrorecuperação, efluente.

---

## Electrolitic Copper Recovery from Cyanide Spent Electroplating Solutions

### ABSTRACT

Despite their toxicity, cyanide electrolytes are widely used by electroplating industries due the high quality of the metallic deposits. In the copper deposition on mild steel, after relatively long periods of continuous operation the build up of impurities, especially carbonates, reach undesirable values, decreasing the deposit quality and turning the solution unsuitable for its purpose. Then, a waste solution known as bleed, which requires treatment for a safe discard, is generated. In this paper, the possibility of simultaneous copper electrowinning and cyanide oxidation from this effluent, decreasing its hazardousness was evaluated. Copper recoveries around 99.9% and oxidation of 99% of the cyanide were achieved, from an effluent containing 26g/L of copper and 27g/L of cyanide after a five-hour electrolysis at 50°C with a current density of 9.4 A/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** Copper, cyanide, electrowinning, effluent.

---

## 1 INTRODUÇÃO

O eletrorecobrimento com cobre a partir de eletrólitos cianídricos apresenta algumas vantagens sobre outros banhos como, por exemplo, a formação de depósitos aderentes e de espessura uniforme e morfologia com granulação fina [2]. Por isso, a maior parte dos banhos de cobre utilizados no recobrimento eletrolítico faz uso de soluções cianídricas, a despeito de sua reconhecida toxicidade [6] e baixos limites para descarte no meio-ambiente [3], o que implica na necessidade de tratamento cuidadoso dos efluentes gerados no processo. Neste caso, dois tipos de efluentes são usualmente gerados: um diluído e outro concentrado. O primeiro é decorrente da lavagem das peças após a deposição, contendo algumas centenas de miligramas por litro de cobre e cianetos. O segundo é devido ao acúmulo de contaminantes no banho eletrolítico após algum tempo de operação, levando ao descarte periódico ou contínuo do eletrólito contaminado contendo dezenas de gramas por litro de cobre e cianetos. No caso dos banhos cianídricos para eletrodeposição de cobre, o

acúmulo excessivo de carbonatos prejudica a qualidade do depósito metálico, reduz a faixa operacional de densidade de corrente catódica, produz depósitos ásperos, diminui o brilho do depósito, diminui a eficiência de corrente e aumenta a viscosidade do banho [7]. Esse aumento na viscosidade do banho leva a uma maior perda de eletrólito por arraste durante a remoção das peças das cubas e lavagem das mesmas.

Na Casa da Moeda do Brasil, o processo de eletrodeposição de cobre é usado na fabricação de moedas de um e cinco centavos a partir de um banho contendo 25-27g/L de cobre, 12-14g/L de KOH, 11-13 g/L de KCN, 2,5% (Vol.) de abrillantador e até 350g/L de  $K_2CO_3$ . Quando o teor de carbonato de potássio ultrapassa o limite estabelecido, parte do banho é repostado e um efluente concentrado é enviado para a unidade de tratamento de efluentes, onde é tratado pelo processo de cloração alcalina [4] para oxidação do cianeto e precipitação do cobre e outros metais na forma de hidróxidos, formando um resíduo sólido perigoso (classe D).

O processo eletrolítico surge como alternativa interessante por permitir a oxidação anódica do íon cianeto e a recuperação catódica do cobre [5] e de outros metais como o ouro e a prata [9, 10, 12]. Esses pesquisadores utilizaram eletrodos porosos como carbono vítreo reticulado ou feltro de carbono para a remoção de metais de soluções diluídas em concentrações inferiores a 1g/L no caso do cobre e de 5 a 30mg/L no caso do ouro e prata. Em todos os casos a eficiência de corrente cai com a recuperação do metal. Lu *et al.* (2002) [5] obtiveram uma recuperação de 40% do cobre com uma eficiência de corrente variando de 50 a 80%. Stavart *et al.* (1999) [12] obtiveram eficiências de 6 a 12% para recuperações superiores a 90% do ouro contido na solução, além de uma redução substancial do teor de cianeto livre na mesma.

No caso de soluções mais concentradas, os eletrodos porosos, apesar de eficientes no tratamento de soluções diluídas, apresentam o inconveniente de serem entupidos rapidamente pelo metal depositado, bloqueando o fluxo da solução. Nesse caso, outros tipos de eletrodos devem ser empregados [8].

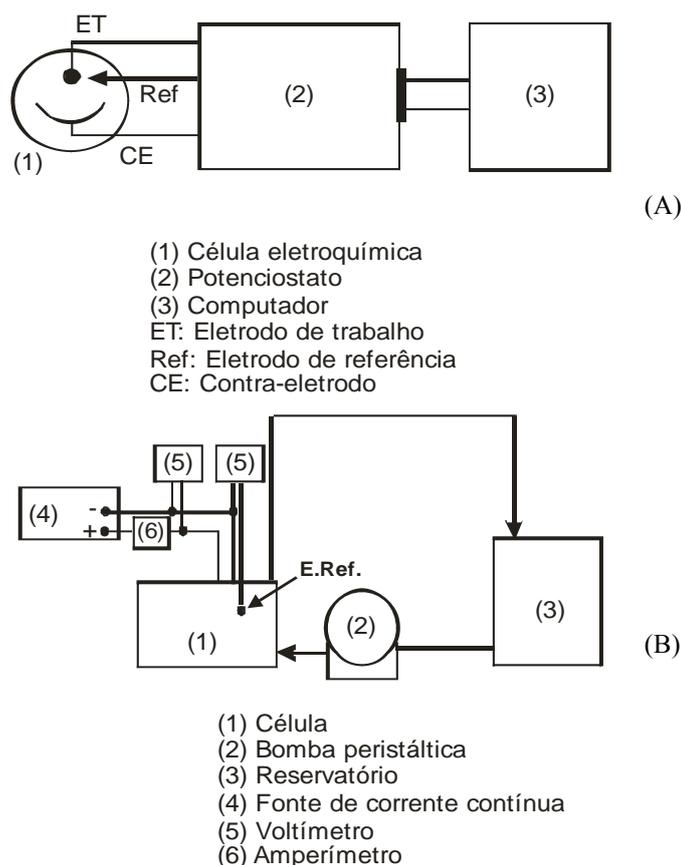
O objetivo desse trabalho foi testar o desempenho de uma célula eletrolítica com catodos na forma de chapas e de telas de aço inoxidável para a recuperação do cobre e oxidação do cianeto contido na sangria de células eletrolíticas industriais de modo a reduzir a quantidade de reagentes empregados e de resíduos sólidos gerados na estação de tratamento de efluentes.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados testes voltamétricos, empregando um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A, acoplado a um microcomputador com o software m270, para aquisição e tratamento de dados, para se obter informações a respeito dos potenciais de deposição das espécies presentes em solução. A célula de vidro empregada nos testes voltamétricos era composta de três partes: um compartimento central onde se encontrava o eletrodo de trabalho, um disco rotatório de aço inoxidável; o capilar de Luggin, onde se encontrava o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e finalmente o compartimento do contra-eletrodo (espiral de platina) que era separado do compartimento central por uma placa de vidro sinterizada, que funcionava como um separador mecânico, evitando a mistura das espécies formadas em cada um desses compartimentos. O esquema da aparelhagem experimental usada nos testes voltamétricos é apresentado na Figura 1(A). O eletrodo de trabalho era de aço inoxidável com 1cm<sup>2</sup> de área exposta, e a velocidade de rotação utilizada foi de 1500rpm, a menos que outra tenha sido mencionada. A varredura de potencial foi realizada numa taxa de 3mV/s. Antes de cada teste voltamétrico purgou-se a solução com nitrogênio durante cerca de 40 minutos para se remover o oxigênio dissolvido.

Nos testes para a remoção eletrolítica do cobre foi utilizada uma célula de acrílico com apenas um compartimento e com um volume de 500mL, alimentada por um reservatório de modo a tratar 1,0L de solução. O esquema da célula e dos acessórios utilizados podem ser observados na Figura 1(B). Foram utilizados cinco anodos e quatro catodos com espaçamento de 1,0cm. Para os catodos, foram utilizadas chapas de aço inoxidável AISI 304 com área de 74cm<sup>2</sup> por catodo (4,8cm x 7,7cm) ou telas do mesmo material dobradas seis vezes de modo a estender a área catódica específica, atingindo dessa forma 477,36cm<sup>2</sup> por catodo. Como anodos foram utilizadas telas de titânio revestidas com óxidos de irídio e tântalo. A área de cada anodo foi de 88cm<sup>2</sup>.

As soluções utilizadas, contendo 26g/L de cobre (na forma de  $K_2Cu(CN)_3$ ), 13g/L de KOH, 12g/L de KCN, 350g/L de  $K_2CO_3$  e 2,5% p/v de intensificador de brilho, foram preparadas em laboratório a partir de reagentes de grau analítico simulando a composição da sangria de uma linha de eletrodeposição de cobre. A temperatura foi de 50°C e a vazão da solução de 0,27L/min., a menos que outra tenha sido mencionada. A concentração do cobre foi monitorada pela técnica de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro modelo EspectraAA 200 Varian e também pela pesagem dos catodos antes e após a eletrodeposição. O teor de cianeto total foi monitorado pela técnica de espectrofotometria na região do UV-Visível com um espectrofotômetro Hach, modelo DR2000.



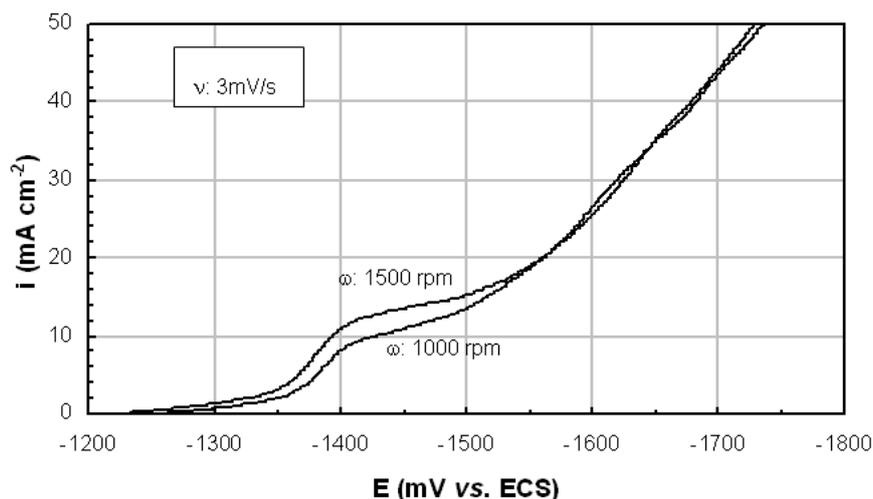
**Figura 1:** Esquema das aparelhagens experimentais utilizadas nos testes voltamétricos (A) e nos testes de eletrorrecuperação de cobre (B).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Testes Voltamétricos

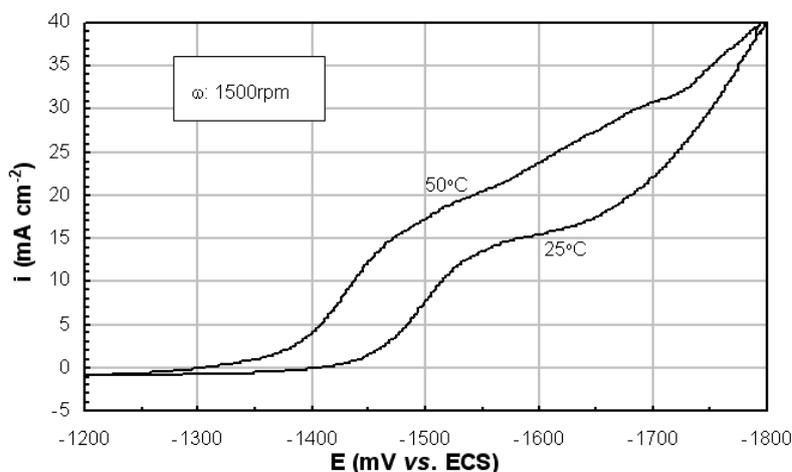
A influência da velocidade de rotação do eletrodo nas voltametrias de varredura linear é apresentada na Figura 2. Pode ser observado que a eletrodeposição do cobre se inicia em valor próximo a -1250mV, e que o efeito do acréscimo da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho no aumento da densidade de corrente catódica se torna mais evidente na faixa de potencial de -1400 a -1500mV, que corresponde ao patamar associado à densidade de corrente limite para a redução do cobre segundo a reação (1), onde x, o número de ligantes, neste caso é 3 ou 4, correspondendo à predominância das espécies  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , cujos potenciais de redução são muito próximos [11]. Isto indica que o aumento da vazão do eletrólito só deve elevar a taxa de remoção do cobre se o processo estiver na faixa de potencial associada a um controle por transporte de massa. Para potenciais mais catódicos que -1550mV a deposição de cobre se dá paralelamente a uma intensa geração de hidrogênio, de acordo com a reação (2).





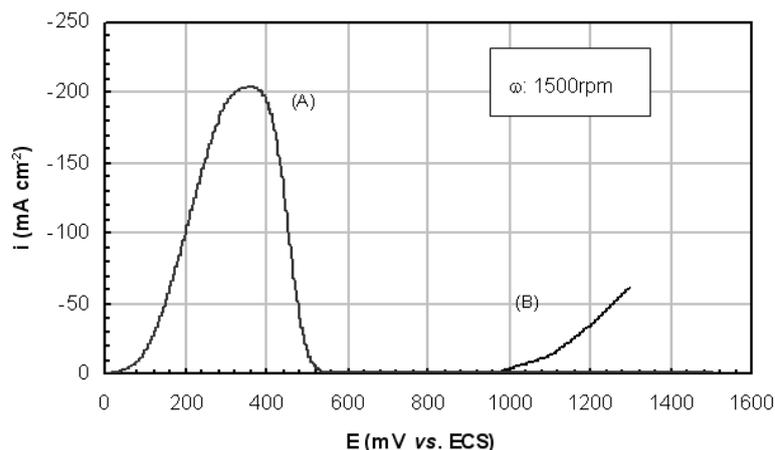
**Figura 2:** Influência da velocidade de rotação do eletrodo na voltametria catódica de varredura linear em solução contendo 13 g/L de KOH, 12 g/L de KCN, 350 g/L de  $K_2CO_3$  e 26 g/L de cobre.

A influência da temperatura nas voltametrias de varredura linear é apresentada na Figura 3. Pode ser observado que a elevação da temperatura de 25 para 50°C leva a um acréscimo significativo na taxa de eletrodeposição de cobre, despolarizando expressivamente as reações catódicas e facilitando, portanto a deposição do cobre. Contudo, a prática industrial não recomenda o uso de temperaturas superiores a 60°C, provavelmente para evitar perdas excessivas de água por evaporação. Assim, os testes de recuperação de cobre foram conduzidos a 50°C.



**Figura 3:** Influência da temperatura na voltametria catódica de varredura linear em solução contendo 13g/L de KOH, 12g/L de KCN, 350g/L de  $K_2CO_3$  e 26g/L de cobre.

Visando escolher um substrato de baixo custo para o catodo de onde o depósito de cobre pudesse ser extraído anodicamente sem que o anodo fosse oxidado, foram realizadas voltametrias de varredura linear anódicas com eletrodo de trabalho de aço inoxidável em eletrólito ácido de sulfato de cobre, apresentadas na Figura 4. Na voltametria (A), o eletrodo se encontrava revestido com depósito de cobre, enquanto na voltametria (B) o eletrodo não apresentava o depósito de cobre. Pode ser observado que o cobre pode ser totalmente removido do substrato de aço inoxidável em potenciais de até cerca de 600mV (vs. ECS) sem que haja corrosão do substrato, que só é iniciada em potenciais superiores a 950mV.



**Figura 4:** Voltametrias de varredura linear anódicas em solução molar de  $\text{CuSO}_4$ , com 180g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Eletrodo de trabalho: aço inoxidável AISI 304, com depósito de cobre eletrolítico (A) e sem o depósito (B).

### 3.2 Testes de Recuperação de Cobre

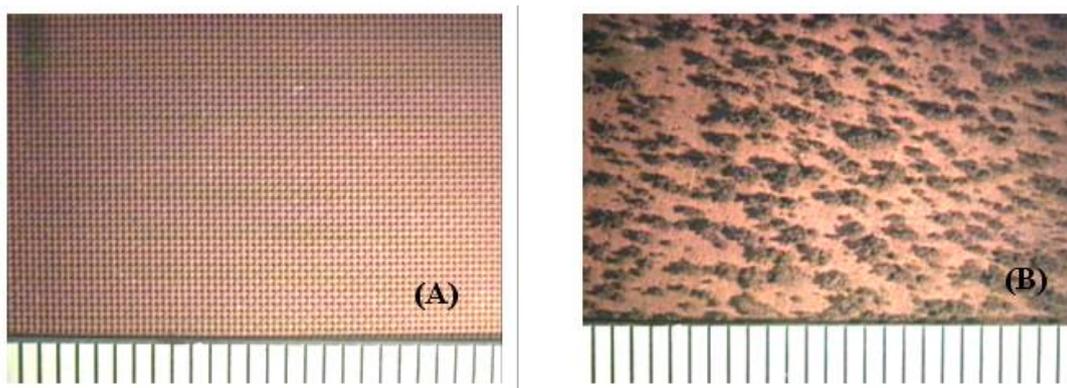
A influência da corrente catódica e do tipo de catodo na recuperação de cobre de solução sintética contendo 26g/L de cobre (I), 13g/L de KOH, 12g/L de KCN, 350g/L de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 2,5% p/v de abrillantador, após cinco horas de eletrólise a  $50^\circ\text{C}$ , com uma vazão de solução de 0,27L/min, é apresentada na Tabela 1. Pode ser observado que o acréscimo da corrente favorece de forma marcante a recuperação do cobre. Após três horas de eletrólise, com 18A de corrente e uma vazão de 0,5L/min, mais de 95% do cobre foi removido da solução enquanto que para uma vazão de 0,27L/min cerca de 80% do cobre foi recuperado do efluente. Com 5 horas de eletrólise mais de 99% do cobre foi recuperado independentemente da vazão do eletrólito e do tipo de catodo. Estes resultados indicam que a quantidade de lama tóxica gerada no tratamento usual do efluente (cloração alcalina) deve ser substancialmente reduzida, possibilitando a recuperação do cobre eletrolítico para reutilização na própria usina, ou mesmo para comercialização. Além disso, os catodos na forma de tela, por possuírem uma área superficial mais elevada, apresentam desempenho superior ao dos catodos na forma de chapas no que diz respeito à remoção de cobre da solução e também no tocante à estrutura do depósito de cobre. Na Figura 5 pode ser observado que o cobre depositado, com uma corrente de 18A, sobre as telas apresenta uma estrutura mais compacta, enquanto que sobre as chapas, estruturas dendríticas podem ser facilmente observadas. Estas estruturas dendríticas sendo quebradiças levam a perdas de partículas de cobre que sedimentam no fundo da cuba. A eficiência de corrente e o consumo energético para os catodos na forma de telas com uma corrente de 18A, com uma vazão de 0,27L/min ao final de cinco horas de eletrólise foram respectivamente 10,45% e 11,50kWh/kg de cobre. Valores mais favoráveis podem ser obtidos com um aumento da vazão e diminuição do tempo de eletrólise, sem grande prejuízo para a remoção do cobre.

**Tabela 1:** Influência da corrente catódica e do tipo de catodo na recuperação de cobre após cinco horas de eletrólise com uma vazão de solução de 0,27L/min.

Teste	Tipo de catodo	Corrente (A)	Recuperação de cobre (%)
1	tela	3,8	48,33
2	tela	10,0	75,15
3	tela	12,0	87,90
4	chapa	12,0	81,66
5	tela	14,0	96,80
6	chapa	14,0	93,71
7	tela	16,0	98,73
8	chapa	16,0	98,23
9	tela	18,0	99,92
10	chapa	18,0	99,37
11*	tela	18,0	99,88
12* #	tela	18,0	99,95

\*Efluente industrial.

#Vazão: 0,50L/min.



**Figura 5:** Aspecto de telas (A) e chapas (B) do aço inoxidável após eletrodeposição de cobre (escala em mm).

Concomitantemente com a deposição catódica do cobre, o íon cianeto é oxidado anodicamente, segundo as reações (3) e (4), juntamente com reação de geração de oxigênio em meio alcalino (5):



Além destas reações, o íon cianato pode se decompor gerando carbonato e hidróxido de amônio, de acordo com a reação (6) [13]:



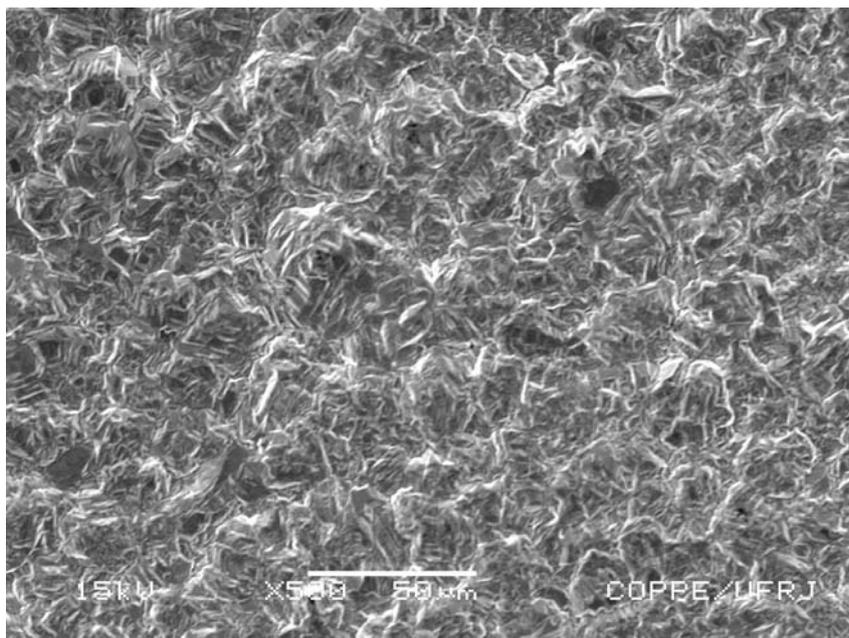
De fato, ao final dos experimentos realizados um leve odor de amônia foi detectado. O percentual de cianeto total removido da solução em função da corrente elétrica, após cinco horas de eletrólise a 50°C, com catodos na forma de tela e uma vazão de solução de 0,27L/min é apresentado na Tabela 2. Pode ser observado que o aumento da corrente da célula favorece a destruição do cianeto contido na solução, levando à diminuição da carga tóxica da mesma e levando a uma economia substancial de reagente para o tratamento final do efluente.

**Tabela 2:** Influência da corrente da célula na destruição do cianeto total após cinco horas de eletrólise.

Corrente (A)	Cianeto total oxidado (%)
14	98,77
16	98,31
18	99,66
18*	99,49

\* Efluente industrial.

O cobre depositado sobre as telas de aço inoxidável foi redissolvido anodicamente e redepositado sobre uma chapa de aço inoxidável, em condições semelhantes às utilizadas no eletrorefino do cobre em soluções ácidas de sulfato de cobre [1], isto é, 40g/L de cobre, 180g/L de ácido sulfúrico, 1ppm de tiouréia, 20ppm de cloreto, 20ppm de avitone e 5ppm de cola, numa temperatura de 65°C. O aspecto típico do depósito de cobre obtido após sua redeposição com uma densidade de corrente de 30 mA/cm<sup>2</sup> pode ser observado na Figura 6, obtida com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura. O depósito obtido apresentou-se compacto e isento de dendritas, com a morfologia típica de cobre obtido por eletrorefino em soluções ácidas de sulfato de cobre.



**Figura 6:** Aspecto do depósito de cobre obtido após redeposição sobre chapa de aço inoxidável.

#### 4 CONCLUSÕES

Testes voltamétricos indicaram com clareza a influência da densidade de corrente, temperatura e vazão do eletrólito na eletrorrecuperação do cobre da solução cianídrica. Nas faixas de trabalho testadas, o aumento desses parâmetros favorece a remoção do cobre da solução.

A célula eletrolítica desenvolvida em laboratório demonstrou a viabilidade técnica da eletrorrecuperação do cobre do efluente com destruição simultânea do cianeto.

Após cinco horas de eletrólise a 50°C, com uma vazão de 0,27L/min e 18A de corrente, de um litro de efluente contendo cerca de 26g/L de cobre (I) e 27g/L de cianeto total, foi obtida uma recuperação de cobre de cerca de 99,9% e uma oxidação de 99,6% do cianeto total.

O consumo energético de 11,5kWh/kg de cobre e a eficiência de corrente de 10,45%, ao final de cinco horas de eletrólise a 50°C com uma corrente de 18A e uma vazão de 0,27L/min podem ser melhorados pelo ajuste das variáveis e pelo balanço entre tempo de eletrólise e remoção do cobre.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelas bolsas concedidas a dois dos autores (A.J.B. Dutra e F.R. Pombo).

#### 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] DAVENPORT, W.G., JENKINS, J., KENNEDY, B., ROBINSON, T., “Electrolytic Copper Refining - 1999 World Tankhouse Operating Data”, In: DUTRIZAC, J.E., JI, J., RAMACHANDRAN, V. eds. *Copper 99*, Warrendale, pp. 736, v. 3, pp. 3-76, 1999.
- [2] DUDEK, D.A., FEDKIW, P.S., “Electrodeposition of Copper from Cuprous Cyanide Electrolyte I. Current Distribution on a Stationary Disk”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 474, p.16-30, 1999.
- [3] DUTRA, A.J.B. *et al.*, “O Processo Eletrolítico como Alternativa para o Tratamento de Efluentes Cianídricos”, *REM – Revista Escola de Minas*, v. 55, n. 4, pp. 267-272, 2002.
- [4] HOCKING, M.B., *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, San Diego: Academic Press, pp. 777, 1993.

- [5] LU, J., DREISINGER, D.B., COOPER, W.C., “Copper Electrowinning from Dilute Cyanide Solution in a Membrane Cell Using Graphite Felt”, *Hydrometallurgy*, v. 64, pp. 1-11, 2002.
- [6] MANAHAN, S.E., *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Boca Raton: Lewis Publishers, pp. 844, 1993.
- [7] PANOSSIAN, Z., “Formação de Carbonatos e Tratamento para a Remoção de Excesso de Carbonatos em Banhos a base de Cianetos”, *Tratamento de Superfície*, n. 108, pp. 28-33, Julho/Agosto 2001.
- [8] PLETCHER, D., WALSH, F., “Three Dimensional Electrodes”, In: GENDER, J.D., WEINBERG, N.L. eds. *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, East Amherst, Electrosynthesis Company Inc., pp. 51-100, 1992.
- [9] REYES-CRUZ, V., *et al.*, “Electrochemical Deposition of Silver and Gold from Cyanide Leaching Solutions”, *Hydrometallurgy*, v. 65, pp. 187-203, 2002.
- [10] REYES-CRUZ, V., GONZÁLEZ, I., OROPEZA, M.T., “Electro-recovery of Gold and Silver from a Leaching Solution Using a three-dimensional Reactor” *Electrochimica Acta*, v. 49, pp. 4417-4423, 2004.
- [11] ROCHA, G.P., “Remoção Eletrolítica de cobre de Efluente Cianídrico Proveniente de Unidade de Eletrodeposição Industrial”, *Dissertação de M.Sc.*, COPPE/UFRJ, pp. 84, 2005.
- [12] STAVART, A., LEROY, C., VAN LIERDE, A., “Potential use of Carbon Felt in Gold Hydrometallurgy”, *Minerals Engineering*, v. 12, n. 12, pp. 545-558, 1999.
- [13] SZPYRKOWICZ, L., KAUL, S.N., MOLGA, E., DEFAVERI, M., “Comparison of the Performance of a Reactor Equipped with a Ti/Pt and an SS Anode for Simultaneous Cyanide Removal and Copper Recovery”, *Electrochimica Acta*, v. 46, pp. 381-387, 2000.