

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
MATERIAIS E DE MINAS

Dissertação de Mestrado

**The Effect of Organic Compounds on Nickel Electrowinning and
Product Quality**

Aluno: Nelson Henrique Jardim Freire
Orientador: Prof. Daniel Majuste
Co-orientadora: Profa. Virgínia S.T. Ciminelli

Belo Horizonte, 23 de Maio de 2016

Nelson Henrique Jardim Freire

**The Effect of Organic Compounds on Nickel Electrowinning and
Product Quality**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Prof. Daniel Majuste
Co-orientadora: Prof. Virgínia S.T. Ciminelli

Belo Horizonte, 23 de Maio de 2016

AGRADECIMENTO

Agradeço ao professor Daniel Majuste e à professora Virgínia Ciminelli pela orientação, disponibilidade e pelo incentivo para realização deste trabalho.

Agradeço também ao professor Vicente Buono, à Natália Lopes e ao Pedro Damas pelo apoio na preparação das amostras no Laboratório de Análises Térmicas e à professora Andreia Bicalho pelas difrações de raios x. Ao professor Dagoberto Brandão, pela disponibilidade do uso do Laboratório de Metalografia. Ao professor Roberto Figueiredo do Laboratório de Materiais Metálicos e à pesquisadora Dayana Garcia pelos ensaios de nanodureza. Agradeço também ao professor Wander Vasconcellos e ao pesquisador Eduardo Nunes pelas análises de FTIR e, finalmente, à equipe Centro de Microscopia da UFMG.

Não poderia deixar de citar também as equipes do Laboratório de Processamento Aquoso, Laboratório de Análises Químicas e Laboratório de Eletrometalurgia por todo apoio e auxílio durante todo o meu mestrado. Obrigado pela generosidade, pelo companheirismo e por acreditarem neste trabalho desde o começo. Trabalhar com vocês é uma experiência única de produtividade e aprendizado.

Meu agradecimento afetuoso à minha mãe, avó, familiares e à Flávia, pelo grande apoio ao longo desta caminhada.

Sumário

Lista de figuras.....	V
Lista de tabelas.....	VI
Lista de notações.....	VII
Resumo	VIII
Abstract.....	IX
1. Introduction	1
1.2 Objective	6
1.3 Organization of the work	6
2. Experimental.....	8
2.1 Organic characterization	8
2.2 Electrowinning	8
2.3 Cyclic Voltammetry	9
2.4 Characterization of nickel deposits	10
3. Results and discussion.....	12
3.1 Organic characterization	12
3.2 Electrowinning	13
3.2.1 Cell voltage.....	14
3.3 Cyclic voltammetry.....	20
3.4 Deposit morphology.....	28
3.4.1 Deposit microstructure	33
3.5 Crystal orientation.....	36
3.6 Deposit nanohardness.....	39
4. Conclusions	42
5. Contributions	44
6. Suggestions for future research	45
References	46
Anexo A: Revisão bibliográfica	51
A.1 Propriedades e aplicações do níquel.....	53
A.2 Geologia dos minérios de níquel.....	56
A.3 Processos de extração de níquel	58
A.3.1 Extração de minérios sulfetados	58
A.3.2 Processo de extração de minérios lateríticos	59

A.3.2.1 Rota de processo para minério saprolítico	60
A.3.2.2 Rota de processo de minérios limoníticos	62
A.4 O processo de eletrorrecuperação	64
A.5 A eletrorrecuperação do níquel	67
A.5.1 Influência de espécies inorgânicos na eletrorrecuperação do níquel.....	70
A.5.3 Influência de espécies orgânicas na eletrorrecuperação do níquel	80
A.6 Referências bibliográficas	88
Anexo B: Espectroscopia do infravermelho (FTIR).....	92
Anexo C: Imagem dos depósitos de níquel	97
Anexo D: Difração de Raios X.....	100

Lista de figuras

Figure 3.1: CV as a function of time at different extractant concentration.	15
Figure 3.2: CV as a function of time at different diluent concentrations.	16
Figure 3.3: CV as a function of time at different flocculant concentrations.	17
Figure 3.4: CV as a function of time at different lubricating oil concentrations.	18
Figure 3.5: CV as a function of time at different acid mist suppressant concentrations.	19
Figure 3.6: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL ⁻¹ of extractant. The insert shows the complete cathodic curves.	22
Figure 3.7: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL ⁻¹ of diluent. The insert shows the complete cathodic curves.	24
Figure 3.8: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL ⁻¹ of flocculant. The insert shows the complete cathodic curves.	25
Figure 3.9: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL ⁻¹ of lubricating oil. The insert shows the complete curves.	26
Figure 3.10: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL ⁻¹ of acid mist suppressant. The insert shows the complete curves.	27
Figure 3.11: Secondary electron micrographs of nickel deposits obtained from organic-free solution: (A) and (B) and deposits obtained from solutions containing 50 mgL ⁻¹ of (C) and (D) Extractant; (E) and (F) Diluent; (G) and (H) Flocculant; (I) and (J) Lubricating oil; (K) and (L) Suppressant.	30
Figure 3.12: Images of nickel deposits obtained from organic-free electrolytes (A), and in the presence of 100 mgL ⁻¹ of: (B) extractant; (C) diluent; (D) flocculant; (E) lubricating oil; (F) acid mist suppressant.	32
Figure 3.13: Optical metallography on nickel deposits obtained from: (A) organic-free electrolyte; electrolyte containing 100 mgL ⁻¹ of: (B) extractant; (C) diluent; (D) flocculant; (E) lubricating oil; (F) acid mist suppressant.	35
Figure 3.14: Diffractograms of nickel deposits obtained from organic-free electrolyte and solutions containing 100 mgL ⁻¹ of organic.	38
Figure 3.15: Average nanohardness and of nickel deposits obtained from organic-free electrolytes and solutions containing 50 and 100 mgL ⁻¹ of organic.	40

Lista de tabelas

Table 3.1: Functional groups of the organic compounds analyzed by FTIR..... 12

Table 3.2: Effect of organic compounds on the CE and SEC values. Organic-free: CE = 93.55%; SEC = 2448 kWh.t⁻¹. 13

Lista de notações

CE – Eficiência de corrente

CV – Cell Voltage

I_m – Corrente utilizada para a deposição do metal

I_t – Corrente total aplicada no circuito

m - Massa

M – Massa molar

n – Número de mols

V – Voltagem

F – Constante de Faraday

FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy

I – Corrente elétrica

SEC – Specific energy consumption

t - Tempo

W – Trabalho elétrico total na eletrorrecuperação

w – Consumo específico de energia

Resumo

Neste trabalho foram descritos os efeitos de cinco compostos orgânicos sobre a eficiência da corrente, voltagem da célula e consumo específico de energia na eletrorrecuperação do níquel. Também foram avaliados os efeitos destes orgânicos nos depósitos (morfologia, orientação cristalográfica e nanodureza). Os orgânicos testados aqui (extratante, diluente, floculante, óleo lubrificante e depressor de névoa ácida) são compostos correntemente utilizados em instalações industriais. Os resultados indicaram que apenas o floculante e depressor de névoa ácida apresentam impactos negativos relevantes sobre a eficiência de corrente energética e consumo específico de energia. A eficiência da corrente foi reduzida de 93,6% (soluções sem orgânico) para 86,0% e 92,8% em eletrólitos contendo 100 mgL^{-1} de depressor de névoa ácida e floculante, respectivamente. Nesta concentração, a adição destes compostos ao eletrólito conduziu a um aumento do consumo específico de energia na ordem de 18% (depressor de névoa ácida) e 2% (floculante). A voltametria cíclica mostrou que a nucleação do níquel ocorre em potenciais mais negativos, em concentrações de 50 e 100 mgL^{-1} destes compostos orgânicos indicando, assim, uma inibição do processo de deposição. A qualidade do depósito diminuiu na concentração mais elevada de todos os orgânicos (exceto o diluente), tendo sido observada a maior presença de pits de hidrogênio. O depressor de névoa ácida causou delaminação do depósito de níquel nas concentrações de 50 e 100 mgL^{-1} . A adição de 100 mgL^{-1} de floculante e depressor de névoa ácida no eletrólito aumentou a nanodureza do depósito em aproximadamente 31 e 72%, respectivamente. O aumento na dureza depósito de Ni pode levar a uma diminuição na ductilidade material afetando, assim, a remoção e corte das placas de Ni. O conhecimento dos efeitos negativos dos reagentes estudados na eletrorrecuperação do níquel sugere que um maior controle com otimização da dosagem desses reagentes pode levar a uma maior eficiência do processo, tanto do ponto de vista do consumo de energia mas especialmente da produção de um catodo (produto final) com melhores propriedades, principalmente morfologia, e portanto com maior valor de mercado.

Abstract

The present work describes the effects of some organic compounds on the current efficiency, cell voltage and specific energy consumption during nickel electrowinning, and on the deposit features (morphology, crystal orientation, microstructure, and hardness). The organics tested here (extractant, diluent, flocculant, lubricating oil and acid mist suppressant) are currently used in industrial plants. The results indicated that only the flocculant and acid mist suppressant exhibit relevant negative impacts on the current efficiency and energy consumption of the electrowinning process. The current efficiency dropped from 93.6 % (organic-free solutions) to 86.0 % and to 92.8% in electrolytes containing 100 mgL⁻¹ of acid mist suppressant and flocculant, respectively. At this concentration, their addition to the electrolyte led to increases of the specific energy consumption in the order of 18 % (acid mist suppressant) and 2 % (flocculant). Measurements by cyclic voltammetry showed that Ni reduction starts at more negative potentials at 50 and 100 mgL⁻¹ of flocculant or suppressant in the electrolyte, thus indicating an inhibition of the deposition process. The deposit quality was affected at the higher concentration of all organics (except in the presence of the diluent), as more hydrogen pitting was observed. The addition of acid mist suppressant to the electrolyte caused delamination of the Ni deposit at 50 and 100 mgL⁻¹, probably due to a significant reduction of the crystallite size, as confirmed by microstructural analysis. The addition of flocculant levelled off the deposit surface with the growth of elongated Ni crystals, while the addition of the lubricating oil did not affect the crystallite size and shape, but the deposits produced from electrolytes containing this impurity exhibited more pits and also areas depleted of metal deposition. The addition of flocculant and acid mist suppressant to the electrolyte also caused an increase of the nanohardness of the Ni deposit. At 100 mgL⁻¹ of flocculant or suppressant, it increased about 31 and 72%, respectively. Such increase may lead to a decrease in the material ductility, which may affect the stripping and cutting of Ni sheets. Our findings may be helpful to the industry since strong adverse effects of some organics that may be present in the electrolyte were identified, thus indicating that the organic's dosage should be controlled and optimized in the corresponding operations.

Introdução

Nas últimas décadas, a produção de níquel metálico apresentou um significativo aumento devido à demanda por este metal em aplicações diversas, tais como produção de aços inoxidáveis, superligas metálicas, baterias e revestimentos de peças metálicas. O níquel metálico de alta pureza pode ser produzido por processos de refino de pelotas de níquel com monóxido de carbono, eletrorefino do mate, redução por hidrogênio e eletrorecuperação, no caso de soluções ácidas. A eletrorecuperação de níquel correspondeu em 2011 a uma produção mundial de aproximadamente 200 mil toneladas por ano, sendo que a produção total desta commodity é de aproximadamente 560 mil toneladas anuais (Crundwell et al., 2011).

A eletrorecuperação de metais em soluções aquosas tem o objetivo de produzir depósitos metálicos com alta pureza e alta qualidade superficial. Além disso, a eficiência de corrente neste presente processo deve ser mais alta quanto possível, minimizando assim o consumo de energia que, de acordo com Nicol (2007) é cerca de $3,7 \text{ KWh.Kg}^{-1}$ para o níquel. Diversos parâmetros têm influência sobre a eletrorecuperação do níquel, como a densidade de corrente, pH, temperatura, agitação e concentração de níquel na solução (Brillas et al., 1999; Holm and O'Keefe, 2000a, 2000b; Ji et al., 1995; Lupi and Pilone, 2001; Murase et al., 1998; Proud et al., 1995). Além disso, a presença de íons inorgânicos ou moléculas orgânicas no eletrólito também pode afetar a eficiência da corrente e a qualidade do depósito. Diversos trabalhos avaliaram a influência de impurezas metálicas no eletrólito, tais como: Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} , Na^+ , K^+ e as espécies As(III) e Sb(III) (Gogia and Das, 1991, 1988; Holm and O'Keefe, 2000c; Mohanty et al., 2007, 2005b, 2004, 2002a, 2002b; Samal et al., 2013; Tripathy et al., 2001a). Entre os possíveis efeitos deletérios, podem ser citados a diminuição da eficiência da corrente, a produção de depósitos com baixa qualidade superficial que apresentam pits e delaminação, e polarização catódica.

O eletrólito que alimenta a eletrorecuperação também podem conter compostos orgânicos, que podem estar presentes como aditivos (Huang, 1995; Mohanty et al., 2009, 2005a, 2001a, 2001b) ou como contaminantes (Kuzeci et al., 1994; Tripathy et al., 2001b). Como indicado pela revisão da literatura, estudos sobre o efeito de contaminantes

orgânicos na eletrorrecuperação do níquel são escassos. Como a estágio anterior à eletrorrecuperação do níquel é a extração por solvente, é provável que quantidades residuais do extratante, orgânico e do diluente possam estar presentes no eletrólito. A influência do extratante D2EHPA na eletrorrecuperação do níquel foi avaliada por (Kuzeci et al., 1994). Foi observado que concentrações de até 100 mg L^{-1} não afeta a eficiência de corrente ou a morfologia do depósito. Além disso, a estrutura cristalina do níquel permaneceu cúbica de face centrada quando este orgânico foi adicionado ao eletrólito. Outro estudo avaliou a influência de diferentes extratantes orgânicos na eletrorrecuperação do Ni: LIX 84I, Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10 e TBP (Tripathy et al, 2001b). A influência destes extratantes orgânicos foi avaliada no nível de suas respectivas solubilidades em soluções aquosas. Assim, diferentes concentrações de $2 - 3 \text{ mgL}^{-1}$ de Cyanex 272, e 70 mgL^{-1} de Versatic 10 foram investigadas. Embora os autores afirmem que os extratantes não afetaram a eficiência de corrente, uma redução da ordem de 3% em eficiência de corrente foi observada na presença de D2EHPA e LIX 84I no eletrólito, o que pode ser considerado um impacto negativo significativo em termos da produção do metal. Esses trabalhos descreveram os efeitos dos extratantes orgânicos na eletrorrecuperação, morfologia e orientação cristalográfica do produto metálico. O que não foi ainda claramente estabelecido é como a morfologia e a microestrutura do depósito afeta as suas propriedades mecânicas (por exemplo, dureza) e, assim, a eficácia das fases de estripamento e de corte.

Neste trabalho, a influência de cinco compostos orgânicos em importantes parâmetros na eletrorrecuperação do Ni (eficiência da corrente, consumo específico de energia e a voltagem da célula) e na qualidade de depósito (morfologia, estrutura cristalina e dureza) foram avaliados. Uma vez que o produto final é tipicamente cortado para produzir pequenas chapas ou moedas, as medições de dureza realizadas nos depósitos de Ni são extremamente relevantes. Foram selecionados um extratante orgânico e um diluente utilizado industrialmente na produção de níquel, um óleo lubrificante utilizado no maquinário e pontes rolantes, um floculante utilizado na etapa de espessamento e um supressor de névoa ácida. No conhecimento dos autores, nenhuma investigação sobre o efeito destes compostos orgânicos (diluente, floculante, óleo lubrificante e supressor de névoa ácida) sobre a eletrorrecuperação de Ni e dureza depósito está disponível na literatura.

Objetivo

O objetivo geral deste estudo é avaliar a influência de impurezas orgânicas na eletrorrecuperação do níquel, visando identificar os principais contaminantes do eletrólito industrial e propor alternativas e procedimentos simples para minimizar possíveis efeitos negativos.

Devido ao alto consumo de energia na eletrorrecuperação de níquel, o primeiro objetivo específico deste trabalho é avaliar o efeito de impurezas orgânicas na eficiência de corrente do processo, voltagem da célula e consumo específico de energia.

O segundo objetivo específico é avaliar os efeitos das impurezas na qualidade do produto, por meio de análises de morfologia, microestrutura, estrutura cristalina e dureza. De forma mais específica, pretende-se identificar os contaminantes que modificam a qualidade do produto tornando-o mais frágil, provocando a fratura desse material durante o estripamento.

A melhoria na eficiência de corrente e na qualidade dos depósitos são de grande importância na redução dos custos do processo e dos problemas operacionais. Tendo em vista o alto consumo de energia por quilo de níquel produzido, um pequeno aumento na eficiência de corrente diminuirá significativamente os gastos com energia elétrica, além de aumentar a produtividade do processo de eletrorrecuperação. Por outro lado, a melhoria na qualidade e propriedades dos depósitos permitirá comercializar o níquel com maior preço.

1. Introduction

The nickel market balance has shown a surplus in the last years due the continued ramp-up of new projects and the drop in demand of China. As a consequence, the prices have fallen below US\$ 9.000,00 and several plants that the costs are higher than nickel market price are in risk. Some studies predicted that only after 2017 the nickel market balance will change and the stocks levels will decrease. However, the prices are not expected to reach the US\$ 16.000,00 level until 2020. Nickel demand are mainly due stainless steel production, but it is also used in other applications, such as production of super alloys, batteries and metallic coatings. The high-purity nickel metal can be produced by carbonyl refining or electrorefining of impure metallic nickel, hydrogen reduction and electrowinning. In 2011, the worldwide production of nickel by electrowinning was about 200,000 tons, with the total production of approximately 560,000 tons (Crundwell et al., 2011).

The electrowinning of metals from aqueous solutions has the aim to produce metal deposits with high purity and high surface quality. In addition, the current efficiency in this process must be as high as possible, thus minimizing the energy consumption, which according to Nicol (2007) is about 3700 kWh⁻¹ for nickel. Several parameters have influence on nickel electrowinning, such as the current density, pH, temperature, agitation and nickel concentration (Brillas et al., 1999; Holm and O'Keefe, 2000a, 2000b; Ji et al., 1995; Lupi and Pilone, 2001; Murase et al., 1998; Proud et al., 1995). Furthermore, the presence of inorganic ions or organic molecules in the electrolyte may also affect the current efficiency and the quality of the deposit. It has been shown that nickel electrodeposition is affected by metallic impurities such as: Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Mo⁶⁺, Na⁺, K⁺ and As(III) and Sb(III) species (Gogia and Das, 1991, 1988; Holm and O'Keefe, 2000c; Mohanty et al., 2007, 2005b, 2004, 2002a, 2002b; Samal et al., 2013; Tripathy et al., 2001a). Among the possible deleterious effects, it may be cited the decrease of current efficiency, production of poor deposits exhibiting pitting and delamination, and cathodic polarization.

The electrolyte that feeds the electrowinning tankhouse can also contain organic compounds, which may be present as additives (Huang, 1995; Mohanty et al., 2009,

2005a, 2001a, 2001b) or as contaminants (Kuzeci et al., 1994; Tripathy et al., 2001b). As indicated by a literature survey, studies about the role of organic contaminants in nickel electrowinning are scarce. As the previous stage of nickel electrowinning is solvent extraction, it is likely that some residual amounts of the corresponding organic extractant and diluent can be present in the electrolyte. The influence of D2EHPA on nickel electrowinning was evaluated by (Kuzeci et al., 1994). It was found that concentrations as high as 100 mgL^{-1} did not affect either the current efficiency or the deposit morphology. Moreover, the nickel crystal structure remained face centered cubic when this organic was added to the electrolyte. Another study evaluated the influence of different organic extractants on Ni electrowinning: LIX 84I, Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10 and TBP (Tripathy et al., 2001b). The influence of these organic extractants was evaluated in their saturation level in the aqueous solutions. Thus, different concentrations as $2\text{-}3 \text{ mgL}^{-1}$ of Cyanex 272, and 70 mgL^{-1} of Versatic 10 were investigated. Although the authors claimed that the extractants did not affect the current efficiency, decreases as high as 3% in current efficiency were observed in the presence of D2EHPA and LIX 84I in the electrolyte, which may be considered a significant negative impact in terms of metal production. These previous works have only described the effects of the organic extractants on the electrowinning, morphology and crystal structure of the metal product only. What has not been clearly established yet is how the morphology and microstructure of the electrodeposit will affect its mechanical properties (e.g. hardness) and, thus, the effectiveness of the stripping and cutting stages.

In this work, the influence of five different organic compounds on important parameters of Ni electrowinning (e.g. current efficiency, specific energy consumption, and cell voltage) and on deposit quality (e.g. morphology, crystal structure and hardness) was investigated. As the final product is typically cut to produce small sheets or coins, the original measurements of hardness of the Ni deposits are extremely relevant. An organic extractant and a diluent used in the nickel industry, a lubricating oil used in machinery, a flocculant used in the thickening stage, and an acid mist suppressant were selected. To the authors' knowledge, no investigation on the effect of these types of organics (diluent, flocculant, lubricating oil and acid mist suppressant) on Ni electrowinning and deposit hardness is available in literature.

1.2 Objective

The general aim of this work is to evaluate the influence of organic compounds on the nickel electrowinning and product quality in order to identify the most deleterious ones. The specific objectives of the present dissertation were:

- (i) To evaluate the effect of organic compounds on the current efficiency, cell voltage and specific energy consumption during nickel electrowinning.
- (ii) To evaluate the effect of the organic compounds on the product by means of analysis of morphology, crystal orientation, microstructure and hardness.

As the nickel electrowinning requires a high energy consumption, small improvements of the current efficiency may reduce significantly the expenses with electrical energy, increasing the productivity. Furthermore, nickel sheets with better surface quality and less impurities entrapment have higher market prices, thus, a better understanding on the effect of organic impurities and reagent on the deposits morphology can be useful to the industry.

1.3 Organization of the work

This document was organized in 6 chapters and 4 Appendixes. A literature review of nickel production process is presented at the Appendix A. The Appendix A.4 presents an extensive discussion about Ni electrowinning and the effect of organic compounds on this process. Appendixes B, C and D show the FTIR data, Nickel deposits images and the diffractograms obtained for different samples, respectively.

Chapter 1 provides an introduction to the theme of this investigation, summary of important works found in the literature and gap identified in the literature. In Chapter 2 the methodology and experimental conditions used in this investigation are presented. In Chapter 3, the effects of organic compounds on the current efficiency and cell voltage of nickel electrowinning are presented and, additionally, the influence of organics on the metallic product morphology, microstructure, hardness and crystal orientation.

Finally, Chapters 4, 5 and 6 bring the final considerations of the present work, including the main conclusions, original contributions, and suggestions for future works.

2. Experimental

2.1 Organic characterization

The selected organic compounds are an extractant, typically used in nickel SX to extract the cobalt present in solution; a diluent used in SX; a flocculant added during thickening; a lubricating oil, which is used in machinery, including the cranes and an acid mist suppressant added in the electrowinning tank to reduce the levels of acid mist in the environment (tankhouse).

The selected organic compounds were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) using a Perkin-Elmer (Paragon 1000) spectrometer. The spectral resolution was about 5 cm^{-1} , and a minimum of 150 scans with 10 s integration time were recorded.

2.2 Electrowinning

The electrowinning experiments were conducted using an electrochemical cell consisting of three cathodes (316L Stainless steel) in the form of vertically aligned disks with 10 mm diameter (surface area 78 mm^2 each), and a central platinum anode (99.99% pure) in the form of a vertical rod (surface area 250 mm^2). Cathode and anode are distant by approximately 25 mm. Prior to each experiment, a fresh cathode surface was prepared by wet-polishing using a silicon carbide paper (grit 1200) and then thoroughly rinsed with deionized water (Millipore[®] Milli-Q). Synthetic electrolytes containing $80\text{ gL}^{-1}\text{ Ni}^{2+}$ and $50\text{ gL}^{-1}\text{ Na}^+$ were prepared by adding nickel sulfate hexahydrate ($\text{Ni}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99% (Sigma-Aldrich[®]) and sodium sulfate (Na_2SO_4) 99% (Sigma-Aldrich[®]) in deionized water (Millipore[®] Milli-Q). The pH of the electrolytes was adjusted to 2.8 using sulfuric acid (H_2SO_4) 96% (F-MAIA). The electrowinning experiments were conducted in duplicate in a 2 L Pyrex[®] reactor with a Teflon lid. The cell operated during 6 h at constant current density (300 Am^{-2}) and temperature ($60 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$), being the current density and temperature similar to the conditions maintained in industrial operations. The temperature of the electrolyte was kept constant using a temperature-controlled hot plate (IKA[®] RET basic). The organic compounds were added in concentrations of 10, 50 and 100 mgL^{-1} . Industries report the presence of $10\text{-}50\text{ mgL}^{-1}$ of organic carbon in the electrolyte, which

is typically determined by means of total organic carbon (TOC) analysis. During the experiments, the specific electrolyte conductivity and the cell voltage were measured hourly using a Digimed DM-31 conductivity meter and Minipa (ET 2615 A) multimeter, respectively.

The CV (cell voltage) comprises mainly the contribution from thermodynamics, kinetics and the resistivity of the electrolyte:

$$CV = |E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}| + |\eta_{\text{anode}}| + |\eta_{\text{cathode}}| + IL/\kappa A \quad (1)$$

where E_{anode} and E_{cathode} represents the thermodynamic oxidation and reduction potentials, respectively, η_{anode} and η_{cathode} are the overpotentials, I is the applied current, A is the electrode area, L the distance between the electrodes and κ the specific electrolyte conductivity.

After electrowinning, the deposits were manually stripped from the 316L SS cathodes, rinsed with deionized water and dried in a furnace at 90 °C for 30 min. The mass of the three Ni deposits produced in each test was measured by an analytical balance with high degree of precision and readability up to 0.1 mg (Mettler AE200). The current efficiency (CE), in %, was determined according to:

$$CE = (m.n.F/I.t.M) \times 100\% \quad (2)$$

where m represents the mass of the electrodeposited nickel in 6 h (g), n the number of electrons in the overall deposition reaction, F the Faraday constant (96485 C.mol⁻¹), M the nickel atomic weight (56.69 gmol⁻¹), I the total applied current (A), and t is the deposition time (s). The specific energy consumption (SEC), in kWh⁻¹, was calculated from the average CV values and the average CE, according to:

$$SEC = (n.F.CV/3.6M.CE) \quad (3)$$

2.3 Cyclic Voltammetry

Measurements by Cyclic voltammetry experiments were carried out in a conventional three-electrode cell using an Autolab® (PGSTAT 20) potentiostat controlled by NOVA software. The working electrode consisted of 316L SS in the form of a vertically aligned

disk with 10 mm diameter (surface area 78 mm² each), the counter-electrode was Pt (99.99% pure) in the form of a vertical rod (surface area 150 mm²) and the reference electrode was a Ag/AgCl/KCl (3 molL⁻¹) (+0.179 V vs. SHE – Standard Hydrogen Electrode, at 60 °C). Prior to all experiments, the working electrode surface was wet-polished using SiC paper (1200 grit) and then thoroughly rinsed with deionized water. Open circuit potentials (OCPs) were measured previously during 600 s. The voltammetric scans started in the negative direction from -0.18 up to -0.8 V. Then, the potential scan was reversed towards positive potentials up to 0.1V, and, reversed again up to -0.18V. The scan rate was 1 mVs⁻¹ and the measurements started after an equilibration time of 5 minutes. All potentials in this work are reported with respect to the SHE scale. The electrolyte solutions were prepared as earlier described and the organic compounds were added in concentrations of 50 and 100 mgL⁻¹. The electrochemical measurements were taken also at 60 ± 1°C by using an IKA (RET Basic) hot plate to control the temperature.

2.4 Characterization of nickel deposits

The morphology of Ni deposits was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The micrographs were taken using a JEOL (JSM 6360LV) microscope coupled with a Thermo Noran spectrometer. The images were obtained applying a voltage between 10 and 20 kV. The crystalline structure of the Ni deposits was analyzed by X-ray diffraction (XRD), using a PANalytical (Empyrean) X-ray diffractometer, with Cu K α 1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation. The XRD patterns were measured in the 2 θ range from 40 to 100° using a step size of 0.0017°. The patterns were identified using ICDD (International Centre for Diffraction Data) files as reference. In this work the texture of the electrodeposited metal was discussed semi-quantitatively on the basis of the relative peak intensities.

Optical metallography analyses (Leica DM 2500M) were also conducted in order to characterize the microstructure of nickel deposits at its cross-section. Samples were polished with 1 μm diamond paste and then submitted to electrochemical etching in a electrolyte consisting of 70 mL of phosphoric acid (Synth, 85%) and 30 mL of deionized water. The etching time ranged from 10 to 120 seconds depending on the sample.

The nanohardness of Ni deposits was measured by nanoindentation testing using a Berkovich diamond tip and a Shimadzu (DUH-211S) nanoindenter. The maximum load applied was 50 mN. Prior to the measurements, the deposit surface was mechanical polished with 1 μm diamond paste. Ten measurements were carried out over each sample and the indentations were randomly distributed throughout the surface. The average nanohardness of each sample were compared with each other.

3. Results and discussion

3.1 Organic characterization

The FTIR spectra of the organic compounds indicated the main chemical groups as summarized in Table 3.1. All spectra can be visualized in Appendix B.

Table 3.1: Functional groups of the organic compounds analyzed by FTIR.

Organic	Role in the process	Functional groups	
Extractant	SX - Extractant	Alkyl	Phosphoryl
Diluent	SX - Diluent	Alkyl	
Flocculant	Thickening stage	Alkyl	Amide
Lubricating oil	Machinery	Alkyl	
Acid mist suppressant	Electrowinning	Fluoroalkyl	Acrylate

The FTIR spectrum of the extractant, indicated IR bands at about 2954, 2903, 2870 and 1469 cm^{-1} , which are relative to vibrations of C-H bonds, corresponding to the group alkyl (non-polar), and one band at about 1238 cm^{-1} , which is relative to P=O bond (Smith, 2000), likely in the phosphinate group (polar), on the basis of information provided by the manufacturer. This functional group consists of a phosphorus atom singly bonded to one oxygen atom, and doubly bonded with one oxygen. The FTIR analysis of the diluent and lubricating oil detected only the C-H vibrations (non-polar alkyl group), thus indicating that such compounds are hydrocarbons, insoluble in water. Analysis of the flocculant detected one band at about 2855 cm^{-1} , which corresponds to alkyl group; two bands at about 2922 and 1452 cm^{-1} , which are relative to C-H and C-O bonds, respectively; and two bands at about 1731 and 1668 cm^{-1} , which are ascribed to C=O bond in a primary amide group (Smith, 2000). The band with wave number of 3373 cm^{-1} corresponds to the functional group amine (NH_2), which is polar.

Finally, the analysis of the acid mist suppressant revealed many bands ranging from 1360 to 1100 cm^{-1} . This band is ascribed to the C-F stretching vibration, which can be detected over a wide frequency range (Stuart, 2004). Polyfluorinated compounds have a series of intense bands in the region of 1360-1090 cm^{-1} (Socrates, 2004). Information from the

manufacture indicates that not only the fluoroalkyl group (polar) is present in the molecule of the acid mist suppressant, but also the acrylate group (polar). The characteristic absorption bands of the C=O group at about 1710 cm⁻¹ may be attributed to this group.

3.2 Electrowinning

The average values of the current efficiency (CE) calculated under varied conditions are summarized in Table 3.2. The CE obtained from organic-free electrolytes was (93.55 ± 0.04)%. At 10 mgL⁻¹, all organics caused a slight increase in the CE values. Comparing the average values, the highest increase observed here was only 0.4%, which is likely within the experimental error. The addition of 50 mgL⁻¹ of acid mist suppressant to the electrolyte decreased the CE by 1.5 units, while addition of diluent, flocculant or lubricating oil did not cause significant effects at the same concentration. With regard to the extractant, additions of 50 and 100 mgL⁻¹ caused an increase of CE in 0.6 units. At 100 mgL⁻¹, additions of diluent and lubricating oil did not affect the CE. Nonetheless, at the same level, additions of flocculant and acid mist suppressant reduced the CE to 92.8% and to 85.97%, respectively. At 100 mgL⁻¹ of suppressant, the highest standard deviation was observed (2%), which is probably related to the delamination of the Ni disk and the consequent change on the deposition condition, as discussed later.

Table 3.2: Effect of organic compounds on the CE and SEC values. Organic-free: CE = 93.55 ± 0.04 %; SEC = 2448 ± 10 kWh.t⁻¹.

Organics	CE (%)			SEC (kWh.t ⁻¹)		
	10	50	100	10	50	100
Extractant	93.73 ± 0.16	94.15 ± 0.02	94.12 ± 0.10	2442 ± 09	2419 ± 07	2429 ± 13
Diluent	93.52 ± 0.20	93.72 ± 0.15	93.58 ± 0.03	2417 ± 06	2408 ± 07	2417 ± 06
Flocculant	93.77 ± 0.04	93.03 ± 0.11	92.80 ± 0.22	2417 ± 06	2460 ± 07	2489 ± 06
Lub. Oil	93.89 ± 0.05	93.76 ± 0.25	93.84 ± 0.25	2410 ± 09	2413 ± 10	2421 ± 16
Suppressant	93.94 ± 0.02	91.99 ± 0.08	85.97 ± 2.07	2388 ± 07	2479 ± 50	2896 ± 04

The average values of the calculated SEC (specific energy consumption) are also summarized in Table 3.2. In organic-free solutions, the SEC was 2448 kWh.t⁻¹. As expected, no statically relevant effects were observed when organics were added to the

electrolyte in concentrations of 10 and 50 mgL⁻¹, since at these levels the organics did not significantly affect the CE. On the other hand, the addition of 100 mgL⁻¹ of flocculant and suppressant increased the SEC to 2489 and 2896 kWh⁻¹, respectively. These increases correspond to increments of about 2 and 18 % in the energy consumption. It can be concluded that, among all the experiments, only solutions containing suppressant in concentrations of 100 mgL⁻¹ caused a significant increase in the SEC. This more pronounced effect is ascribed to the lower CE and a slightly higher cell voltage, as discussed below.

3.2.1 Cell voltage

The presence of organics in the electrolyte did not significantly change the specific electrolyte conductivity, which ranged between 150 and 156 S.cm⁻¹, irrespective of the organic concentration. Thus, divergences in the average values of the cell voltage (CV), relatively to Pt anode, may be attributed to the cathodic (and anodic) overpotentials, as indicated by equation 1. The results indicated that additions of extractant, diluent and lubricating oil (Figures 3.1, 3.2 and 3.4 respectively) to the electrolyte did not alter significantly the CV at any concentration, with the differences in the average values likely ascribed to experimental errors associated to the multimeter, current applied and electrical resistance of the circuit. In fact, a slight decrease in CV (about 50 mV) can be observed at 10 and 50 mgL⁻¹ of diluent and lubricating oil. As it will be shown latter, measurements by cyclic voltammetry did not indicate significant changes of the cathodic overpotential in the presence of these organics. Regarding the presence of flocculant and suppressant 5 in the electrolyte, both organics decreased the CV at 10 mgL⁻¹ (Figures 3.3 and 3.5). However, at 100 mgL⁻¹, the CV increased, mainly in the presence of the acid mist suppressant. The anomalous behavior of the CV vs time curves in the presence of 50 mgL⁻¹ of suppressant is likely due the higher standard deviation during the first two hours of measurements, where the CV in some cathodes were as high as 2.7 V and in others where about 2.47 V. As shown in the next section, the increase of CV in the presence of 100 mgL⁻¹ of flocculant and suppressant in the electrolyte could be related to an increase of the nucleation overpotential observed for Ni reduction, as observed by cyclic voltammetry.

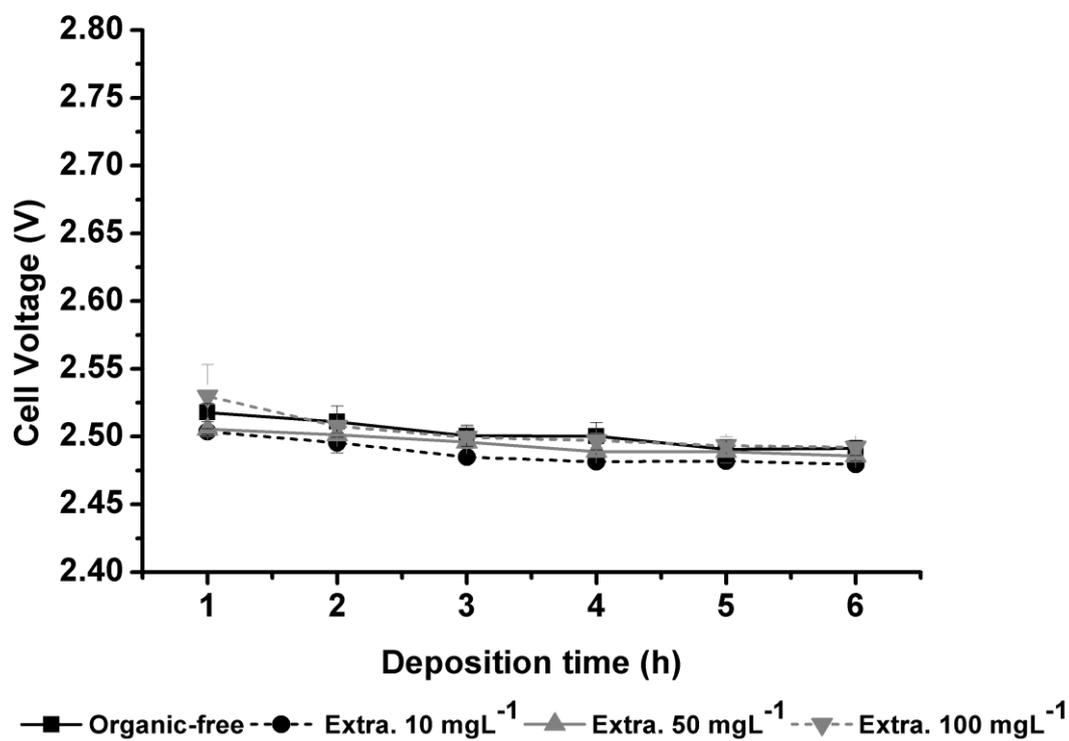


Figure 3.1: CV as a function of time at different extractant concentration.

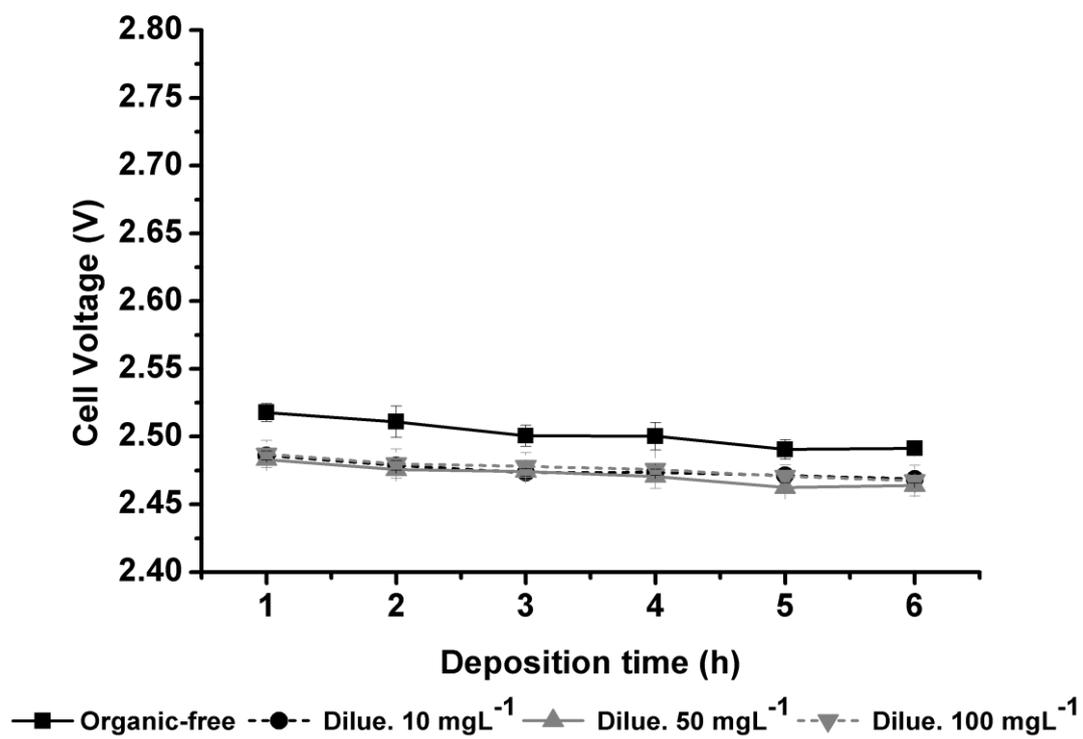


Figure 3.2: CV as a function of time at different diluent concentrations.

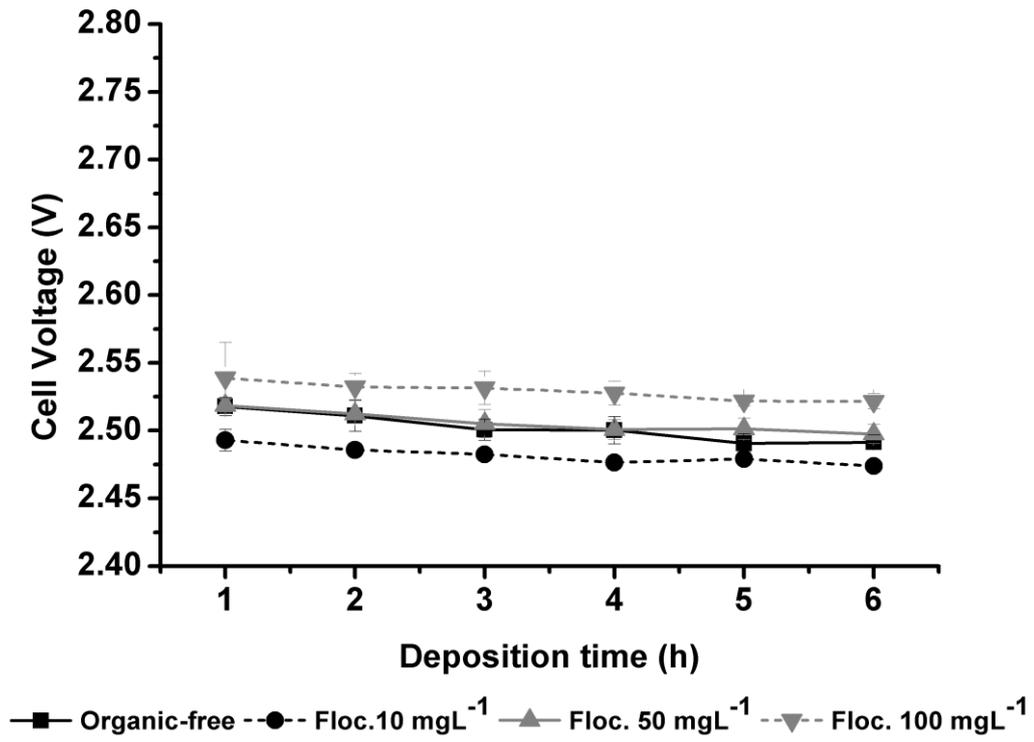


Figure 3.3: CV as a function of time at different flocculant concentrations.

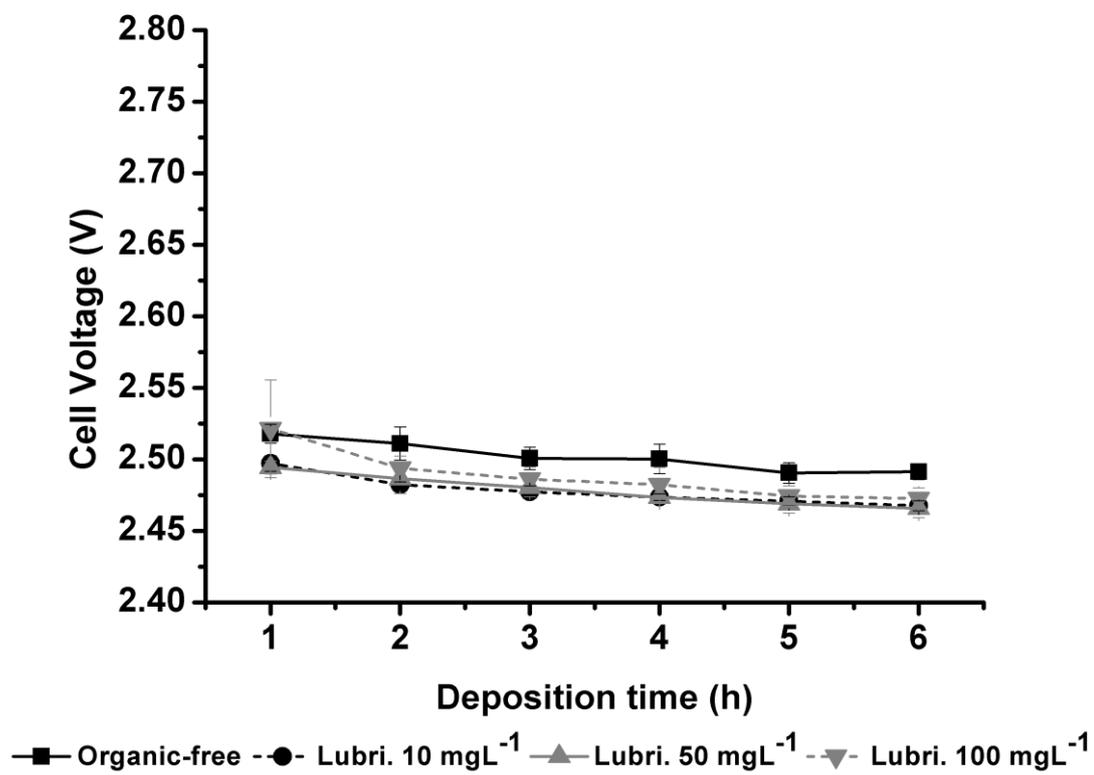


Figure 3.4: CV as a function of time at different lubricating oil concentrations.

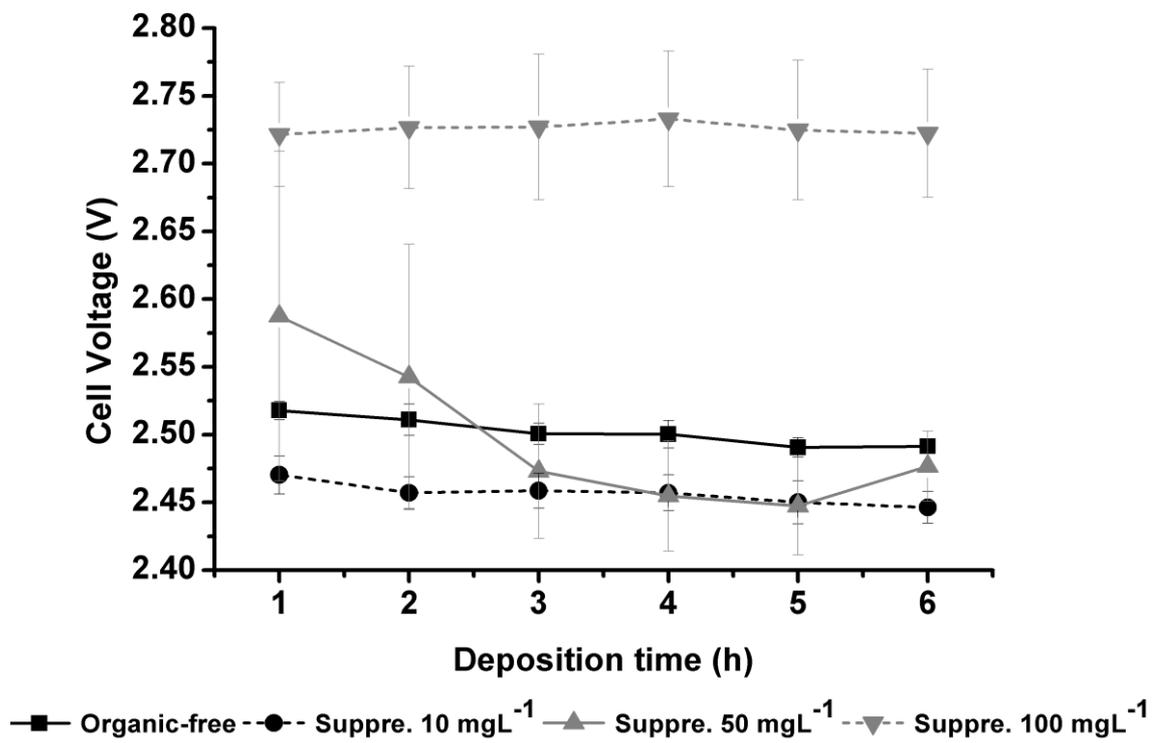
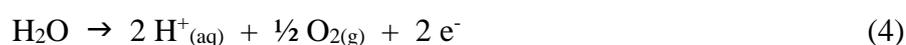


Figure 3.5: CV as a function of time at different acid mist suppressant concentrations.

Finally, it is relevant to mention that CV versus deposition time curves also revealed that this parameter slightly decrease during the experiments. This trend was observed during all tests and was also reported by Alfantazi and Shakshouki (2002) as well, who evaluated the nickel electrowinning in the presence of chloride ions. This decrease in CV during experiments may be caused by an increase of the concentration of protons (H⁺) that are produced at the anode as a result of water oxidation (equation 4), which could increase the specific conductivity of the electrolyte, thereby decreasing CV, according to equation 1.



This hypothesis could not be confirmed, as the electrolyte conductivities remained almost constant during the experiments. Another hypothesis, which requires further investigation, would be a slight decrease of the cathodic overpotential due to Ni deposition on modified surfaces.

3.3 Cyclic voltammetry

The effects of organic compounds on the nickel deposition on the 316L SS substrate were evaluated by cyclic voltammetry. The potential was initially swept in the negative direction from -0.18 V vs SHE to -0.8 V vs SHE. The electrode potential of hydrogen evolution (equation 5) was calculated for pH 2.8 and 60 °C, as follows:



Nonetheless, hydrogen gas evolution started only at potentials about -0.25 V due to its large overpotential (Figure 3.6-3.10). The large overpotential and the prior hydrogen evolution over the nickel deposition are a well known phenomena (Gabe, 1997; Mohanty et al., 2009). As the potential was swept to more negative values, the current density increased up to about 10 Am⁻² (Figure 3.6-3.10). At this value, a current plateau was observed in potentials between about -0.40 V and -0.47 V, which corresponds to the limiting current density for the hydrogen evolution reaction. According to Eq. 6, derived from the Fick's First Law of Diffusion and assuming that the concentration of H⁺ ion is null at the cathode surface, the limit current density is given by:

$$I_L = n.F.A.C_b.D/\delta \quad (6)$$

where C_b is the hydrogen concentration in the bulk solution, D the H^+ diffusion coefficient and δ is the diffusion layer thickness. According to Nicol (2007), the diffusion coefficient for H^+ species is $9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ at 25°C and the double layer thickness in a natural convection on vertical electrode ranges between 0.1 and 0.2 mm. The calculated hydrogen limiting current density (I_L/A) under the investigated conditions is 9.5 Am^{-2} , thus matching properly the value observed experimentally.

After the limiting current density plateau for hydrogen evolution, the current starts to increase increasing sharply due to Ni^{+2} reduction, initially on 316L SS substrate and after that on Ni metal. According to Eq.7, the E_h for Ni reduction under the investigated conditions is -0.241 V.



The analyses of the voltammetric curves (cathodic branches only) indicated that the measured crossover potential (E_{CO}), which is defined as the potential of the couple M^{Z+}/M , was around -0.28 V (not shown here), different from the thermodynamic calculated value. As can be seen in all curves, nickel nucleation started in potentials more negative than E_{CO} . The difference between the E_{CO} and the measured Ni^{2+} reduction potential (usually referred in the literature as nucleation potential (E_N)) represents the so-called nucleation overpotential (NOP).

Figure 3.6 shows the voltammetric curves obtained in organic-free solutions and in the presence of 50 and 100 mgL^{-1} of extractant in the electrolyte. All the results were found to be reproducible. As can be seen, the addition of this compound did not affect the E_N at these concentrations. Ni^{+2} reduction started, approximately, at the the same potential measured for organic-free electrolytes. While E_N was found to be -0.48 V in organic-free electrolytes, it was equal to about -0.46 V and -0.48 V at 50 and 100 mgL^{-1} of extractant, respectively, likely within the experimental error. As can also be seen in Fig. 3.6, at higher overpotentials, 50 mgL^{-1} of extractant may cause a slight cathode depolarization. This result could explain the slight increase of current efficiency reported earlier (Table 3.2).

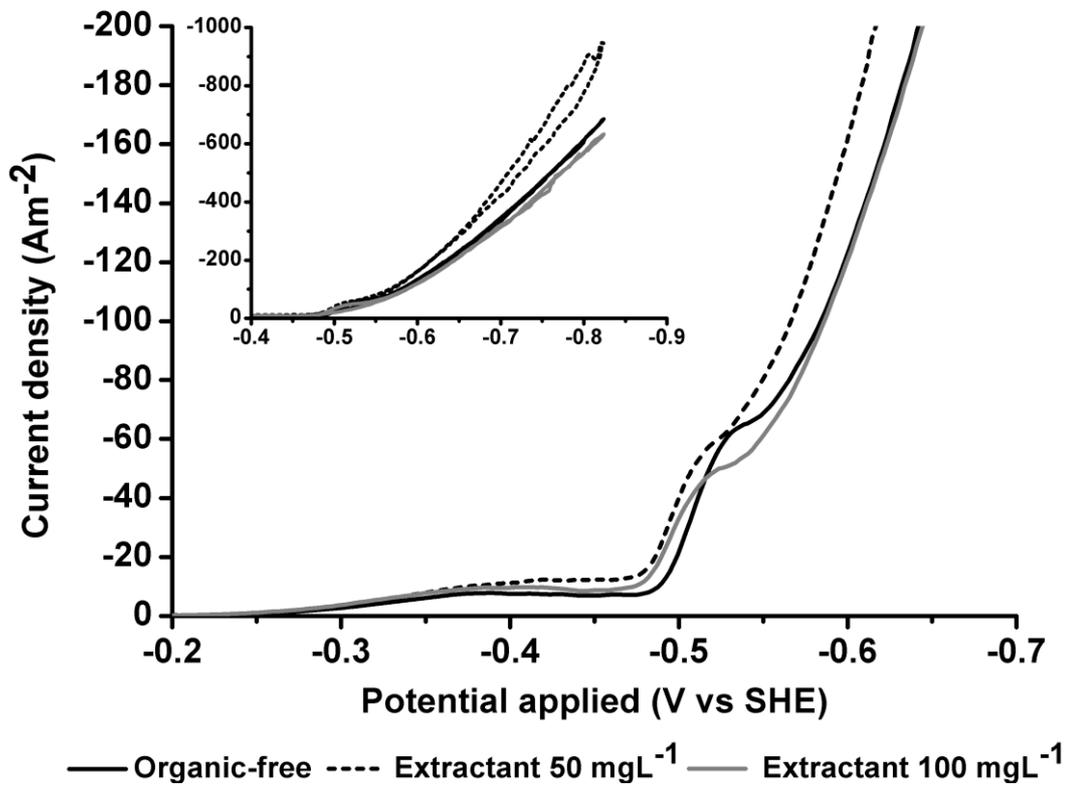


Figure 3.6: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mg.L⁻¹ of extractant. The insert shows the complete cathodic curves.

Figure 3.7 shows the voltammograms obtained in solutions containing 50 and 100 mgL⁻¹ of diluent in the electrolyte. The E_N measured was about -0.48 V, independently on the organic concentration. This result indicates that the presence of diluent does not affect nickel deposition, as confirmed by the electrowinning experiments (Table 3.2). The previously discussed slight drop of CV (Figure 3.2) may then be attributed to a slight decrease of the anodic overpotential, a hypothesis which requires further measurements.

The voltammograms obtained for electrolytes containing 50 and 100 mgL⁻¹ of flocculant are shown in Figure 3.8. The results show that E_N became more negative *i.e.* about -0.55 V and -0.56 V in the presence of both 50 and 100 mgL⁻¹ of flocculant, respectively. This shift of the E_N value indicates cathode polarization and may suggest that the adsorption of polar molecules of the flocculant on the substrate inhibits Ni deposition. The degree of adsorption of the organic molecules is typically higher as the organic concentration increases, but it remains to be confirmed under higher concentration conditions. The observed inhibition of nickel deposition may explain the decrease in the current efficiency in the presence of flocculant in the electrolyte, as shown in Table 3.2.

The voltammograms obtained in electrolytes containing 50 and 100 mg.L⁻¹ of lubricating oil are presented in Figure 3.9. No significant change of the reduction condition was observed. At both 50 and 100 mgL⁻¹, the measured E_N value varied between about -0.48 V and -0.49 V. Thus, the presence of lubricating oil in the electrolyte is not expected to affect the electrowinning process, as previously reported (Table 3.2), but has detrimental effects on the metal product, as shown in the next section.

Finally, the voltammograms obtained in electrolytes containing 50 and 100 mgL⁻¹ of acid mist suppressant are shown in Figure 3.10. As already observed for the flocculant, the acid mist suppressor also caused a shift in the E_N value to about -0.53 V at 50 mgL⁻¹ and to -0.54 V at 100 mgL⁻¹. The voltammetric measurements revealed that the behavior of the molecule corresponding to flocculant and suppressant at interface looks similar based on the potential shift at which Ni²⁺ started to reduce. However, other hypothesis can explain the higher drop in the current efficiency observed in the presence of acid mist suppressant (Table 3.1), as a higher hydrogen production at the nickel modified surface (delamination) after longer periods of deposition. Moreover, the polarization curves apparently did not explain the increase of approximately 200 mV in the CV, as observed

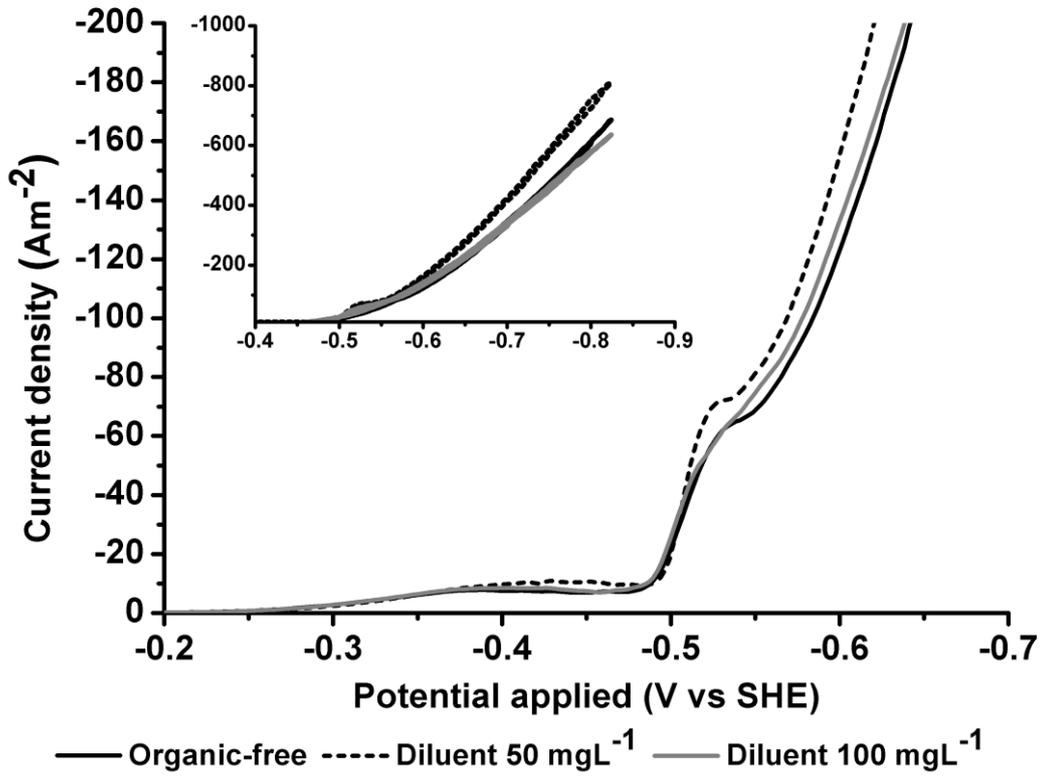


Figure 3.7: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL^{-1} of diluent. The insert shows the complete cathodic curves.

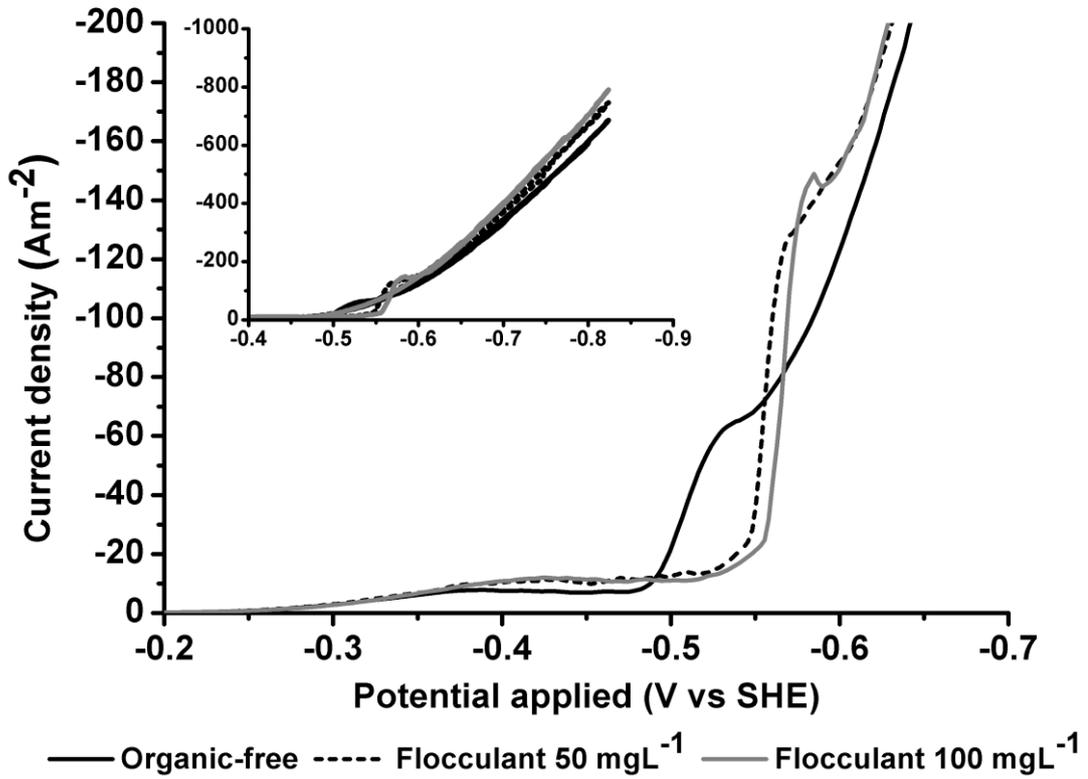


Figure 3.8: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL^{-1} of flocculant. The insert shows the complete cathodic curves.

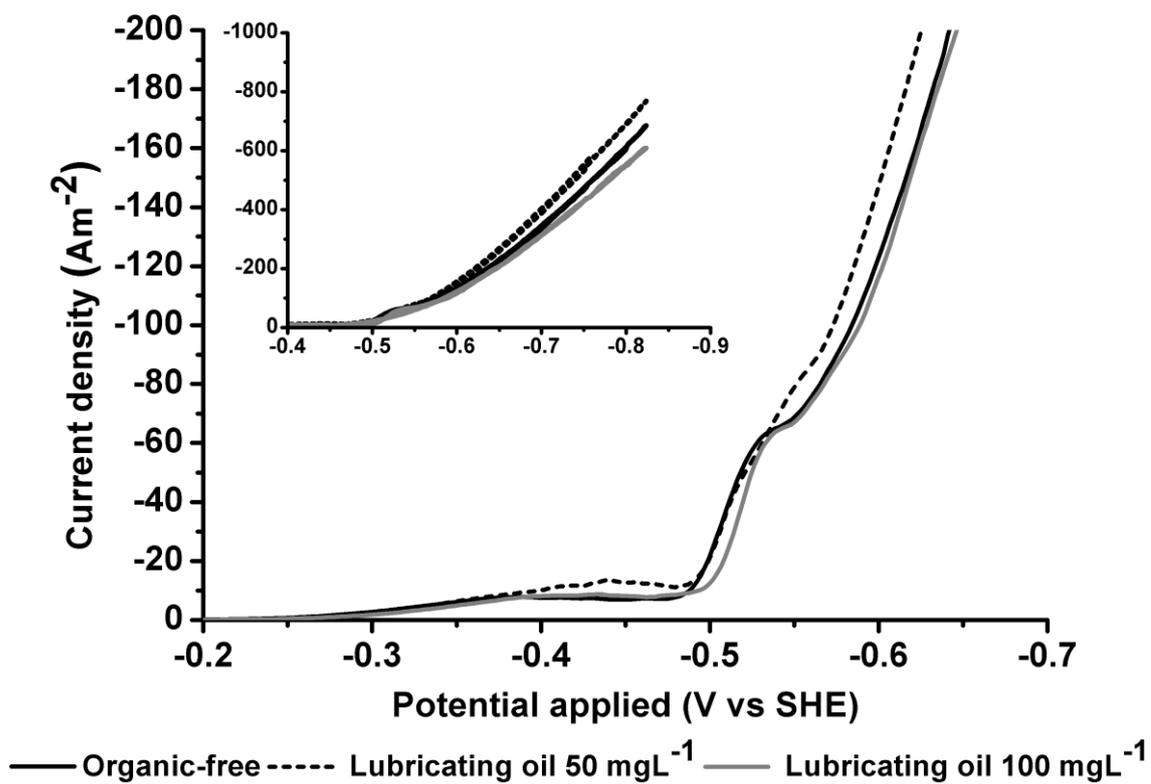


Figure 3.9: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL^{-1} of lubricating oil. The insert shows the complete curves.

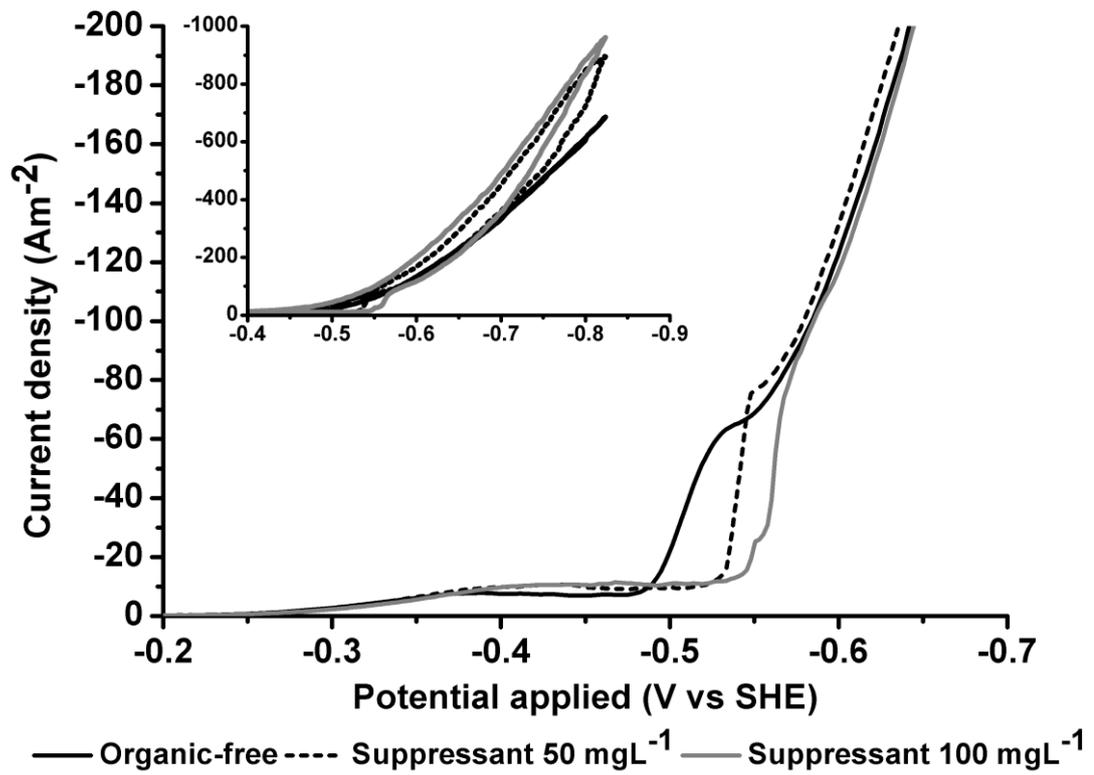


Figure 3.10: Cyclic voltammetry (cathodic branches only) in solutions containing 50 and 100 mgL⁻¹ of acid mist suppressant. The insert shows the complete curves.

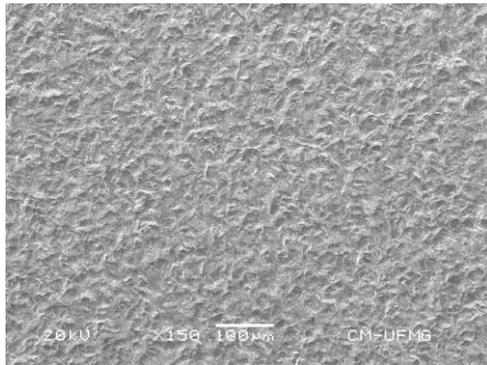
in the presence of 100 mgL^{-1} of suppressant in the electrolyte (Fig. 3.5). Such increase in CV resulted in increases of the specific energy consumption (Table 3.2), mainly at 100 mgL^{-1} . As it will be shown, delamination on the Ni deposit was observed at both 50 and 100 mgL^{-1} of acid mist suppressant in the electrolyte. The increase of the cathodic surface area as a result of delamination may lead to a decrease of the cathodic current density, thereby decreasing the CV. Therefore, it is likely that suppressant may also have caused some negative effect on the anodic polarization, which requires further measurements.

In addition to the kinetic effect on the cell voltage and energy consumption values, a correlation between a more negative E_N value, as observed in the presence of flocculant and acid mist suppressant in the electrolyte (Figs 3.8 and 3.10), and the deposit morphology/properties is not well-established. Guo and Searson (2010) claims that the magnitude of the NOP value affect the growth of islands (or clusters) implicating in changes in their density and size at coalescence (grain size). Thus, the observed difference in the E_N values and, as a result, in the nucleation overpotential may have consequences on the crystal growth, and these differences may affect the morphology of the metal deposits and their mechanical properties, as demonstrated in the following section.

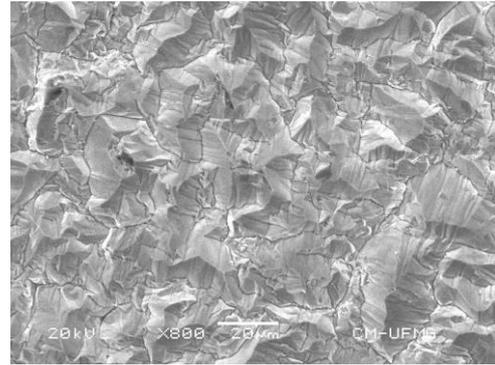
3.4 Deposit morphology

Figure 3.11 shows typical micrographs of Ni deposits obtained from organic-free electrolyte and solutions containing 50 mgL^{-1} of each organic investigated here. It can be seen that organic-free solutions resulted in smooth and compact deposits with well-defined crystallites (Fig. 3.11A), sizing approximately $20 \mu\text{m}$ (Fig. 11B). Macroscopic visualization revealed that these deposits are bright with the presence of some hydrogen pits on its surface, as can be observed in Figure 3.12A. It is well-known that the hydrogen bubbles attached to the cathode/deposit surface lead to the formation and growth of pits as the metal deposit forms around the bubbles, before their release, being the interval by which the bubbles remain attached to the metal electrode dependent on the surface tension of the electrolyte (Gabe, 1997).

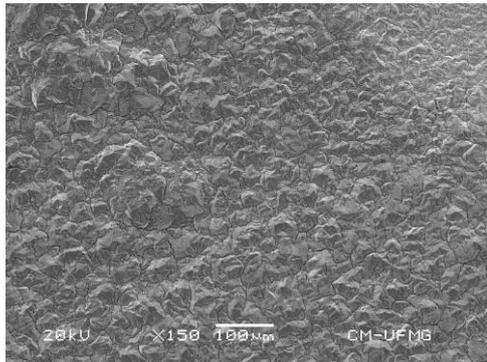
The Ni deposits obtained from solutions with extractant and diluent were found to be smooth, bright and compact as well (Figure 3.11D, 3.11F, 3.12B, 3.12C). However, pitting was observed when the extractant was added to the electrolyte (Fig. 3.12B). Both



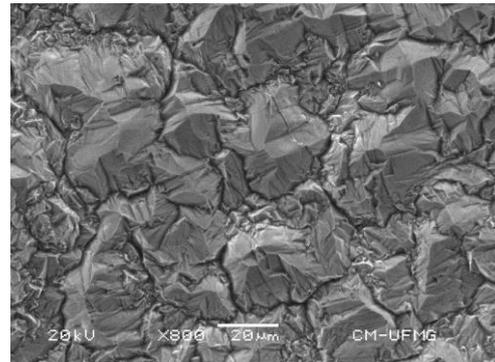
(A) Organic-free - . 150 X



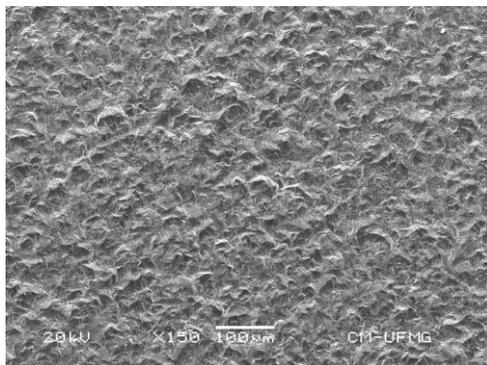
(B) Organic-free. - 800 X



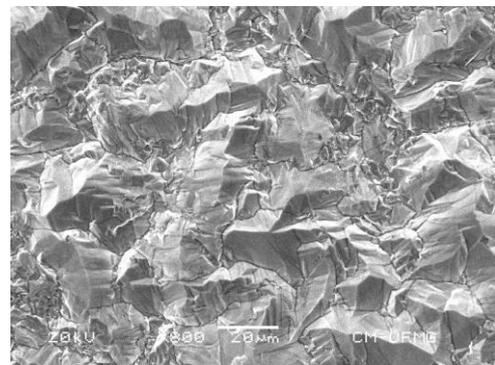
(C) Extractant - 150 X



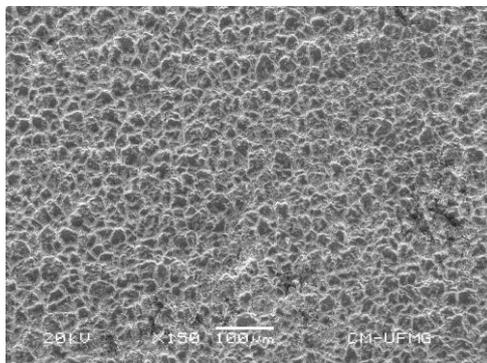
(D) Extractant - 800 X



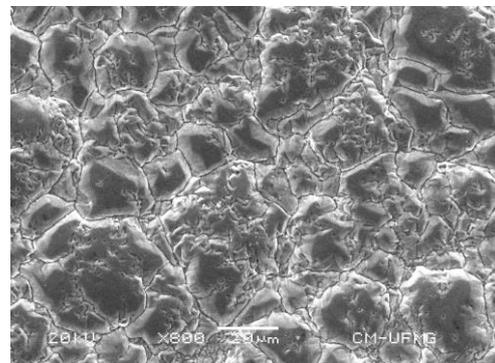
(E) Diluent 150X



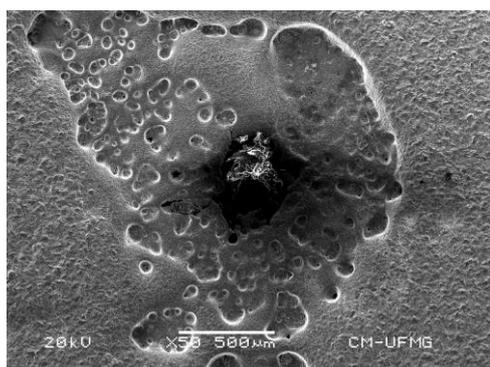
(F) Diluent - 800X



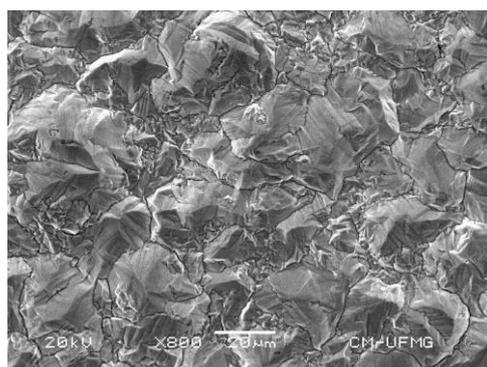
(G) Flocculant - 150 X



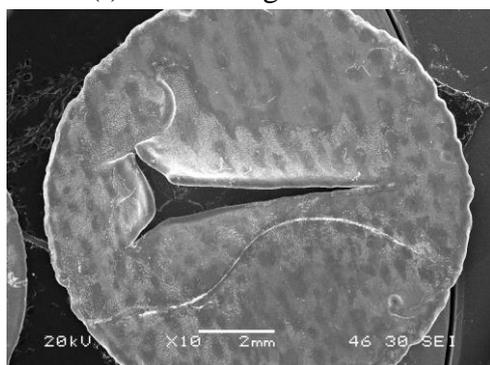
(H) Flocculant - 800X



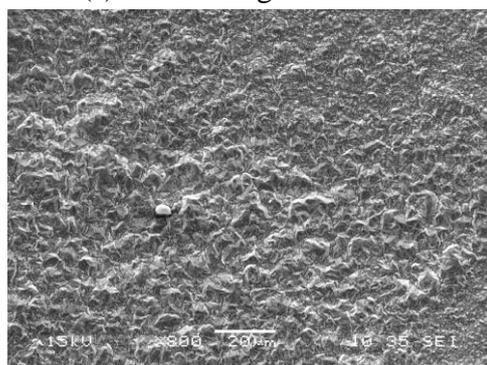
(I) Lubricating oil - 50 X



(J) Lubricating oil - 800 X



(K) Suppressant - 30X



(L) Suppressant - 800 X

Figure 3.11: Secondary electron micrographs of nickel deposits obtained from organic-free solution: (A) and (B) and deposits obtained from solutions containing 50 mgL^{-1} of (C) and (D) Extractant; (E) and (F) Diluent; (G) and (H) Flocculant; (I) and (J) Lubricating oil; (K) and (L) Suppressant.

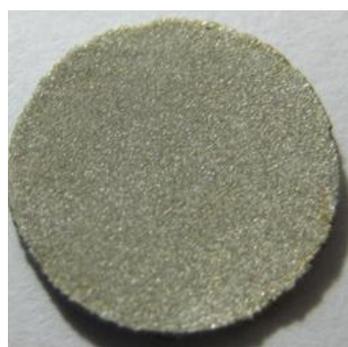
deposits exhibited crystallites that appear to be larger than 20 μm . This effect was also observed by (Tripathy et al., 2001b) in the presence of some organic extractants (LIX 84I, Cyanex 272, D2EHPA, Versatic 10 and TBP).

For samples obtained from electrolytes containing the flocculant, the crystallites were found to be more rounded-shaped (Fig. 3.11G and 3.11H); the deposit surface did not display sharp edges, as observed in deposits obtained from organic-free solutions (Fig 3.11B). These deposits also exhibited hydrogen pitting on their surface, mainly at 100 mgL^{-1} . The deposits appeared to be less bright and rough than those obtained in the organic-free electrolyte (Figure 3.12D).

With regard to the effect of lubricating oil, some regions of the deposit were depleted of metal deposition (Fig. 3.11I and Fig.3.12E), most likely caused by the physical adsorption of organic molecules on the electrode surface, thereby hindering the cathodic reduction of Ni^{2+} ion, and the formation of larger hydrogen bubbles, as experimentally observed. These bubbles remained adsorbed on the deposit surface during longer intervals when the lubricating oil was present in the electrolyte. At constant temperature and pressure, the magnitude of the surface tension of aqueous solutions containing organic compounds invariably decreases (Birdi, 2009). Thus, the addition of insoluble organics to the electrolyte, as lubricating oils (hydrocarbon), decreases the surface tension of the electrolyte, thus favoring a prompt release of hydrogen bubbles and causing the formation of small pits, as discussed elsewhere (Majuste et al., 2016).

The large pits observed here on the deposit surface could be explained by means of intermolecular bonds; van der Waals forces established between the hydrophobic carbon chain of the organic molecule and non-polar hydrogen bubbles may rise the interval by which the bubbles remain attached to the Ni deposit. Attached for longer intervals, the bubbles increase their size, thus leading to the formation of large pits.

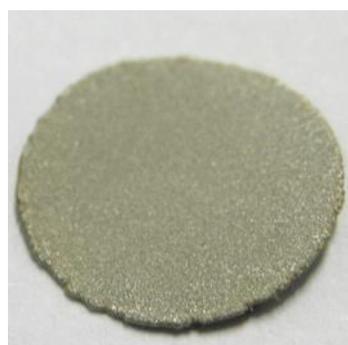
Finally, the Ni deposits obtained from solutions containing the acid mist suppressant were severely modified, once the deposits were found to be opaque, with stains throughout the surface (Fig. 3.12F). SEM micrographs revealed a reduction of the crystallite size (Fig. 3.11L), and delamination was also observed in the presence of this impurity in the electrolyte (Fig. 3.11K, 3.12F). This effect was more pronounced at 100 mgL^{-1} as shown



(A) Organic-free



(B) Extractant



(C) Diluent



(D) Flocculant



(E) Lubricating oil



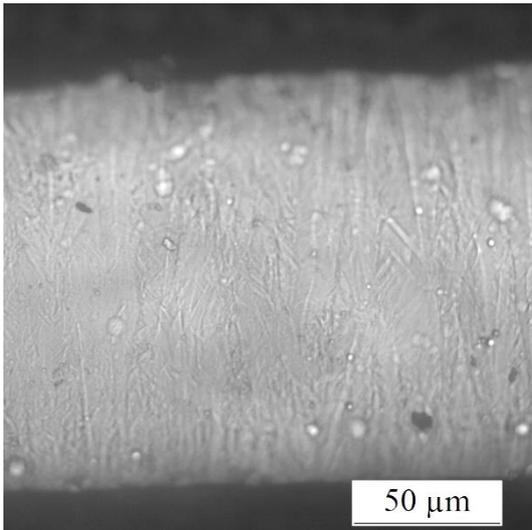
(F) Acid Mist Suppressant

Figure 3.12: Images of nickel deposits obtained from organic-free electrolytes (A), and in the presence of 100 mgL^{-1} of: (B) extractant; (C) diluent; (D) flocculant; (E) lubricating oil; (F) acid mist suppressant.

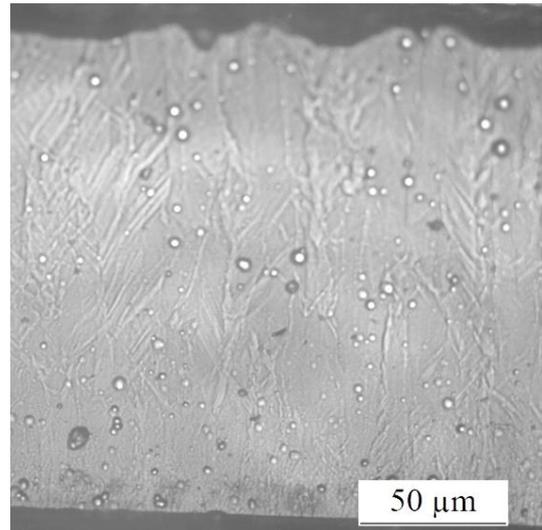
in (Appendix C). One possible reason for delamination is the increase of the deposit internal stress. The internal stress or residual stress is defined as a stress within a material under which no load or temperature is applied (Dini, 1994). There are many hypothesis about the development of internal stress in metal electrodeposits. However, there is no consensus on the reasons why stress occurs during electrodeposition. Internal stress is attributed to the incorporation of impurities, reduction of grain boundary area, cluster coalescence, among others (Freund and Suresh, 2004). It has been reported that smaller the grain size of the electrodeposits, the higher the internal stress (Czerwinski, 1996). Thus, on the basis of the SEM analysis, the observed delamination could be associated with the smaller grain size of the deposits obtained from solutions containing the acid mist suppressant.

3.4.1 Deposit microstructure

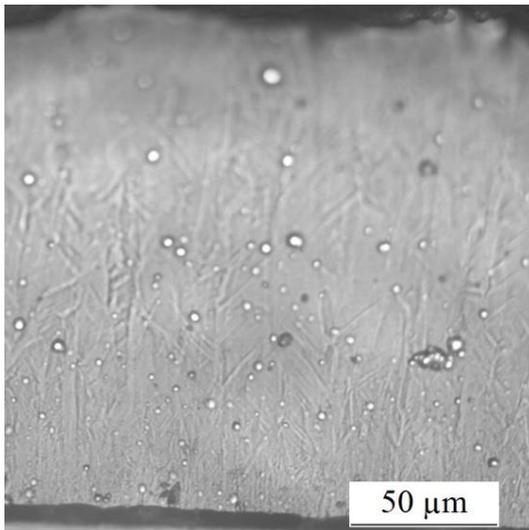
In addition to SEM analysis of the morphology of the Ni deposits, their microstructure was evaluated as well. The optical metallographic images of nickel deposits obtained from organic-free electrolytes and solutions containing 100 mgL^{-1} of organics are shown in Figure 3.13. It can be seen that additions of diluent (Fig. 3.13B), diluent (Fig. 3.13C) and lubricating oil (Fig. 3.13E) to the electrolyte resulted in deposits with a microstructure similar to the deposits obtained from organic-free solutions. For these samples, the grain's shape and size are apparently heterogeneous. The cross-section images of such samples revealed that the nickel growth can be identified as Basis- oriented Reproduction type (BR). This type of polycrystalline electrodeposit consists of a dense deposit with large diameter crystals oriented parallel to substrate and a high surface roughness and it is a result of electrodeposition processes at moderate inhibition and/or current density (Winand, 1992). This finding correlates well with the results obtained by cyclic voltammetry. Additions of 100 mgL^{-1} of extractant, diluent or lubricating oil to the electrolyte did not affect the deposition condition of Ni^{2+} ion (Figs. 3.6, 3.7 and 3.9, respectively).



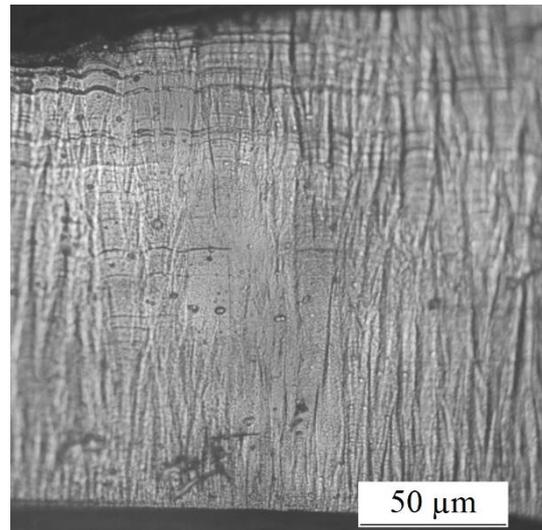
(A) Organic-free cross-section – 500 X



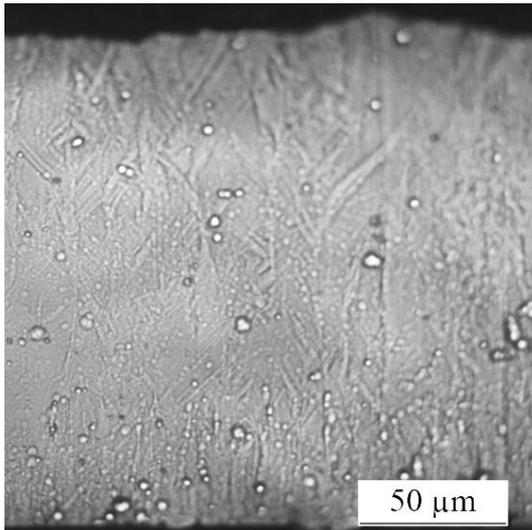
(B) Extractant cross-section – 500 X



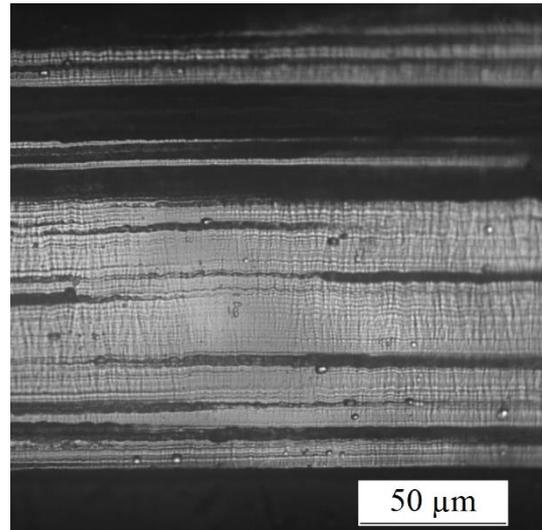
(C) Diluent cross-section – 500 X



(D) Flocculant cross-section – 500 X



(E) Lubricating oil cross-section – 500 X



(F) Suppressant cross-section – 500 X

Figure 3.13: Optical metallography on nickel deposits obtained from: (A) organic-free electrolyte; electrolyte containing 100 mgL^{-1} of: (B) extractant; (C) diluent; (D) flocculant; (E) lubricating oil; (F) acid mist suppressant.

The microstructure of deposits obtained from electrolytes containing flocculant is shown in Figure 3.13D. The cross-section images of such deposits reveal that the Ni growth developed columnar crystals, which characterizes a Field-oriented texture deposit type (FT). This type of deposit consists of elongated crystals, perpendicular oriented in relation to the substrate and low surface roughness (Winand, 1992). FT deposits are typically observed for electrodeposition processes at high current densities with medium inhibition by impurities, or then at low/medium current densities with strong inhibition by impurities, a condition that better describe our experiments. This feature also correlates well with the results obtained by cyclic voltammetry. The addition of 100 mgL⁻¹ of flocculant to the electrolyte inhibited the reduction reaction of Ni²⁺ ion, according to the negative shift in the deposition condition (cathode overpotential); more negative E_N values were observed (Figs. 3.8).

Finally, the metallographic analysis of Ni deposits obtained in the presence of suppressant in the electrolyte (Figure 3.13F) confirmed the reduction of the crystallite (microstructure) size, as suggested by SEM images, allowing to conclude that it represents the smallest size among all deposits examined. The growth of metal crystals with smaller grains typically occurs in the presence of inhibitors in the electrolyte or at high current densities (Winand, 1992). A better and conclusive evaluation of the type of this deposit was not possible here, due to the many discontinuities developed during the growth process (black lines), which resulted in delamination. Anyway, it is clear that addition of high levels of acid mist suppressant to the electrolyte inhibited Ni deposition, as observed by cyclic voltammetry (Fig. 3.9), and confirmed by electrowinning experiments (Table 3.1).

3.5 Crystal orientation

Figure 3.14 shows the XRD patterns of nickel deposits obtained from organic-free electrolyte and electrolytes with the organic compounds. The detected nickel crystals correspond to a FCC lattice, as expected. As can be seen, all samples presented a crystallographic texture in the direction (200). This same trend was observed in other study (Mohanty et al., 2009). Both orientations (220) and (311) showed small relative intensities and their presence are negligible. The relative intensity of crystal planes with

orientation (111) slightly increased when the flocculant, lubricating oil and suppressant were added to the electrolyte, mainly at 50 and 100 mgL⁻¹.

In general, the growth rates of crystallographic planes are faster for higher energy planes, which usually result that these planes disappear (Guo and Searson, 2010). As in the nickel deposition the group of planes {111} are commonly less intense in the XRD, it is likely that Ni deposition occurs faster in the direction (111) and, consequently, the total area of planes (111) will be reduced. As the XRD analysis indicated higher relative intensities for planes (111) in the presence of flocculant, lubricating oil and acid mist suppressant in the electrolyte, it is likely that the corresponding organic molecules adsorb on these planes, hindering a fast Ni deposition and, consequently, inhibiting their growth. As a result, the total area of these planes increases, thereby favoring their detection by XRD. This hypothesis, which explains the observed trend, remains to be better investigated.

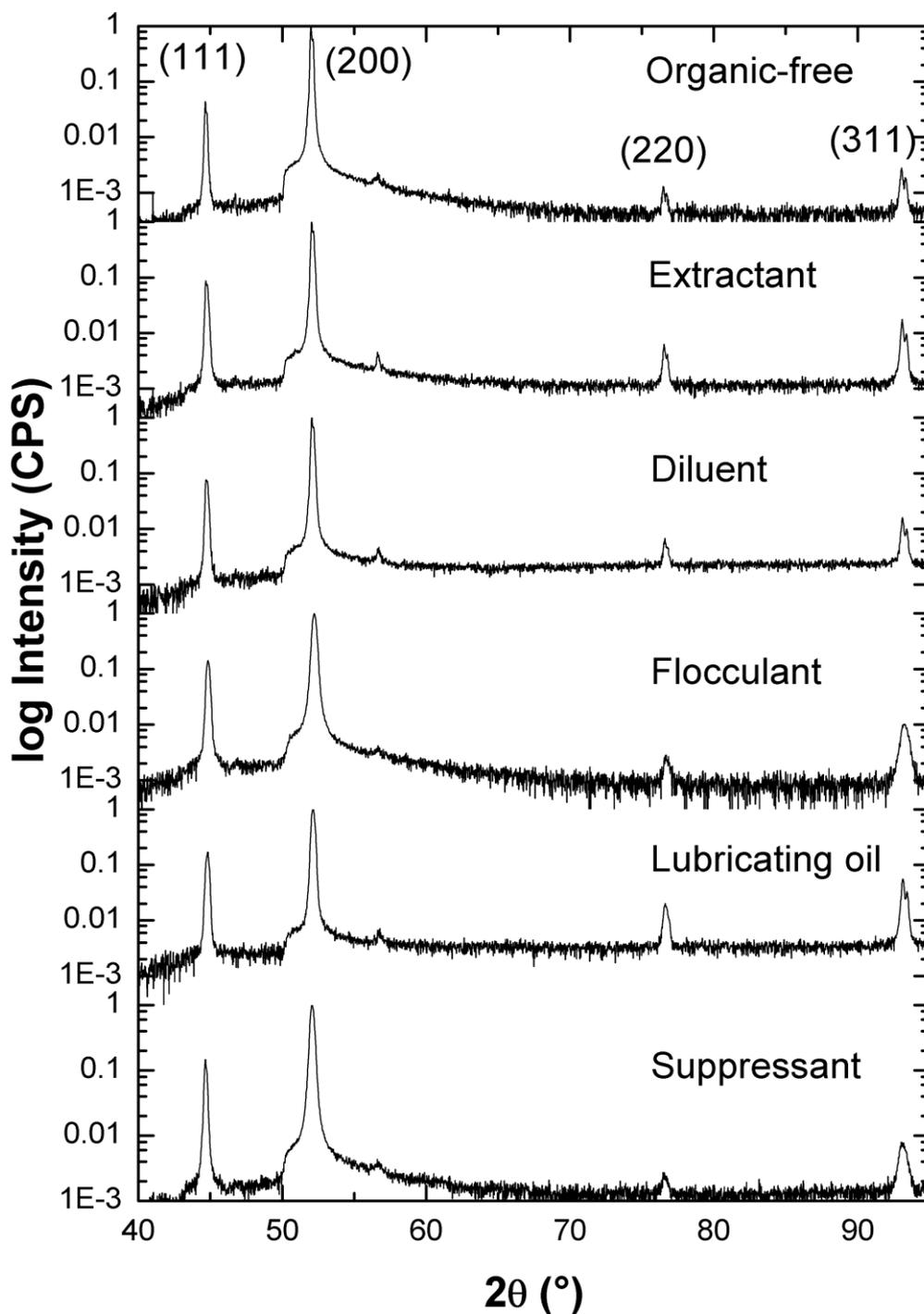


Figure 3.14: Diffractograms of nickel deposits obtained from organic-free electrolyte and solutions containing 100 mgL⁻¹ of organic.

3.6 Deposit nanohardness

The average nanohardness of Ni deposits and its standard deviation is presented in Fig. 3.15. It can be seen that additions of extractant and lubricating oil to the electrolyte did not change the average value of nanohardness statistically, for a confidence interval of 95%. However, the addition of 50 mgL⁻¹ and 100 mgL⁻¹ of flocculant and suppressant altered this property. While at 50 mgL⁻¹ of flocculant and acid mist suppressant the nanohardness increased from 187 ± 13 up to 225 ± 22 and to 297 ± 36 Kgf mm⁻², respectively, at 100 mgL⁻¹ it increased further to 245 ± 10 and to 322 ± 49 Kgf mm⁻², respectively. The latter corresponds to increments of 31 and 72 %, respectively. It is worth nothing that the nanohardness standard deviation was higher in suppressant sample, likely due to the cracks observed, as shown in Figure 3.11K and 3.12F. Care was taken to avoid doing the measurements close to cracks. Furthermore, the average nanohardness presented here is resulted from proper load/unload curves in this experiment.

The addition of diluent to the electrolyte did not changed the nanohardness at 50 mgL⁻¹, however, at 100 mgL⁻¹ the nanohardness was reduced to 158 ± 9 Kgf.mm⁻². The nanohardness values obtained in the present study are in agreement with values reported in the literature for Ni electrodeposits, which ranged from 213 to 362 Kgf.mm⁻² (Buchheit et al., 2002; Ul-Hamid et al., 2011).

The measured, relevant increase of the hardness of the Ni deposit produced from solutions containing the acid mist suppressant is probably associated to the previously discussed reduction of the crystallite size (Figs. 3.11L). It is well-established that metal hardness typically increases with decreasing crystal size (Smith and Hashemi, 2006). On the other hand, the reported increase of the hardness of the Ni deposit produced from solutions containing the flocculant could be related to the structural modifications of the deposit. As confirmed by cross-section images, this impurity altered the growth of the Ni deposit from a basis-oriented reproduction (BR) to a field-oriented texture deposit type (FT). This columnar structure, formed by elongated crystals, would explain the observed change of the mechanical property investigated here.

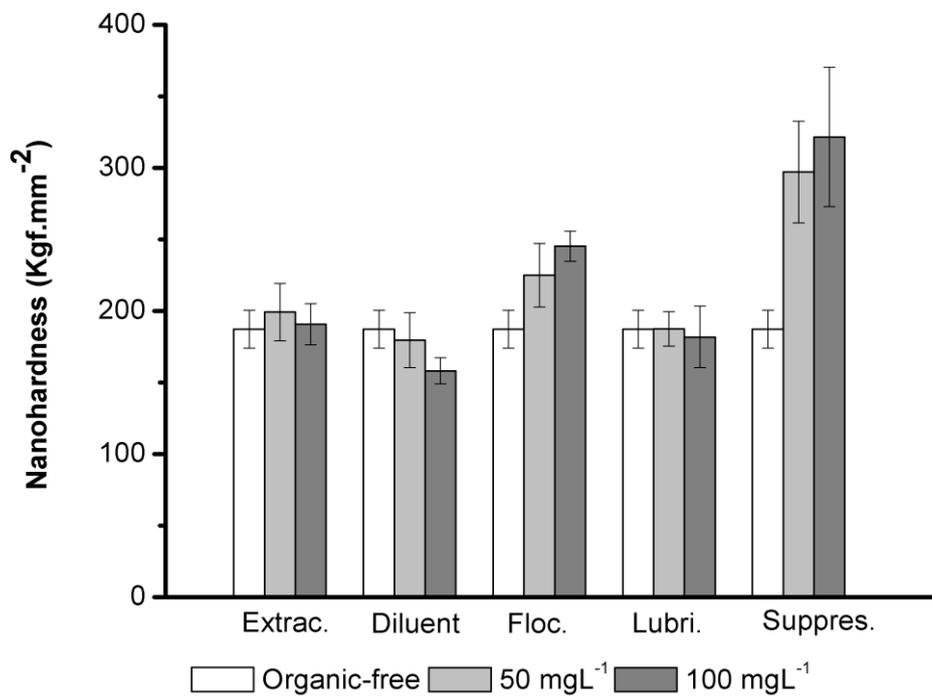


Figure 3.15: Average nanoindentation hardness and of nickel deposits obtained from organic-free electrolytes and solutions containing 50 and 100 mgL⁻¹ of organic.

The reported increase of the Ni nanohardness may cause a decrease of the deposit ductility. Both effects may cause operational problems in industrial operations. First, the decrease of material ductility may affect the bending behavior of the deposit, reducing the efficiency of the stripping stage and the preparation of loops (starter sheets) due to eventual fractures. Second, the increase of hardness may reduce the performance of the cutting machines used to make the small sheets or Ni coins, the typical final products. Such increase of hardness could be associated with a microstructural change, as confirmed by SEM.

4. Conclusions

The present investigation identified the effect of some organics on nickel electrowinning and product quality. Among the compounds selected, which are used in industrial operations, only the flocculant and mainly the acid mist suppressant negatively affected the current efficiency. In the presence of acid mist suppressant in the electrolyte the average CE value dropped from 93.6 % to 92.0% at 50 mgL⁻¹ and to 86.0 % at 100 mgL⁻¹. Measurements by cyclic voltammetry demonstrated that the addition of flocculant and acid mist suppressant to the electrolyte shifted the nickel deposition potential to more negative values, mainly at higher concentration (100 mgL⁻¹). As a result, higher cell voltage was measured and, consequently, the specific energy consumption increased. This finding may be correlated to the observed changes of the crystal growth, with implications on the morphology of the metal deposits and their mechanical properties.

Regarding the effect of the organic compounds on nickel deposits, a crystallographic texture in the direction (200) was observed in the presence of any of the organics. The XRD patterns also indicated slightly changes in the relative intensity of planes oriented in (111) direction, which suggests a possible change in the crystal growth, due to organic adsorption. Concerning their effect on deposit morphology, the presence of lubricating oil, flocculant and acid mist suppressant in the electrolyte led to some changes of this property. While the addition of the suppressant caused delamination likely as a result of grain size reduction, the addition of the flocculant possibly leveled off the deposit surface with the growth of elongated crystals Ni crystals. The presence of the lubricating oil did not affect the crystallite size and shape, but the deposits produced from electrolytes containing this impurity exhibited a more porous structure and also areas depleted in metal deposition. Additionally, the hardness of deposits increased in the presence of the flocculant and the acid mist suppressant in the electrolyte. At 100 mgL⁻¹ of flocculant and acid mist suppressant, the hardness of the Ni deposit increased 31 and 72 %, respectively. Such increase of hardness is expected (i) to reduce the ductility of the metallic product, leading to its fracture at small bending angles during the stripping stage or preparation of loops for Ni starter sheets, and (ii) to affect the performance of the cutting machines during the preparation of small Ni sheets or Ni coins, thus impeding effective stripping or loop preparation (for starter sheets).

On the basis of the observations made in the current research it is recommended the optimization of the dosage of flocculant in the thickening operation in order to minimize its detrimental effects, as well as a careful control of (i) the dosage of suppressant in the electrolyte and (ii) the prevention of the electrolyte's contamination from the use of lubricating oil in the machinery, mainly cranes.

5. Contributions

On the basis of the observations made in the current investigation, simple control and optimization procedures may be implemented in the industrial operation in order to minimize the detrimental effects caused by organic contamination, such as:

- (i) Better control of the consumption of lubricating oil in the machinery and installation of trays below the tankhouse cranes for collection of oil droplets. The contamination of the nickel electrolyte with this organic may lead to the production of porous deposits, which in turn would affect the bending behavior of the metal sheet during the stripping;
- (ii) Optimization of the flocculant dosage in the thickening stage. The contamination of the nickel electrolyte with this compound inhibits metal deposition at high concentration levels and may lead to the production of harder deposits likely because of a different microstructure. As shown in this work, the presence of flocculant changed the nickel growth from a Basis Oriented reproduction to a Field Oriented Texture deposition.

Special care to avoid overdosage of acid mist suppressant is recommended. The presence of this organic reagent in the nickel electrolyte at intermediate levels ($\sim 50 \text{ mgL}^{-1}$) affects not only the electrowinning process, by increasing the energy consumption, but also the product quality. This organic was shown to cause delamination and to increase significantly the hardness of the deposit.

6. Suggestions for future research

- Evaluate the effect of the organics (mainly the flocculant and acid mist suppressant) under different process condition, mainly current density and nickel concentration. In addition, a possible synergic effect of these organic should be analyzed.
- Evaluate the effect of the organics using a pilot electrowinning cell, where larger stainless steel cathodes and Pb/PbAg anodes are used and the electrolyte is fed continuously. Furthermore, the effect of organics can be also evaluated in the presence of cathode bags (commonly used in industrial operations).
- Determine the bending behavior of deposits produced under the condition described above.
- Measure the value of internal stress in Ni deposits, thus determining which process conditions are more likely to produce delaminated sheets.
- Investigate of the nucleation and growth of nickel in the presence of the flocculant and acid mist suppressant in the electrolyte in order to better understanding their effects on the deposit's microstructure.

References

- Alfantazi, A.M., Shakshouki, A., 2002. The Effects of Chloride Ions on the Electrowinning of Nickel from Sulfate Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 149, C506.
- Birdi, K.S., 2009. *Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications*, 1st ed. CRC Press.
- Brillas, E., Rambla, J., Casado, J., 1999. Nickel electrowinning using a Pt catalysed hydrogen-diffusion anode. Part I: Effect of chloride and sulfate ions and a magnetic field. *J. Appl. Electrochem.* 29, 1367–1376.
- Buchheit, T.E., Michael, J.R., Christenson, T.R., LaVan, D. a., Leith, S.D., 2002. Microstructural and mechanical properties investigation of electrodeposited and annealed LIGA nickel structures. *Metall. Mater. Trans. A* 33, 539–554.
- Crundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G., 2011. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 1st ed. Elsevier, Oxford.
- Czerwinski, F., 1996. Grain Size-Internal Stress Relationship in Iron-Nickel Alloy. *J. Electrochem. Soc.* 143, 3327–3332.
- Dini, J.W., 1994. Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates., in: *Advanced Materials*. Noyes Publication, New Jersey, pp. 279–303.
- Freund, L.B., Suresh, S., 2004. *Thin Film Materials*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Gabe, D.R., 1997. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *J. Appl. Electrochem.* 27, 908–915.
- Gogia, S.K., Das, S.C., 1991. The effect of Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} during electrowinning of nickel. *J. Appl. Electrochem.* 21, 64–72.
- Gogia, S.K., Das, S.C., 1988. The effects of Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , and Al^{3+} on the nickel deposit during electrowinning from sulfate bath. *Metall. Trans. B* 19, 823–830.

- Guo, L., Searson, P.C., 2010. On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition. *Electrochim. Acta* 55, 4086–4091.
- Holm, M., O’Keefe, T.J., 2000a. Evaluation of nickel deposition by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Appl. Electrochem.* 30, 1125–1132.
- Holm, M., O’Keefe, T.J., 2000b. Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes. *Miner. Eng.* 13, 193–204.
- Holm, M., O’Keefe, T.J., 2000c. The anomalous behavior of Al^{3+} in nickel electrowinning from sulfate electrolytes. *Metall. Mater. Trans. B* 31, 1203–1211.
- Huang, C.-H., 1995. Effect of surfactants on recovery of nickel from nickel plating wastewater by electrowinning. *Water Res.* 29, 1821–1826.
- Ji, J., Cooper, W., Dreisinger, D., Peters, E., 1995. Surface pH measurements during nickel electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* 25, 642–650.
- Kuzeci, E., Kammel, R., Gogia, S.K., 1994. Effects of metallic and D2EHPA impurities on nickel electrowinning from aqueous sulphate baths. *J. Appl. Electrochem.* 24, 730–736.
- Lupi, C., Pilone, D., 2001. Electrodeposition of nickel-cobalt alloys: the effect of process parameters on energy consumption. *Miner. Eng.* 14, 1403–1410.
- Majuste, D., Bubani, F.C., Bolmaro, R.E., Martins, E.L.S., Cetlin, P.R., Ciminelli, V.T.S., 2016. Electrolyte composition, electrodeposit properties and predicted stripping behavior: an approach to improving electrowinning performance. *Hydrometallurgy*. Accepted.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B., Singh, P., Das, S., 2004. Effect of Cd^{2+} on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part II: Polarisation behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 566, 47–52.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Das, S.C., Misra, V.N., 2005a. Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions. *Metall. Mater. Trans. B* 36,

737–741.

Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Das, S.C., Singh, P., Misra, V.N., 2009. Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 100, 60–64.

Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2002a. Effect of Cd^{2+} on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientations. *J. Electroanal. Chem.* 526, 63–68.

Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2002b. Effect of Cr^{3+} on the electrodeposition of nickel from acidic sulfate solutions. *Miner. Eng.* 15, 531–537.

Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2001a. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions Part I: current efficiency, surface morphology and crystal orientation. *J. Appl. Electrochem.* 31, 579–583.

Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2001b. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part II: Polarization behaviour. *J. Appl. Electrochem.* 31, 969–972.

Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., Misra, V.N., 2007. Role of Mo^{6+} during nickel electrodeposition from sulfate solutions. *J. Appl. Electrochem.* 38, 239–244.

Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., Misra, V.N., 2005b. Electrodeposition of nickel in the presence of Al^{3+} from sulfate baths. *J. Appl. Electrochem.* 35, 545–549.

Murase, K., Honda, T., Hirato, T., Awakura, Y., 1998. Measurement of pH in the vicinity of a cathode during the chloride electrowinning of nickel. *Metall. Mater. Trans. B* 29, 1193–1198.

Nicol, J.M. (2007), Electrowinning and electrorefining of metals. A course presented to UFMG. Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de

- Materials)-Murdoch University (Parker Centre), Brasil: p.1-23.
- Proud, W.G., Gomez, E., Sarret, E., Valles, E., Muller, C., 1995. Influence of pH on nickel electrodeposition at low nickel(II) concentrations. *J. Appl. Electrochem.* 25, 770–775.
- Samal, R.R., Sarangi, C.K., Tripathy, B.C., Sanjay, K., Bhattacharya, I.N., Subbaiah, T., 2013. Behaviour of arsenic(III) and antimony(III) during electrowinning of nickel from aqueous sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 139, 39–45.
- Smith, B., 2000. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*, 1st ed. CRC Press LLC, Boca Raton.
- Smith, W.F., Hashemi, J. 2003. *Foundations of Materials Science and Engineering*, 1st ed. McGraw-Hill. 908 pages.
- Socrates, G., 2004. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, Third. 1st ed, *Journal of Raman Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, UK.
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, *Analytical Techniques in the Sciences*. 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- Tripathy, B.C., Das, S.C., Singh, P., Hefter, G.T., Muir, D.M., 2001a. Effect of Mg²⁺, Li⁺, Na⁺ and K⁺ on the Electrocrystallization of Nickel from Aqueous Sulfate solutions containing Boric Acid. *J. Appl. Electrochem.* 31, 573–577.
- Tripathy, B.C., Singh, P., Muir, D.M., Das, S.C., 2001b. Effect of organic extractants on the electrocrystallization of nickel from aqueous sulphate solutions. *J. Appl. Electrochem.* 31, 301–305.
- Ul-Hamid, A., Dafalla, H., Quddus, A., Saricimen, H., Al-Hadhrami, L.M., 2011. Microstructure and surface mechanical properties of pulse electrodeposited nickel. *Appl. Surf. Sci.* 257, 9251–9259.
- Winand, R., 1992. Electrocrystallization - theory and applications. *Hydrometallurgy* 29,

567–598.

Considerações finais

O presente trabalho identificou o efeito de alguns compostos orgânicos na eletrorrecuperação do níquel e na qualidade do produto. Entre os compostos selecionados, os quais são utilizados em operações industriais, apenas o floculante e, principalmente, o supressor de névoa ácida afetaram negativamente a eficiência da corrente. Na presença do supressor no eletrólito o valor médio da eficiência de corrente caiu de 93,6% para 92,0% com 50 mgL^{-1} e 86,0% com 100 mgL^{-1} . A voltametria cíclica demonstrou que a adição de floculante e supressor de névoa ácida no eletrólito desloca o potencial de deposição de níquel para valores mais negativos, principalmente na concentração mais elevada (100 mgL^{-1}). Como resultado, uma voltagem na célula foi medida e, conseqüentemente, o consumo específico de energia aumentou. Esta mudança no potencial onde o níquel começa a depositar pode ser correlacionada com as alterações observadas no crescimento de cristais, com implicações sobre a morfologia dos depósitos e suas propriedades mecânicas.

Em relação ao efeito dos compostos orgânicos nos depósitos de níquel, uma textura cristalográfica na direção (200) foi observada na presença de todos compostos orgânicos. Os padrões de DRX indicaram também uma pequena alteração na intensidade relativa de planos orientados na direção (111), o que sugere uma possível mudança no crescimento dos cristais, devido à adsorção dos orgânicos. Quanto ao efeito sobre a morfologia do depósito, a presença de óleo lubrificante, floculante e supressor de névoa ácida no eletrólito levou a algumas mudanças desta propriedade. Enquanto a adição do supressor causou delaminação provavelmente como resultado da redução do tamanho do grão, a adição do floculante deixou a superfície do depósito mais nivelada e a microestrutura do depósito apresentou cristais alongados. A presença do óleo lubrificante não afetou o tamanho e forma dos cristais, mas os depósitos produzidos a partir de eletrólitos contendo esta impureza exibiu uma estrutura mais com mais pits e também áreas com deficiência em deposição de metal. Além disso, a dureza dos depósitos aumentou na presença do floculante e do supressor de névoa ácida no eletrólito. Em 100 mgL^{-1} de floculante e supressor, a dureza do depósito de Ni aumentou 31 e 72%, respectivamente. Com este aumento da dureza é esperado (i) redução da ductilidade do produto metálico, o que pode levar à sua fratura em pequenos ângulos de dobramento durante a etapa de estripamento

ou preparação de alças para produzir as placas de partida de Ni, e (ii) que o desempenho das máquinas de durante a preparação de pequenas folhas ou moedas de Ni seja afetado, impedindo uma remoção eficaz ou preparação loop (para placas de partida).

Com base nas observações feitas neste trabalho, procedimentos de controle e de otimização simples podem ser implementados na operação industrial, a fim de minimizar os efeitos negativos causados por contaminantes orgânicos, tais como:

- (i) Um melhor controle do consumo de óleo lubrificante no maquinário e instalação de bandejas abaixo das pontes rolantes do galpão da eletrorrecuperação para coletar possíveis gotas de óleo. A contaminação do eletrólito de níquel com este orgânico pode levar à produção de depósitos porosos, que por sua vez afetam o comportamento de flexão da chapa de metal durante o estripamento.
- (ii) A otimização da dosagem de floculante na fase de espessamento. A contaminação do eletrólito de níquel em níveis elevados deste composto inibe a deposição de metal e levar à produção de depósitos mais duros devido a uma mudança na microestrutura do depósito, que passa a ser colunar. Como mostrado neste trabalho, a presença do floculante níquel mudou a microestrutura do níquel de *Basis Oriented* para *Field Oriented Deposition*

Deve-se ter cuidado especial para evitar uma sobre dosagem do supressor de névoa ácida. A presença deste reagente orgânico no eletrólito em níveis intermediários ($\sim 50 \text{ mgL}^{-1}$) afeta não só o processo de eletrorrecuperação, mas também aumenta o consumo de energia e reduz a qualidade do produto. Foi mostrado que este orgânico pode provocar a delaminação e aumentar significativamente a dureza do depósito.

Anexo A: Revisão bibliográfica

A.1 Propriedades e aplicações do níquel

O níquel é um metal utilizado na produção de diversos produtos devido à sua aplicação em componentes de infraestrutura moderna, tais como nos aços inoxidáveis, em ligas especiais, galvanoplastia e baterias. Devido ao seu alto ponto de fusão e sua grande resistência à corrosão, o níquel possui um lugar especial como elemento de liga dos aços, sendo a siderurgia seu maior mercado consumidor (Crundwell et al., 2011). Já na aplicação do níquel em ligas não-ferrosas, destacam-se as ligas Monel, por serem resistentes à corrosão em ambiente marinho - sendo por isso utilizada na indústria naval e petrolífera - e também na indústria alimentícia - por ser resistente a meios ácidos. Outra liga onde o níquel tem aplicação importante é a Inconel, que possui elevada resistência à corrosão sob tensão e altas temperaturas, sendo aplicada em peças de turbinas a jato (ICZ, 2016). Na Figura A.1 são resumidas as aplicações do níquel (LME, 2016).

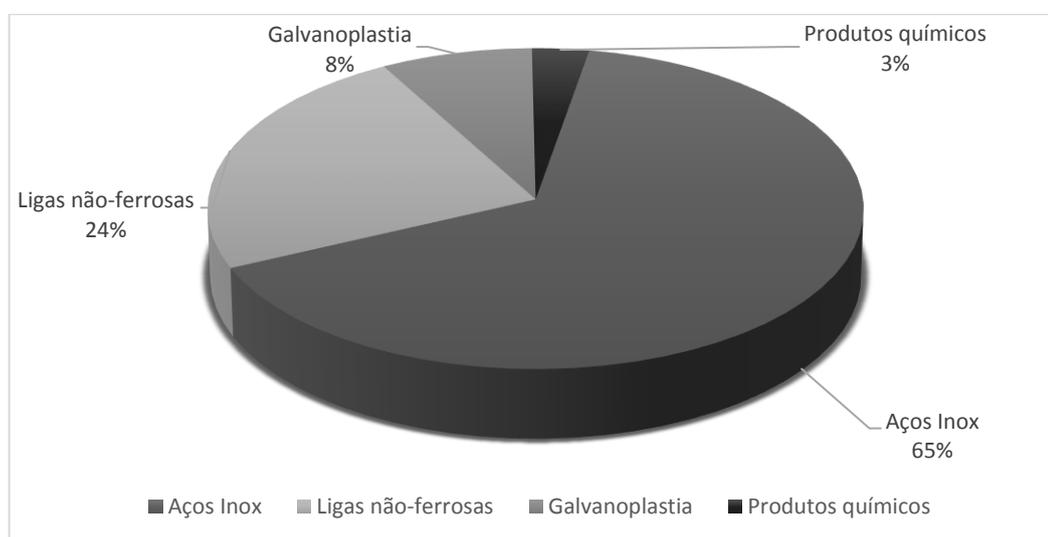


Figura A.1: Principais aplicações do níquel (LME, 2016).

Devido ao grande número de aplicações, a demanda de níquel no mundo cresceu substancialmente o que fez com que seu preço aumentasse significativamente no período de 2002-2008, principalmente pelo consumo da China. A queda observada em 2008

deveu-se a crise mundial, que afetou o mercado de commodities minerais como um todo. Entretanto, entre 2010 e 2015 o preço do níquel se estabilizou novamente (Figura A.2).

A produção mundial de níquel também apresentou uma tendência de crescimento nos últimos anos. Como pode ser observado na Figura A.3, o total produzido no ano de 2004 foi de 1,4 milhões de toneladas. Já em 2013 esse valor aumentou para 2,49 milhões de toneladas (USGS, 2016). Esse aumento na produção continuou até o ano de 2016, onde novos projetos de níquel no mundo foram iniciados. A produção crescente de níquel e a queda do consumo deste metal pelo mercado chinês devido à redução na produção de aço inox, levou ao aumento dos estoques desta matéria prima. Como consequência, o preço do níquel foi reduzido à valores abaixo de U\$ 9000,00 por tonelada, o que gerou uma crise nas empresas produtoras. Segundo estimativas de empresas mineradoras, apenas em 2018 os estoques de níquel devem diminuir e em 2020 espera-se que este metal atinja novamente o preço de U\$ 16000,00 por tonelada.

Dentro deste cenário, cabe aos principais produtores de níquel - Indonésia, Filipinas, Rússia, Canadá, Austrália, Nova Caledônia e Brasil – reduzirem seus custos de produção, para que as empresas continuem no mercado. O Brasil foi o sétimo maior produtor de níquel em 2011, com um total de 125mil toneladas produzidas (DNPM, 2012). Tratando-se das reservas de níquel no mundo, a posição do Brasil tem um maior destaque, com a terceira maior reserva, em um total estimado de 8,3milhões de toneladas (DNPM, 2012; USGS, 2016).

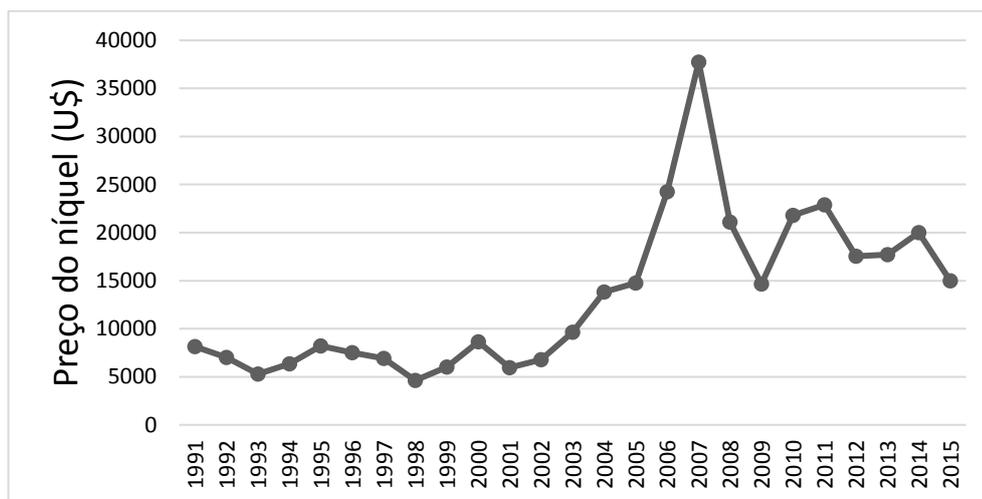


Figura A.2: Preço médio anual da tonelada de níquel comercializado na London Metals Exchange (LME, 2016).

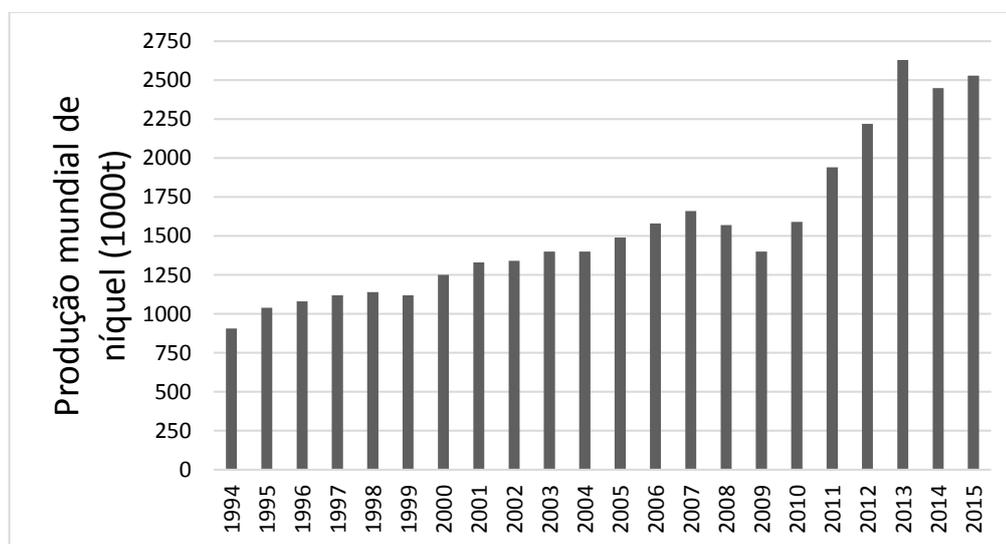


Figura A.3: Produção total de níquel por meio de mineração.

A.2 Geologia dos minérios de níquel

O níquel é extraído economicamente de dois tipos de minérios: lateríticos e sulfetados. Cerca de 60% da produção mundial é obtida a partir dos minérios sulfetados, enquanto 40% de minérios lateríticos. Tratando-se das reservas conhecidas de minérios de níquel, 70% correspondem à minérios lateríticos e 30% à minérios sulfetados (Crundwell et al., 2011; Jensen e Bateman, 1981; Mudd, 2010).

Os minérios sulfetados são tipicamente derivados de processos vulcânicos ou hidrotermais e normalmente contém cobre e cobalto, além de metais preciosos como ouro e platina, paládio e ródio (PGM - *platinum group minerals*) (Mudd, 2010). A fonte de enxofre nestes corpos de minério é o próprio magma ou rocha pré-existente onde havia sulfato presente. O mineral de níquel mais comum em minérios sulfetados é a pentlandita ((Ni,Fe)₉S₈). Outros minerais associados, em geral, são a pirrotita (Fe₈S₉) e a calcopirita (CuFeS₂). Cobalto e metais do grupo da platina também estão presentes, tanto dissolvidos na pentlandita quanto em minerais distintos. Os minérios sulfetados contêm tipicamente um teor de 1,5-3% de Ni e 0,05-0,1% de Co (Crundwell et al., 2011).

Minérios lateríticos ou lateritas são formados próximos à superfície pelo intenso intemperismo das rochas ultramáficas¹ e ocorrem abundantemente em climas tropicais perto da linha do Equador, em regiões áridas do oeste da Austrália e regiões do leste europeu. O intemperismo leva a tipos distintos de depósitos minerais chamados de limoníticos ou saprolíticos, sendo que cada uma destas camadas possui níveis diferentes de impurezas de magnésio, ferro e sílica. A camada de limonita consiste de uma mistura de minerais que contém elevado teor de ferro (aproximadamente 35%) e baixo teor de magnésio (3%). Um grupo de minerais presentes nas limonitas são os hidróxidos de ferro hidratados, como a goethita (FeO(OH).H₂O). O níquel substituí o ferro na goethita (Crundwell et al., 2011).

A camada de saprolito encontra-se abaixo da camada de limonita. O saprolito caracteriza-se pelo baixo teor de ferro e alto teor de MgO. Devido à sua maior distância em relação à superfície, a camada de saprolito é menos intemperizada, ou menos alterada

¹ Rochas ultramáficas ou ultrabásicas são rochas ígneas com teor de sílica abaixo de 42% e alto teor de FeO e MgO.

quimicamente do que a limonita. Os minerais encontrados nesta camada são hidrosilicatos de magnésio. Assim, conforme discutido, as diferentes camadas dos minérios lateríticos de níquel apresentam diferenças químicas significativas, fazendo com que a identificação destas camadas seja necessária para se determinar o método de extração que será utilizado.

Minérios sulfetados e os diferentes minérios lateríticos apresentam formas diferentes de tratamento. Há duas rotas principais para se processar lateritas e uma rota de tratamento de sulfetos, que são esquematizadas na Figura A.4. Em geral, as rotas que utilizam minério saprolítico tem a liga ferro-níquel como produto final, enquanto níquel metálico² é obtido dos minérios limoníticos e sulfetados.

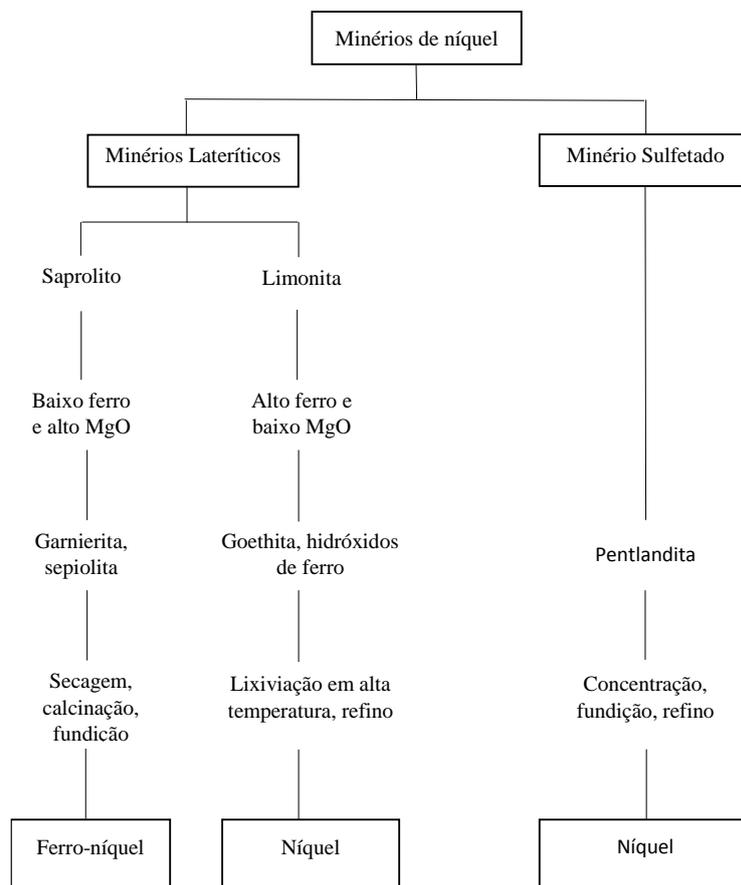


Figura A.4: Obtenção de níquel e ferro-níquel para minérios lateríticos e sulfetados.

² Diversas usinas tem como produto final um precipitado de hidróxido ou sulfeto de níquel, o qual é exportado para posterior produção de níquel metálico.

Na seção seguinte são apresentados mais detalhes sobre os principais processos de extração de níquel a partir dos diferentes tipos de minério.

A.3 Processos de extração de níquel

A.3.1 Extração de minérios sulfetados

O processo de tratamento de minérios sulfetados de níquel consiste na concentração dos sulfetos, seguida da fusão e conversão em um mate rico em níquel. A etapa de concentração consiste em flotação, onde os sulfetos que contém níquel e cobalto (pentlandita) e cobre (calcopirita) são flotados, obtendo-se um produto com teor mais elevado destes elementos. Este concentrado é flotado novamente, desta vez para separar a pentlandita da calcopirita. O concentrado de níquel e cobalto é fundido e convertido para um mate que é rico em níquel e cobalto e contém um teor baixo de ferro (1%). Há, então, duas opções de processo: fusão rápida (*flash smelting*) e fusão em forno elétrico (*electric furnace smelting*) (Crundwell et al., 2011).

A fusão dos sulfetos de níquel e cobalto envolve três processos, a saber:

- I. Oxidação parcial dos sulfetos de níquel e cobalto em óxidos de níquel e cobalto
- II. Oxidação do sulfeto de ferro para óxido de ferro e dissolução desse óxido de ferro na escória de sílica
- III. Fusão da ganga de silicatos para formar uma escória de silicato.

Ambos os produtos do forno flash e do forno elétrico são posteriormente convertidos, isto é, ocorre a injeção de ar no material fundido para oxidar o ferro e o enxofre residual. O mate convertido é solidificado e, então, purificado para que seja obtido níquel de alta pureza. Os processos utilizados para a purificação do mate, podem ser pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos (Crundwell et al., 2011).

O processo pirometalúrgico, chamado de *carbonyl process*, consiste em injetar gás CO em um reator que contém pelotas de níquel metálico. O níquel reage com o monóxido de carbono em temperatura próxima a 50°C formando o gás Ni(CO)₄. Este gás é aquecido a

240°C, ocorrendo sua decomposição em níquel metálico e monóxido de carbono. (Crundwell et al., 2011)

Os processos hidrometalúrgicos consistem em lixiviação em meio amoniacal em alta pressão e temperatura com injeção de ar, lixiviação com ácido sulfúrico e alta pressão e lixiviação em meio clorídrico. Após a etapa hidrometalúrgica, o níquel metálico é obtido por eletrorecuperação (de soluções sulfúricas e clorídricas) ou via redução por gás hidrogênio em soluções amoniacais.

A.3.2 Processo de extração de minérios lateríticos

Conforme foi explicado anteriormente na seção 3.2, os minérios lateríticos de níquel podem ser divididos em duas classes distintas: minérios limoníticos e minérios saprolíticos. As diferentes composições químicas do saprolito e das limonitas como também as características geológicas fazem com que as rotas de processamento apresentem uma grande diferença para cada tipo de minério.

A Figura A.5 apresenta um esquema das diferentes camadas de minério lateríticos e as principais rotas de tratamento para cada tipo de minério. Como pode ser observado, a camada de limonita pode ser tratada por dois processos hidrometalúrgicos: o HPAL (*high pressure acid leaching*) e o Caron. Já os saprolitos são tratados pelo processo RKEF (*Rotary kiln electric furnaces*) (Mudd, 2010).

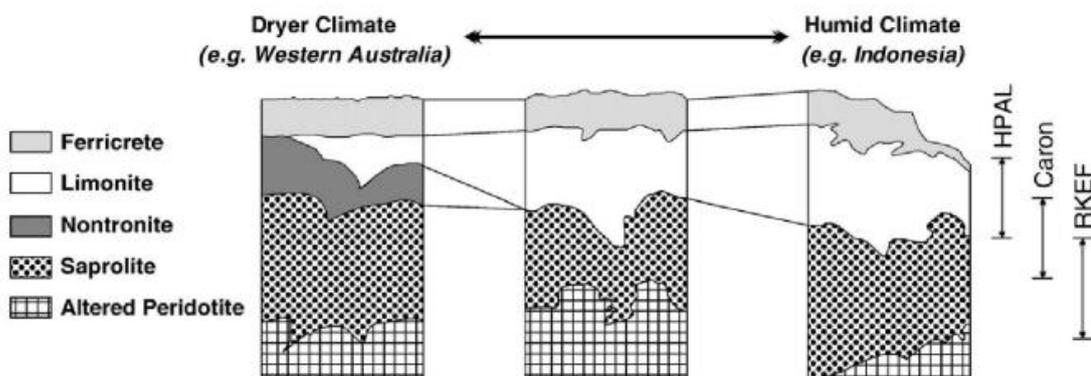


Figura A.5: Perfil das lateritas de níquel com diferentes níveis de intemperização e os principais métodos de tratamento destes minérios (Mudd, 2010).

Nas seções seguintes são discutidas as rotas de tratamento de minérios limoníticos e saprolíticos. Primeiramente será apresentada uma descrição do processo para obtenção de ferro-níquel e níquel em minérios saprolíticos e, em seguida, as rotas para tratamentos de minérios limoníticos.

A.3.2.1 Rota de processo para minério saprolítico

Os minérios saprolíticos são, em geral, fundidos para que seja produzido uma liga ferro-níquel. Devido ao baixo teor de níquel e a impossibilidade de se utilizar flotação ou outras operações de concentração do minério, é feito apenas uma etapa chamada de *upgrading*, onde, por meio da aplicação de operações de britagem, escrubagem, peneiramento e ciclonação, separa-se parte dos minerais de ganga do minério de níquel, elevando o seu teor de 1 – 1,8% no minério ROM para 1,5 – 3% (Crundwell et al., 2011).

Após secagem, o minério é calcinado em forno rotatório (*kiln*), cuja principal função no tratamento do níquel é de retirar a água restante no minério, a qual se encontra na estrutura cristalina de alguns minerais, como a goethita, para evitar explosões durante a etapa de redução em forno elétrico, e realizar uma redução parcial do níquel e do ferro. (Crundwell et al., 2011).

As principais reações que ocorrem durante a calcinação são:

- Evaporação da água:

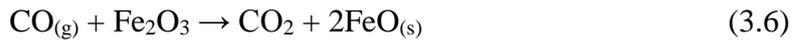
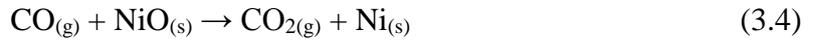


- Dissociação térmica dos minerais lateríticos em óxidos e $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$:



Redução dos óxidos resultantes pelo carvão e pelos gases:

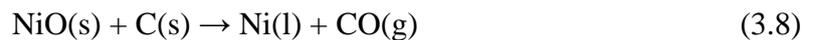




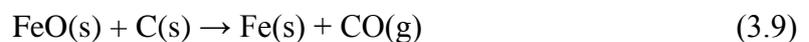
Ao mesmo tempo que estas reações ocorrem durante a calcinação, a temperatura dos produtos sólidos é elevada à 900°C, o que reduz o consumo de energia no forno elétrico.

O objetivo do processo no forno elétrico é reduzir o níquel e ferro para separá-los do MgO, SiO₂ e Al₂O₃. O níquel e o ferro reduzidos se fundem e, como a escória formada pelos óxidos é imiscível e menos densa que o ferro-níquel, a escória fica acima da líquido metálico. Segundo Crundwell et al. (2011) as quatro principais reações que ocorrem durante a fusão do minério no forno elétrico são:

- Redução do óxido de níquel:



- Redução do óxido de ferro:



- Fusão do níquel e do ferro para formar uma liga ferro-níquel líquida:



Fusão dos óxidos que não foram reduzidos, principalmente SiO₂, MgO, FeO, formando a escória líquida:



A composição do ferro-níquel é em torno de 20-40% de níquel e 80-60% de ferro. O banho metálico de ferro níquel é posteriormente refinado para remoção de enxofre e fósforo e depois solidificado na forma de lingotes (Crundwell et al., 2011). O principal produto dos minérios saprolíticos é a liga ferro-níquel. No entanto, também é possível se obter níquel puro com minérios saprolíticos.

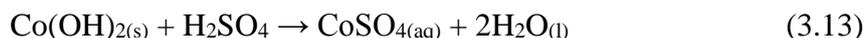
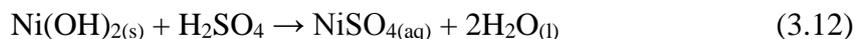
A.3.2.2 Rota de processo de minérios limoníticos

A camada de minérios limoníticos, conforme foi exposto anteriormente, contém alto teor de ferro (aproximadamente 35%) e por isso não pode ser processada por processos pirometalúrgicos. Em 2011, a rota hidrometalúrgica para se tratar os minérios lateríticos (limonitas) correspondeu à uma produção de cerca de 100 mil toneladas por ano de níquel de alta pureza e 10 mil toneladas por ano de cobalto de alta pureza, por meio de lixiviação com ácido sulfúrico em altas temperaturas (Crundwell et al., 2011).

É possível, também, tratar as limonitas com um processo conhecido como Caron. Este processo é responsável por uma produção anual de cerca de 70 mil toneladas de níquel e 5 mil toneladas de cobalto. A rota do processo Caron consiste na redução da limonita por um processo pirometalúrgico e a posterior lixiviação com NH_3 , CO_2 e O_2 . Devido ao consumo elevado de energia e baixas recuperações metalúrgicas (cerca de 75%), é improvável a adoção desta rota de processo em projetos futuro (Crundwell et al., 2011).

O processo hidrometalúrgico de tratamento de limonitas é baseado na lixiviação da limonita e smectita com ácido sulfúrico, processo este denominado HPAL. A polpa contendo as limonitas de níquel alimentam uma autoclave, onde a temperatura de processo é de cerca de 250°C e a pressão igual a 40 bar. Ácido sulfúrico e vapor são injetados dentro da autoclave para que seja atingida uma concentração em torno de

30 gL⁻¹ H₂SO₄ e 45 bar de pressão. As reações da lixiviação da goethita de níquel e cobalto são:

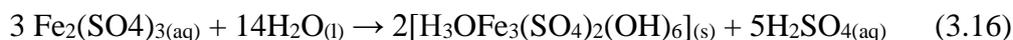
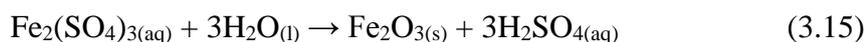


As vantagens da lixiviação em altas temperaturas e nas condições apresentadas são a alta recuperação de níquel e cobalto no licor da lixiviação (aproximadamente 95%) e, também, a remoção das impurezas que, em sua maioria, formam precipitados sólidos (o ferro é o principal contaminante e é removido da solução devido à sua precipitação na forma de hematita ou jarosita). A reação 3.14 apresenta a lixiviação da goethita de ferro.



O produto da reação 3.14 hidrolisa rapidamente e precipita na forma de hematita ou jarosita em altas temperaturas.

Estas reações de precipitação ocorrem conforme apresentado nas equações 3.15 e 3.16:



Após a lixiviação nas autoclaves, a polpa é resfriada e enviada para CCD's³ onde ocorre lavagem dos sólidos e a separação sólido-líquido. O licor é então neutralizado para a remoção de contaminantes, tais como Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, e Zn. Após a neutralização, o processo mais comum é a precipitação de sulfetos de níquel e cobalto utilizando-se gás sulfídrico, ou a precipitação de hidróxidos de níquel (Crundwell et al., 2011).

³ Counter current decantation: Decantação em contra-corrente.

Após a purificação da solução, a etapa final consiste na obtenção de níquel e cobalto de alta pureza. Níquel de alta pureza pode ser obtido por dois processos. O primeiro é a redução por hidrogênio, onde gás hidrogênio é injetado na solução atuando como espécie redutora, produzindo níquel na forma de pó. Este pó é depois briquetado formando o produto final.

O segundo processo é a eletrorrecuperação, onde o níquel é obtido em células eletrolíticas sendo reduzido mediando a aplicação de corrente elétrica. A eletrorrecuperação é o foco deste trabalho e é explicada com mais detalhes na seção seguinte. Depois, são apresentados aspectos específicos da eletrorrecuperação do níquel em soluções sulfatadas.

A.4 O processo de eletrorrecuperação

A eletrorrecuperação de um metal é baseada na eletrólise de uma solução aquosa ou de um sal fundido (Popov et al., 2002). O metal é produzido na eletrorrecuperação por meio da redução do seu cátion no catodo. Este processo não é espontâneo e ocorre por meio da aplicação de energia elétrica por um circuito externo. Assim, o controle do consumo de energia elétrica neste processo é fundamental, devido à grande quantidade de energia utilizada para produção do metal.

O custo relativo da energia elétrica aplicada na eletrorecuperação em relação ao preço de venda de alguns metais é apresentado na Tabela A.1.

Tabela A.1: Consumo específico de energia (média) na eletrorecuperação de metais e o custo da energia consumida em relação ao preço de venda. (Nicol, 2007).

Metal	Energia (10^6 kJ/ton)	Energia como % do preço de venda
Al	195	36
Cu	3	12
Zn	44	23
Ni	20	6
Mg	186	32
Mn	55	28
Co	35	2

É necessário, então, que o máximo possível da corrente total aplicada na eletrorecuperação seja utilizada para a redução do metal de interesse, e não por reações secundárias no catodo. A eficiência de corrente (CE) indica a fração da corrente total que é usada para a redução do metal de interesse. A equação 3.17 representa a eficiência de corrente:

$$CE = \frac{I_m}{I_t} \quad (3.17)$$

onde CE representa a eficiência de corrente, I_t a corrente total aplicada no circuito e I_m a corrente utilizada para depositar o metal de interesse.

Na prática, a eficiência de corrente é calculada dividindo-se a massa do metal recuperado no catodo pela massa total teórica esperada.

$$CE = \frac{mnF}{I_tM} \quad (3.18)$$

onde m representa a massa depositada, I é a corrente aplicada, t é o tempo de deposição, M é a massa molar do metal depositado, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday. A massa total teórica produzida no catodo é dada pela lei de Faraday, quando CE é igual a 100%.

$$m = \frac{ItM}{nF} CE \quad (3.19)$$

Além do cálculo da eficiência de corrente, outros dois parâmetros de grande importância na eletrorrecuperação são o total de energia consumida e o consumo específico de energia. Este último é a razão entre o total de energia consumida pela massa total depositada. A energia total consumida durante a eletrorrecuperação é calculada por meio da equação 3.20.

$$W = V \cdot I \cdot t \quad (3.20)$$

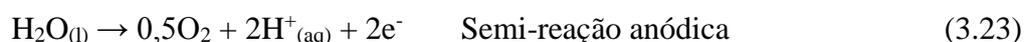
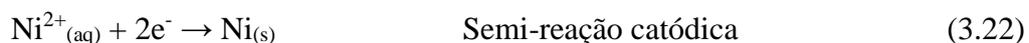
onde W representa o trabalho elétrico total, V é a aplicada na célula, I a corrente total aplicada e t o tempo de deposição. Relacionando-se as equações 3.18 e 3.20 tem-se o consumo específico de energia, ou seja, o consumo de energia por unidade de massa produzida.

$$SEC = \frac{W}{m} = \frac{n \cdot F \cdot CV}{M \cdot CE} \quad (3.21)$$

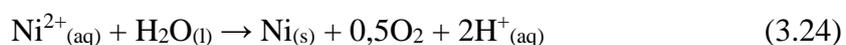
A equação 3.21 mostra que o consumo específico de energia depende da voltagem da célula e da eficiência de corrente do processo. Logo, o controle da voltagem aplicada e a melhoria na eficiência de corrente do processo são fundamentais para a eletrorrecuperação.

A.5 A eletrorrecuperação do níquel

Industrialmente, a eletrorrecuperação do níquel ocorre tanto em soluções clorídricas quanto em soluções de sulfato (Nicol, 2005; Crundwell et al., 2011). As principais reações que ocorrem na eletrorrecuperação a partir de soluções sulfatadas são apresentadas abaixo:



Enquanto o potencial padrão de redução, E° , em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, da reação catódica é igual a $-0,26\text{V}$, o potencial padrão da redução da reação anódica é igual a $+1,23\text{V}$. Assim, a reação global do processo de eletrorrecuperação apresenta uma diferença de potencial eletroquímico igual a $1,49\text{V}$ e é representada por:



A diferença de potencial em uma cuba industrial é de $3,8-4,0\text{V}$, dependendo da corrente aplicada (Nicol, 2007; Crundwell et al., 2011). Isso ocorre devido ao sobrepotencial de deposição do níquel e o sobrepotencial de oxidação da água no anodo de chumbo, além das resistências elétricas da solução e do circuito elétrico da célula.

Conforme mostra a equação 3.24, a reação global de eletrorrecuperação do níquel produz íons H^{+} durante o processo, ou seja, o pH da solução pode reduzir gradualmente com o tempo. O pH da solução é de grande importância prática, uma vez que, do ponto de vista termodinâmico, para valores de pH menores do que 4 a reação de redução dos íons H^{+} formando $\text{H}_2(\text{g})$, ocorre preferencialmente à redução dos íons Ni^{2+} , conforme pode ser visto no diagrama Eh-pH para o sistema Ni- H_2O (Figura A.6). A reação de redução dos íons H^{+} é apresentada na equação 3.25:



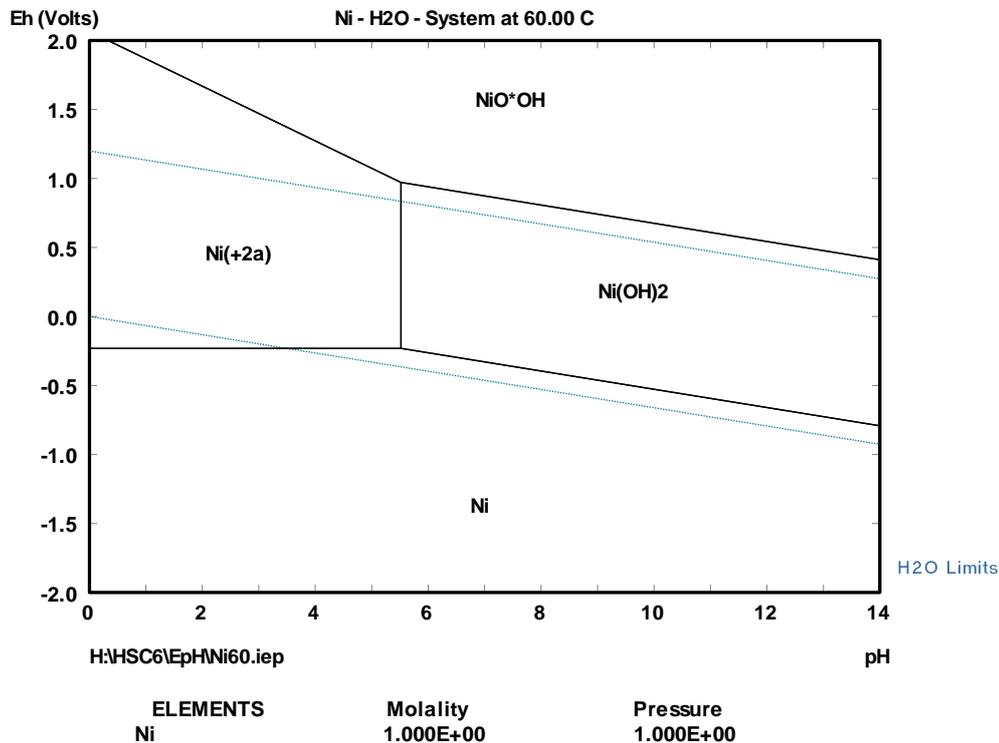


Figura A.6: Diagrama Eh-pH para o sistema Ni-H₂O (HSC Chemistry 6.0)

A evolução de gás hidrogênio é indesejável, pois consome energia que seria utilizada na produção níquel. Além disso, as bolhas de hidrogênio formadas no catodo podem gerar pits e trincas nos depósitos (Crundwell, 2011). Desta forma, deve-se controlar o pH da solução eletrolítica para que a evolução de gás hidrogênio no catodo seja minimizada e, assim, a eficiência de corrente no processo seja maximizada. Industrialmente, além de controlar o pH da solução, é necessário o uso de diafragmas, já que íons H⁺ são produzidos no anodo. Estes diafragmas são compartimentos que separam a solução em contato com o catodo (catolito) da solução em contato com o anodo. A função do diafragma é reduzir a difusão de íons H⁺ formados no anodo para o catodo. Isto permite que o catolito tenha pH na faixa de 3 – 4, enquanto o anolito tenha concentrações de H⁺ em torno de 45-50 g.L⁻¹ (Nicol 2007; Crundwell et al. 2011). A figura A.7 apresenta um esquema dos anodos e catodos em uma cuba de recuperação de níquel em soluções sulfatadas.

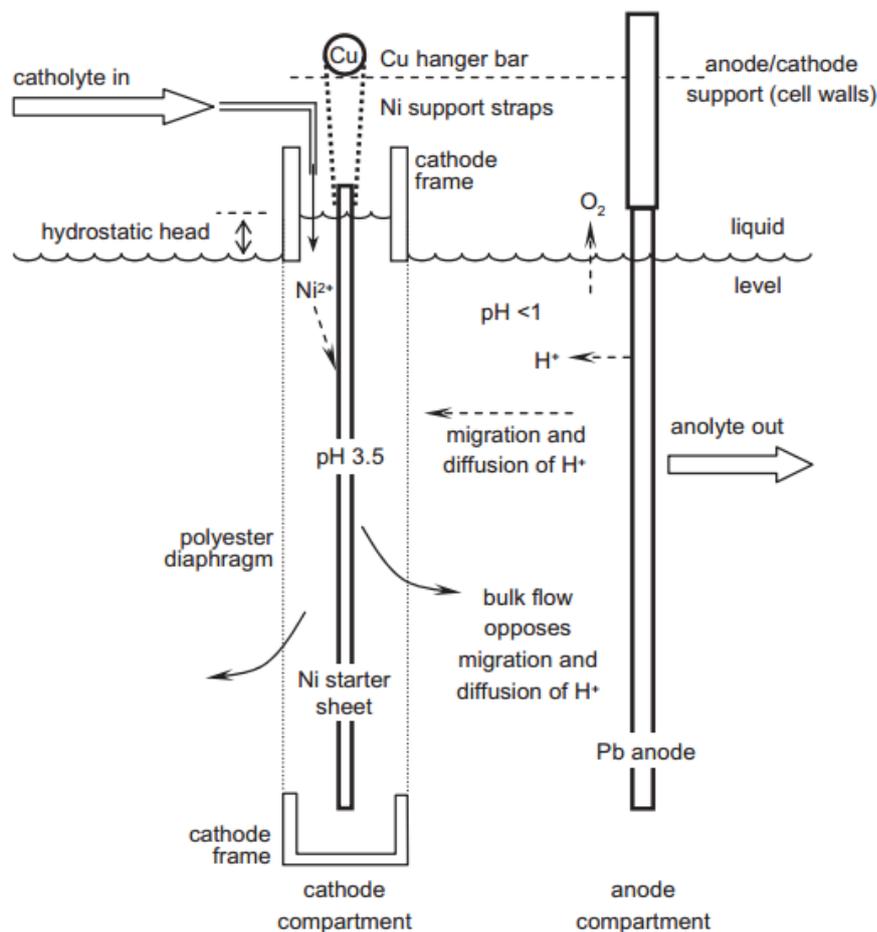


Figura A.7: Diagrama esquemático de dois eletrodos em uma célula de eletrorrecuperação em soluções de sulfato de níquel (Crundwell et al., 2011).

De acordo com o diagrama Eh-pH do sistema Ni-H₂O a faixa de pH ideal para deposição do níquel é de 3,8-5,8, já que nesta condição a redução dos íons Ni²⁺ é favorecida em relação a dos íons H⁺. No entanto, foi mostrado por Holm e O'Keefe (2000a,b) que valores de pH acima de 3 afetam negativamente a qualidade do depósito, causado trincas e ondulações na superfície, além de manchas escuras. Esta degradação observada está relacionada com a formação de hidróxido de níquel na superfície do depósito. Pode ocorrer a formação de Ni(OH)₂ mesmo em pH inferiores a 6 (ver figura 3.6) já que o pH na interface solução-catodo é sempre maior do que o pH no seio da solução (Ji et al., 1995; Murase et al., 1998). Este aumento do pH nas proximidades do catodo é, ainda, influenciado pela densidade de corrente aplicada e pelo próprio pH no seio da solução. Quanto maior for o pH do catolito e quanto maior for a densidade de corrente, maior será o aumento do pH na interface com o catodo (Murase et al., 1998).

Segundo Nicol (2007) e Crundwell et al. (2011), algumas usinas adicionam ácido bórico, que acredita-se atua como um tampão e controla, desta forma, o pH da solução evitando a formação de hidróxido de níquel no depósito. Segundo Nicol (2007) e Crundwell et al. (2011), algumas operações também adicionam lauril sulfato de sódio, um surfactante, com o intuito de liberar mais facilmente as bolhas de hidrogênio formadas na superfície do catodo, e melhorar a qualidade do depósito reduzindo a formação de pits.

Além de controlar o pH da solução, é necessário controlar outros dois parâmetros que também tem grande importância na eficiência de corrente da eletrorrecuperação do níquel: a temperatura da solução e a densidade de corrente aplicada. Em relação à temperatura, foi mostrado por Holm e O'Keefe (2000a,b) e Lupi e Pilone (2001) que em temperaturas iguais a 60°C é obtida a maior eficiência de corrente em relação à temperaturas inferiores. Este aumento na eficiência de corrente parece ter um comportamento assintótico e aumentar a temperatura da solução acima de 60°C parece não ter mais efeito sobre a eficiência de corrente (Lupi e Pilone, 2001). Também foi observado por Holm e O'Keefe (2000a,b) que a qualidade do depósito melhora na medida em que a temperatura aumenta. Enquanto na temperatura de 40°C foram obtidos depósitos com defeitos superficiais e frágeis, em 60°C os depósitos mostraram-se mais homogêneos, planos e dúcteis.

Quanto à densidade de corrente, Lupi e Pilone (2001) avaliaram a eficiência de corrente na eletrorrecuperação do níquel em densidades de corrente entre 170 e 370 Am⁻². A maior eficiência de corrente obtida foi na densidade de corrente igual a 250 Am⁻². De maneira similar, Fan e Piron (1996) obtiveram a maior eficiência de corrente para o valor de 200 Am⁻². Além do pH, densidade de corrente e temperatura, é necessário o controle das impurezas inorgânicas e orgânicas na solução já que elas podem afetar a eficiência de corrente, a qualidade do depósito e também a pureza do níquel obtido. Nas seções seguintes serão discutidos os efeitos de compostos orgânicos e inorgânicos na eletrorrecuperação do níquel.

A.5.1 Influência de espécies inorgânicas na eletrorrecuperação do níquel

O processo de eletrodeposição dos metais a partir de soluções aquosas visa produzir um depósito metálico com características físicas e propriedades mecânicas satisfatórias,

utilizando-se a menor quantidade de energia elétrica possível. Em usinas produtoras de níquel, antes do processo de eletrorrecuperação, ocorre uma etapa de extração por solventes para retirar compostos inorgânicos presentes na solução, tais como cátions metálicos e ânions. Conforme será discutido neste capítulo, a presença de impurezas inorgânicas pode apresentar desde efeitos desprezíveis ao processo, como também podem diminuir drasticamente a eficiência de corrente e a qualidade do depósito metálico.

Diversos trabalhos investigaram a influência de cátions metálicos na eletrorrecuperação em soluções de sulfato de níquel (Tabela A.2). Enquanto a influência de alguns cátions foi amplamente avaliada em diferentes trabalhos, para outros são poucas as informações disponíveis na literatura. É importante mencionar que nenhum dos trabalhos apresenta uma discussão sobre as propriedades mecânicas do depósito. Em geral, são discutidas a morfologia, estrutura cristalina da amostra e se o depósito formado é dúctil ou frágil. Não foram apresentados ensaios que medissem as propriedades mecânicas de forma quantitativa.

Gogia e Das (1991) investigaram o efeito dos cátions Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} na eletrorrecuperação do níquel (Tabela A.2). A eficiência de corrente medida foi reduzida na presença de todos os contaminantes e este efeito foi maior em concentrações elevadas. Quanto à morfologia, Gogia e Das (1991) observaram trincas, delaminação e deposição granular na presença das impurezas metálicas. No entanto, foi observado que concentrações de apenas 5 mgL^{-1} de Fe^{2+} afetaram a qualidade do depósito, enquanto apenas a partir de 250 mgL^{-1} de Cu^{2+} e Fe^{3+} foram observadas alterações nos depósitos. O íon Co^{2+} causou modificação no depósito apenas quando sua concentração foi igual à 1000 mgL^{-1} ou superior. O efeito destes cátions na polarização do catodo foi determinado por voltametria linear. Segundo Gogia e Das (1991), os íons Co^{2+} e Cu^{2+} não afetam a cinética de deposição do níquel, enquanto ocorre polarização catódica na presença dos íons Fe^{2+} e despolarização catódica na presença de Fe^{3+} .

Gogia e Das (1988) também determinaram os efeitos das impurezas Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Zn^{2+} na eletrorrecuperação do níquel (Tabela A.2). Foi observado que estas impurezas não afetam significativamente a eficiência de corrente em baixas concentrações. No entanto, o depósito metálico foi significativamente afetado apresentando defeitos tais como pits e delaminação. Outra observação importante neste estudo é que o aumento da

concentração de impurezas presentes na solução aumenta a concentração da respectiva impureza no metal. Gogia e Das (1988) também avaliaram o efeito destes inorgânicos na polarização do catodo utilizando a técnica de voltametria linear. Foi observado que apenas o Zn^{2+} polariza catodicamente a reação de deposição de níquel. Para o Mg^{2+} , os autores afirmam que há uma pequena despolarização na medida em que a concentração de Mg^{2+} aumenta na solução. No entanto, as curvas de voltametria linear apresentadas são muito semelhantes, indicando pouca ou nenhuma diferença real quanto a polarização. Além disso, o trabalho não informa se foram realizadas réplicas destes ensaios. Dessa forma não é possível afirmar se este resultado tem significância estatística. Além disso, o trabalho de Gogia e Das (1988), apresenta resultados de eficiência de corrente superiores à 99% a partir de soluções sem impurezas, o que não está de acordo com valores encontrados na prática industrial, como discutido por Crundwell et al. (2011) e nos outros trabalhos apresentados na Tabela A.2.

Holm e O'Keefe (2000c) e Mohanty et al. (2005)a também avaliaram a influência dos íons Al^{3+} na eletrorrecuperação do níquel (Tabela 3.2). Conforme dito anteriormente, Gogia e Das (1988) obtiveram valores de eficiência de corrente acima de 99% para soluções livres de impurezas, enquanto Holm e O'Keefe (2000c) e Mohanty et al. (2005)a obtiveram respectivamente 91% e 96%.

A presença de Al^{3+} , segundo Gogia e Das (1988) não apresentou influência significativa na eficiência de corrente. Com 5mg/L de Al^{3+} a eficiência de corrente foi igual a 98,1% enquanto com 100 mgL⁻¹ o valor medido foi de 99,2%. Este resultado mostra que baixas concentrações de Al^{3+} não afetam negativamente a eficiência de corrente, o que não está de acordo com os resultados obtidos nos outros trabalhos aqui discutidos. Holm e O'Keefe (2000c) mediram valores de 91,0% e 85,2% de eficiência de corrente para concentrações de 10mg/L e 40mg/L de Al^{3+} , respectivamente. Em soluções com as mesmas concentrações de Al^{3+} , Mohanty et al. (2005)a observaram eficiências de corrente de 93,0% e 89,8%, respectivamente.

A polarização catódica devido à presença dos íons Al^{3+} também foi observada por Mohanty et al. (2005). O aumento da concentração de íons Al^{3+} em solução polariza o catodo. A polarização observada foi maior do que a observada por Gogia e Das (1988). Mohanty et al. (2005) observaram que o aumento da concentração de Al^{3+} na solução

reduz o sobrepotencial de nucleação (NOP) da deposição do níquel e a densidade de corrente de troca (i_o). Por meio de análises com espectroscopia de impedância, Holm e O'Keefe (2000c) indicaram uma etapa de reação controlada por difusão ou transporte de massa. Esta observação foi atribuída à adsorção de espécies de Al^{3+} no catodo inibindo a redução dos íons Ni^{2+} , mas permitindo a redução dos íons H^+ .

Assim como Gogia e Das (1988), Tripathy et al. (2001a) também avaliaram a influência dos íons Mg^{2+} na eletrodeposição do níquel, bem como dos íons Li^+ , Na^+ e K^+ (Tabela A.2). Os resultados apresentados por Tripathy et al. (2001a) indicaram que a presença de Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ e K^+ causa um aumento da eficiência de corrente em valores da ordem de 2-3%. Além disso, a qualidade dos depósitos obtidos quanto à morfologia foi superior do que na solução sem impurezas. Não foram apresentadas hipóteses para a melhora na eficiência de corrente na presença destes contaminantes.

Os efeitos do As(III) e Sb(III) para concentrações de até 1000mg/L foram analisados por Samal et al. (2013) (Tabela 3.2). Na presença destes contaminantes, a eficiência de corrente diminui e o consumo de energia aumenta. Ambos cátions despolarizam o catodo, se comparados com uma solução contendo apenas sulfato de níquel. Logo, a redução do níquel ocorre em potenciais mais positivos. As análises de difração de raios X dos depósitos metálicos mostraram que o plano preferencial de crescimento dos cristais é o (200), sendo a direção (111) a com maior intensidade no difratograma. Porém, em concentrações superiores a 500 mgL^{-1} , tanto para soluções com impurezas de As(III) quanto para soluções com Sb(III), a direção (111) torna-se a preferencial. Outra observação em relação às análises por difração de raios X foi a diminuição da cristalinidade dos depósitos metálicos tanto na presença de As(III) quanto Sb(III) em concentrações de 1000mg/L. Não foram apresentadas explicações sobre as alterações no plano preferencial de crescimento e na cristalinidade do material. Quanto às propriedades do níquel metálico, foi observado que os depósitos se deterioraram em concentrações maiores de As(III) e Sb(III), e o níquel obtido torna-se frágil, além de ocorrer delaminação. Os depósitos obtidos foram analisados por EDS e a sua contaminação com arsênio e antimônio foi maior em soluções que continham maior concentrações destas impurezas.

O efeito do íon cloreto em solução foi avaliado por Alfantazi e Shakshouki (2002) (Tabela 3.2). Íons cloreto são uma das impurezas possíveis na eletrorrecuperação do níquel, principalmente em plantas que utilizam água de processo com alguma concentração de ácido clorídrico. Enquanto em uma solução pura a eficiência de corrente foi de $90 \pm 1\%$, em uma solução de concentração de 1000 mg/L de Cl^- a eficiência de corrente foi de $94 \pm 1\%$. Também foi observado que a voltagem da célula é menor quanto maior é a concentração de cloreto. De acordo com Alfantazi e Shakshouki (2002) isto ocorre porque íons cloreto aumentam a condutividade elétrica do eletrólito ou mudam a estrutura da dupla camada e assim influenciam o sobrepotencial da transferência de carga (Winand, 1992). Além disso, Alfantazi e Shakshouki (2002) notaram que a voltagem da célula decresce com o tempo em todos os experimentos, o que foi atribuído à produção de ácido a medida que ocorre a eletrodeposição, já que este ácido produzido poderia aumentar a condutividade elétrica da célula. De fato, os resultados apresentados neste trabalho mostram que a condutividade elétrica da solução aumenta em maiores concentrações de ácido clorídrico. No que se refere ao consumo de energia, foi verificado que o consumo varia de 3450 kWh.t^{-1} para uma solução sem cloreto, para 3060 kWh.t^{-1} para uma solução contendo 1000 mgL^{-1} de cloreto.

No que se refere aos depósitos de níquel obtidos em soluções contendo íons cloreto, Alfantazi e Shakshouki (2002) afirmam que depósitos obtidos a partir de soluções com concentrações de até 50 mgL^{-1} de Cl^- não apresentam modificação na morfologia. O níquel obtido é dúctil, com microestrutura similar ao obtido em soluções sem impurezas. Para soluções com maiores concentrações de cloreto, foi observado que a microestrutura se torna mais fina. Soluções com 500 e 1000 mgL^{-1} de Cl^- apresentaram cristais menores do que soluções com menor concentração de Cl^- , o que foi atribuído à uma maior taxa de nucleação durante o crescimento do cristal.

Os efeitos dos íons Cr^{3+} na eletrorrecuperação do níquel foram avaliados por Mohanty et al. (2002a) (Tabela 3.2). Foi concluído que para concentrações de Cr^{3+} menores que 30 mgL^{-1} não há redução significativa na eficiência de corrente. No entanto, para concentrações maiores há uma grande redução na eficiência de corrente. Este efeito foi atribuído à adsorção de hidróxido de cromo no catodo. Outro efeito negativo observado por Mohanty et al. (2002a) foi a redução do sobrepotencial de nucleação do níquel, o que

foi também atribuído à formação de hidróxido de cromo no catodo. Além disso, a densidade de corrente de troca calculada foi menor em concentrações maiores de Cr^{3+} .

Quanto a morfologia do depósito, Mohanty et al. (2002a) também observaram que concentrações de Cr^{3+} de até 5mg/L causaram a formação de pits. Concentrações superiores a 100mg/L provocaram a delaminação do depósito e trincas.

Em outro trabalho, Mohanty et al. (2002b) determinaram o efeito dos íons Cd^{2+} na eficiência de corrente, morfologia e orientação cristalográfica do níquel (Tabela A.2) Mohanty et al. (2002b, 2004) concluíram que o Cd^{2+} reduz a eficiência de corrente, desloca o sobrepotencial de nucleação de níquel para valores mais negativos (polariza a reação) e contamina o depósito com cádmio. A adição de ácido bórico na solução utilizada nos ensaios de eletrorrecuperação reduziu o grau de contaminação dos depósitos de níquel além de reduzir a variação observada no sobrepotencial de nucleação.

Mohanty et al. (2007) também analisaram o efeito dos íons Mo(VI) (Tabela A.2). Concentrações baixas deste íon (2-20 mgL^{-1}) não apresentaram decréscimo significativo na eficiência de corrente. No entanto, em concentrações de Mo(VI) a partir de 500 mgL^{-1} ocorreu uma drástica queda na eficiência de corrente. Para 100 mgL^{-1} de Mo(VI) a eficiência de corrente medida foi de 93,5%, já em 500 mgL^{-1} a eficiência foi de 70,1%. Essa redução acentuada foi atribuída à co-redução do molibdênio com o níquel e a adsorção de espécies de molibdênio no catodo e uma menor sobretensão de redução do hidrogênio no molibdênio, em relação ao níquel. Quanto à qualidade do depósito, Mohanty et al. (2007) observaram que entre concentrações de 10 a 100 mg/L de Mo(VI) não há alteração na superfície do níquel em relação à solução livre de impurezas. No entanto, para concentrações de Mo(VI) acima de 100 mg/L o depósito apresentou trincas e delaminação. Em relação à cinética eletroquímica, Mohanty et al. (2007) observaram que em concentrações de até 40 mg/L de Mo(VI) há despolarização do catodo e aumento na densidade de corrente de troca. A partir de concentrações de 100mg/L, a presença de Mo(VI) despolariza o catodo e reduz a densidade de corrente de troca em relação aos valores da solução sem impurezas.

Resumindo-se os trabalhos apresentados, observa-se que a presença dos íons Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , Na^+ e K^+ afetam de maneira pouco significativa a eficiência de corrente e a

qualidade da superfície do depósito. Íons Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} Cd^{2+} e espécies de Mo(VI) , As(III) e Sb(III) reduziram de forma significativa a eficiência de corrente da eletrorecuperação e também afetaram a qualidade do depósito.

Tabela A.2: Condições experimentais e principais resultados sobre a influência de inorgânicos na eletrorrecuperação do níquel

Referência	Condições experimentais	Principais resultados
Gogia e Das (1988)	<ul style="list-style-type: none"> - Impurezas: Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ e Al³⁺ - Catodos de aço inox - Anodos de Pb-Sb(Sb7%) - Eletrólito: sulfato de níquel, H₃BO₃ (12 g/L), sulfato de sódio (12 g/L) - pH 2,5 - Temp.: 30°C - D.C.: 400 Am⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - 2000 mgL⁻¹ de Mg²⁺, 250 mgL⁻¹ de Mn²⁺, 500 mgL⁻¹ de Zn²⁺ e 100 mgL⁻¹ de Al³⁺ não afetam a eficiência de corrente - A contaminação do depósito com outros elementos é maior a medida que a concentração deste no eletrólito aumenta. - 1000 mgL⁻¹ de Mg²⁺, 500 mgL⁻¹ de Mn²⁺, 250 mgL⁻¹ de Zn²⁺ e 10 mgL⁻¹ de Al³⁺ afetam a qualidade dos depósitos de níquel.
Gogia e Das (1991)	<ul style="list-style-type: none"> - Impurezas: Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ - Catodos de aço inox - Anodos de Pb-Sb(Sb7%) - Eletrólito: sulfato de níquel, H₃BO₃ (12g/L), sulfato de sódio (12g/L). - pH 2,5 - Temp.: 30°C - D.C.: 400 Am⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - A eficiência de corrente diminui na presença de 250 mgL⁻¹ de Co²⁺, 100 mgL⁻¹ de Cu²⁺, 250 mgL⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mgL⁻¹ de Fe³⁺. - A presença de 1000 mgL⁻¹ de Co²⁺, 250 mgL⁻¹ de Cu²⁺, 10 mgL⁻¹ de Fe²⁺ e 250 mgL⁻¹ de Fe³⁺ afeta a qualidade do depósito causando trincas e deposição granular.
Holm e O'Keefe (2000a)	<ul style="list-style-type: none"> - Impurezas: Al³⁺ - Catodos: aço inox 316L - Anodos: Pb-Ca-Ag - Eletrólito: NiSO₄.6H₂O – 40g/L Ni²⁺ Na₂SO₄ anidro: 150g/L - pH: 2,5 - Temp.: 60°C - D.C.: 200 Am⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - Em concentrações entre 40 e 100 mg/L o Al³⁺ afeta negativamente tanto a qualidade do depósito quanto a eficiência de corrente. - Baixas concentrações o Al³⁺ afetam o depósito de níquel. Concentrações muito elevadas (maior que 1g/L) não afetam o depósito.

Mohanty et al. (2002b)	<ul style="list-style-type: none"> - Impureza: Cd²⁺ - Catodo: Aço inox - Anodo: Pb-Sb (Sb 1,5%) - Eletrólito: NiSO₄ 60 g/L, Na₂SO₄ 12 g/L, H₃BO₃ 12 g/L - pH: 2,5 - Temperatura: 60 ± 1°C 	<ul style="list-style-type: none"> - A eficiência de corrente não é afetada se a concentração de Cr³⁺ for menor do que 30mg/L. Concentrações maiores reduzem drasticamente a eficiência de corrente - Concentrações pequenas de Cr³⁺ causam pits e mudam a cor do depósito metálico para um tom amarelado. Concentrações acima de 100mg/L tornam o depósito frágil, com presença de trincas e delaminação. - Adições de Cr³⁺ aumentam a contaminação do depósito com cromo. - Concentrações maiores de Cr³⁺ polarizam o catodo para potenciais mais negativos e diminui a corrente catódica.
Mohanty et al. (2002b)	<ul style="list-style-type: none"> - Impureza: Cd²⁺ - Catodo: Aço inox e níquel - Anodo: Pb-Sb (Sb 1,5%) - Eletrólito: 1,02 Ni²⁺ + 0,08 Na₂SO₄ mol.L⁻¹ 0,19, H₃BO₃ mol.L⁻¹ - pH: 2,5 - Temperatura: 60 ± 1°C 	<ul style="list-style-type: none"> - A presença de Cd²⁺ reduz a eficiência de corrente. Em concentrações de 500mg/L a redução foi de 4-5% - A presença de ácido bórico reduz a contaminação do depósito em relação ao cádmio.
Alfantazi e Shakshouki (2002)	<ul style="list-style-type: none"> - Impureza: Cl⁻ - Eletrólito: NiSO₄.10H₂O 55 g/L Ni²⁺, NiCl₂.6H₂O, H₃BO₃ 10 g/L - pH: 3,0 - Temperatura: 60°C - D.C.: 240 Am⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentrações de até 1000mg/L de Cl⁻ aumentam a eficiência de corrente e reduzem o consumo de energia. - A presença de Cl⁻ aumenta a condutividade da solução. - A presença de íons Cl⁻ não alterou a qualidade da superfície do níquel depositado. Foram produzidos depósitos planos e dúcteis. - Concentrações de até 1000mg/L de Cl⁻ não afetam negativamente a eletrorrecuperação do níquel. -
Mohanty et al. (2004)	<ul style="list-style-type: none"> - Impureza: Cd²⁺ - Catodo: Aço inox e níquel - Anodo: Pb-Sb (Sb 1,5%) - Eletrólito: 1,02 Ni²⁺ + 0,08 Na₂SO₄ mol.L⁻¹ 0,19, H₃BO₃ mol.L⁻¹ - pH: 2,5 - Temperatura: 60 ± 1°C 	<ul style="list-style-type: none"> - A presença de íons Cd²⁺ inibe a redução do Ni²⁺ tanto no níquel quanto no aço inox. - A magnitude da polarização do catodo varia dependendo da concentração de ácido bórico e sulfato de sódio.

Mohanty et al. (2005)	<ul style="list-style-type: none"> - Impureza: Al^{3+} - Eletrólito: sulfato de níquel, ácido bórico (12 g/L), Na_2SO_4 (12 g/L). - pH: não informado - Temp.: não informado 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentrações de até 100mg/L de Al^{3+} não afetam a eficiência de corrente, mas acima deste valor há uma queda de até 6% na CE. - Adições de Al^{3+} na solução polariza o catodo a eletrorrecuperação de Ni^{2+} para valores mais negativos.
Mohanty et al. (2007)	<ul style="list-style-type: none"> - Impureza: Mo(VI) (2 – 500 mg/L) - Catodo aço inox - Anodo: Pb-Sb (1-5% Sb) - Eletrólito: 60 g/L Ni^{2+}, 12 g/L Na_2SO_4, 12 g/L H_3BO_3 - Densidade de corrente: 200 Am^{-2} - Temp.: $60 \pm 1^\circ C$ - pH: 2,5 	<ul style="list-style-type: none"> - A eficiência de corrente é reduzida na presença dos íons Mo(VI). A partir de 500mg/L de contaminação, ocorre uma redução de aproximadamente 20% na eficiência de corrente. - A contaminação do depósito com molibdênio aumenta a medida que a concentração de Mo(VI) na solução aumenta.
Tripathy et al. (2001)	<ul style="list-style-type: none"> - Impurezas: Li^+, Na^+, K^+ e Mg^{2+} - Catodos: aço inox - Anodo: Pb-Sb (Sb1-5%) - Eletrólito: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ – 40 g/L Ni^{2+}, Na_2SO_4 (12 g/L),. - pH 2,5 - Temp.: $60^\circ C$ - D.C.: 200 Am^{-2} 	<ul style="list-style-type: none"> - A presença de Li^+, Na^+, K^+ e Mg^{2+} produção bons depósitos de níquel e não afetam a eficiência de corrente. No caso do Mg^{2+} houve, inclusive, um aumento de CE de 2-3%. - O ácido bórico faz com que o depósito de níquel tenha maior brilho e atua também como um polarizador catódico.
Samal et al. (2013)	<ul style="list-style-type: none"> - Impurezas: As(III) e Sb(III) - Catodos: Aço inox 304 - Anodo: Pb-Sb (Sb7%) - Eletrólito: Ni^{2+} 50 g/L - pH 4 - Temp.: $60 \pm 2^\circ C$ - D.C.: 200 Am^{-2} 	<ul style="list-style-type: none"> - A presença de As(III) e Sb(III) reduz a eficiência de corrente na eletrodeposição do níquel. - As(III) e Sb(III) causam a despolarização do catodo e conseqüentemente o níquel é reduzido em potenciais mais positivos. - A qualidade do depósito metálico diminui a medida que a concentração As(III) e Sb(III) aumenta na solução. Os depósitos formados em concentrações de 1000mg/L de As(III) e Sb(III) eram frágeis e ocorreu delaminação.

A.5.3 Influência de espécies orgânicas na eletrorrecuperação do níquel

Compostos orgânicos podem estar presentes na solução como contaminantes ou como aditivos. No caso dos aditivos a principal função do composto orgânico é diminuir a tensão superficial para evitar a formação de pits devido à evolução de gás hidrogênio (Kanani, 2005). Já os contaminantes orgânicos podem estar presentes na solução devido à contaminação em etapas anteriores à eletrorrecuperação, tais como a extração por solventes, espessamento e flotação. Desta forma, concentrações residuais de extratantes, diluentes, floculantes, coletores e até mesmo óleos lubrificantes utilizados no maquinário podem estar presentes na solução que alimenta a etapa de eletrólise.

Apenas dois trabalhos sobre a influência de contaminantes orgânicos na eletrorrecuperação do níquel foram encontrados na literatura. Kuzeci et al. (1994) analisaram o efeito do extratante orgânico D2EHPA. Foram avaliados os efeitos na aparência física do depósito, na eficiência de corrente, na orientação cristalográfica e na morfologia do depósito. As soluções sintéticas utilizadas nos ensaios de eletrorrecuperação continham diferentes concentrações de D2EHPA como contaminante. Nestas condições, foram avaliados os efeitos do D2EHPA também na presença de contaminantes inorgânicos. Os resultados do trabalho de Kuzeci et al. (1994) mostraram que a eficiência de corrente é pouco afetada na presença de concentrações de D2EHPA de 10, 50 e 100mg/L. Não foi indicado neste estudo se houve réplicas dos ensaios, logo, a diferença de $\pm 1\%$ nas eficiências de corrente com ou sem D2EHPA pode ser pouco significativa. Outro resultado mostra que em ensaios onde o pH da solução foi igual a 1,5, o aumento da concentração de D2EHPA diminuiu a contaminação de zinco, cobre e cobalto nos depósitos de níquel. Por outro lado, em pH igual a 2,5 o aumento da concentração de D2EHPA na solução aumentou a contaminação de zinco, cobre e cobalto no depósito de níquel. A hipótese apresentada para este efeito foi a possível complexação do D2EHPA com o zinco, cobre e cobalto em pH mais baixo. Em relação às outras impurezas metálicas analisadas (Fe, Mn, Al e Pb) não houve alteração do grau de contaminação do depósito. Em relação à aparência dos depósitos de níquel, Kuzeci et al. (1994) observaram que em concentrações a partir de 50mg/L de D2EHPA ocorre delaminação e fratura nos depósitos.

Kuzeci et al. (1992) também avaliaram os efeitos do extratante orgânico LIX 64N. Mesmo em baixas concentrações, depósitos com fraturas e pontos escuros foram produzidos. Também foi reportado que a eficiência de corrente é reduzida à medida que a concentração de LIX 64N na solução aumenta.

Tripathy et al. (2001) avaliaram o efeito de diferentes extratantes orgânicos no processo de eletrorrecuperação do níquel. Foram avaliados os compostos orgânicos LIX 84I, Cyanex 272, D2EPHA, Versatic 10 e TBP quanto à influência na eficiência de corrente, morfologia do depósito, orientação dos cristalográfica, polarização catódica e na densidade de corrente de troca (i_o). As soluções foram preparadas misturando-se a solução de sulfato de níquel com um orgânico e, em seguida, deixando a mistura em repouso. Depois, apenas a fase aquosa foi removida, de forma que, segundo Tripathy et al. (2001) a concentração dos contaminantes orgânicos na solução aquosa seria igual a sua solubilidade em água. Os resultados obtidos por Tripathy et al. (2001) mostram que na solução sem contaminantes orgânicos, a eficiência de corrente foi igual a 96%. Já nas soluções com contaminantes orgânicos, a eficiência de corrente foi de 93% para o LIX 84 e D2EPHA, 95% para o Cyanex 272 e Versatic 10 e 94% para o TBP. No entanto, os autores consideram que, a eficiência de corrente não é afetada pela presença dos extratantes orgânicos. Não foi indicado no trabalho se houve réplica dos ensaios, logo, não é possível afirmar se a variação da eficiência de corrente encontra-se dentro de um erro experimental, ou se realmente os orgânicos afetam o processo, já que uma variação da eficiência em 1 a 2% representa uma grande diferença na quantidade de metal produzida em uma unidade industrial.

Em relação aos parâmetros eletrocinéticos, Tripathy et al. (2001) observaram que a presença de Cyanex 272 desloca o sobrepotencial de nucleação para valores mais negativos, enquanto os outros compostos orgânicos despolarizam o catodo, sendo o maior efeito observado na presença de D2EPHA. A densidade de corrente de troca foi calculada em cada um dos ensaios e na presença do Cyanex 272 o valor calculado foi o menor comparando-se com todos os ensaios. Por outro lado, a densidade de corrente de troca calculada na presença do D2EPHA foi cerca de 10 vezes superior à da solução sem contaminantes. Segundo os autores, isto é uma evidência de que há adsorção dos contaminantes na superfície do catodo.

Tripathy et al. (2001) observaram também que os contaminantes mudam a orientação cristalográfica dos depósitos, de forma que ocorra um crescimento preferencial na direção (2 0 0). Quanto à morfologia, não houve uma alteração visual nos catodos, mas análises de microscopia eletrônica de varredura indicaram que na presença dos contaminantes orgânicos os cristais de níquel apresentaram um diâmetro maior.

A influência de composto orgânicos adicionados como aditivos no eletrólito foi avaliada por Lu et al. (2010), Mohanty et al. (2009, 2005a, 2001a, 2001b) e Tripathy et al. (2001b). Segundo Kanani (2004), compostos aditivos na eletrodeposição e eletrorrecuperação podem ser classificados como *brightening agents*, *levelling agents* e surfactantes. Os *brightening agents* atuam de forma que os cristais formados na eletrodeposição são muito pequenos, menores que $0,3\mu\text{m}^2$. Como consequência a superfície do metal depositado tem um acabamento espelhado (Kanani, 2004). Os *levelling agentes*, por sua vez, fazem com que a superfície do depósito metálico seja mais homogênea, ou seja, menos rugosa. O mecanismo de funcionamento desta classe de aditivos consiste em diminuir a taxa de deposição de metal nas quinas e arestas da superfície, fazendo com que haja comparativamente uma taxa de deposição maior nos “vales” (Kanani, 2004). Já os surfactantes são reagentes que se caracterizam por terem um grupo polar e outro grupo apolar na mesma molécula. O grupo polar, tem afinidade pela água enquanto o grupo apolar, é hidrofóbico. Estes reagentes atuam na superfície ou interface líquido/gás da solução, reduzindo a sua tensão superficial. Desta forma, os surfactantes reduzem tanto a névoa ácida formada na superfície da solução e, também, reduzem a tensão superficial na interface catodo-solução, fazendo com que o catodo seja mais “molhado” pela solução (Kanani, 2004)

A influência de diversos surfactantes (Lauril sulfato de sódio, dodecilbenzeno sulfato de sódio, polioxietileno) na eletrodeposição do níquel foi analisada por Huang (1995). Os resultados mostraram que a presença dos surfactantes avaliados reduz sempre a eficiência de corrente e aumentam a quantidade de gás hidrogênio produzido no catodo. Huang (1995) também observou que a adição de ácido bórico pode reduzir estes efeitos deletérios causados pela presença de surfactantes.

Mohanty et al. (2001a,b) avaliaram o efeito dos aditivos piridina, 2-picolina e 4-picolina, na eficiência de corrente, morfologia da superfície, na orientação dos cristais e na

polarização do catodo. A piridina e a 2-picolina reduzem a eficiência de corrente de 96% (solução sem aditivos) para 94% em concentrações de 40mg/L. Já a 4-picolina reduz para 92% a concentração de 40mg/L. Quanto ao sobrepotencial de nucleação, foi observado por Mohanty et al. (2001a,b) que à medida que as concentrações de piridina 2-picolina e 4-picolina são aumentadas, o sobrepotencial de nucleação é deslocado no sentido catódico, ou seja, para valores mais negativos. Embora os autores argumentem que não há uma variação significativa na eficiência de corrente, a variação de 1 a 4% observada em diferentes concentrações, e a variação no potencial de nucleação, indicam que estes aditivos afetam a deposição do níquel de forma negativa. Mohanty et al. (2001b) também observaram que o valor do densidade de corrente é reduzido quando a concentração dos orgânicos em solução aumenta.

Quanto à morfologia dos depósitos, Mohanty et al. (2001a) obtiveram depósitos mais homogêneos na presença dos compostos orgânicos. No caso da piridina, este efeito foi observado apenas para concentrações de até 5mg/L. Valores superiores causaram delaminação do depósito. Por outro lado, a adição de 2- e 4-picolina ao eletrólito produziram depósitos de níquel com qualidade superior à medida que as suas concentrações aumentaram na solução. Foi observado aumento no brilho do depósito e redução de pits.

A influência da tiourea no processo de eletrodeposição do níquel foi investigada por Mohanty et al. (2005). Foi analisado o efeito de concentrações de até 40mg/L. Para esse valor, a eficiência de corrente foi de 92,0%, enquanto para concentrações de 2mg/L a eficiência de corrente foi de 95,5%. Na ausência de tiourea, Mohanty et al. (2005) obtiveram depósitos de níquel com eficiência de 96%. Dito isso, fica evidente que a adição de tiourea, mesmo em pequenas concentrações, apresenta efeito deletério ao processo. Quanto à pureza do níquel depositado, Mohanty et al. (2005) mostraram que maiores concentrações de tiourea causam maior contaminação do níquel por enxofre. Em soluções com 40mg/L de tiourea, o teor de enxofre no níquel depositado foi igual a 1,82%, o que não é aceitável para o produto obtido na eletrorrecuperação. Em relação a morfologia dos depósitos de níquel, Mohanty et al. (2005) obtiveram depósitos homogêneos e brilhantes em concentrações de até 5mg/L de tiourea. Para concentrações

a partir de 10 mg/L, a rugosidade da superfície aumentou e em 400mg/L a superfície do níquel apresentou manchas escuras, atribuídas à formação de NiS.

Quanto à cinética eletroquímica, foi medido por Mohanty et al. (2005) por meio de voltametria cíclica e linear os parâmetros i_o e b (inclinação de *Tafel*) em substratos de aço inox e de níquel. Os resultados mostraram que a tioureia despolariza o catodo, sendo que o parâmetro b apresenta inclições mais negativas e o parâmetro i_o é pouco afetado. A despolarização foi atribuída à adsorção da tioureia no catodo e à sua redução, além de reação com o íon Ni^{2+} , formando um complexo $Ni[CS(NH_2)_2]^{2+}$, que favoreceria o processo de deposição do níquel.

Mohanty et al. (2009) analisaram o orgânico lauril sulfato de sódio (SLS), que é um reagente usado na eletrodeposição de níquel com o objetivo de evitar a formação de pits de hidrogênio e também para reduzir a tensão superficial da solução. Os experimentos utilizaram concentrações de lauril sulfato de sódio em concentrações de até 40mg/L. Comparando com a solução sem SLS, onde a EC foi de 96%, mediu-se uma redução de 1% para a concentração de 40mg/L de SLS. No entanto, a superfície do depósito apresentou menos pits e tornou-se mais brilhante nas concentrações de SLS acima de 30mg/L. Os depósitos obtidos por Mohanty et al. (2009) apresentaram variação na orientação cristalográfica em diferentes concentrações de SLS. De maneira geral, a medida que o teor de SLS aumenta, o crescimento cristalográfico na direção (1 1 1) torna-se menos favorável, e a intensidade relativa do plano (2 2 0) aumenta. Mohanty et al. (2009) também analisaram a cinética eletroquímica por meio de ensaios de voltametria cíclica e linear. Os resultados apresentados mostraram que o SLS reduz a densidade de corrente de troca e polariza o catodo.

O efeito de outro surfactante, o lauril sulfato de sódio (SLS), também foi investigado. Lu et al. (2010) apresentam em seus resultados apenas o efeito do SLS na cinética de eletroquímica. Desta forma, não é possível discutir sobre o efeito deste composto orgânico na eficiência de corrente. Segundo os autores, a adição de SLS despolariza o catodo favorecendo a eletrorrecuperação do níquel, além de eliminar pits na superfície do depósito.

Conforme pode ser observado, os trabalhos que avaliaram a influência de compostos orgânicos discutem somente a influência na eficiência de corrente e na morfologia do depósito. O presente trabalho, além de analisar o efeito de outros contaminantes orgânicos, pretende avaliar também o efeito que estes compostos tem nas propriedades mecânicas dos depósitos, o que pode acarretar problemas durante o processo de extração.

Tabela A.3: Condições experimentais e principais resultados sobre a influência de orgânicos na eletrorrecuperação do níquel

Referências	Condições experimentais	Orgânicos avaliados	Principais resultados
Kuzeci <i>et al.</i> (1994)	<ul style="list-style-type: none"> - Catodos de aço inox; - Anodos de Pb-Sb(Sb7%); - Eletrólito: sulfato de níquel, H₃BO₃ (12 g/L), Na₂SO₄ (12 g/L). ; - pH 2,5; - Temp.: 32°C; - D.C.: 400 Am⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - D2EHPA 	<ul style="list-style-type: none"> - Em soluções com o pH 2,5, concentrações de D2EHPA de até 100mg/L não afetam a eficiência de corrente de maneira significativa. - Em soluções com o pH 2,5, concentrações de D2EHPA a partir de 50mg/L afetam o depósito de níquel, causando trincas e delaminação.
Tripathy <i>et al.</i> (2001)	<ul style="list-style-type: none"> - Catodos de aço inox; - Anodos de Pb-Sb (Sb7%); - Eletrólito: sulfato de níquel, H₃BO₃ (12 g/L), Na₂SO₄ (12 g/L). ; - pH 2,5; - Temp.: 30°C; - D.C.: 400Am⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - LIX 84I - Cyanex 272 - D2EHPA - Versatic 10 - TBP 	<ul style="list-style-type: none"> - A presença de LIX84I, Cyanex 272, Versatic 10, D2EHPA e TBP reduz a eficiência de corrente, em valores da ordem de 1 a 3%. - Todos os extratantes, com exceção do Cyanex 272, despolarizam o catodo.
Mohanty <i>et al.</i> (2001a)	<ul style="list-style-type: none"> - Catodos de aço inox; - Anodos de Pb-Sb(Sb5%); - Eletrólito: sulfato de níquel (1,02M), Na₂SO₄ (0,08M). - pH 2,5; - Temp.: 60±1°C; - D.C.: 200Am⁻² 	<ul style="list-style-type: none"> - Piridina - 2-Picolina - 4-Picolina 	<ul style="list-style-type: none"> - A piridina, 2-picolina e 4-picolina reduzem a eficiência de corrente. - Estes aditivos tem uma grande influência na direção cristalográfica preferencial de crescimento - Estes aditivos atuam como niveladores e aumentam o brilho do depósito. Também, geram grãos menores do metal.
Mohanty <i>et al.</i> (2001b)	<ul style="list-style-type: none"> - Catodos de aço inox; - Anodos de Pb-Sb(Sb5%); - Eletrólito: sulfato de níquel (1,02M), Na₂SO₄ (0,08M). ; 	<ul style="list-style-type: none"> - Piridina - 2-Picolina 	<ul style="list-style-type: none"> - Os aditivos causam a polarização catódica, sendo a maior polarização causada pela 4-picolina e a menor pela piridina.

	<ul style="list-style-type: none"> - pH 2,5; - Temp.: 60±1°C; - D.C.: 200 Am⁻² 	- 4-Picolina	- A densidade de corrente de troca é reduzida na presença destes aditivos. O seu valor é menor na presença da 4-picolina e maior na presença da piridina.
Mohanty <i>et al.</i> (2005)	<ul style="list-style-type: none"> - Catodos de aço inox; - Anodos de Pb-Sb(Sb5%); - Eletrólito: sulfato de níquel 60g/L, ácido bórico (12g/L), Na₂SO₄ (12g/L); - pH 2,5,; - Temp.: 60±1°C; - D.C.: 200 Am⁻² 	- Tiourea	<ul style="list-style-type: none"> - A adição de 40mg/L de tiourea causa a redução de 3 a 4% na eficiência de corrente - A presença da tiourea causa deteriorização do depósito - O aumento da concentração de tiourea na solução causa um aumento progressivo no teor de enxofre presente no depósito.
Mohanty <i>et al.</i> (2009)	<ul style="list-style-type: none"> - Catodos de aço inox; - Anodos de Pb-Sb(Sb5%); - Eletrólito: Ni²⁺ 60g/L, H₃BO₃ (12 g/L), Na₂SO₄ (12 g/L). - pH 2,5 ; - Temp.: 60±1°C; - D.C.: 200 Am⁻² 	Lauril sulfato de sódio	<ul style="list-style-type: none"> - Adições de lauril sulfato de sódio reduzem a eficiência de corrente. Para 40mg/L a redução foi de 1%. - A adição de lauril sulfato de sódio melhora a qualidade do depósito, reduzindo a formação de pits e tornando a superfície mais homogênea e brilhante.
Jing <i>et al.</i> (2009)	<ul style="list-style-type: none"> - Catodos de titânio - Anodos Pb-Ag - Eletrólito: Ni²⁺ 120 g/L, H₃BO₃ (10 g/L), Na²⁺ (15 g/L). - pH 3,0; - Temp.: 65°C; - D.C.: 200 Am⁻² 	Dodecil sulfato de sódio	<ul style="list-style-type: none"> - O dodecil sulfato de sódio despolariza o catodo - o dodecil sulfato de sódio pode reduzir a formação de <i>pitting</i> e melhorar a qualidade do depósito.

A.6 Referências bibliográficas

- Alfantazi, A.M., Shakshouki, A., 2002. The Effects of Chloride Ions on the Electrowinning of Nickel from Sulfate Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 149, C506.
- Brillas, E., Rambla, J., Casado, J., 1999. Nickel electrowinning using a Pt catalysed hydrogen-diffusion anode. Part I: Effect of chloride and sulfate ions and a magnetic field. *J. Appl. Electrochem.* 29, 1367–1376.
- Crundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G., 2011. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 1st ed. Elsevier, Oxford.
- Fan, C., Piron, D.L., 1996. Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities. *Electrochim. Acta* 41, 1713–1719.
- Gabe, D.R., 1997. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *J. Appl. Electrochem.* 27, 908–915.
- Gogia, S.K., Das, S.C., 1991. The effect of Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} during electrowinning of nickel. *J. Appl. Electrochem.* 21, 64–72.
- Gogia, S.K., Das, S.C., 1988. The effects of Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , and Al^{3+} on the nickel deposit during electrowinning from sulfate bath. *Metall. Trans. B* 19, 823–830.
- Guo, L., Searson, P.C., 2010. On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition. *Electrochim. Acta* 55, 4086–4091.
- Holm, M., O'keefe, T., 2000. Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes. *Miner. Eng.* 13, 193–204.
- Holm, M., O'Keefe, T.J., 2000a. Evaluation of nickel deposition by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Appl. Electrochem.* 30, 1125–1132.
- Holm, M., O'Keefe, T.J., 2000b. Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes. *Miner. Eng.* 13, 193–204.

- Holm, M., O'Keefe, T.J., 2000c. The anomalous behavior of Al^{3+} in nickel electrowinning from sulfate electrolytes. *Metall. Mater. Trans. B* 31, 1203–1211.
- Huang, C.-H., 1995. Effect of surfactants on recovery of nickel from nickel plating wastewater by electrowinning. *Water Res.* 29, 1821–1826.
- ICZ - Instituto de metais não-ferrosos. (2016) Níquel In: O níquel e a sociedade. <<http://www.icz.org.br/niquel-sociedade.php>> Acesso em Fev., 2016
- Jensen, M.L., Bateman, A.M., 1981. *Economic mineral deposits*, 3rd ed. John Wiley, New York.
- Ji, J., Cooper, W., Dreisinger, D., Peters, E., 1995. Surface pH measurements during nickel electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* 25, 642–650.
- Kanani, N., 2005. *Electroplating*, Electroplating. 1st. Elsevier.
- Kuzeci, E., Kammel, R., Gogia, S.K., 1994. Effects of metallic and D2EHPA impurities on nickel electrowinning from aqueous sulphate baths. *J. Appl. Electrochem.* 24, 730–736.
- LME - London Metals Exchange. (2016) Metals, Nickel. In: LME nickel. <<https://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/nickel/>> Acesso em Fev. 2016
- Lu, J., Yang, Q., Zhang, Z., 2010. Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, s97–s101.
- Lupi, C., Pilone, D., 2001. Electrodeposition of nickel-cobalt alloys: the effect of process parameters on energy consumption. *Miner. Eng.* 14, 1403–1410.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B., Singh, P., Das, S., 2004. Effect of Cd^{2+} on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part II: Polarisation behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 566, 47–52.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Das, S.C., Misra, V.N., 2005a. Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions. *Metall. Mater. Trans. B* 36, 737–741.

- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Das, S.C., Singh, P., Misra, V.N., 2009. Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 100, 60–64.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2002a. Effect of Cd^{2+} on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientations. *J. Electroanal. Chem.* 526, 63–68.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2002b. Effect of Cr^{3+} on the electrodeposition of nickel from acidic sulfate solutions. *Miner. Eng.* 15, 531–537.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2001a. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions Part I: current efficiency, surface morphology and crystal orientation. *J. Appl. Electrochem.* 31, 579–583.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., 2001b. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part II: Polarization behaviour. *J. Appl. Electrochem.* 31, 969–972.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., Misra, V.N., 2007. Role of Mo^{6+} during nickel electrodeposition from sulfate solutions. *J. Appl. Electrochem.* 38, 239–244.
- Mohanty, U.S., Tripathy, B.C., Singh, P., Das, S.C., Misra, V.N., 2005b. Electrodeposition of nickel in the presence of Al^{3+} from sulfate baths. *J. Appl. Electrochem.* 35, 545–549.
- Mudd, G.M., 2010. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geol. Rev.* 38, 9–26.
- Murase, K., Honda, T., Hirato, T., Awakura, Y., 1998. Measurement of pH in the vicinity of a cathode during the chloride electrowinning of nickel. *Metall. Mater. Trans. B* 29, 1193–1198.
- Nicol, J.M. (2007), *Electrowinning and electrorefining of metals. A course presented to*

- UFMG. Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Murdoch University (Parker Centre), Brasil: p.1-23.
- Popov, K.I., Djokic, S.S., Grgur, B.N., 2002. *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, 1st ed. Kluwer Academic Publishers, New York.
- Proud, W.G., Gomez, E., Sarret, E., Valles, E., Muller, C., 1995. Influence of pH on nickel electrodeposition at low nickel(II) concentrations. *J. Appl. Electrochem.* 25, 770–775.
- Samal, R.R., Sarangi, C.K., Tripathy, B.C., Sanjay, K., Bhattacharya, I.N., Subbaiah, T., 2013. Behaviour of arsenic(III) and antimony(III) during electrowinning of nickel from aqueous sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 139, 39–45.
- Tripathy, B.C., Das, S.C., Singh, P., Hefter, G.T., Muir, D.M., 2001a. Effect of Mg²⁺, Li⁺, Na⁺ and K⁺ on the Electrocrystallization of Nickel from Aqueous Sulfate solutions containing Boric Acid. *J. Appl. Electrochem.* 31, 573–577.
- Tripathy, B.C., Singh, P., Muir, D.M., Das, S.C., 2001b. Effect of organic extractants on the electrocrystallization of nickel from aqueous sulphate solutions. *J. Appl. Electrochem.* 31, 301–305.
- Ul-Hamid, A., Dafalla, H., Quddus, A., Saricimen, H., Al-Hadhrami, L.M., 2011. Microstructure and surface mechanical properties of pulse electrodeposited nickel. *Appl. Surf. Sci.* 257, 9251–9259.
- Winand, R., 1992. Electrocrystallization - theory and applications. *Hydrometallurgy* 29, 567–598.
- USGS - U.S. Geological Survey (2012) Nickel, In: *Mineral Commodity Summaries*. <<http://www.usgs.gov>>. Acesso em Fev. 2016

Anexo B: Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

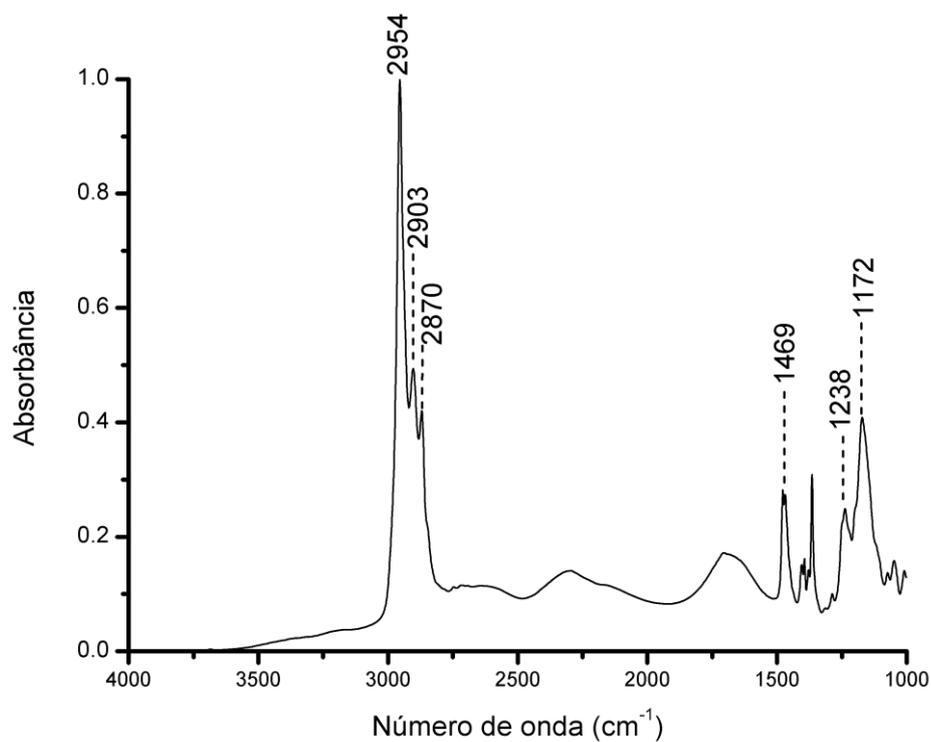


Figura B.1: Espectro de infravermelho do extratante.

Tabela B.1: Indexação do espectro de infravermelho obtido para o extratante.

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
2954	C-H ₃ – Estiramento assimétrico
2903	C-H
2870	C-H –Estiramento assimétrico e simétrico
1469	C-H ₃ – Banda de deformação
1394	C-H ₃ – Banda de deformação
1238	P=O
1172	C-C-C – Estiramento assimétrico

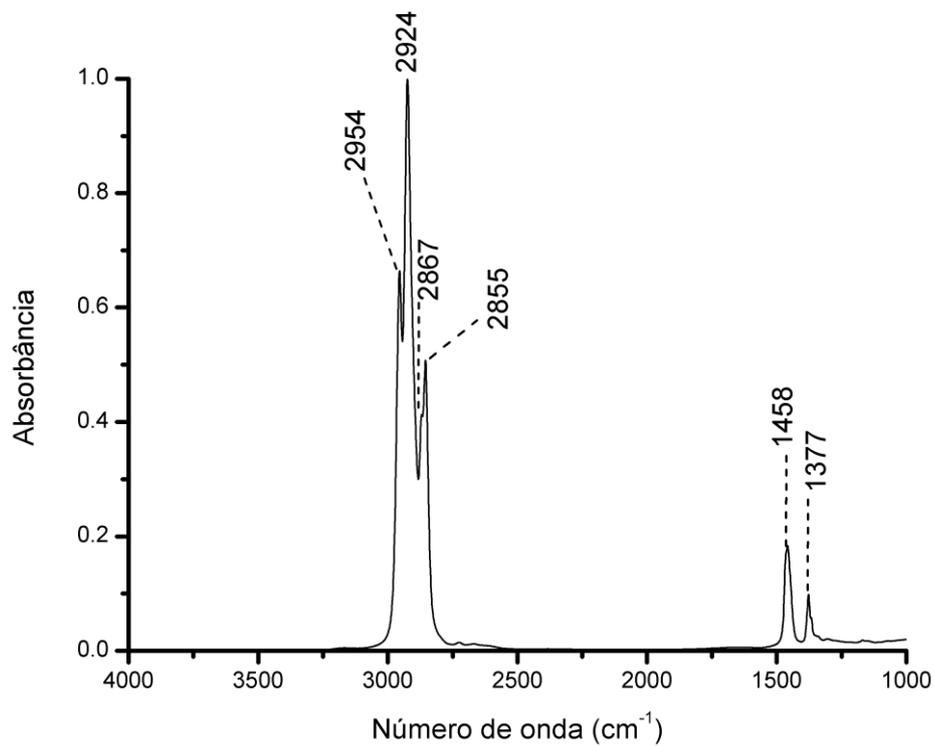


Figura B.2: Espectro de infravermelho do diluente.

Tabela B.2: Indexação do espectro de infravermelho obtido para o diluente.

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
2954	C-H ₃ – Estiramento assimétrico
2924	C-H ₂ – Estiramento assimétrico
2867	C-H ₃ – Estiramento simétrico
2855	C-H ₂ – Estiramento simétrico
1377	C-H ₂ – Umbrella mode

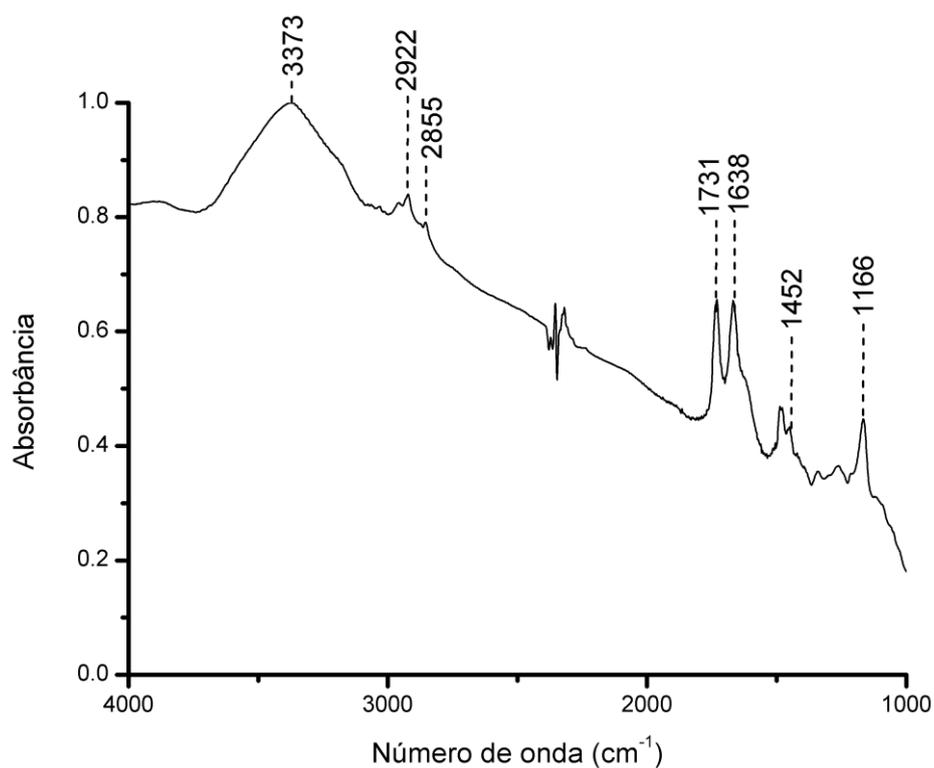


Figura B.3: Espectro de infravermelho do floculante.

Tabela B.3: Indexação do espectro de infravermelho obtido para o floculante.

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
3373	N-H ₂ – Estiramento assimétrico (Amina)
2922	C-H ligado ao oxigênio (assimétrico)
2855	C-H ₂ – Estiramento simétrico
1731	C=O – Banda de deformação
1638	C=O (Amina primária)
1452	C-H ligado ao oxigênio (simétrico)
1166	C-N – Estiramento

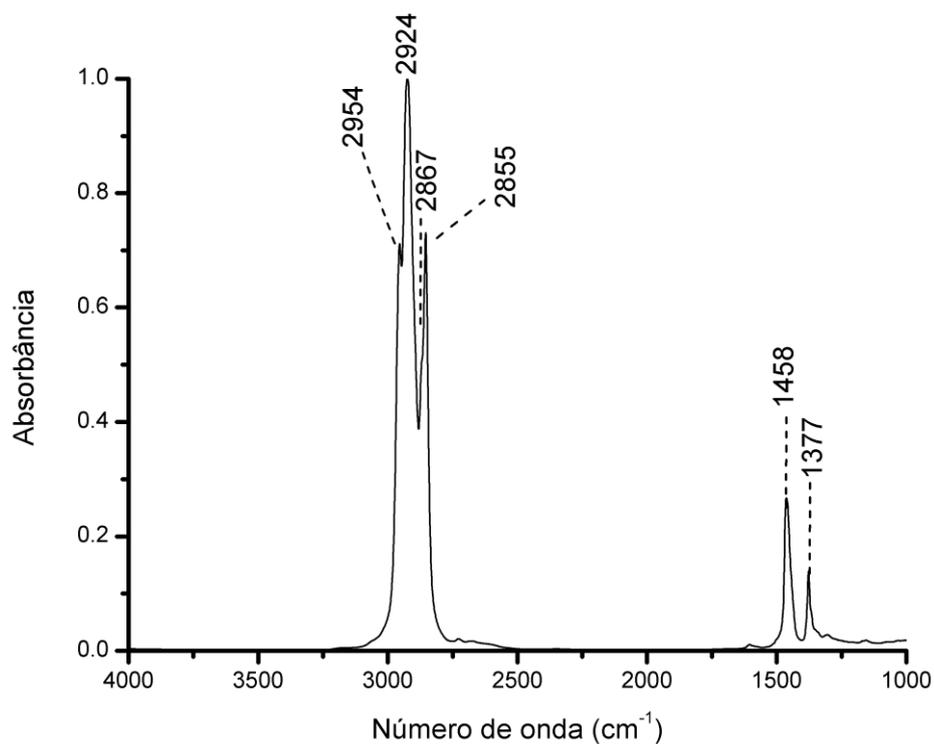


Figura B. 4: Espectro de infravermelho do óleo lubrificante.

Tabela B.4: Indexação do espectro de infravermelho obtido para o óleo lubrificante.

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
2954	C-H ₃ – Estiramento assimétrico
2924	C-H ₂ – Estiramento assimétrico
2867	C-H ₃ – Estiramento simétrico
2855	C-H ₂ – Estiramento simétrico
1377	C-H ₂ – Umbrella mode

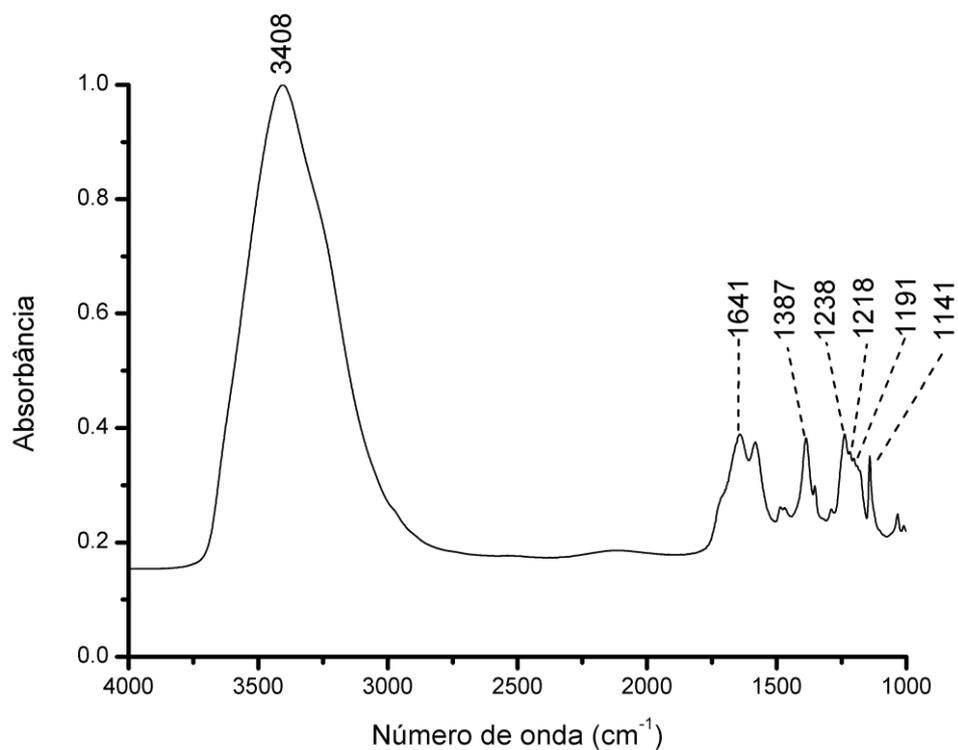


Figura B.5: Espectro de infravermelho do supressor de névoa ácida.

Tabela B.5: Indexação do espectro de infravermelho obtido para o supressor de névoa ácida.

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
3408	C-H ₃ – Estiramento assimétrico
1643	C=C
1387	C-H ₃ – Umbrela mode
1238	C-C-O e C-C-C – Estiramento
1218	C-F
1191	C-C-O e C-C-C – Estiramento
1141	C-H ₂ – Dobramento

Anexo C: Imagem dos depósitos de níquel

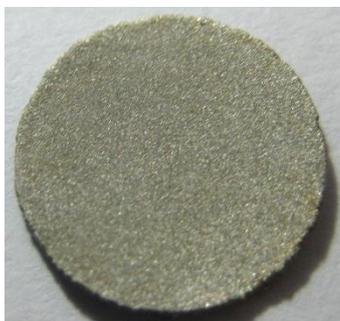


Figura C.1: Depósito de níquel obtido sem adição de orgânico.

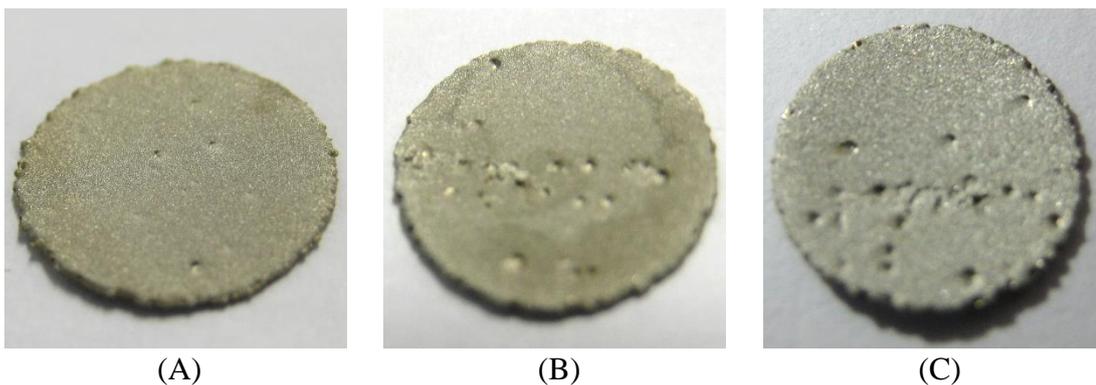


Figura C.2: Depósitos de níquel obtido na presença de diferentes concentrações de extratante: (A) 10 mgL^{-1} , (B) 50 mgL^{-1} , (C) 100 mgL^{-1} .

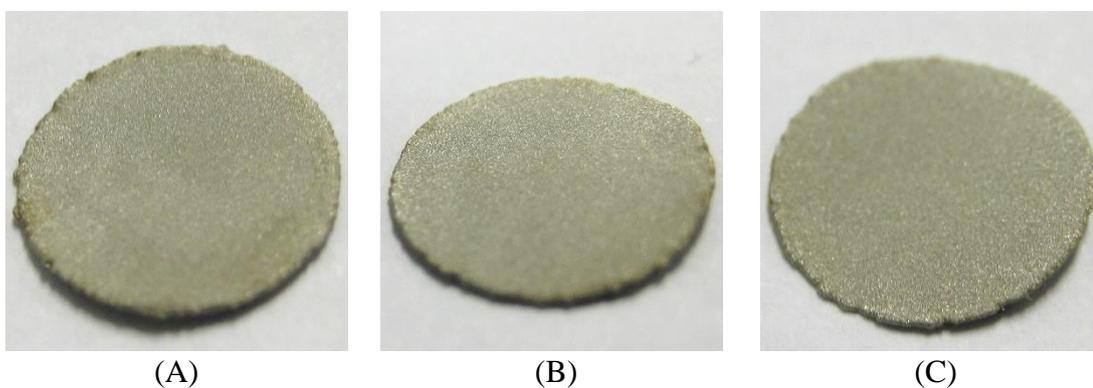
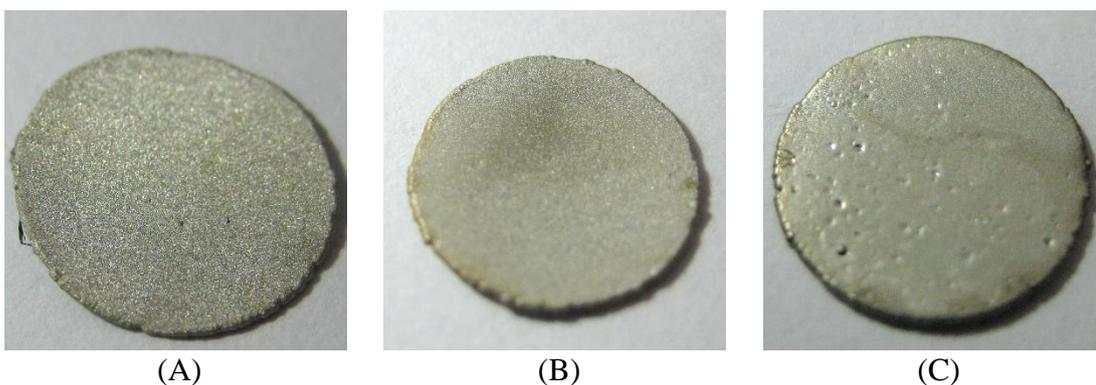


Figura C.3: Depósitos de níquel obtido na presença de diferentes concentrações de diluente: (A) 10 mgL^{-1} , (B) 50 mgL^{-1} , (C) 100 mgL^{-1} .

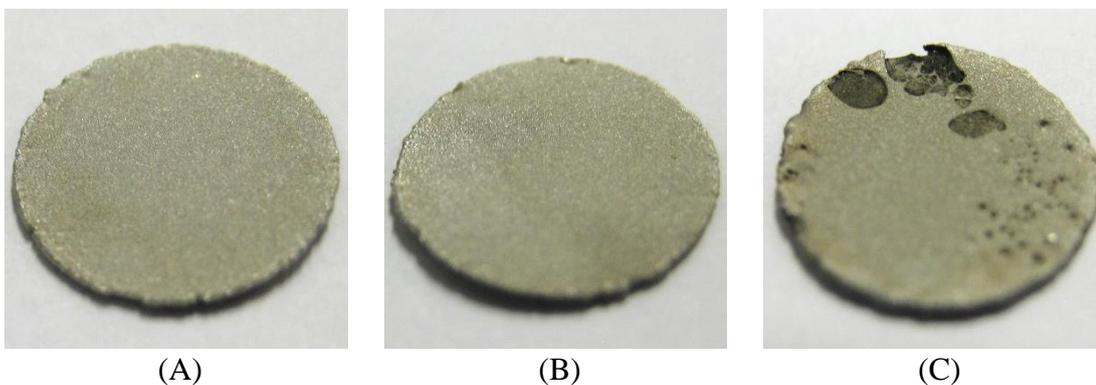


(A)

(B)

(C)

Figura C.4: Depósitos de níquel obtido na presença de diferentes concentrações de floculante orgânico 3: (A) 10 mgL^{-1} , (B) 50 mgL^{-1} , (C) 100 mgL^{-1} .

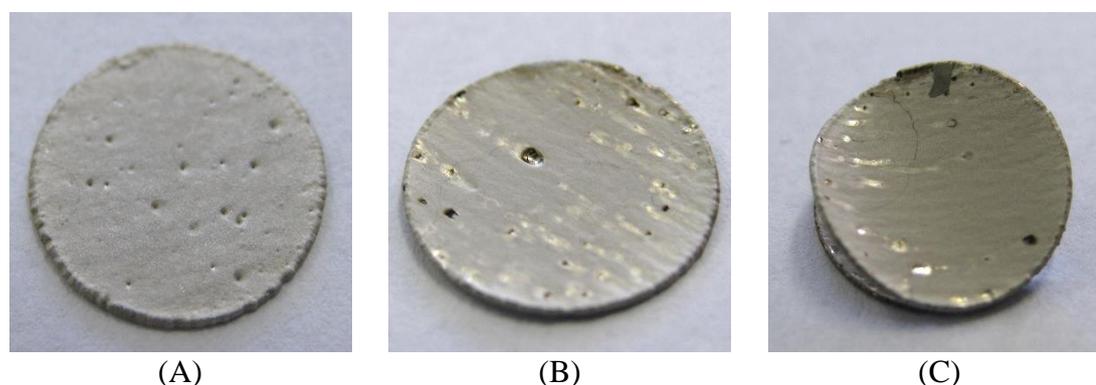


(A)

(B)

(C)

Figura C.5: Depósitos de níquel obtido na presença de diferentes concentrações de óleo lubrificante: (A) 10 mgL^{-1} , (B) 50 mgL^{-1} , (C) 100 mgL^{-1} .



(A)

(B)

(C)

Figura C.6: Depósitos de níquel obtido na presença de diferentes concentrações de supressor de névoa ácida: (A) 10 mgL^{-1} , (B) e (C) 50 mgL^{-1} .

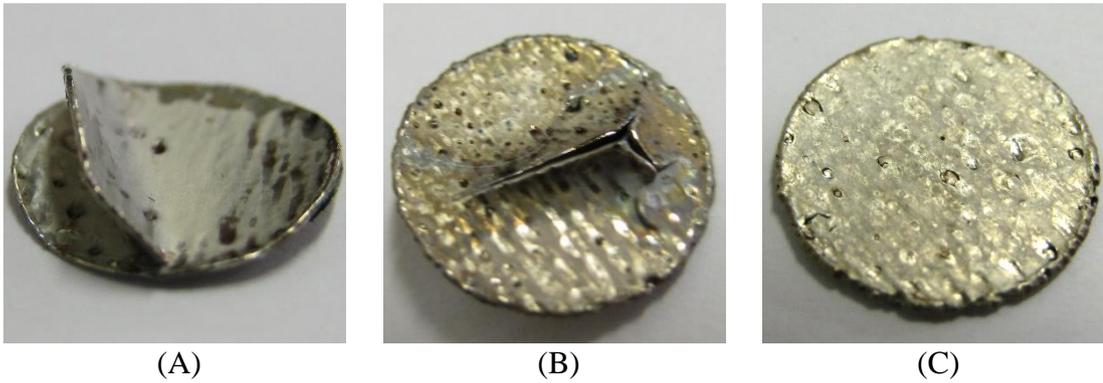


Figura C.7: Depósitos de níquel obtido na presença de 100 mgL^{-1} de supressor de névoa ácida.

Anexo D: Difração de Raios X

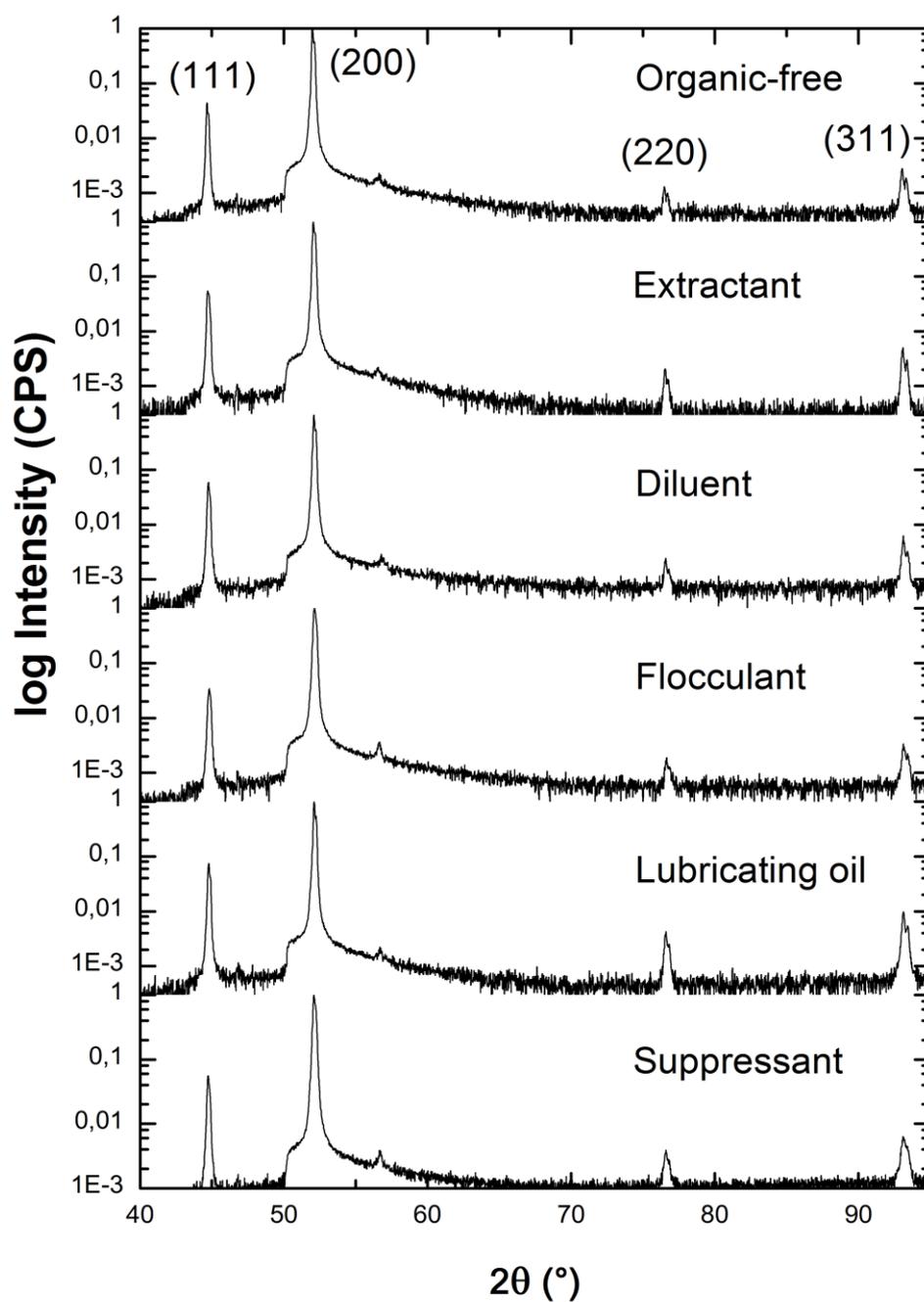


Figura D.2: Difratoqramas dos depósitos de níquel na presença de 10 mgL⁻¹ de orgânico.

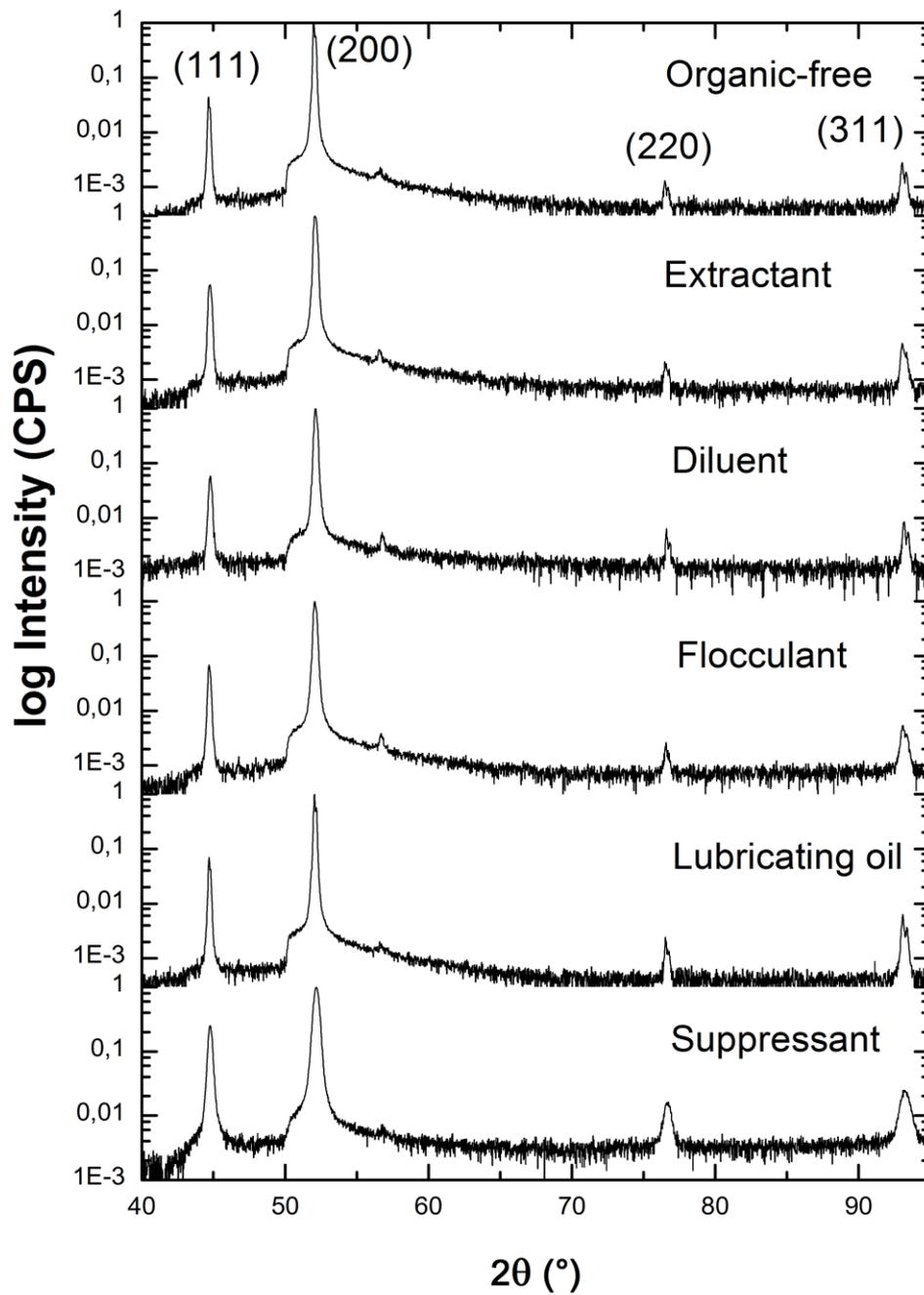


Figura D.2: Difratoogramas dos depósitos de níquel na presença de 50 mgL⁻¹ de orgânico.

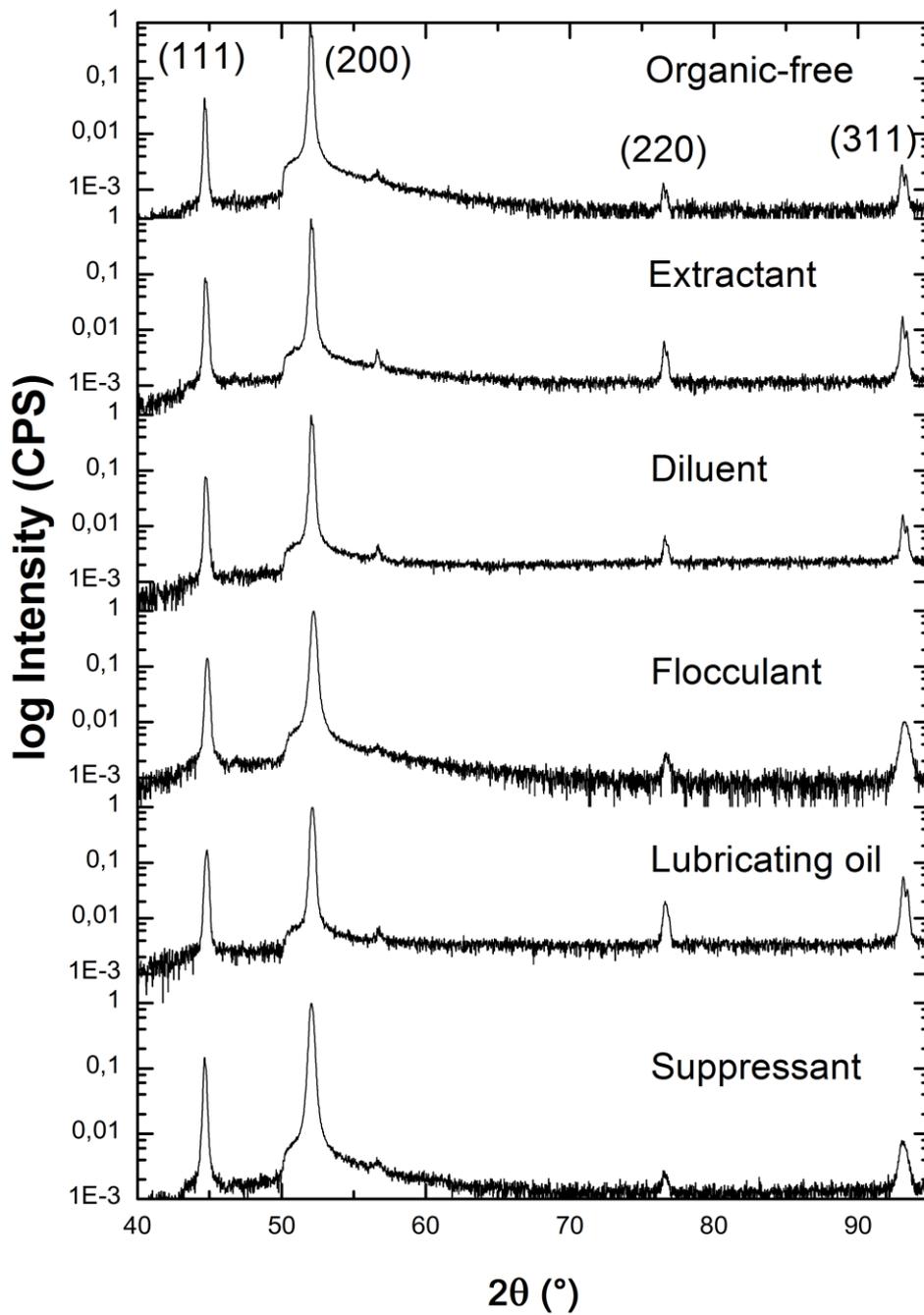


Figura D.3: Difractogramas dos depósitos de níquel na presença de 100 mgL⁻¹ de orgânico.