

REMOÇÃO ELETROLÍTICA DE COBRE DE EFLUENTE CIANÍDRICO
PROVENIENTE DE UNIDADE DE ELETRODEPOSIÇÃO INDUSTRIAL

Genilda Pressato da Rocha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Lucio Sathler, D.Sc.

Prof. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha, Ph.D

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2005

ROCHA, GENILDA PRESSATO DA

Remoção eletrolítica de cobre de efluente
cianídrico proveniente de unidade de eletrode-
posição industrial [Rio de Janeiro] 2005

XV, 84 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Remoção eletrolítica de cobre
2. Oxidação de cianeto
3. Efluentes cianídricos

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A minha família; João, Geilda e Vinícius,

por todo amor e companheirismo.

"O caminho da sabedoria é não ter medo de errar".

Paulo Coelho

AGRADECIMENTOS

A Casa da Moeda do Brasil, pela oportunidade de realizar o curso de mestrado, em especial ao meu coordenador Paulo Ricardo de Mattos Ferreira que muito me incentivou durante a realização do curso.

Ao meu orientador Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra que contribuiu de forma ativa em todos os momentos que precisei.

Aos amigos do laboratório da Casa da Moeda do Brasil, Telma de Souza Carvalho, Alice de Souza Fonseca, Fábio Cardoso Chagas, Cláudio Manoel Guimarães, Cenilse dos Santos Nascimento que me auxiliaram na parte experimental desta tese e, as minhas amigas Márcia Cristina Magalhães Moreira e Rosana Cristina Gomes dos Santos que sempre me estimularam nos momentos difíceis.

Ao Antonio Dionísio Filho, também da Casa da Moeda do Brasil, que sempre solícito aos meus pedidos, contribuiu de forma intensa na manutenção dos materiais e equipamentos utilizados na realização dos experimentos.

A Mariele Marques Mattos, que me ajudou na elaboração das figuras deste trabalho, com muita dedicação e carinho.

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Flávio de Almeida Lemos, Izaura Cristina Ferreira de Almeida, Carlos Roberto Falcão Junior, André Luiz Cirne e Felipe Pombo, que sempre estiveram presentes no decorrer do curso e muito contribuíram com sua amizade e carinho.

Ao Vinícius Bemfica Barreira Pinto, que sempre de bom humor, tornava o ambiente de trabalho no laboratório agradável.

A Claudia Souza Lauria, que sempre que precisei de sua ajuda me atendeu de forma solícita, não medindo esforços.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REMOÇÃO ELETROLÍTICA DE COBRE DE EFLUENTE CIANÍDRICO
PROVENIENTE DE UNIDADE DE ELETRODEPOSIÇÃO INDUSTRIAL

Genilda Pressato da Rocha

Março/2005

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O processo de eletrodeposição de cobre e suas ligas sobre aço carbono em banhos cianídricos, é amplamente empregado por várias indústrias de galvanoplastia. Porém, após algum tempo de operação, inevitavelmente o teor de carbonatos no banho eletrolítico alcança valores indesejáveis, acima de 350 g L^{-1} , prejudicando a qualidade do depósito metálico. Este eletrólito é descartado originando efluentes concentrados, contendo aproximadamente 26 g L^{-1} de cobre e 27 g L^{-1} de cianeto total. Neste trabalho foi realizado um estudo voltamétrico para o sistema e desenvolvida uma célula eletrolítica para remoção do cobre e oxidação dos cianetos, onde foram testados catodos na forma de chapas e de telas de aço inoxidável dobradas, e anodos de telas de titânio revestidas com óxidos de irídio e tântalo. Foram obtidas, após cinco horas de eletrólise, remoções de até 99,92% do cobre de um efluente sintético, e de 99,88% de um efluente real com catodos de telas de aço inoxidável, utilizando-se uma densidade de corrente de $9,43 \text{ mA cm}^{-2}$, temperatura de 50°C e vazão do eletrólito de $0,272 \text{ L min}^{-1}$. Nessas condições a eficiência de corrente e o consumo energético foram 10,45% e $11,50 \text{ kWh kg}^{-1}$ respectivamente. Obteve-se também uma redução de cerca de 99% no teor total de cianetos do eletrólito.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ELECTROLYTIC REMOVAL OF COPPER FROM INDUSTRIAL CYANIDRIC
ELECTROPLATING EFFLUENT

Genilda Pressato da Rocha

March/2005

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The copper and copper alloys electrodeposition on carbon steel in cyanide baths is widely employed by many electroplating industries. During operation, the inevitable grow up of carbonates up to undesirable values, above 350 g.L^{-1} , can be harmful to the deposits properties. This electrolyte is disposed of, originating effluents with about 26 g.L^{-1} of copper and 27 g.L^{-1} of total cyanides. In this work, a voltammetric study of this system was carried out and an electrolytic cell for the copper electrowinning and cyanide oxidation was developed. The anodes were titanium grids covered with tantalum and iridium oxides and the cathodes were stainless steel plates or folded meshes. After five hours of electrolysis copper removals of up to 99.92% were achieved with synthetic effluents and 99.88% with real effluents using the stainless steel mesh cathodes, with a current density of $9,43 \text{ mA cm}^{-2}$, at 50°C and an electrolyte flow of 0.272 L min^{-1} . Under this conditions, current efficiency and energy consumption were 10.45% and $11.50 \text{ kWh kg}^{-1}$ respectively. A reduction of about 99% of the total cyanide content was also achieved.

ÍNDICE GERAL

I - INTRODUÇÃO	1
I.1- Descrição do processo de eletrodeposição da CMB	2
I.2 - Objetivo do trabalho	5
II - REVISÃO DA LITERATURA	6
II.1 - A química do processo de eletrodeposição	6
II.2 - Formação e efeitos de carbonatos nos banhos cianídricos	8
II.3 - Formação dos ciano-complexos de cobre	11
II.4 - Alguns tipos de reatores eletrolíticos utilizados em processo para remoção de metais	17
II.5 - Fatores importantes na remoção de metais	31
II.6 - Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)	36
III - MATERIAIS E MÉTODOS	41
III.1- Testes Voltamétricos	41
III.2 - Testes para remoção eletrolítica do cobre	42
III.3 - Monitoramento do teor de cianeto	43
IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
IV.1 - Testes Voltamétricos	44
IV.2 - Ensaios exploratórios de remoção eletrolítica do cobre	52
IV.3 - Recuperação do cobre	71
V – CONCLUSÃO	75
VI - BIBLIOGRAFIA	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 – Fluxograma da fábrica de moedas da Casa da Moeda do Brasil.	3
Figura II.1 – Variação da concentração do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_x^{1-x}$ em função da concentração do íon cianeto.	13
Figura II.2 – Diagrama de distribuição dos ciano-complexos de cobre em função da concentração de cianeto.	13
Figura II.3 – Potencial de equilíbrio para a redução do $\text{Cu}(\text{CN})_x^{1-x}$ em função da concentração de CN^- .	15
Figura II.4 – Potencial de equilíbrio para a redução do $\text{Cu}(\text{CN})_x^{1-x}$ como função da sua concentração.	15
Figura II.5 – Voltamograma de varredura linear para a redução de $\text{Cu}(\text{CN})_x^{1-x}$ em um eletrodo de disco rotatório de platina, numa solução de KCN $0.0027 \text{ mol.dm}^{-3}$ e de K_2SO_4 0.5 mol.dm^{-3} .	16
Figura II.6 – Relação entre a concentração do íon metálico e o modelo da célula usada na remoção eletrolítica de metais.	18
Figura II.7 – Remoção da prata de uma solução sintética, em função de diferentes valores de corrente, numa célula com catodo de telas empilhadas de aço inox, operação em batelada, com reciclagem da solução.	20
Figura II.8 – A célula de Rolo Suíço – desenho esquemático da versão fluxo axial.	21
Figura II.9 – Visão geral da célula tipo filtro prensa.	22
Figura II.10 – Desenho esquemático de uma célula de fluxo de laboratório	23

com catodo de carbono vítreo reticulado (CVR).

Figura II.11– Remoção do Cu^{2+} pelo catodo de CVR de 100ppi em batelada, com reciclagem de solução, os dados mostram a influência do potencial e do oxigênio dissolvido. 23

Figura II.12 – Desenho esquemático da Célula de fluxo superficial com catodo de esponja de níquel e o circuito hidráulico. 24

Figura II.13 – Variação da eficiência de corrente em função da concentração durante a eletrorrecuperação de ouro em catodo de esponja de níquel de 35 ppi (poro por polegada). Concentração inicial de $\text{Au (I)} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ (10 ppm) em $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de K_2SO_4 e pH; Velocidade de escoamento: $0,091 \text{ m.S}^{-1}$. 25

Figura II.14 – Esquema de célula de eletrodos com leito de carbono poroso compactado. 26

Figura II.15 – O processo Eco-Cell para remoção e produção contínua de pó metálico. 27

Figura II.16 – Desenho esquemático da célula Retec. 30

Figura II.17 – O efeito da concentração de cobre sobre a eficiência de corrente obtida com uma célula ESE e células convencionais (eletrodos planos). 31

Figura II.18 – Representação esquemática do perfil da concentração das espécies reagentes na superfície do eletrodo. 32

Figura III.1 – Desenho da célula der acrílico utilizada nas eletrólises. 42

Figura III.2 – Esquema da aparelhagem utilizada nas eletrólises. 42

- Figura IV.1 – Voltametrias de varredura linear para solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área 1,0 cm². (A): 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN; (B): sem cobre. 45
- Figura IV.2 – Voltametria cíclica, para solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área 1,0 cm². 46
- Figura IV.3 – Voltametria de varredura linear, para solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área 1,0 cm². (A): 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN; (B): sem cobre; (C): solução (A) após 36 horas de eletrólise, 16,9 g L⁻¹ de cobre. 47
- Figura IV.4 – Influência do abrillantador na curva de polarização catódica em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre como CuCN. 48
- Figura IV.5 – Influência da concentração de carbonato na curva de polarização catódica em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN. (A): isento de carbonato; (B): 200 g L⁻¹ de carbonato; (C): 350 g L⁻¹ de carbonato. 49
- Figura IV.6 – Influência da velocidade de rotação na curva de polarização catódica em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN. 50
- Figuras IV.7 – Curvas de polarização anódicas para o titânio e aço inoxidável, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN. 51

Figura IV.8 – Influência da temperatura no processo de eletrodeposição em meio de ciano-complexos de cobre em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN. (A): 50°C; (B): 25°C.	52
Figura IV.9 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 1, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	58
Figura IV.10 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 2, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	58
Figura IV. 11 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 4, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	59
Figura IV.12 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 8, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	59
Figura IV. 13 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 3, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	60
Figura IV. 14 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 5, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	60
Figura IV. 15 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 6, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	61
Figura IV.16 –Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo	61

no teste 7, em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} de K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN.

- Figura IV.17 – Microfotografia dos anodos (a) antes e (b) após 25 eletrólises. 62
- Figura IV.18 – Variação da tensão catódica e da tensão da célula em função do tempo para uma corrente de 14 A. 65
- Figura IV.19 – Variação da tensão catódica e da tensão da célula em função do tempo para uma corrente de 16 A. 66
- Figura IV.20 – Variação da tensão catódica e da tensão da célula em função do tempo para uma corrente de 18 A. 66
- Figura IV.21 – Variação da eficiência de corrente e do consumo energético com o aumento da corrente, utilizando-se catodos em forma de tela. 67
- Figura IV.22 – Remoção do cobre em função da variação da corrente, utilizando-se catodos em forma de tela e de chapas. 68
- Figura IV.23 – Influência da vazão do eletrólito na remoção do cobre em função do tempo, em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN. 69
- Figura IV.24 – Telas de aço inox antes (a) e após (b) a eletrodeposição de cobre. 70
- Figura IV.25 – Chapas de aço inox antes (a) e após (b) a eletrodeposição de cobre. 70
- Figura IV.26 – Voltametrias de varredura linear anódicas em solução molar de CuSO_4 , com 180 g L^{-1} de H_2SO_4 . Eletrodo de trabalho: aço inoxidável AISI 304, com depósito de cobre eletrolítico (A) e sem o depósito (B). 72

Figura IV.27 – Depósito de cobre na chapa de aço inoxidável após remoção.	73
Figura IV.28 – Microfotografia do depósito de cobre na chapa de aço inoxidável após remoção.	74
Figura IV.29 – Espectro do depósito de cobre obtido com sistema de microanálise por dispersão de energia.	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 – Composição química dos banhos ABS e CBS.	4
Tabela II.1– Constantes de formação globais para o sistema íon cúprico - cianeto.	12
Tabela II.2 – Classificação dos reatores eletroquímicos de acordo com a configuração e geometria do eletrodo.	28
Tabela II.3 – Algumas configurações de eletrodos e seus correspondentes coeficientes de transferência de massa, velocidade do eletrólito e concentrações mínimas, para condições de trabalho .	34
Tabela II. 4 – Estudos de estabilidade anódica de eletrodos catalíticos de óxidos.	40
Tabela IV.1 – Níveis das variáveis avaliadas nos testes exploratórios.	53
Tabela IV.2 – Influência da temperatura, vazão e densidade de corrente na remoção do cobre , após quatro horas de eletrólise, em solução contendo 13 g L ⁻¹ de KOH, 12 g L ⁻¹ de KCN e 350 g L ⁻¹ de K ₂ CO ₃ e 26 g L ⁻¹ de cobre, como CuCN.	54
Tabela IV.3 – A variação das tensões catódica e da célula com o tempo para os testes 1, 2, 4 e 8, onde foi utilizada uma densidade de corrente baixa (5 mA cm ⁻²).	56
Tabela IV.4 – A variação das tensões catódica e da célula com o tempo para os testes 3, 5, 6 e 7, onde foi utilizada uma densidade de corrente elevada (10 mA cm ⁻²).	56
Tabela. IV.5 – Resultados alcançados nas eletrólises em função da variação da corrente, tipo de catodo e vazão.	64

Tabela IV.6 – Percentuais de remoção do cobre e oxidação do cianeto, obtidos após as eletrólises. 71

Tabela IV.7 – Condições experimentais da eletrólise na remoção do cobre dos catodos. 73

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REMOÇÃO ELETROLÍTICA DE COBRE DE EFLUENTE CIANÍDRICO
PROVENIENTE DE UNIDADE DE ELETRODEPOSIÇÃO INDUSTRIAL

Genilda Pressato da Rocha

Março/2005

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O processo de eletrodeposição de cobre e suas ligas sobre aço carbono em banhos cianídricos, é amplamente empregado por várias indústrias de galvanoplastia. Porém, após algum tempo de operação, inevitavelmente o teor de carbonatos no banho eletrolítico alcança valores indesejáveis, acima de 350 g L^{-1} , prejudicando a qualidade do depósito metálico. Este eletrólito é descartado originando efluentes concentrados, contendo aproximadamente 26 g L^{-1} de cobre e 27 g L^{-1} de cianeto total. Neste trabalho foi realizado um estudo voltamétrico para o sistema e desenvolvida uma célula eletrolítica para remoção do cobre e oxidação dos cianetos, onde foram testados catodos na forma de chapas e de telas de aço inoxidável dobradas, e anodos de telas de titânio revestidas com óxidos de irídio e tântalo. Foram obtidas, após cinco horas de eletrólise, remoções de até 99,92% do cobre de um efluente sintético, e de 99,88% de um efluente real com catodos de telas de aço inoxidável, utilizando-se uma densidade de corrente de $9,43 \text{ mA cm}^{-2}$, temperatura de 50°C e vazão do eletrólito de $0,272 \text{ L min}^{-1}$. Nessas condições a eficiência de corrente e o consumo energético foram 10,45% e 11,50 kWh kg^{-1} respectivamente. Obteve-se também uma redução de cerca de 99% no teor total de cianetos do eletrólito.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ELECTROLYTIC REMOVAL OF COPPER FROM INDUSTRIAL CYANIDRIC
ELECTROPLATING EFFLUENT

Genilda Pressato da Rocha

March/2005

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The copper and copper alloys electrodeposition on carbon steel in cyanide baths is widely employed by many electroplating industries. During operation, the inevitable grow up of carbonates up to undesirable values, above 350 g.L^{-1} , can be harmful to the deposits properties. This electrolyte is disposed of, originating effluents with about 26 g.L^{-1} of copper and 27 g.L^{-1} of total cyanides. In this work, a voltammetric study of this system was carried out and an electrolytic cell for the copper electrowinning and cyanide oxidation was developed. The anodes were titanium grids covered with tantalum and iridium oxides and the cathodes were stainless steel plates or folded meshes. After five hours of electrolysis copper removals of up to 99.92% were achieved with synthetic effluents and 99.88% with real effluents using the stainless steel mesh cathodes, with a current density of $9,43 \text{ mA cm}^{-2}$, at 50°C and an electrolyte flow of 0.272 L min^{-1} . Under this conditions, current efficiency and energy consumption were 10.45% and $11.50 \text{ kWh kg}^{-1}$ respectively. A reduction of about 99% of the total cyanide content was also achieved.

I- INTRODUÇÃO

O processo de eletrodeposição de cobre e suas ligas sobre aço carbono é amplamente empregado por várias indústrias de galvanoplastia. Na Casa da Moeda do Brasil (CMB) esse processo é empregado na produção de discos de aço revestidos com cobre, para fabricação de moedas de R\$0,01 e R\$0,05 e nos discos revestidos com bronze para as moedas de R\$0,10, R\$0,25 e R\$1,00 (somente no anel). Após algum tempo de operação em regime contínuo, o teor de carbonatos no banho eletrolítico alcança valores indesejáveis (acima de 350g L⁻¹), quando se realiza, então, o descarte de parte do banho, que no processo industrial se denomina de sangria. O banho é então recomposto até o retorno dos níveis iniciais da concentração de seus componentes químicos.

Como o processo empregado no tratamento de efluentes do Departamento de Moedas (DEMOM) é a “cloração alcalina”, onde o cianeto é destruído pelo hipoclorito de sódio, num processo de oxidação em duas etapas, onde o cobre e o estanho são precipitados do efluente com o devido ajuste do pH e adição de um precipitador de metais, gerando um resíduo (borra galvânica) rico nesses metais. Esse resíduo é classificado como resíduo classe I (perigoso), e é inertizado para posterior disposição em aterro industrial.

Atualmente o volume anual descartado do banho (sangria) para a estação de tratamento de efluentes (ETE) é de 158m³, o que representa um custo de aproximadamente R\$731.292,00, inclusos os custos de reposição dos reagentes químicos no banho eletrolítico e o custo de tratamento desse efluente, para que possa ser descartado de forma a atender ao PROCON-ÁGUA/FEEMA.

Com o descarte das sangrias para a ETE, a borra gerada por este processo torna-se ainda, mais rica em cobre (linha CBS) e cobre e estanho (linha ABS), pois a sangria-

CBS é uma solução com alto teor de cobre (26g L^{-1}) e a sangria-ABS com altos teores de cobre e estanho (20 e 16g L^{-1}), o que é uma contribuição significativa para a elevação do teor desses metais no resíduo gerado pelo processo de cloração alcalina. Além da alta concentração de cianeto total ($35\text{-}40\text{g L}^{-1}$) presente nestes banhos eletrolíticos.

1.1 - Descrição do processo de eletrodeposição da CMB

A Fábrica de Moedas da Casa da Moeda do Brasil é uma unidade fabril automatizada para a eletrodeposição em tambor na qual uma liga cobre/estanho (ABS) ou cobre (CBS) é eletroliticamente depositada sobre discos de aço carbono para a fabricação de moedas. Após as operações subseqüentes de acabamento e inspeções de controle de qualidade, os discos eletrodepositados ficam prontos para a cunhagem. O fluxograma de blocos, mostrado na Figura I.1, mostra as fases mais importantes do processo. As fases básicas são idênticas nas duas linhas, com exceção da composição química dos banhos de eletrodeposição usado, apresentados na tabela I.1.

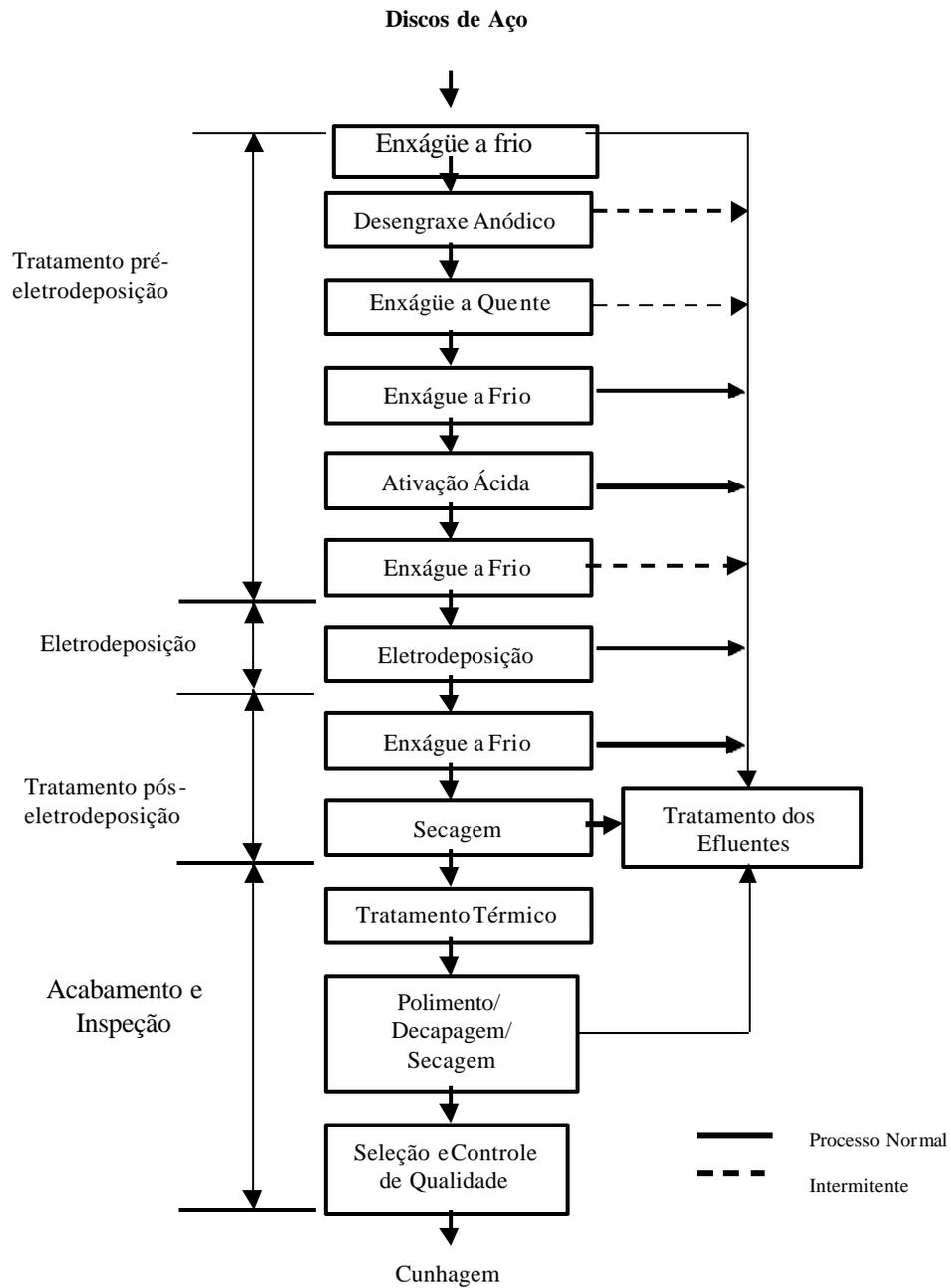


Figura I.1 – Fluxograma da fábrica de moedas da Casa da Moeda do Brasil [1].

Tabela I.1 – Composição química dos banhos ABS e CBS.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BANHOS		
Componentes	ABS	CBS
	Especificação	
Cobre (Cu) g L ⁻¹	23-25 g L ⁻¹	25-27 g L ⁻¹
Estanho (Sn) g L ⁻¹	15-17 g L ⁻¹	–
Hidróxido de potássio (KOH) g L ⁻¹	12-14 g L ⁻¹	12-14 g L ⁻¹
Cianeto de potássio (KCN) g L ⁻¹	27-29 g L ⁻¹	11-13 g L ⁻¹
Carbonato de potássio(K ₂ CO ₃)g L ⁻¹	<350 g L ⁻¹	<350 g L ⁻¹
Intensificador de brilho(Vol.%)	2,5 % Vol.	2,5 % Vol.

I.1.2 – Controle ambiental

Os efluentes líquidos gerados nas instalações da linha de eletrodeposição ABS e CBS são enviados para a estação de tratamento de efluentes cianídricos. As correntes dos efluentes geradas são então divididas em quatro correntes separadas: águas de lavagem sem cianetos, provenientes das áreas de preparação da superfície, efluentes com cianetos da linha ABS, efluentes com cianetos da linha CBS e efluentes com despejos concentrados de ácido/detergente, que são intermitentes. Este processo de tratamento é muito importante visto que os banhos contêm uma grande quantidade de cianetos, que são extremamente tóxicos. O efluente que sai deste tratamento deverá ter um teor residual de cianeto de até 0,2 mg L⁻¹ e um teor de cobre de no máximo 0,5 mg L⁻¹.

Um sistema de captação e exaustão de ar é usado para assegurar que o ambiente de trabalho à volta das linhas de galvanização corresponda às diretivas de higiene industrial. O ar captado é purificado fazendo-o passar por depuradores úmidos para remover os vapores e poeiras que nele são arrastados, antes de ser lançado na atmosfera.

I. 2 – Objetivo do trabalho

Este trabalho teve como objetivo principal definir as melhores condições eletrolíticas para a remoção do cobre, na forma metálica, da sangria proveniente da unidade de eletrodeposição industrial, possibilitando seu reaproveitamento na própria linha galvânica, além de reduzir consideravelmente o teor de cianeto no efluente a ser tratado. Com isto, espera-se obter uma diminuição no consumo de reagentes e insumos utilizados no tratamento de efluentes, e uma menor geração de borras de hidróxidos metálicos, o que significa uma redução na quantidade de resíduos, logo um menor impacto ambiental.

II – REVISÃO DA LITERATURA

II.1- A química do processo de eletrodeposição

As principais reações que ocorrem no catodo incluem a deposição de cobre metálico sobre os discos de aço e a geração de hidrogênio gasoso. As reações anódicas incluem a dissolução do cobre, sob a forma de íon cuproso (em complexo ligado com cianeto) na solução eletrolítica, a liberação de oxigênio gasoso, e oxidação do cianeto.

A deposição do cobre que dá origem à liberação de cianeto livre pode ser descrita da seguinte forma:



Além da deposição da liga no catodo, há uma certa liberação de hidrogênio segundo a seguinte reação:



A principal reação de dissolução do cobre no anodo é simplesmente o inverso da reação catódica com consumo de cianeto liberado no catodo segundo:



Uma outra reação paralela no anodo é de liberação do oxigênio:



Uma outra reação importante que ocorre no anodo é a oxidação do cianeto a cianato:



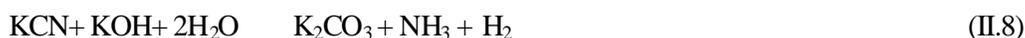
A subsequente hidrólise do cianato dá origem a bicarbonato e amônia de acordo com as seguintes reações:



O bicarbonato por sua vez reage com hidróxido de potássio dando carbonato de potássio:



A reação no seu conjunto, envolvendo a oxidação anódica e a subsequente hidrólise do cianeto, a liberação de hidrogênio no catodo e o consumo de hidróxido de potássio, pode ser resumida da seguinte forma:



Devido à alta alcalinidade do banho, uma grande parte da amônia é liberada, e sua concentração no banho fica menor que 1g L^{-1} . A oxidação anódica do cianeto a cianato e a subsequente formação de carbonato são favorecidas pela temperatura até aproximadamente 60°C e intensidade de corrente elevada.

Outra reação que pode ocorrer na solução cianídrica é a hidrólise do cianeto sem oxidação prévia. Nesta reação, o cianeto é hidrolisado a formiato e amônia:



O formiato de potássio é muito solúvel é bastante estável, mesmo a temperaturas elevadas, e com o tempo vai se acumulando no banho. A presença de cianatos e formiatos nos banhos de eletrodeposição à base de cianetos não tem se mostrado prejudicial à eletrodeposição.

Como já mencionado anteriormente, a oxidação anódica do cianato pode ter como resultado final o consumo de hidróxido de potássio e formação de carbonato de potássio, segundo a reação (II.8). Assim, o consumo de cada mol de KOH por esta via leva à formação de um mol de K_2CO_3 . Além disso, a absorção de anidrido carbônico do ar pela solução de eletrodeposição resulta no consumo de KOH e formação de K_2CO_3 :



II. 2 - Formação e efeitos de carbonatos nos banhos cianídricos

II.2.1- Mecanismos de formação de carbonatos

Os banhos alcalinos a base de cianeto de sódio ou potássio, inicialmente formulados, ou não, com carbonatos, passam a ter este ânion, pois com o tempo há formação gradativa deste ânion através de vários mecanismos, a saber [2]:

-decomposição do cianeto pelo dióxido de carbono absorvido do ar, segundo a reação:



-pela reação do hidróxido com o dióxido de carbono absorvido do ar, segundo a reação:



-pela hidrólise do cianeto com formação de amônia e formiato:



A amônia volatiliza e o formiato sofre oxidações gradativas, transformando-se em carbonato, tanto eletroquímica como quimicamente:



-pela reação do cianeto com o hidróxido, na presença de oxigênio dissolvido:



Os dois primeiros mecanismos de formação são os mais importantes nas condições operacionais dos banhos de eletrodeposição. Por esta razão, todo fator que evite a absorção de CO_2 restringe a formação de carbonatos.

II. 2.2- Fatores que afetam a velocidade de formação de carbonatos

Segundo diversos pesquisadores a velocidade de formação de carbonato aumenta de acordo com os seguintes fatores [3]:

- com o aumento da temperatura, principalmente para valores superiores a 71°C. Por esta razão a temperatura do banho deve ser rigorosamente controlada e mantida abaixo deste valor;
- com a utilização do arraste do banho e das águas de lavagem como água de reposição do banho. Esta prática acelera sensivelmente a formação de carbonatos. Num banho em que se mantém todas as condições adequadas, o teor de carbonatos se mantém em níveis baixos desde que se evite o reaproveitamento do arraste e das águas de lavagem. No entanto, se o arraste e as águas de lavagem, forem retornados ao banho, a concentração do carbonato aumenta rapidamente. Isto porque o arraste e as águas de lavagem, por estarem sujeitos a agitação, incorporam grandes quantidades de dióxido de carbono dissolvido;
- com a utilização de altas densidades de corrente. Isto porque o aumento da densidade de corrente operacional requer aumento concomitante da temperatura e da agitação;
- com a agitação do banho, principalmente quando feita com o ar. A agitação com ar aumenta de maneira significativa a concentração de carbonatos, visto que o ar arrasta consigo gás carbônico;
- com o aumento da concentração do banho.

II. 2.3- Efeito da presença de carbonatos nos banhos alcalinos a base de cianetos

A presença de concentrações moderadas de carbonatos (30 g L^{-1} a 60 g L^{-1}) nos banhos a base de cianetos não é prejudicial ao processo, pelo contrário, apresenta até algumas vantagens, como [2]:

- aumenta a condutividade do banho;
- tem a função de tamponar o banho, ou seja, manter constante o pH;
- aumenta a polarização catódica, contribuindo assim para melhorar o poder de cobertura do depósito obtido;
- diminui a polarização anódica, possivelmente, formando carbonatos solúveis com os íons metálicos dissolvidos anodicamente;
- aumenta o valor máximo da densidade de corrente anódica operacional. A literatura [3], cita que num banho de cobre alcalino de composição:

- cianeto de cobre – 26 g L^{-1}
- cianeto livre – $5,6 \text{ g L}^{-1}$
- sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – 30 g L^{-1}

A densidade de corrente anódica operacional máxima aumenta de $2,6 \text{ A.dm}^{-2}$ quando a concentração de carbonato de sódio é aumentada de 15 g L^{-1} para 67 g L^{-1} .

O aumento excessivo do teor de carbonatos, por outro lado, é prejudicial. No caso de banhos a base de sais de potássio, o limite tolerável é 118 g. L^{-1} .

Os efeitos adversos causados pelo aumento excessivo na concentração de carbonatos são os seguintes [2]:

- redução da faixa operacional de densidade de corrente catódica;

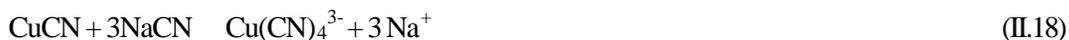
- produção de depósitos ásperos. Isto porque, com o aumento da concentração, atinge-se o limite de solubilidade, o que determina a formação de partículas de carbonatos insolúveis que são incorporadas aos depósitos;
- diminuição do brilho do depósito; aumento da viscosidade do banho, o que acarreta no aumento de sua perda por arraste;
- diminuição da eficiência de corrente catódica.

II. 3- Formação dos ciano-complexos de cobre

Os ciano-complexos de cobre se formam a partir de íons cuprosos (Cu^+), existindo três tipos, a saber: o diciano-complexo de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$), o triciano-complexo de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$), e o tetraciano-complexo de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$).

O cianeto de cobre (CuCN) é insolúvel em água, porém os ciano-complexos com mais ligantes são solúveis.

Para se conseguir dissolver o cianeto de cobre é necessário adicionar ao meio, cianeto de sódio ou potássio para permitir a formação de complexos solúveis. Por exemplo, as reações de dissolução do cianeto de cobre em solução de cianeto de sódio são as seguintes:



Pelas reações acima pode se observar que para formar um mol de diciano-complexo de cobre é necessário um mol de cianeto de sódio; para um mol de triciano-complexo são necessários dois moles de cianeto de sódio e, finalmente, para formar um mol de tetraciano-complexo são necessários três moles de cianeto de sódio.

Portanto, nos banhos de cobre cianetados, o cobre está presente com valência um (íon cuproso) e na forma de di-, tri- e tetraciano-complexo. A formação de um ou de outro depende do teor de cianeto utilizado. Quando a adição de cianeto é restrita, pode-se ter a formação do diciano-complexo. Quando o cianeto está em excesso, quase não se tem a presença do diciano-complexo e praticamente a totalidade dos íons de cobre está presente nas formas de triciano-complexo e tetraciano-complexo. No entanto, ao se tentar depositar cobre a partir do diciano-complexo, consegue-se uma eficiência de corrente de cerca de 100% [4]. É evidente que há formação do tetraciano-complexo na presença de excesso de cianeto. No entanto, a deposição a partir desse complexo ocorre em potenciais mais negativos e com baixa eficiência de corrente [4].

Em função dos dados apresentados na Tabela II.1, dois tipos de diagramas foram elaborados em estudos realizados por SOBRAL *et al.*[5], apresentados nas Figuras II.1 e II.2 respectivamente. Pode ser observado que para concentrações do íon cianeto, na faixa de 0,1M, que são as normalmente encontradas nos banhos eletrolíticos da CMB, as espécies complexas de cobre-cianeto predominantes são as com quatro e três ligantes. A concentração do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ só se torna relevante quando a concentração de CN^- é inferior a 10^{-3}M .

Tabela II. 1. Constantes de formação globais para o sistema íon cúprico - cianeto.

β_1	β_2	β_3	β_4
$3,09 \times 10^6$	$1,82 \times 10^{15}$	$7,01 \times 10^{19}$	$3,55 \times 10^{21}$

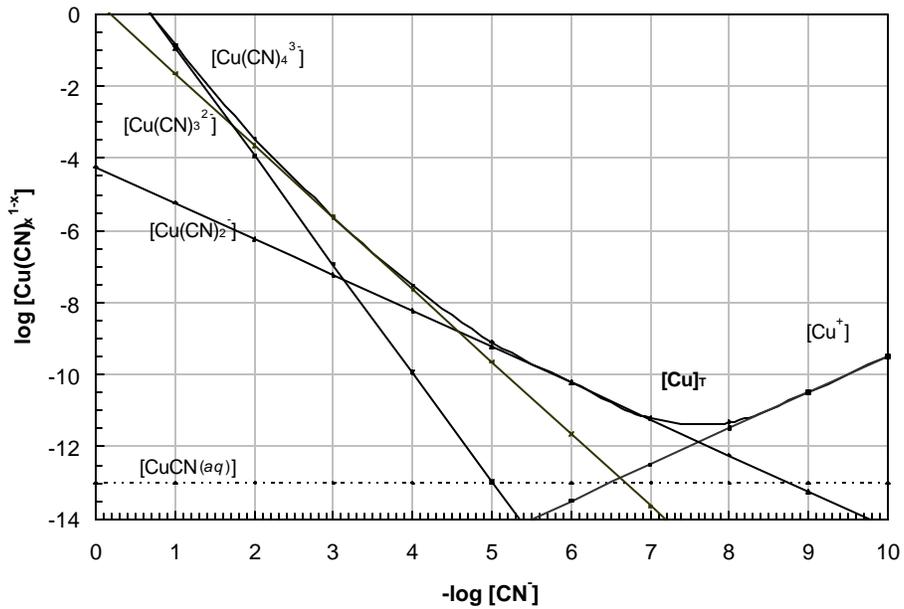


Figura II. 1 – Variação da concentração do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_x^{1-x}$ em função da concentração do íon cianeto [5].

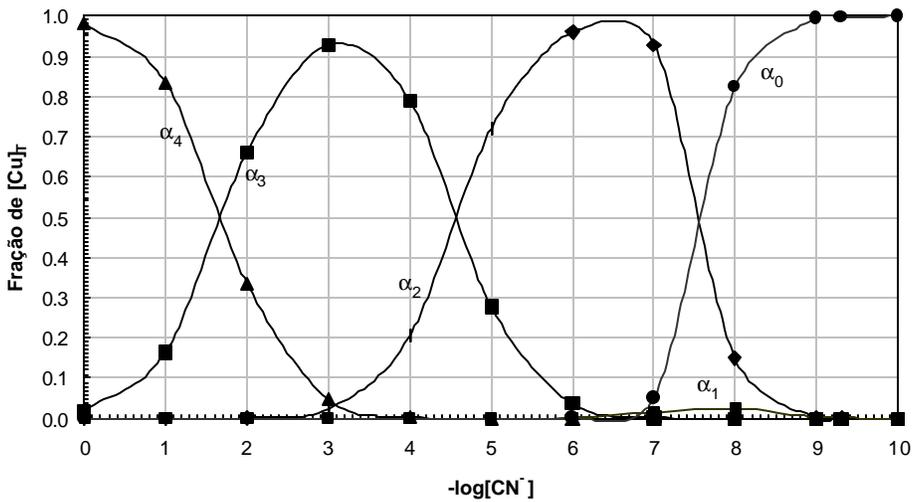


Figura II. 2 - Diagrama de distribuição dos ciano-complexos de cobre em função da concentração de cianeto [5].

Apesar de haver algumas controvérsias, a grande maioria dos autores [6], acredita que nos banhos de cobre e de latão cianetados comerciais há a predominância do triciano-complexo de cobre para a faixa de concentração de cianeto normalmente utilizada.

Em recentes estudos realizados por LEMOS [7] sobre a eletrodeposição de cobre de eletrólitos cupro-cianídricos utilizando eletrodos de disco rotatório, verificou-se que a concentração do íon cianeto presente tem uma grande influência na redução dos ciano-complexos de cobre. Conforme mostrado nas Figuras II.3 e II.4 a concentração do íon de cianeto apresenta uma influência enorme na redução dos cianos-complexos de cobre. Concentrações crescentes de CN^- ajudam a abaixar os potenciais de equilíbrio o que torna a redução mais difícil. Além disso, como o cobre é depositado no catodo, a concentração de CN^- na sua vizinhança aumenta significativamente, enquanto retarda a redução e possivelmente mudando até mesmo a ordem do complexo de cobre para um valor mais alto. Estas considerações se assemelham com o modelo de distribuição de corrente em eletrólitos cupro-cianídricos proposto por Dudek e Fedkiw [8]. Logo, uma forte agitação deve de ser realizada no eletrólito para promover a remoção de íons de cianeto da vizinhança do catodo.

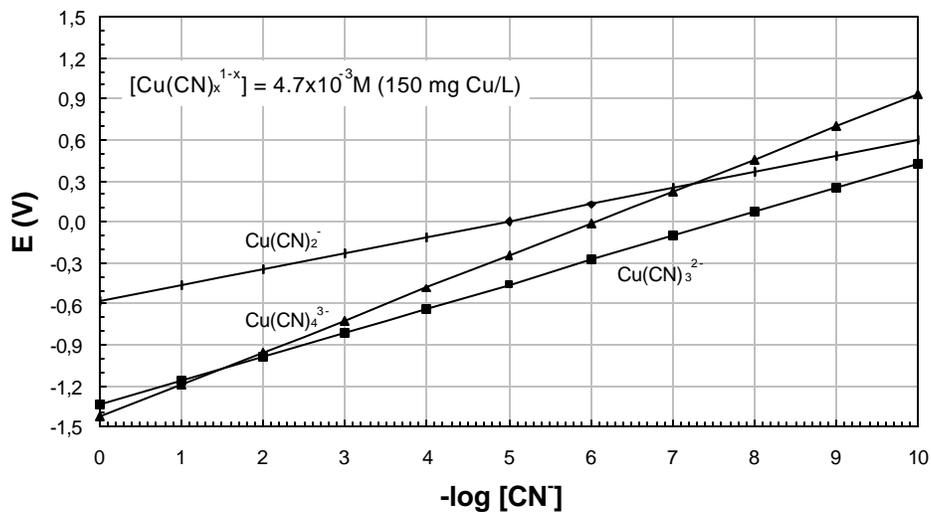


Figura II. 3- Potencial de equilíbrio para a redução do $Cu (CN)_x^{1-x}$ em função da concentração de CN^- [7].

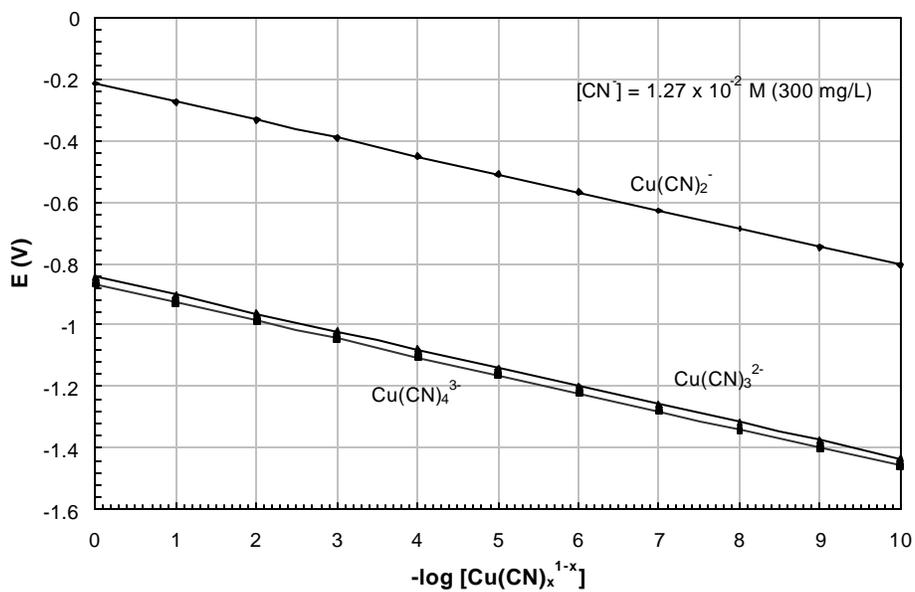


Figura II.4 – Potencial de equilíbrio para a redução do $Cu (CN)_x^{1-x}$ como função da sua concentração [7].

Voltamogramas de varredura linear para a redução de $\text{Cu}(\text{CN})_x^{1-x}$ em um eletrodo de disco rotatório de platina, numa solução de KCN $0.0027 \text{ mol.dm}^{-3}$ e de K_2SO_4 0.5 mol.dm^{-3} , são apresentados na Figura II.5. Podem ser observados em todas as curvas patamares, entre -800 e -1250 mV , indicando um mecanismo de controle de transporte de massa para a redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ predominante no pH 6.0, chegando a 98% dos complexos de cobre. Como o potencial fica mais negativo uma série de ondas pequenas é observada. Como a geração de hidrogênio só foi observada a potenciais mais negativos que -1400 mV , as ondas observadas até este potencial podem ser atribuídas à redução dos ciano-complexos de cobre de ordem mais alta. Com o aumento da velocidade de rotação, as ondas ficam mais suaves, indicando uma remoção de cianeto mais rápida da vizinhança do catodo.

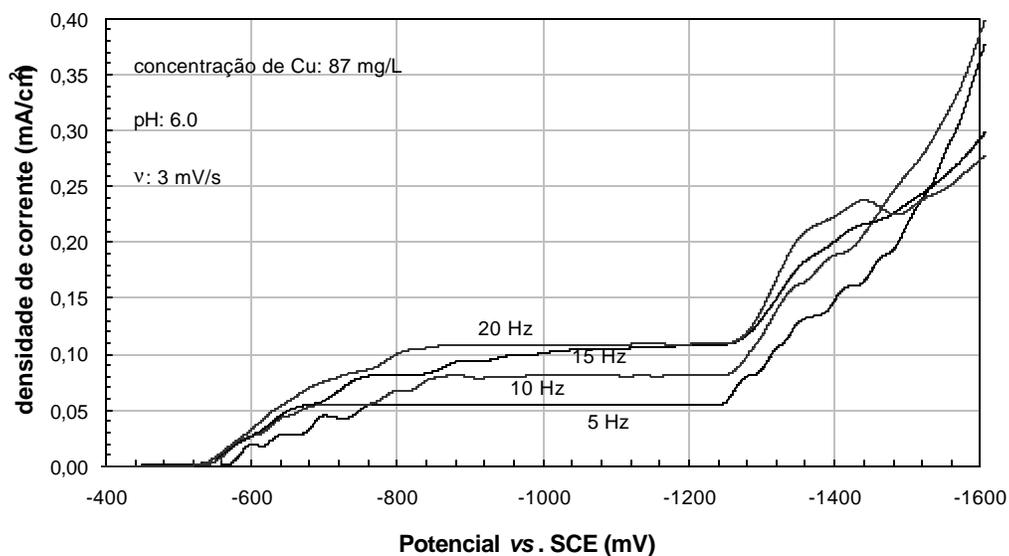


Figura II. 5 Voltamograma de varredura linear para a redução de $\text{Cu}(\text{CN})_x^{1-x}$ em um eletrodo de disco rotatório de platina, numa solução de KCN $0.0027 \text{ mol.dm}^{-3}$ e de K_2SO_4 0.5 mol.dm^{-3} [7].

II.4- Alguns tipos de reatores eletrolíticos utilizados em processo para remoção de metais

A escolha do tipo de reator está diretamente ligada à concentração do íon metálico a ser removido da solução. A Figura II.6, apresenta uma relação entre os objetivos do processo e os tipos de células. Em situações de elevada concentração e/ou valor do íon metálico em solução, a ênfase deve ser dada à recuperação do metal numa forma pura e utilizável. Entretanto, as propriedades do catodo não devem ser afetadas pela deposição de quantidades significativas de metal dentro do catodo ou sobre ele. Normalmente, os eletrodos tridimensionais não se adaptam a essas exigências, e, além do mais, os materiais de construção destes eletrodos são muito caros para serem trocados com frequência. Portanto, a recuperação de metal é, geralmente, melhor realizada em célula tanque contendo eletrodos planos ou em células com catodos cilíndricos rotatórios. Por outro lado, as células de eletrodos tridimensionais são adequadas aos processos de tratamento de efluentes, cujo principal objetivo é remover pequenas concentrações de íons metálicos: nesta situação, a célula é operada por grandes períodos, sem grande acúmulo de metal no catodo, e a corrente se distribui de forma mais uniforme dentro do eletrodo.

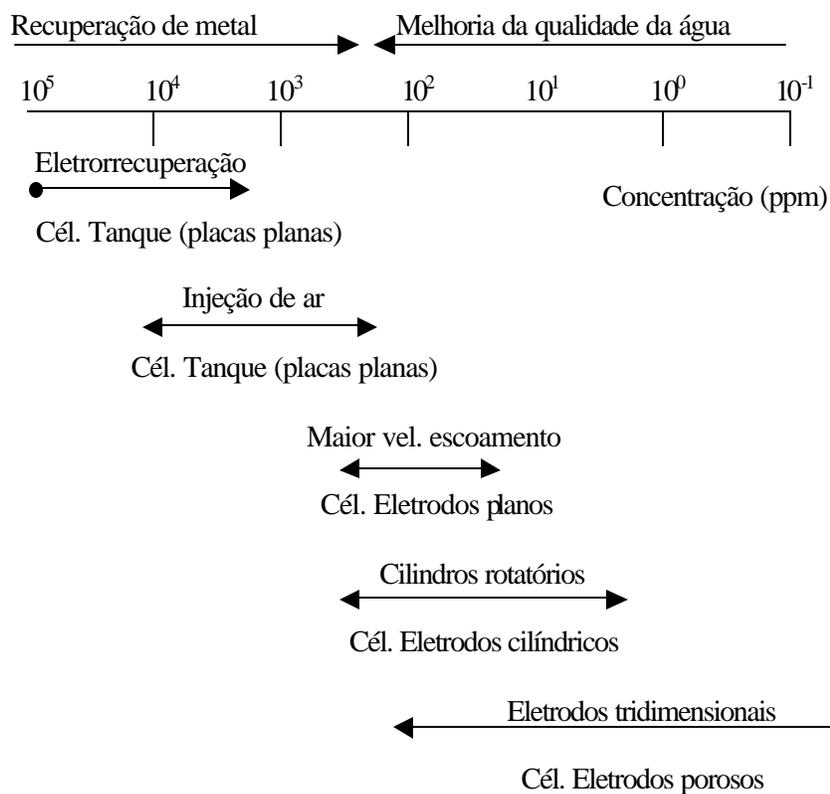


Figura II.6- Relação entre a concentração do íon metálico e o modelo da célula usada na remoção eletrolítica de metais [9].

Os desenhos clássicos de reatores eletroquímicos invariavelmente provêm diretamente do aumento de escala de simples experimentos de eletrólise no laboratório. O exemplo mais comum desse conceito é a célula-tanque, onde um grupo de eletrodos é imerso num tanque de plástico ou de metal.

Apesar do desenho de célula com placas paralelas ter uma baixa razão área do eletrodo/volume do eletrólito para uma conversão eficiente, sendo, por isso, raramente o sistema escolhido para tratamento de efluentes, é um desenho simples e amplamente utilizado na eletrólise de soluções concentradas. Os desenhos atuais fornecem combinações compactas de eletrodos, câmaras de eletrólito com distribuidores de fluxo e promotores de turbulência, e membranas. O aumento de escala é efetuado elevando-se

a área do eletrodo (geralmente de cerca de 10 cm^2 para cerca de $0,2$ a $1,0 \text{ m}^2$) ou pela repetição das unidades da célula em forma de filtro, prensa (em geral, 10–100 células/filtro).

Um dos fatores mais importantes para se determinar o sucesso de um processo de tratamento de efluentes, é obviamente, se o processo realiza seu principal objetivo: reduzir a concentração dos íons metálicos e/ou orgânicos a um nível onde o efluente possa ser descartado. Além do mais, o processo não deve introduzir espécies indesejáveis ou tornar o efluente mais ácido/alcalino. Por outro lado, os processos que têm mais probabilidade de alcançar sucesso são os, obviamente, lucrativos. O retorno poderá resultar do valor do metal recuperado (com os metais preciosos, o metal recuperado pode pagar, duplamente, os custos de investimentos e de execução do processo, dentro de poucos meses), ou do produto formado no contra-eletrodo. Há muitas variações para o modo de operação de um reator, uma estratégia é usar uma célula primária para a extração inicial da maioria do metal presente no eletrólito, enquanto uma célula secundária desempenha os estágios finais de recuperação do metal [9].

Um estudo feito por pesquisadores franceses [10] descreveu a remoção de íons prata de uma solução sintética para a fixação fotográfica, contendo tiosulfato de sódio, usando uma célula com divisão e reciclagem da solução em batelada. O catodo poroso de fluxo superficial consistiu de um empilhamento de telas ou grades de aço inox num compartimento de dimensões ($0,15 \text{ m} \times 0,45 \text{ m} \times 0,006 \text{ m}$), obtendo-se um valor aproximado para uma superfície específica de 1500 m^2 . Ambas as operações, potencioestática e galvanostática, foram consideradas. Um gráfico mostrando o comportamento do decaimento da concentração de prata com o tempo, para quatro diferentes valores de corrente e com vazão volumétrica constante, é mostrado na Figura

II.7. Para pequenas correntes, o decaimento da concentração é linear, diferente do que seria esperado se a reação fosse completamente controlada por transporte de massa. A correntes maiores, entretanto, o decaimento da concentração é linear, nos intervalos de tempos iniciais; tornando-se exponencial a seguir, quando a queda da concentração provocou uma mudança no mecanismo de controle de transferência de carga para transferência de massa.

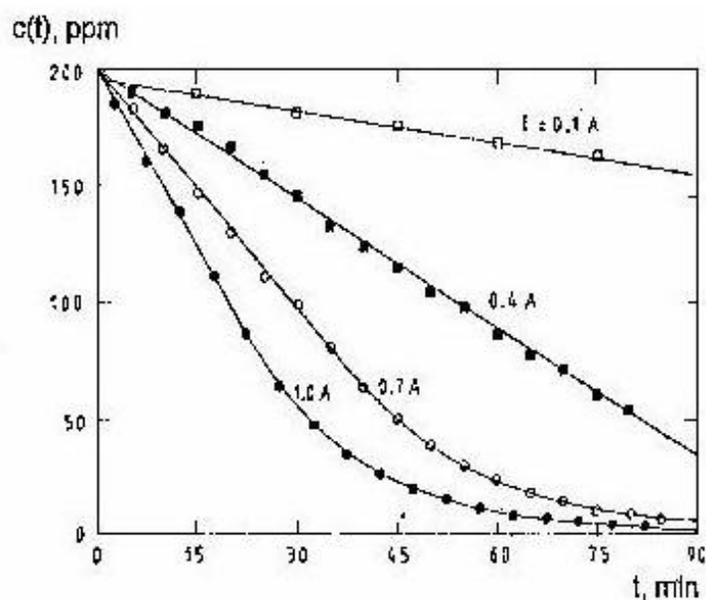


Figura II.7 – Remoção da prata de uma solução sintética, em função de diferentes valores de corrente, numa célula com catodo de telas empilhadas de aço inox, operação em batelada, com reciclagem da solução [10].

A célula Rolo Suíço [11,12], de Ibl, foi confeccionada enrolando-se camadas compactas compostas de eletrodo/separador (membrana) ao redor de um cilindro, conforme mostrado na Figura II.8. Os componentes desta célula (sanduíche) podem ser selecionados livremente, através de uma gama de materiais disponíveis, tais como folha

metálica, metal expandido, ou telas, que podem ser empilhadas em camadas. O transporte de massa é promovido pela textura dos eletrodos e/ou pelos promotores de turbulência (grades de plástico) que servem para separar o eletrodo da membrana.

Estudos com esse tipo de célula mostraram uma eficiente capacidade de remoção de íons metálicos de soluções diluídas por tais dispositivos. Durante o tratamento de soluções ácidas de sulfato de cobre sob condições potencioestáticas, com velocidade linear do eletrólito constante, as curvas de decaimento da concentração de cobre mostraram que a concentração do metal pode ser reduzida abaixo de 1ppm em todos os casos; porém, a presença de uma maior concentração de eletrólito inerte permitiu uma taxa de decaimento mais rápida.

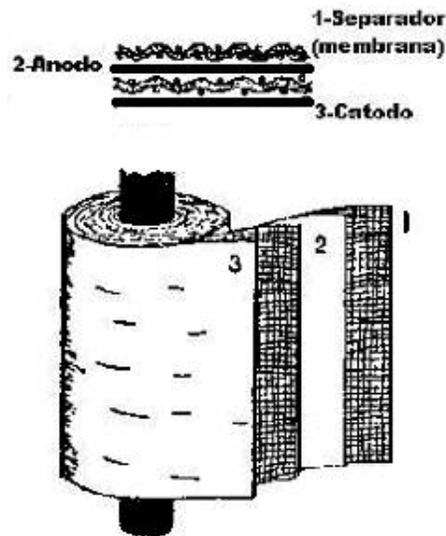


Figura II.8 – A célula de Rolo Suíço – desenho esquemático da versão fluxo axial [12].

Tem-se tornado uma prática aceitável encaixar eletrodos porosos numa célula tipo filtro prensa. Um exemplo, fornecido por pesquisadores italianos [13] que utilizaram catodos reticulados fabricados com esponja de poliuretano metalizada. A Figura II.9 mostra separadamente, os componentes principais de tal célula.

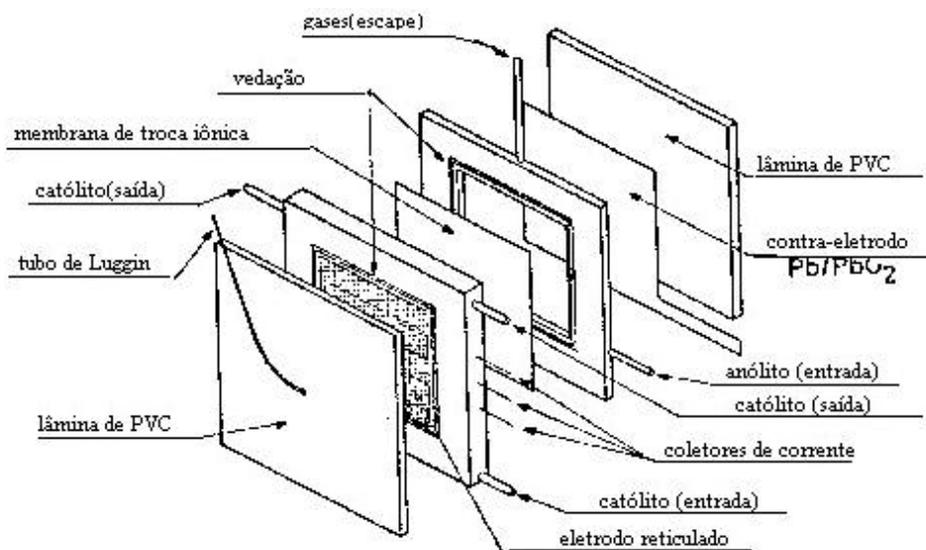


Figura II.9– Visão geral da célula tipo filtro prensa [13].

Outros exemplos mais recentes incluem uma célula unitária que utiliza eletrodos porosos e uma outra baseada em carbono vítreo reticulado [14,15]. Esta última célula é mostrada na Figura II.10. Na Figura II.11, é mostrado o efeito da aeração sobre um eletrólito contendo ácido sulfúrico, num estudo de remoção de cobre de soluções diluídas. A presença de oxigênio não teve efeito marcante sobre a taxa de remoção do metal, porém, a eficiência de corrente foi significativamente diminuída.

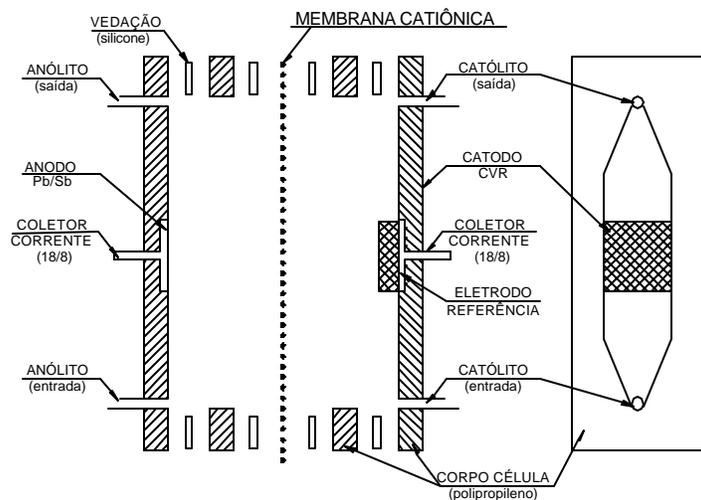


Figura II.10 – Desenho esquemático de uma célula de fluxo de laboratório com catodo de carbono vítreo reticulado (CVR) [14].

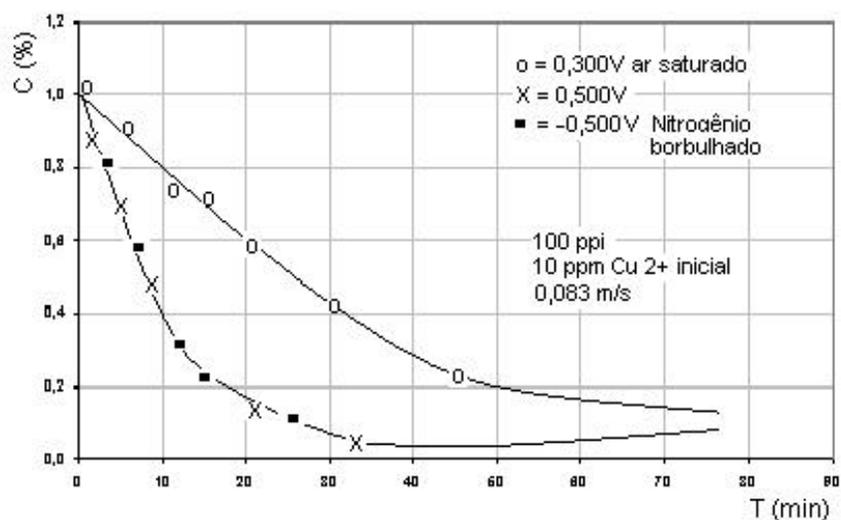


Figura II.11– Remoção do Cu^{2+} pelo catodo de CVR de 100 ppi em batelada, com reciclagem de solução, os dados mostram a influência do potencial e do oxigênio dissolvido [14].

Sobral e Monhemius [16] estudaram o processo de transporte de massa em catodos reticulados de esponjas de níquel, visando à sua aplicação na recuperação de metais preciosos. O estudo baseou-se na redução de íons de ouro em meio cianídrico sob condições de corrente limite. A visão esquemática da célula é mostrada na Figura II.12.

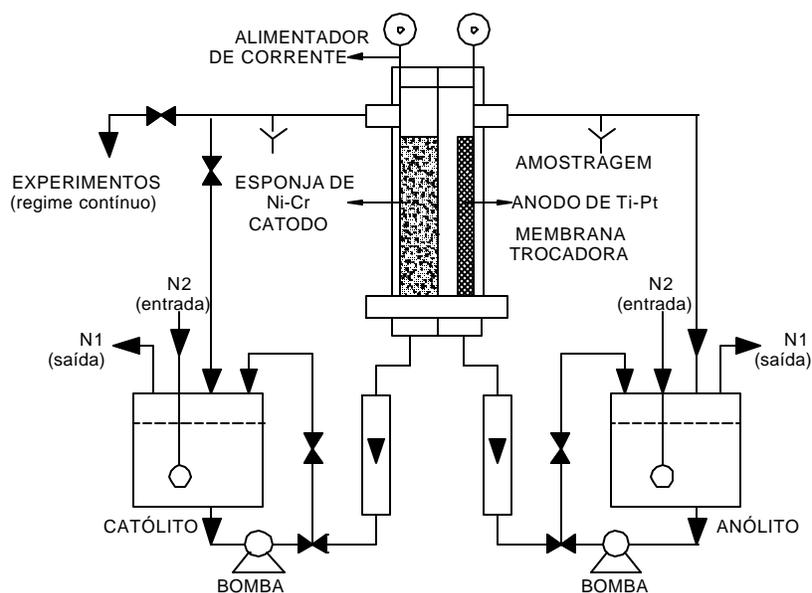


Figura II.12– Desenho esquemático da Célula de fluxo superficial com catodo de esponja de níquel e o circuito hidráulico [16].

Em um trabalho anterior [17], esses mesmos autores mostraram que se utilizando esponja de níquel como catodo, a eletrorrecuperação de ouro em solução cianídrica diluída é obtida com uma alta eficiência de corrente (Figura II.13), para concentrações acima de 5 ppm de Au (I); porém, abaixo desta concentração, a eficiência de corrente começa a cair, devido provavelmente, ao desprendimento de hidrogênio.

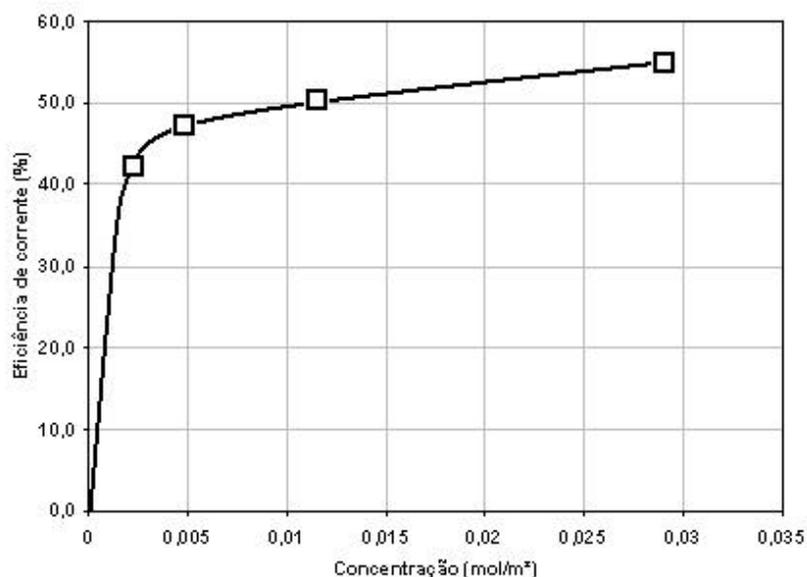


Figura II.13 – Variação da eficiência de corrente em função da concentração durante a eletrorrecuperação de ouro em catodo de esponja de níquel de 35 ppi (poro por polegada). Concentração inicial de Au (I) = $5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ (10 ppm) em $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de K_2SO_4 e pH 13; Velocidade de escoamento: $0,091 \text{ m.s}^{-1}$ [17].

Um dos desenhos mais antigos de célula de fluxo com leito compactado é o de Bennion & Newman [18], conforme mostrado esquematicamente na Figura II.14. Tal célula tornou-se importante, uma vez que estimulou o desenvolvimento prático da remoção eletrolítica de metais de soluções diluídas, nos anos posteriores ao seu surgimento [19,20].

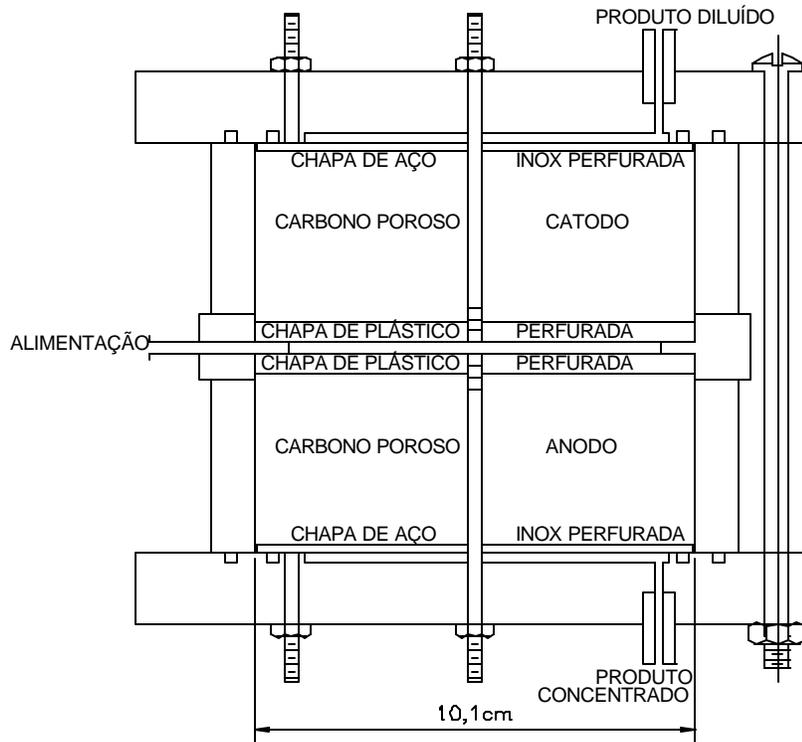


Figura II.14 – Esquema de célula de eletrodos com leito de carbono poroso compactado [18].

Outro importante material de eletrodo é o feltro de carbono ou grafite, que tem sido utilizado na remoção de íons metálicos pela deposição catódica [21], e na remoção de Cr (VI) através da deposição de Cr(OH)_3 [22].

A despeito de maiores complexidades no desenho e de grandes problemas na previsão ou modelamento do processo, os eletrodos tridimensionais móveis podem fornecer certas vantagens. Por exemplo, um maior coeficiente de transporte de massa, uma menor tendência ao entupimento dos poros (aumento de pressão) e facilidade de extração contínua de metal podem ser enfatizados. Uma grande variedade de células tem sido descrita na literatura incluindo eletrodos de leito fluidizado, eletrodos com leito móvel (lamas), e células com partículas rotatórias [18,23].

No laboratório, a rotação de um eletrodo pode ser usada para fornecer taxas de transferência de massa elevadas e ao mesmo tempo controladas, juntamente com uma área específica de eletrodo muito maior em relação aos correspondentes análogos bidimensionais (por exemplo, os eletrodos de disco rotatório e cilíndrico).

Uma característica atrativa de eletrodo de trabalho rotatório é a sua capacidade de ajustamento da velocidade de rotação do catodo a uma força cisalhante utilizada para deslocar o metal depositado sobre o catodo, na forma de pó. Uma raspagem mecânica também pode ser usada para esta finalidade. Embora a capacidade de produzir pós-metálicos de alta pureza seja um fator atrativo deste desenho de célula, na rotina industrial, os eletrodos rotatórios estão sujeitos a problemas mecânicos. A célula de eletrodo cilíndrico rotatório é uma das geometrias de maior sucesso utilizada comercialmente, sendo classificada como um reator eletroquímico bidimensional. Esta célula utiliza normalmente um catodo rotatório cilíndrico interno, trabalhando em regime de fluxo turbulento. A célula denominada Eco-cell [24] foi uma das mais novas baseadas neste conceito. A Figura II.15, apresenta o seu desenho esquemático.

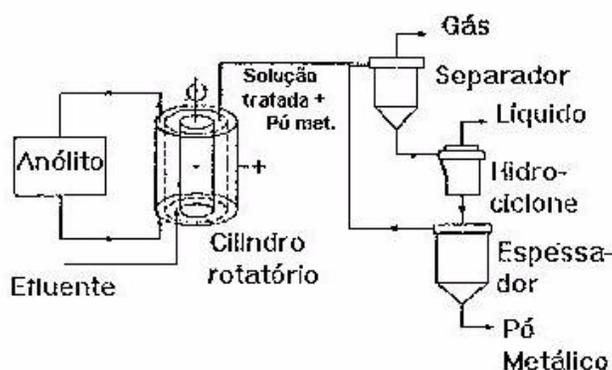


Figura II.15 – O processo Eco-Cell para remoção e produção contínua de pó metálico [25].

A Tabela II.2, apresenta uma classificação geral dos principais tipos de reatores eletroquímicos utilizados na remoção/recuperação de metais de soluções diluídas, de acordo com a configuração e geometria do eletrodo.

Tabela II.2- Classificação dos reatores eletroquímicos de acordo com a configuração e geometria do eletrodo [26].

REATORES ELETROQUÍMICOS			
Eletrodos bidimensionais		Eletrodos tridimensionais	
Eletrodos estáticos	Eletrodos móveis	Eletrodos porosos	Leito fluidizado
Placa em tanque	Movim. pistonado	Telas	Partículas metálicas
Filtro prensa	Movim. vibratório	Feltro	Partículas de carbono
Placas empilhadas		Esponjas	
Cilindros concêntricos	Eletrodos rotatórios	Leito compacto	Leito móvel
Tanque com barras	Eletrodo de cilindro	Grãos/flocos	Lamas
Fluxo interno	rotatório	Fibras/Lã metálica	Leitos inclinados
	Eletrodo de disco	Esferóides	Leitos móveis
	rotatório	Barras	Leitos com partículas rotatórias

A célula Chemelec, embora não utilize um eletrodo estritamente tridimensional, e sim um arranjo de catodos expandidos em forma de tela, numa célula única, alternada com anodos revestidos de metal nobre, e separados por partículas esféricas não-condutoras (por exemplo, vidro), que fluidizam o leito para promover um melhor transporte de massa. Os catodos possuem uma elevada área superficial, porém, são prontamente removidos para recuperar o metal depositado, enquanto o leito fluidizado,

entre os eletrodos, conduz a um regime de transporte de massa eficiente. Entretanto, esse tipo célula (Chemelec) não é adequado para remover metais de soluções com concentrações muito baixas, o limite típico de operação se encontra entre 50-150ppm. Deste modo, essas células são geralmente usadas para evitar o aumento na concentração de íons metálicos em fluxos de soluções recicladas (águas de lavagem). Muitas dessas células têm sido usadas no mundo inteiro, principalmente indústria de eletro galvanização; entre os metais processados incluem-se o Cu, Ni, Au, Ag, Zn, Cd, Pb, e Ni/Fe [27].

A célula Retec, uma das células comercializáveis mais simples de eletrodo tridimensional [27] é baseada em catodos de carbono reticulado ou esponja metálica. A célula mostrada na Figura II.16, é um tanque de polímero, ou revestido com polímero, contendo de 6 a 50 catodos verticais reticulados (cada um de aproximadamente, 0,4m x 0,4m x 12mm) fixados nas paredes das calhas internas do tanque; entre cada par de catodos há um anodo inerte, geralmente um anodo dimensionalmente estável, DSA[®] (uma grade de titânio revestida por RuO₂-TiO₂ [28]). A solução escoar ao longo do tanque, perpendicularmente aos eletrodos, em escoamento tipo fluxo interno, com uma vazão de 0,5 dm³ s⁻¹. Este desenho de célula proporciona um grande volume catódico, porém mesmo com injeção de ar, o coeficiente de transporte de massa é moderado. Uma de suas vantagens é a manutenção da concentração moderada de íons metálicos nas águas de lavagem recicladas, nos processos de eletro galvanização, operação semelhante à da célula Chemelec. Entre suas inúmeras aplicações está a remoção/recuperação dos metais contidos nas águas de lavagem: soluções ácidas de cobre, de cianeto de cobre, de zinco, cloreto de zinco, sulfato de cádmio, cianeto de cádmio, da eletro galvanização de metais preciosos e também das águas de lavagem de cobre oriundas do processo de deposição química. Uma eficiência de corrente típica de 40% é obtida, quando a

concentração da solução de entrada se situa entre 150-1500 ppm e a de saída em torno de 50 ppm.

Quando os eletrodos se tornam carregados, devem de ser substituídos por novos. Se os materiais da esponja forem relativamente caros, é provável que em muitas operações o metal dos catodos seja redissolvido, produzindo uma solução concentrada do íon metálico.

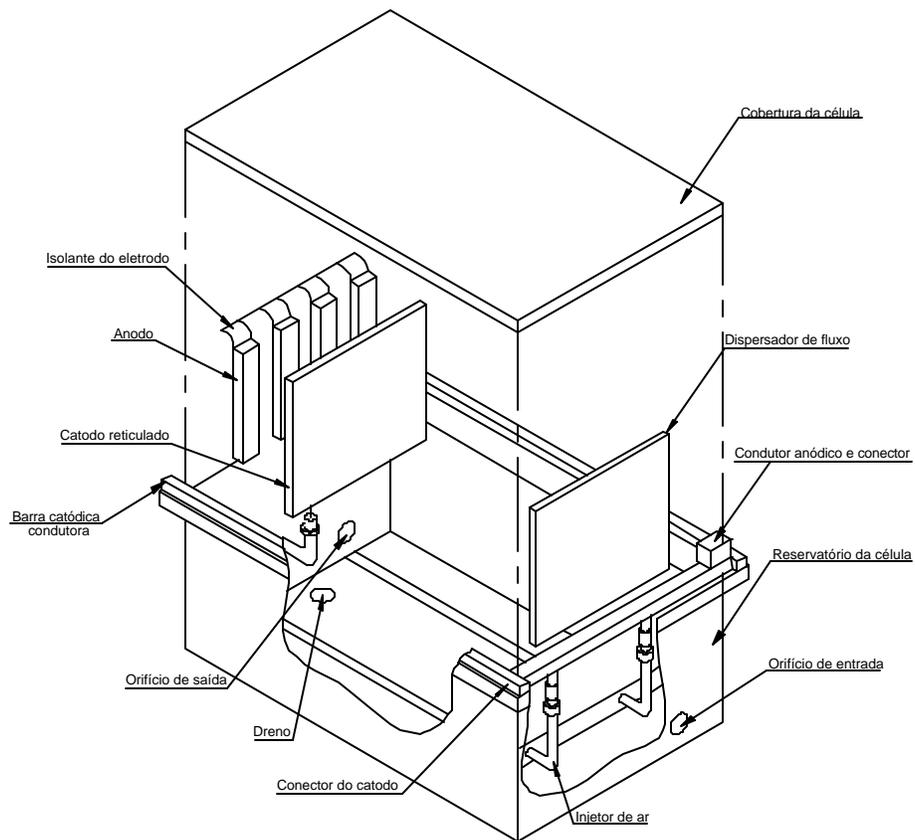


Figura II.16– Desenho esquemático da célula Retec [9].

A célula ESE [25], eletrólise com superfície expandida, utiliza uma configuração de sanduíche, com catodos de aço inoxidável em forma de rede trançada alternados e anodos DSA[®]. A célula tem características superiores de transporte de massa e uma elevada área catódica específica, de 4500 m⁻¹. Portanto, com um volume menor que 0,03 m³, é capaz de tratar 8 dm³ s⁻¹ de efluente, removendo 80% do cobre de uma solução de 10 ppm com uma eficiência de corrente de 40%. A Figura II.17, mostra o desempenho da célula ESE em relação à célula de configuração planar, na remoção de cobre.

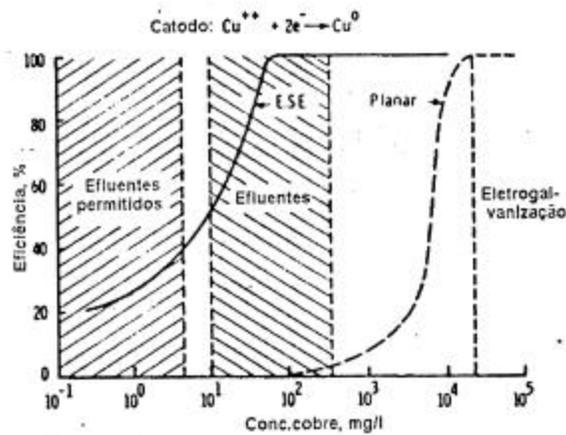


Figura II.17 – O efeito da concentração de cobre sobre a eficiência de corrente obtida com uma célula ESE e células convencionais (eletrodos planos) [29].

II.5- Fatores importantes na remoção eletrolítica de metais

Os métodos eletroquímicos são capazes de regenerar metais puros para reuso. Outras tecnologias que são competitivas são: Osmose reversa [30], evaporação, troca iônica [30] e extração por solventes. Normalmente altas concentrações de íons metálicos (>10mol m⁻³) podem ser controladas em células do tipo filtro prensa convencional, com eletrodos de placas planas. Por outro lado, baixas concentrações requerem métodos

especializados, e modelos de células equipadas com eletrodos com alta área de superfície específica, e uma elevada taxa de transferência de massa. Os processos eletrolíticos apresentam a vantagem de não utilizar reagentes químicos e de possibilitar a recuperação dos íons na forma metálica.

-Transporte de massa.

A convecção, a difusão, e a migração são mecanismos de transporte de massa numa célula eletrolítica.

A convecção paralela à superfície do eletrodo determina espessura da camada de difusão de Nernst δ_N ; Normalmente fora desta camada, isto é, no seio da solução, as concentrações das espécies podem ser consideradas constantes.

Uma representação esquemática do perfil da concentração das espécies que reagem na superfície do eletrodo é apresentada na Figura II.18.

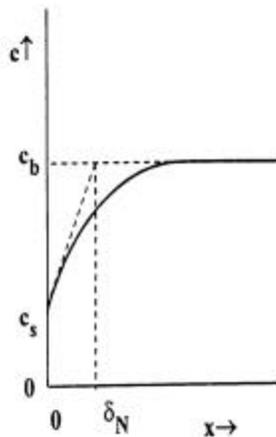


Figura II.18 - Representação esquemática do perfil da concentração das espécies reagentes na superfície do eletrodo [30].

Se a concentração do eletrólito suporte é cerca de dez vezes maior que a concentração da espécie eletroativa então a contribuição da migração dessa espécie pode ser desprezada.

Então, sua taxa de transporte é determinada por difusão, e no estado estacionário é dada pela primeira lei de Fick:

$$i = n F D (dc/dx)_{x=0} \quad (\text{II.19})$$

ou

$$i = n F D (c_b - c_s) / \delta_N \quad (\text{II. 20})$$

ou

$$i = n F k_m (c_b - c_s), \quad (\text{II. 21})$$

onde, $k_m = D / \delta_N$.

A densidade corrente limite de difusão é: $i_L = n F D c_b / \delta_N = n F k_m c_b$

onde; c_s = concentração na superfície do eletrodo (mol cm^{-3}), c_b = concentração no seio da solução (mol cm^{-3}), k_m = coeficiente de transporte de massa (m s^{-1}), D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), F = constante de Faraday (C mol^{-1}).

Na ausência do eletrólito suporte, a migração como também a difusão determinam o transporte das espécies selecionadas. Para eletrólitos uni-univalentes o coeficiente de transferência de massa do cátion é dado por $k_m = 2D / \delta_N$ (isto é, a contribuição da migração e da difusão para o transporte de massa total, são iguais).

Várias configurações de eletrodos são aplicadas na eletroquímica ambiental. Elas podem ser divididas em dois grupos. Os eletrodos bidimensionais (2D) e os eletrodos tridimensionais (3D). Estes eletrodos podem ser usados tanto em condições estáticas como móveis. Além disso, geradores de turbulência são usados, em particular nos eletrodos bidimensionais. A taxa de transporte de massa “ k_m ” é também determinada pela convecção da solução causada, por exemplo, pelo fluxo forçado da

solução, através ou ao longo do eletrodo, pela rotação do eletrodo e pela evolução de bolhas de gás no eletrodo. Algumas configurações de eletrodos de interesse, para eletroquímica ambiental, são apresentadas na tabela II.3.

Tabela II.3- Algumas configurações de eletrodos e seus correspondentes coeficientes de transferência de massa, velocidade do eletrólito e concentrações mínimas, para condições de trabalho [30].

Eletrodo	Velocidade relativa do eletrólito	k_m ($m s^{-1}$)	c_{min} ($mol m^{-3}$)
Eletrodo de placas planas	$u_s = 1m s^{-1}$	1×10^{-5}	5
Eletrodo cilíndrico rotatório	$U_e = 10 m s^{-1}$	1×10^{-4}	5×10^{-1}
Eletrodos tridimensionais de alta porosidade (RVC; 100ppi)	$u_s = 0,1m s^{-1}$	1×10^{-2}	5×10^{-3}
Eletrodos tridimensionais de baixa porosidade de leito fixo (partículas de 2mm) ^b	$u_s = 0,1m s^{-1}$	2×10^{-4}	5×10^{-4}
Eletrodo de leito fluidizado (esferas de 0,5mm)	$u_s = 0,01m s^{-1}$	6×10^{-3}	1×10^{-2}

Dados: k_m = a taxa constante de transferência de massa, U_e = velocidade superficial de eletrodo de um cilindro rotatório ($m s^{-1}$), u_s = velocidade superficial do líquido ($m s^{-1}$), RVC =, retilated vitreous carbon, ppi = pures per inch, ^bbastões com 1mm diâmetro e de 1,8mm comprimento.

Para se normalizar a taxa constante de transferência de massa k_m , seu valor deve ser determinado para uma célula com $1 \times 1 \times 0,01\text{m}^3$, com uma superfície de eletrodo projetada de $1 \times 1\text{m}^2$. c_{\min} é baseada em k_m dados $i_{\text{eff},\min}$ é 10 A m^{-2} e $n = 2$.

Para uma célula com eletrodos de placas paralelas, o anodo e o catodo são posicionados com um espaçamento de $0,01\text{m}$. Para uma célula com catodo tridimensional e um anodo de placa plana, o eletrodo tridimensional tem uma espessura de $0,01 \text{ m}$ e o espaçamento dos eletrodos é virtualmente zero. Além disso, para cada configuração de eletrodo uma concentração mínima, c_{\min} , onde a eletrólise pode ser realizada em escala industrial, como mostrado na tabela II.3. A concentração mínima é baseada c_{\min} no k_m dado na tabela, $i_{\text{eff},\min}$ é 10 Am^{-2} e $n=2$. A densidade de corrente $i_{\text{eff},\min}$ é um típico valor efetivo mínimo proposto para uso na indústria.

- Distribuição da densidade de corrente

A distribuição da densidade de corrente é um fator importante na otimização do modelo e reator eletroquímico. A distribuição da densidade de corrente na célula depende principalmente, da geometria de célula, inclusive a forma e posicionamento dos eletrodos. Eletrodos bidimensionais paralelos praticamente geram uma densidade de corrente uniforme no interior da célula. Já nos casos dos eletrodos tridimensionais ocorre uma queda de potencial no interior do eletrodo, que leva a uma distribuição de densidade de corrente não uniforme que vai depender da tensão da célula, da condutividade específica da solução, da concentração dos íons a serem oxidados ou reduzidos, sua fração de vazios e geometria. O alto desempenho do eletrodo 3D é atribuído à sua grande área superficial por unidade de volume.

II. 6- Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

Os anodos dimensionalmente estáveis foram desenvolvidos por Beer [31] em meados da década de 60. Estes ânodos consistem de uma mistura de óxidos (como, por exemplo: RuO_2 ; SnO_2 ; TiO_2 ; Co_3O_4 ; IrO_2 ; Ta_2O_5) preparados usualmente por decomposição térmica dos respectivos precursores, depositados sobre um suporte de metal (titânio, tântalo, nióbio). As propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas favoráveis estimularam sua imediata adoção pela indústria de cloro-álcali. Estes eletrodos existem há quase cinco décadas, entretanto, a natureza das suas propriedades eletrocatalíticas, bem como a relação das suas propriedades eletroquímicas com sua microestrutura e propriedades físico-químicas não estão completamente desvendadas.

Os principais sistemas empregados como eletrodos óxidos dividem-se, quanto à estrutura cristalográfica, na seguinte forma [32]:

- óxidos tipo rutilo: sistema tetragonal; ex.: RuO_2 ; TiO_2 ; IrO_2 ;
- óxidos tipo espinélio: estrutura cúbica de face centrada (cfc), com interstícios tetraédricos e octaédricos; ex.: Co_3O_4 ; Fe_3O_4 ; MCo_2O_4 , onde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}$;
- óxidos tipo perovskitas: predominantemente cúbico de corpo centrado (ccc); ex.: NiMO_3 , onde $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; outros: NiO_x ; PdO ; Rh_xWO_3 ; $\text{Li}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_4$; SrPd_3O_4 .

Óxidos de metais nobres são geralmente ativos como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) [33]. Em particular, o RuO_2 é o óxido que mais tem sido empregado como eletrocatalisador devido às excelentes propriedades eletrocatalíticas apresentadas por este material. No entanto, tanto o RuO_2 como o H_2RuO_5 são solúveis em solução ácida [34-35]. Apesar desta desvantagem, sua atividade e estabilidade podem ser otimizadas através de sua combinação com outros óxidos, visando à obtenção de filmes com características específicas para a reação de

interesse [36]. Raramente óxidos puros apresentam aplicações práticas em processos eletroquímicos. Por isso, normalmente é adicionado um segundo ou terceiro componente óxido com o intuito de modular as propriedades do filme.

- Estabilidade anódica dos anodos dimensionalmente estáveis

Atualmente, há uma crescente utilização dos ADE no campo da RDO, a qual representa a reação anódica de muitos processos. A vida útil desses ânodos durante o processo de eletrólise é uma das mais importantes propriedades no tocante a qualquer aplicação industrial e depende principalmente das condições de operação.

Poucos materiais eletródicos podem suportar uma combinação de condições fortemente oxidantes e ambientes ácidos. Essencialmente, os mesmos restringem-se a filmes de óxidos preparados tecnicamente. Uma melhoria da estabilidade desses materiais pode ser obtida às custas da sua atividade eletrolítica.

Óxidos metálicos constituídos de rutênio e titânio termicamente preparados sobre substrato de titânio têm recebido muita atenção como catalisadores para a oxidação orgânica [37]. Estudos anteriores mostram que a oxidação de materiais orgânicos ocorre simultaneamente com a RDO [38]. Nestas condições o tempo de vida dos recobrimentos é relativamente baixo, principalmente devido à passivação anódica da base de titânio [39]. A polarização anódica da base metálica de titânio origina um filme de isolante de TiO_2 entre o substrato e a camada ativa. A passivação pode ser induzida pela penetração da solução ácida através dos poros e fendas na estrutura do recobrimento de óxidos [39]. O comportamento de desativação é função das propriedades corrosivas do titânio em solução ácida. Conseqüentemente, a passivação pelo filme de dióxido de titânio, o qual

crece muito rapidamente, conduz a uma diminuição das propriedades eletrocatalíticas em um aumento na sobrevoltagem do eletrodo durante a eletrólise.

A literatura mostra que a estabilidade anódica dos eletrodos está intimamente ligada à base metálica e a estrutura do filme óxido sobre ela [40]. Na tabela II-4 encontram-se o resumo de alguns estudos sobre a estabilidade anódica e preparação de eletrodos de óxidos.

A análise desta tabela mostra que recobrimentos com $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ apresentam os maiores tempos de operação. A variação no tempo de vida útil depende de alguns fatores tais como: condições experimentais; modo de preparação e substratos utilizados. Geralmente os óxidos contendo RuO_2 como material eletroativo apresentam tempos de vida entre 4 e 80 h.

Neste enfoque outros tipos de óxidos, tais como o Ta_2O_5 têm sido estudado, mostrando um comportamento promissor, na estabilidade e também no melhoramento do tempo de vida do eletrodo [41-42].

Nos últimos anos, filmes de Ta_2O_5 , tornaram-se assunto de intensa pesquisa por causa de seu potencial para diferentes aplicações. Sua alta constante dielétrica permite a aplicação como material dielétrico na geração de novos dispositivos microeletrônicos semelhantes a capacitores dielétricos em memórias de acesso dinâmico e aleatório (MADA – do inglês DRAM – Dynamic random access memories) aumentando a capacidade de estocagem destas células [43-44].

Seu alto índice de refração e baixa absorção em um grande intervalo de comprimento de onda no espectro visível permite aplicações como guia de onda óptica em recobrimentos anti-refratários para células solares [45-46]. Por causa da sua alta acidez, o Ta_2O_5 é considerado como um catalisador promissor em importantes processos, tais como: a oxidação de hidrocarbonetos e diminuição de poluentes [47].

Pequenas adições de pentóxido de tântalo em catalisadores conhecidos (Cu, Ni) melhoram a sua atividade, seletividade e tempo de vida. Estendendo a última aplicação ao campo da eletrocatalise na RDO, observa-se a necessidade de substituir os anodos baseados em chumbo (para evitar problemas ambientais) por materiais mais estáveis e ambientalmente menos críticos [48]. Até o momento, o Ta₂O₅ estabilizando IrO₂ é considerado como a mais promissora alternativa para anodos tradicionais em processos de eletrodeposição de metais [49-50].

De fato, eletrodos comerciais para a produção de oxigênio são baseados em 30%IrO₂/70%Ta₂O₅ [42]. Outra vantagem da mudança do óxido de titânio por óxido de tântalo é baseada no fato de que o último (Ta₂O₅ = 10⁵ cm) tem menor resistividade específica comparada com TiO₂ (10¹³ cm) [39, 51,52].

Atualmente, os filmes de Ta₂O₅, espontaneamente formados sobre condições de oxidação exibem uma estrutura amorfa, fortemente aderida ao metal de base, extremamente fina e limitante de seu próprio crescimento. Este comportamento assegura a estabilidade da base metálica e dificulta a perda eletrocatalítica do eletrodo durante a eletrocatalise [53]. Além disso, a propriedade do Ta₂O₅ de formar compostos em misturas de óxidos é uma das possíveis razões para a sua performance no que diz respeito a estabilidade [54].

Tabela II. 4 Estudos de estabilidade anódica de eletrodos catalíticos de óxidos [50].

Eletrodo	Condições Experimentais	Tempo (h)
Ti/IrO ₂ Ta ₂ O ₅	0,50 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T=25°C; 2A cm ² /decomposição térmica 450°C	52-7049 h
Ta/IrO ₂ Ta ₂ O ₅	30% H ₂ SO ₄ ; T=80°C; 750mA cm ² /decomposição térmica 550°C	1700 h
Ti/IrO ₂ Ta ₂ O ₅	0,50 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T=25°C; 2A cm ² /decomposição térmica 450°C, substrato trata do.	1500 h
M/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	30% H ₂ SO ₄ ; T=80°C; 750mA cm ² /decomposição térmica 550°C	17 - 240h
Ti/IrO ₂ Ta ₂ O ₅	30% H ₂ SO ₄ ; T=80°C; 750mA cm ² /decomposição térmica 550°C	120 h
RuO ₂ /TiO ₂ /SnO ₂	1,0 mol dm ⁻³ HClO ₄ ; T=25°C; 400mA cm ² /Processo Pechine 400 °C	30 - 80 h
Ti/RuO ₂ +SnO ₂	2N H ₂ SO ₄ ; T = 30°C; 500 mA cm ² /decomposição térmica 500°C	37,8 h
RuO ₂ +TiO ₂ /SnO ₂	1,0 mol dm ⁻³ HClO ₄ T = 25°C; 400m A cm ² /decomposição térmica 400°C	17 - 35 h
RuO ₂ + IrO ₂	30% H ₂ SO ₄ ; T=80°C; 700mA cm ² /Processo Sol-Gel 400°C	0,5 - 30 h
IrO ₂ /TiO ₂ /SnO ₂	1,0 mol dm ⁻³ HClO ₄ T = 25°C; 800 mA cm ² /decomposição térmica 400°C	5 - 15 h
RuTaO _x	0,5 mol H ₂ SO ₄ ; T = 25°C; 50mA cm ² /decomposição térmica 350°C	16 h
Ti/RuO ₂ +SnO ₂	0,5 mol H ₂ SO ₄ ; T = 25°C; 400 mA cm ² /decomposição térmica 450°C	12 h
RuO ₂ + IrO ₂	0,5 mol H ₂ SO ₄ ; T = 25°C; 1 mA cm ² / depositado por sputtering	8 h
Ti/RuO ₂ +TiO ₂	1,0 mol H ₂ SO ₄ ; T = 30°C; 400 mA cm ² /calcinação a laser 15 W e 35mm s ⁻¹	8 h
Ti/RuO ₂ +TiO ₂	2N H ₂ SO ₄ ; T = 30°C; 500 mA cm ² /decomposição térmica 400°C	4,2 h

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1-Testes Voltamétricos

Os testes voltamétricos foram realizados, empregando um potenciostato/gavanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273-A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e aquisição de dados pelo programa Research Electrochemistry Software 4.00 (1992) modelo 270/250 da EG&G Instruments.

A célula de vidro empregada nos testes era composta de duas partes, uma o capilar de Luggin, onde se encontrava o eletrodo de referência de calomelano saturado e outra parte, que continha dois compartimentos, onde se encontravam as entradas para o eletrodo de trabalho, borbulhador de nitrogênio e contra-eletrodo. O compartimento onde se encontrava o contra-eletrodo possuía uma placa de vidro sinterizada, que funcionava como um separador mecânico, evitando a mistura das espécies formadas em cada um desses compartimentos.

O eletrodo de trabalho era de aço inoxidável com 1cm^2 de área exposta, e a velocidade de rotação utilizada foi de 1500 rpm. Como contra-eletrodo foi utilizado uma tela de titânio revestida com óxido de irídio e como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS).

As soluções utilizadas foram preparadas no laboratório químico da Casa da Moeda do Brasil, simulando a formulação dos banhos eletrolíticos da linha CBS, conforme apresentado na tabela I.1 cuja concentração de cobre é de 26 g L^{-1} .

III. 2-Testes para a remoção eletrolítica do cobre

Na realização desses ensaios foi utilizada uma célula de acrílico com apenas um compartimento e com um volume de 500 mL, alimentada por um reservatório de modo a tratar 1,0 L de solução. O esquema da célula e dos acessórios utilizados podem ser observados nas Figuras III.1 e III.2 respectivamente. Geralmente foram utilizados cinco anodos e quatro catodos com espaçamento de 1.0 cm.

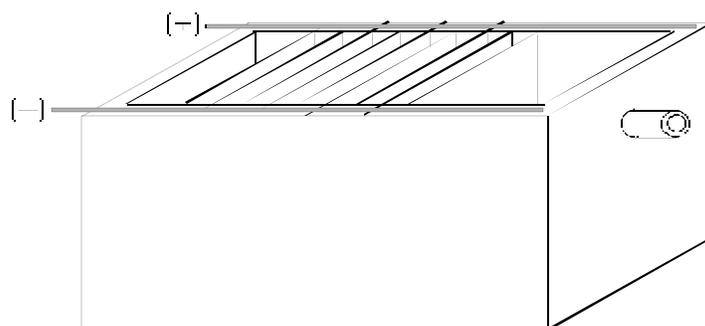


Figura III.1- Desenho da célula de acrílico utilizada nas eletrólises.

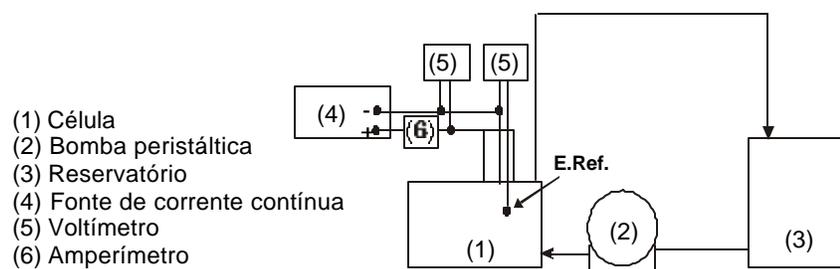


Figura III.2 – Esquema da aparelhagem utilizada nas eletrólises.

Também foram utilizadas; uma bomba peristáltica, para o controle da vazão do eletrólito durante os testes, um eletrodo de calomelano saturado para medir a tensão catódica, e uma placa de aquecimento nos testes em que se aplicou a temperatura de 50°C. A vazão utilizada nos três primeiros experimentos foi de 0,2 L min⁻¹ e o potencial catódico (vs. ECS) aplicado de -1800 mV. Nos demais experimentos, conduzidos com corrente constantes as vazões foram de 0,15 L min⁻¹, 0,27 L min⁻¹ e 0,39 L min⁻¹. Como catodo, foram utilizadas quatro chapas e quatro telas de aço inoxidável AISI 304, as telas foram dobradas seis vezes de modo a estender a área catódica específica, ficando então a área dos catodos em forma de chapa igual a 73,92 cm² por catodo e para os em forma de tela igual a 477,36 cm². Como ânodo foram utilizadas cinco telas de titânio puro e cinco telas de titânio revestidas com óxidos de irídio e tântalo. A área para cada anodo era de 88,00 cm².

A concentração do teor de cobre foi monitorada pela técnica de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro modelo EspectrAA 200 Varian e também pela pesagem dos catodos antes e após a eletrodeposição.

III. 3- Monitoramento do teor de Cianeto

Os teores de cianeto total e cianeto livre foram monitorados pelas técnicas de espectrofotometria na região do UV-Visível e titulação potenciométrica, e os equipamentos usados foram: Espectrofotômetro modelo DR 2000 - Hach e um Titulador automático modelo DL 53 Mettler.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Testes voltamétricos

Foram feitas várias voltametrias, que tiveram o objetivo de definir as condições ideais para se realizar os testes de remoção eletrolítica de cobre do efluente cianídrico em questão, além de avaliar e definir os parâmetros mais relevantes para este processo.

Os primeiros ensaios voltamétricos tiveram como finalidade verificar a faixa de potencial catódico que poderia ser utilizada na célula eletrolítica de bancada. Na Figura IV.1 são apresentados voltamogramas de varredura linear da solução em estudo (A) e da mesma solução sem a adição de cobre (B). Pode ser observado que a deposição de cobre é iniciada em um potencial pouco inferior a -1300 mV, atingindo um patamar de corrente limite que se inicia em -1420 mV e provavelmente está associado à redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Em cerca de -1560 mV uma leve inflexão pode ser observada, indicando o início da redução do complexo $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, até um patamar de corrente limite em torno de -1680 mV. A partir desse valor de potencial, o acréscimo de corrente está associado a uma intensa geração de hidrogênio.

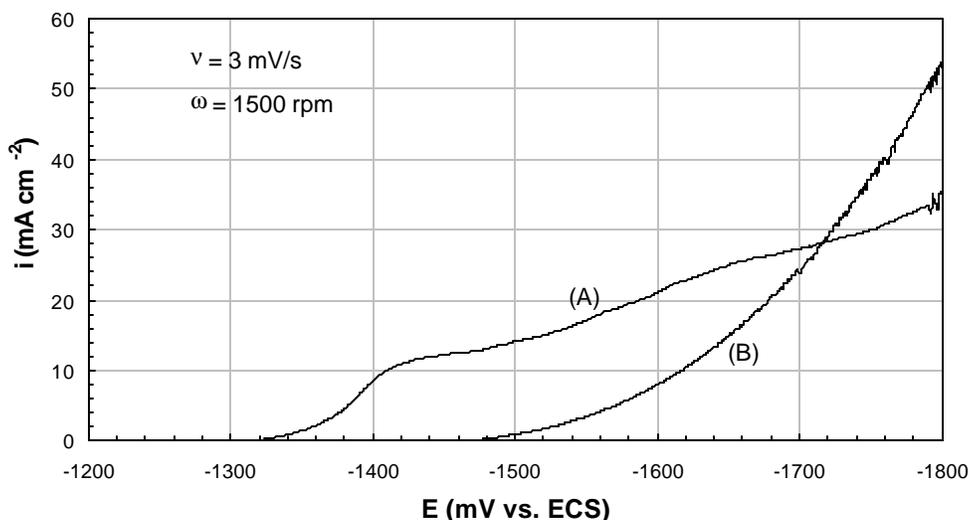


Figura IV.1 - Voltametrias de varredura linear para solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} de K_2CO_3 , efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área $1,0 \text{ cm}^2$. (A): 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN; (B): sem cobre.

A Figura IV.2 representa uma voltametria cíclica com o mesmo eletrólito usado no teste representado na Figura IV.1 (com cobre). Pode ser observado um padrão semelhante ao observado na voltametria de varredura linear, porém, na varredura reversa houve uma interseção com a curva obtida na varredura direta em -1330 mV e outra em -930 mV , indicando valores aproximados dos potenciais de equilíbrio dos pares $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_2/\text{Cu}$ respectivamente, já que o eletrodo de trabalho já estava totalmente recoberto de cobre ao final da varredura direta.. Na realidade, o valor da densidade de corrente observada em -1330 mV é um pouco superior a zero, provavelmente devido à presença de outras espécies complexas de cobre diferentes do $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

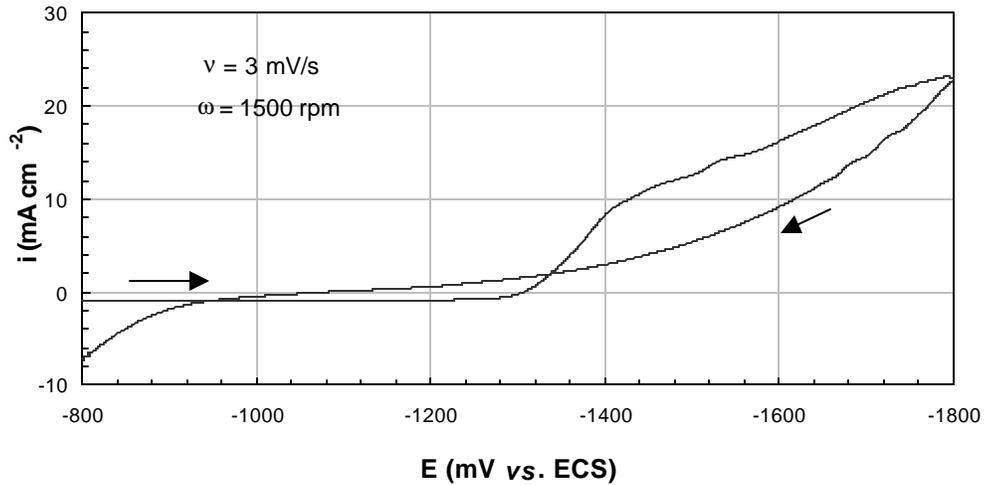


Figura IV.2 - Voltametria cíclica, para solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área 1,0 cm².

A Figura IV.3 mostra uma superposição dos voltamogramas de varredura linear apresentados na Figura IV.1 com um outro obtido após 36 horas de eletrólise para a remoção do cobre (c). Pode ser observado um deslocamento do início da deposição de cobre para potenciais mais catódicos, indicando uma diminuição da concentração de cobre em solução, associado a um aumento no grau de complexação do cobre e geração de hidrogênio.

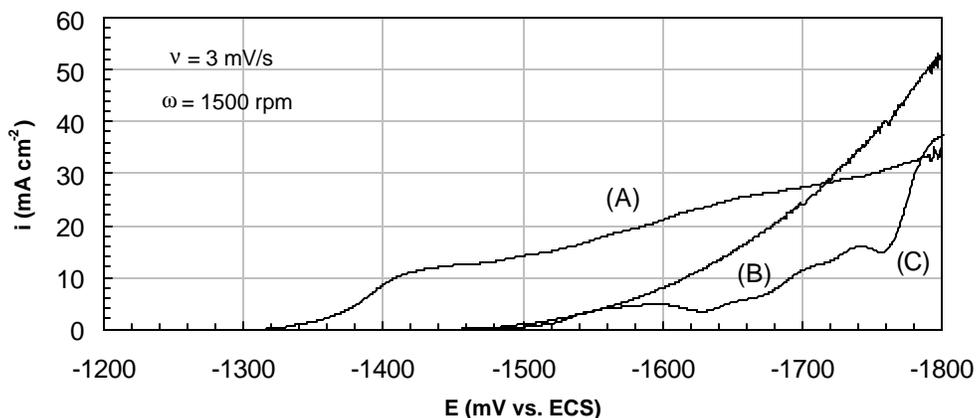


Figura IV.3 – Voltametria de varredura linear, para solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} de K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN, efetuadas com um eletrodo de disco rotatório de aço inoxidável de área $1,0 \text{ cm}^2$. (A): 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN; (B): sem cobre; (C): solução (A) após 36 horas de eletrólise, $16,9 \text{ g L}^{-1}$ de cobre.

No processo de fabricação de moedas emprega-se como abrillantador, a glicona delta lactona, que tem a finalidade de tornar o depósito de cobre menos poroso, mais aderente e com o brilho acentuado. A Figura IV.4 representa dois voltamogramas catódicos, onde pode ser verificado que a presença do abrillantador polariza a reação de deposição do cobre em potenciais inferiores a -1450 mV , interferindo, portanto, no processo de recuperação do cobre. Isso significa dizer que, para um mesmo potencial (na faixa de -1450 a -1600 mV) a corrente relativa da reação de eletrorecuperação do cobre será menor para a solução contendo o abrillantador, ou seja, a presença deste dificulta a deposição de cobre no catodo.

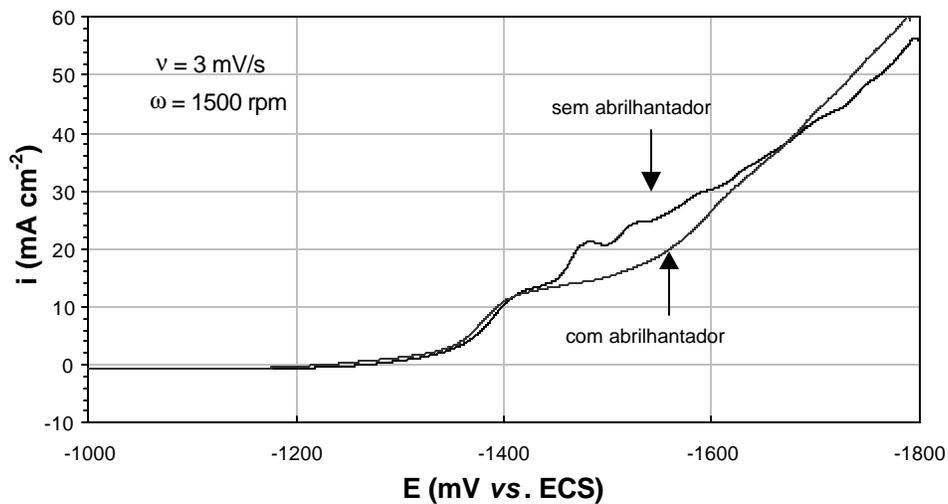


Figura IV.4 – Influência do abrillantador na curva de polarização catódica em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre como CuCN.

O teor excessivo de carbonato é um fator prejudicial ao processo de deposição em meio de ciano-complexos de cobre. Tal fato pode ser explicado verificando os voltamogramas apresentados na Figura IV.5, onde o aumento da concentração de carbonato acarreta um deslocamento dos voltamogramas para potenciais mais catódicos, levando a um aumento no consumo energético da célula e prejudicando a qualidade dos depósitos de cobre [2], devido ao aumento de sua rugosidade.

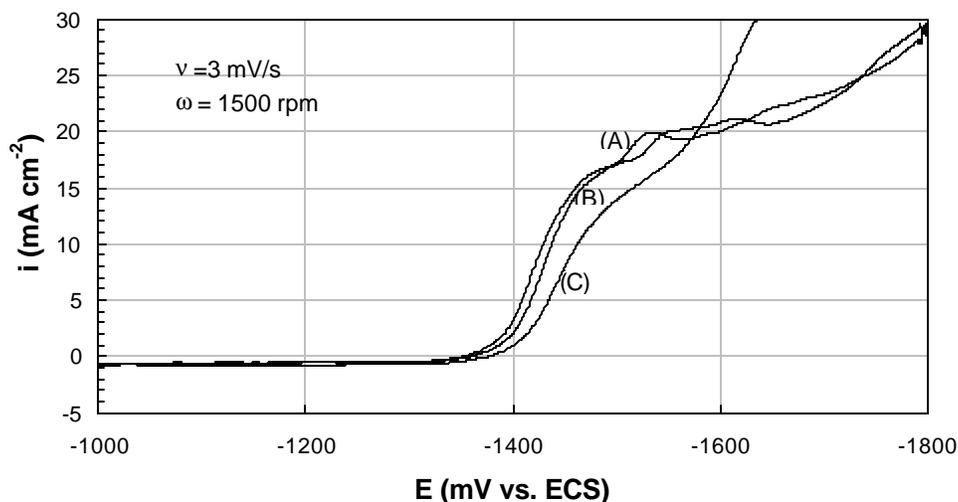


Figura IV.5 – Influência da concentração de carbonato na curva de polarização catódica em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN. (A): isento de carbonato; (B): 200 g L^{-1} de carbonato; (C): 350 g L^{-1} de carbonato.

A vazão do eletrólito pode vir a ser uma variável importante para o processo de eletrodeposição de cobre. Para avaliar como tal variável influencia o processo, foram feitas duas voltametrias de varredura linear catódicas com velocidades de rotação do eletrodo diferentes (1000 e 1500 rpm). Essas duas voltametrias estão superpostas na Figura IV.6. De acordo com esta Figura, verificamos que o aumento da vazão do eletrólito leva apenas a um pequeno acréscimo na densidade de corrente para potenciais catódicos compreendidos entre -1300 e -1500 mV.

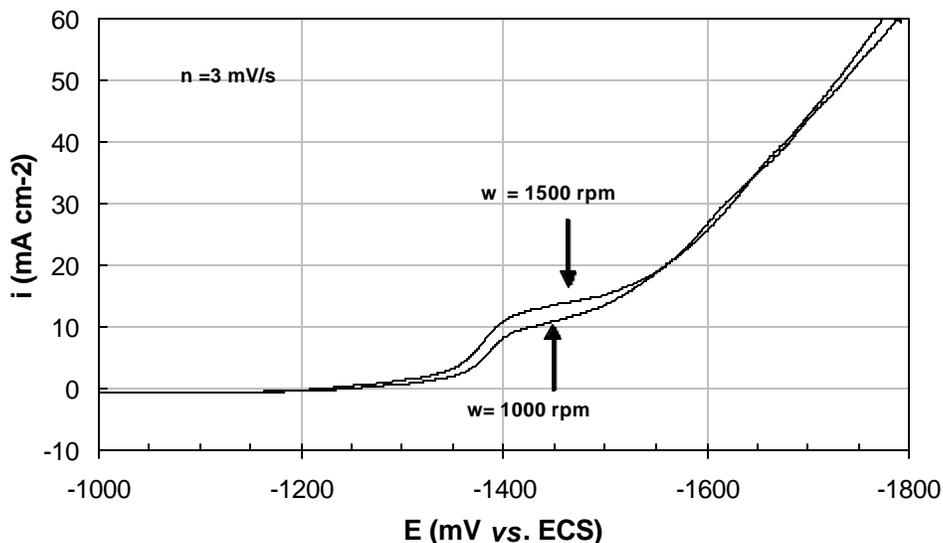


Figura IV.6 – Influência da velocidade de rotação na curva de polarização catódica em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} de K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN.

Com a finalidade de selecionar o material mais adequado ser utilizado como anodo nos testes de remoção eletrolítica de cobre foram feitas curvas de polarização anódicas para o titânio e para o aço inoxidável, que estão mostradas na Figura IV. 7. A geração de O_2 em meio alcalino, que deve ser a principal reação anódica, ocorre segundo a reação $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ ($E^\circ = 0,401\text{V vs. EPH}$, $\text{pH} = 14$). Além da geração de O_2 , outra reação que pode ocorrer é a dissolução anódica. A Figura IV.7. indica que a geração de O_2 sobre o titânio é mais rápida que sobre o aço inoxidável a partir de 400 mV (vs. ECS) , pois a subida da curva é bem mais íngreme. Além disso, o Ti parece ser menos suscetível à dissolução anódica que o aço inoxidável, pois para potenciais superiores a cerca de 1000 mV a densidade de corrente decresce com o aumento do potencial, indicando que provavelmente a superfície do titânio se passiva, enquanto que para o aço inoxidável a densidade de corrente aumenta indefinidamente

com o aumento do potencial, indicando uma dissolução anódica substancial. Portanto, o titânio seria o material mais indicado para ser usado como anodo.

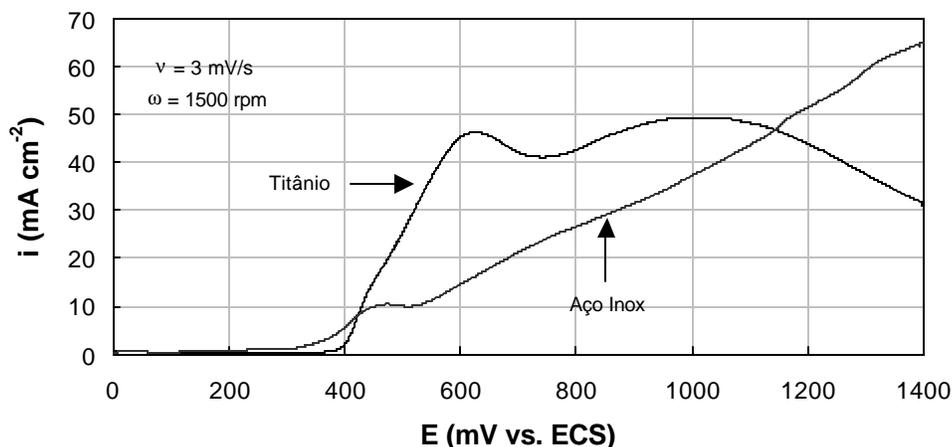


Figura IV.7 – Curvas de polarização anódicas para o titânio e aço inoxidável, em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} de K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN.

A temperatura tem um papel fundamental no processo de eletrodeposição em meio de ciano-complexos de cobre, como ilustra a Figura IV.8. O aumento da temperatura favorece a deposição de cobre, pois desloca a curva de polarização para potenciais cada vez menos catódicos. Porém, a temperatura do banho não pôde exceder 60°C , provavelmente para que não ocorra evaporação substancial do banho e para que não dificulte a operação dos experimentos.

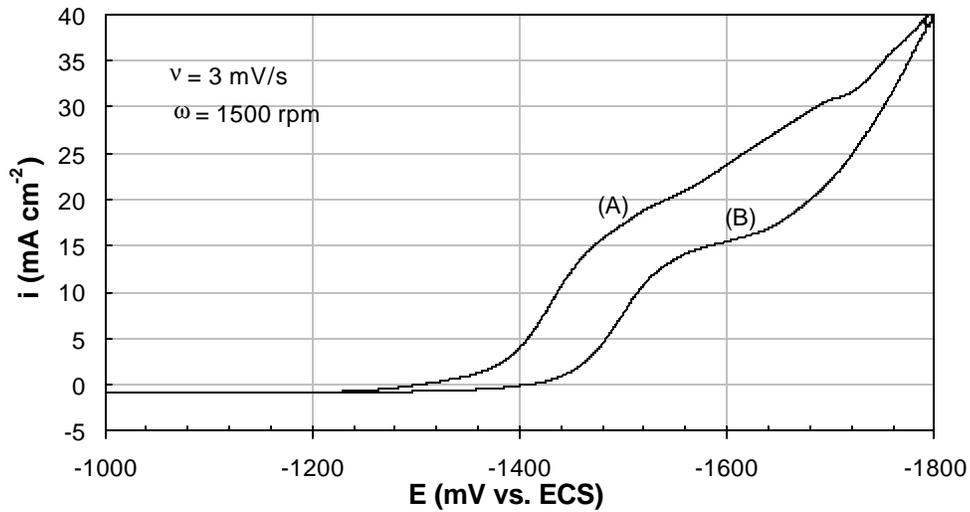


Figura IV.8 – Influência da temperatura no processo de eletrodeposição em meio de ciano-complexos de cobre em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} de K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN. (A): 50°C ; (B): 25°C .

IV.2- Ensaios exploratórios de remoção eletrolítica de cobre

Foram realizados oito ensaios exploratórios para remoção de cobre em célula eletrolítica, onde as variáveis escolhidas foram; temperatura, densidade de corrente e a vazão do eletrólito. O objetivo foi verificar a influência destas variáveis na remoção do cobre, na eficiência de corrente e no consumo energético da célula eletrolítica utilizada. A tabela IV.1 ilustra a programação destes ensaios, cujos níveis foram escolhidos com base na literatura e nas curvas de polarização.

Tabela IV.1– Níveis das variáveis avaliadas nos testes exploratórios.

Nível	Temperatura (°C)	Vazão (L min ⁻¹)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)
baixo	25	0,148	5,0
alto	50	0,392	10,0

Estes experimentos foram realizados utilizando-se quatro catodos planos de aço inoxidável e cinco anodos de tela de titânio e tiveram duração de quatro horas. Durante a eletrólise foram monitorados o potencial catódico e o potencial da célula, para se avaliar o comportamento da eletrodeposição ao longo do tempo. A Tabela IV.2 apresenta os resultados de remoção de cobre, eficiência de corrente e consumo energético específico obtidos na série dos oito testes sob as diferentes condições experimentais.

Tabela IV.2– Influência da temperatura, vazão e densidade de corrente na remoção do cobre , após quatro horas de eletrólise, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

Testes	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Vazão (L min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Remoção do Cu (%)	Eficiência de corrente (%)	Consumo energético específico (kWh kg ⁻¹)
1	5	0,148	25	25,03	32,37	3,260
2	5	0,392	25	18,41	29,25	3,172
3	10	0,148	25	29,09	23,50	5,295
4	5	0,148	50	31,02	49,28	2,139
5	10	0,392	25	28,10	22,70	5,295
6	10	0,392	50	38,68	29,16	4,339
7	10	0,148	50	33,22	30,76	5,898
8	5	0,392	50	24,36	46,93	2,337

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na Tabela IV.2, pode ser observado que a vazão não apresenta influência marcante no processo, nas condições testadas, particularmente para baixas densidade de corrente e temperatura. Já para a temperatura e densidade de corrente mais elevadas, o aumento da vazão promove uma remoção do cobre ligeiramente mais elevada, de 33,22 a para 38,68% (testes 7 e 6 respectivamente). Isto confirma o que já havia sido concluído nas voltametrias da Figura IV.6. A temperatura mais elevada, além de favorecer levemente o transporte de massa, despolariza a reação de deposição do cobre, aumentando substancialmente a velocidade da reação na superfície do eletrodo, como mostram os voltamogramas da

Figura IV.8. Por isso, a difusão passa a ter maior influência no processo e conseqüentemente a vazão passa a influenciar a eletrodeposição. Além disso, quando temos uma densidade de corrente elevada, estamos trabalhando próximo à densidade de corrente limite.

Como já mencionado anteriormente, a temperatura apresenta influência marcante no processo, haja vista que todos os testes realizados com a temperatura de 50°C apresentaram resultados de remoção de cobre e eficiência de corrente bem superiores àqueles realizados com a temperatura de 25°C. Comparando-se como forma de exemplificação, os testes 1 e 4, onde as condições de vazão e densidade de corrente são iguais, pode ser observado que no teste 4, onde foi utilizada a temperatura de 50°C, obteve-se uma remoção de cobre superior, assim como uma eficiência de corrente bem mais alta. Esta influência marcante da temperatura no processo pôde também ser vista nas voltametrias apresentadas na Figura IV.8.

O teste que apresentou a maior quantidade de cobre removido (38,68%) foi o teste 6, onde se utilizou as seguintes condições: densidade de corrente igual a 10 mA cm⁻², vazão igual a 0,392 L min⁻¹ e temperatura igual a 50°C. Porém este ensaio não obteve um resultado expressivo de eficiência de corrente, que foi de 29,16%. A eficiência de corrente mais elevada foi obtida no teste 4, cujas condições são: densidade de corrente igual a 5 mA cm⁻², vazão igual a 0,148 L min⁻¹ e temperatura igual a 50°C. A eficiência de corrente obtida neste teste foi de 49,28%. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da geração de hidrogênio, que é favorecida com o acréscimo da densidade de corrente.

As Tabelas IV.3 e IV.4 apresentam a variação dos potenciais catódico e da célula para os oito testes de remoção eletrolítica de cobre, com o objetivo de se avaliar o comportamento da eletrodeposição ao longo do tempo.

Tabela IV.3 – A variação das tensões catódica e da célula com o tempo para os testes 1, 2, 4 e 8, onde foi utilizada uma densidade de corrente baixa (5 mA cm⁻²).

Teste 1			Teste 2		
Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)	Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)
1	-1,752	2,40	1	-1,759	2,20
2	-1,771	2,41	2	-1,741	2,20
3	-1,790	2,50	3	-1,719	2,21
4	-1,711	2,50	4	-1,715	2,20
Teste 4			Teste 8		
Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)	Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)
1	-1,793	3,05	1	-1,681	2,20
2	-1,912	3,25	2	-1,854	2,50
3	-1,905	3,35	3	-1,875	2,65
4	-1,900	3,35	4	-1,856	2,60

Tabela IV.4 – A variação das tensões catódica e da célula com o tempo para os testes 3, 5, 6 e 7, onde foi utilizada uma densidade de corrente elevada (10 mA cm⁻²).

Teste 3			Teste 5		
Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)	Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)
1	-1,771	2,60	1	-1,707	2,61
2	-1,845	2,85	2	-1,840	2,60
3	-1,896	2,90	3	-1,897	2,60
4	-1,925	2,95	4	-1,915	2,85
Teste 6			Teste 7		
Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)	Tempo (h)	Tensão Catódica (V)	Tensão da Célula (V)
1	-1,635	2,55	1	-1,918	2,95
2	-1,850	2,90	2	-1,998	2,95
3	-1,900	3,20	3	-2,009	3,28
4	-1,850	3,00	4	-1,989	4,30

Analisando os gráficos das Figuras IV.9 a IV.16, pode ser observado que, para todos os testes, o potencial catódico teve apenas uma pequena variação, que foi igual a 41 mV no teste 1 (teste onde houve a menor variação) e igual a 215 mV no teste 6 (teste onde houve a maior variação). Esta variação pode ser atribuída à liberação de íons cianeto na superfície do catodo quando o cobre associado aos ciano-complexos de ordem mais baixa ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$) é reduzido, e conseqüentemente, as espécies ciano-complexas predominantes tornam-se as de ordem mais alta ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$), fazendo com que o cobre seja reduzido em um potencial mais negativo. Associado a esse comportamento, deve ser lembrado que a diminuição da concentração de cobre no eletrólito também causa um pequeno aumento no sobrepotencial catódico.

Já o potencial da célula apresentou uma variação ao longo dos testes bem mais significativa. Assim, este comportamento pode estar associado a dois fatos distintos: um aumento da resistividade do eletrólito, ou passivação anódica. A primeira hipótese foi descartada, pois foram feitas medidas de condutividade do eletrólito antes e após a eletrólise e foi constatado que esta condutividade permanecia aproximadamente constante ao longo dos testes. Portanto, concluiu-se que ocorreu a passivação anódica dos anodos de titânio no processo eletrolítico, que é um fenômeno muito prejudicial no tocante ao consumo energético da célula, podendo até mesmo, em casos extremos, interromper o processo de eletrodeposição.

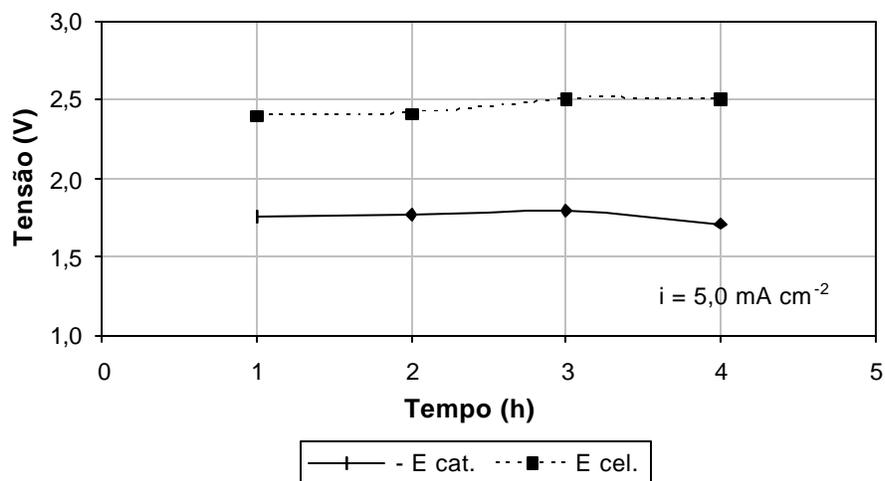


Figura IV.9 – Variação da tensão catódica (-) e da célula em função do tempo no teste 1, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

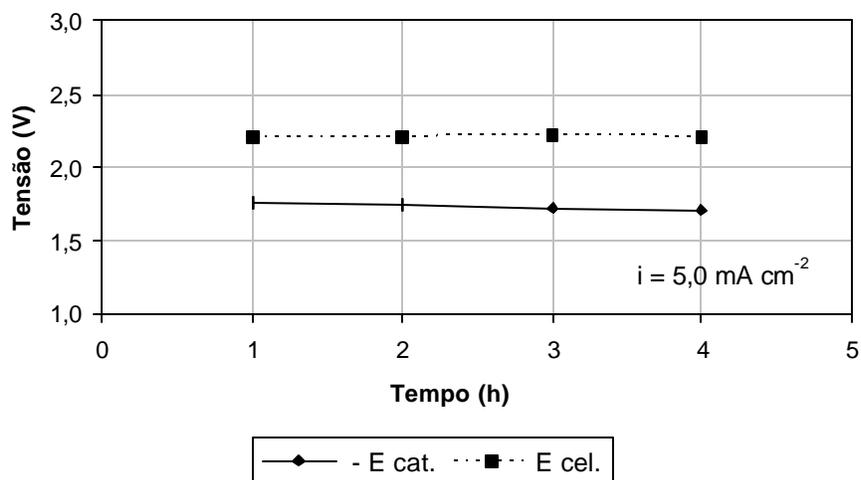


Figura IV.10 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 2, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

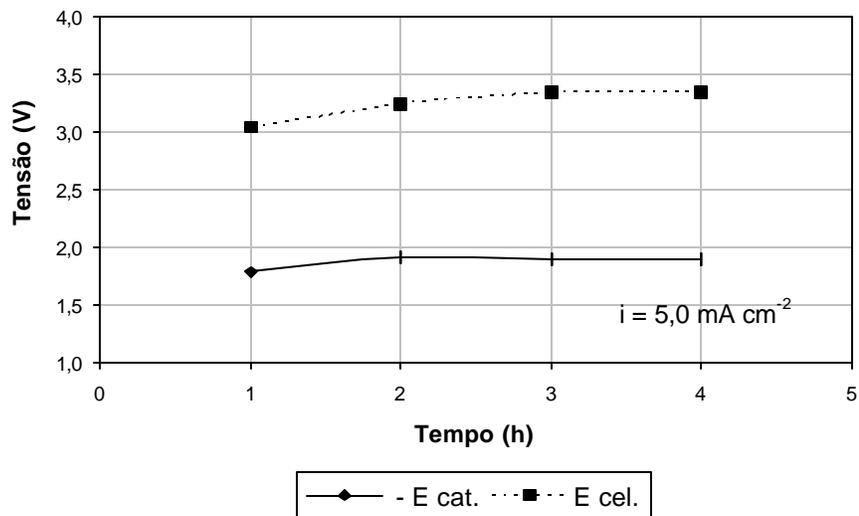


Figura IV. 11 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 4, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

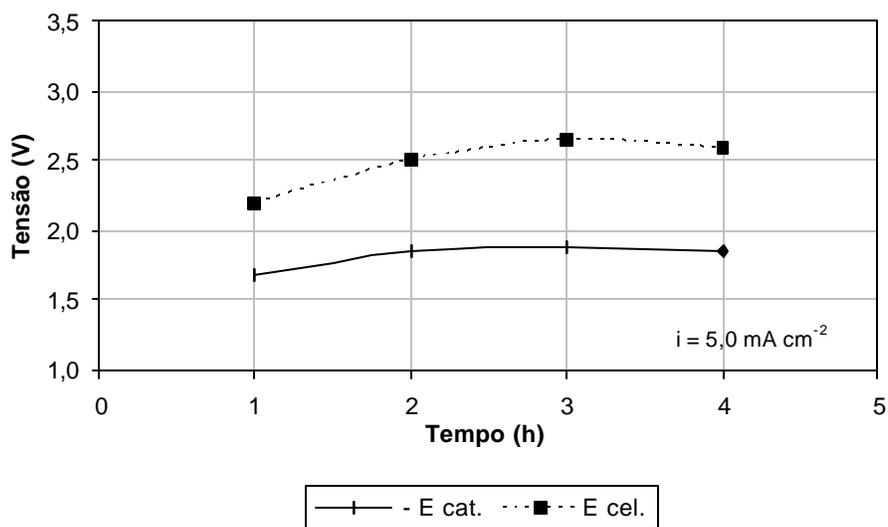


Figura IV. 12 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 8, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

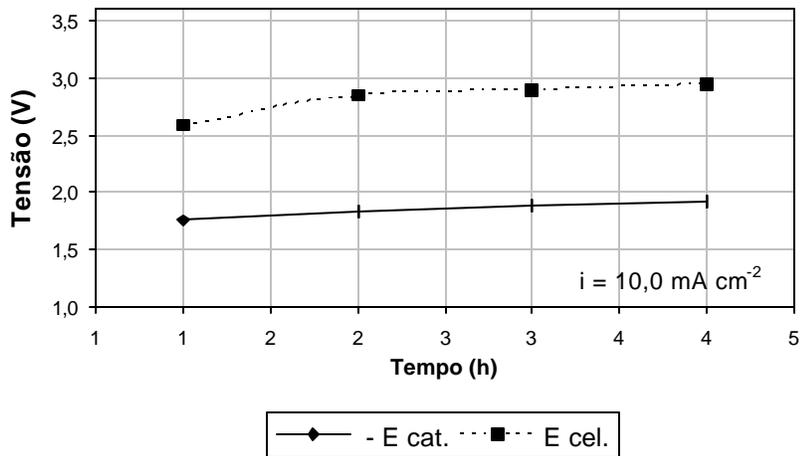


Figura IV. 13 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 3, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

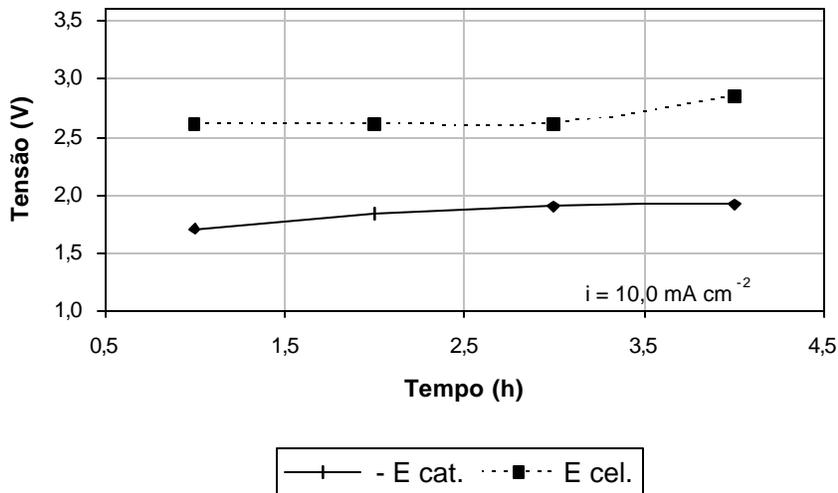


Figura IV. 14 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 5, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

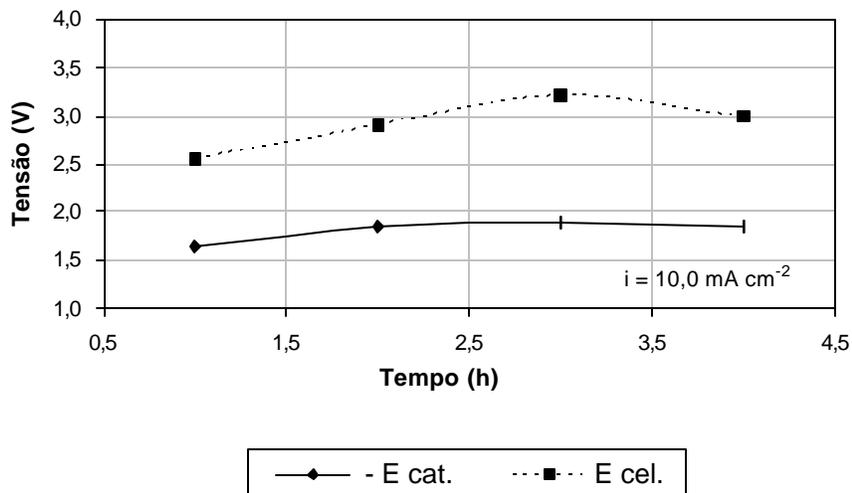


Figura IV. 15 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 6, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

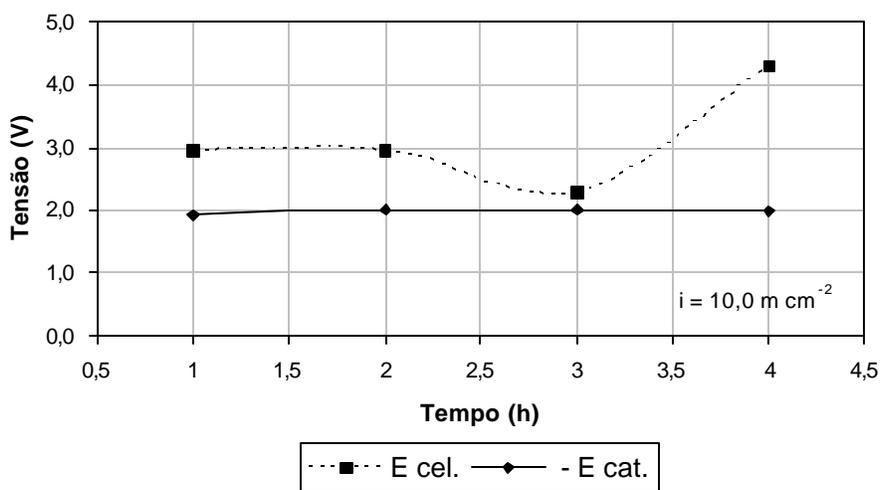
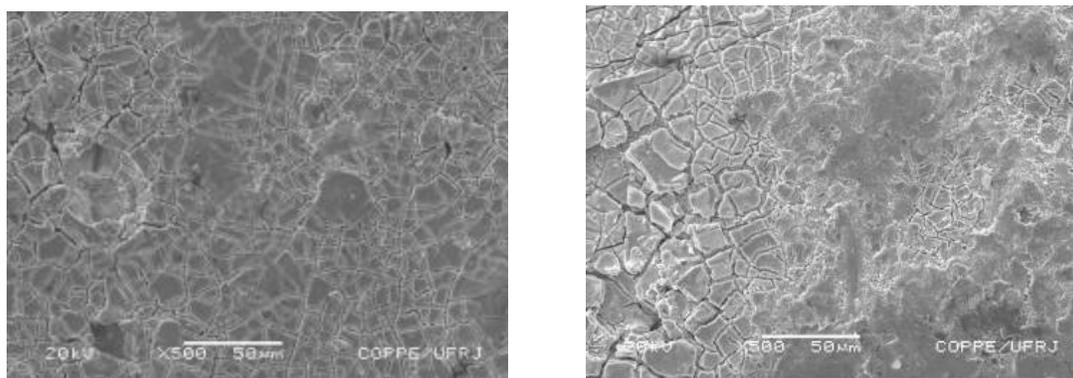


Figura IV.16 – Variação da tensão catódica e da célula em função do tempo no teste 7, em solução contendo 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

Após a análise dos primeiros experimentos foram definidos alguns parâmetros para os testes posteriores, assim como a substituição dos anodos constituídos por telas de titânio puro por telas de titânio recobertas com óxidos de irídio e tântalo (anodos tipo ADE), pois conforme verificado nas voltametrias ilustradas na figura IV.7 os anodos de titânio sem recobrimento com óxidos sofrem passivação e com isto comprometem os resultados a serem alcançados na eletrólise. Segundo a literatura, a estabilidade anódica destes eletrodos está diretamente ligada à base metálica e a estrutura do filme óxido formado sobre ela [41]. Anodos de titânio puro tendem a se passivar prejudicando o processo. Já os recobertos com óxidos possuem uma maior estabilidade. Por isso, os anodos de titânio recobertos com óxidos de irídio e tântalo, cujo aspecto antes e após as eletrólises é apresentada na Figura IV.17. Pode ser verificado que a morfologia da camada antes das eletrólises é ligeiramente mais homogênea que após as eletrólises, pois com o uso contínuo as camadas de óxidos de irídio e tântalo tendem a se desgastar e se desprender de forma irregular do substrato, podendo levar a uma exposição do substrato (titânio). Conforme citado anteriormente, estes anodos possuem uma vida útil que está diretamente ligada à base metálica e a estrutura do filme óxido formado sobre ela [50].



(a)

(b)

Figura IV.17 – Microfotografia dos anodos (ADE), (a) antes e (b) após 25 eletrólises.

Com a mudança do anodo para o tipo ADE, uma corrente mais elevada pôde ser aplicada, permitindo a obtenção de uma maior remoção de cobre por unidade de tempo. Os novos parâmetros para os ensaios ficaram assim definidos: temperatura 50 °C, vazão 0,272 L min⁻¹, e a corrente, inicialmente de 3,8 A, foi aumentada, à medida que os testes foram sendo realizados, até 18,0 A. Ficou evidenciado que com uma corrente mais elevada, o percentual de remoção do cobre é bem mais elevado, atingindo o valor de 99,9%. Também foram realizados experimentos utilizando-se como catodos de aço inox, em telas e em chapas para uma mesma corrente, o objetivo era de se verificar se o percentual de remoção seria o mesmo. Ficou evidenciado que com a utilização das telas o percentual de remoção é mais elevado. A tabela IV.5 ilustra os resultados alcançados em doze experimentos onde se alterou a corrente e o tipo de catodo (tela ou chapa).

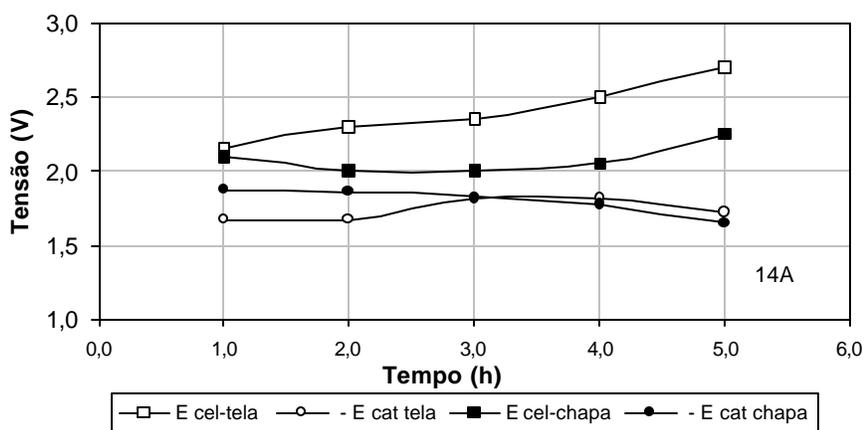
Tabela. IV.5 – Resultados alcançados nas eletrólises em função da variação da corrente, tipo de catodo e vazão.

Ensaio nº	Banho Eletrolítico	Catodo	Vazão (L . min ⁻¹)	Corrente (A)	Densidade de corrente (mA/ cm ²)	Remoção de Cu (%)
1	Sintético	telas de aço inox	0,272	3,8	1,99	48,33
2	Sintético	telas de aço inox	0,272	10,0	5,24	75,15
3	Sintético	telas de aço inox	0,272	12,0	6,28	87,90
4	Sintético	chapas de aço inox	0,272	12,0	40,58	81,66
5	Sintético	telas de aço inox	0,272	14,0	7,33	96,80
6	Sintético	chapas de aço inox	0,272	14,0	47,35	93,71
7	Sintético	telas de aço inox	0,272	16,0	8,38	98,73
8	Sintético	chapas de aço inox	0,272	16,0	54,11	98,23
9	Sintético	telas de aço inox	0,272	18,0	9,43	99,92
10	Sintético	chapas de aço inox	0,272	18,0	60,88	99,37
11	CBS/CMB	telas de aço inox	0,272	18,0	9,43	99,88
12	CBS/CMB	telas de aço inox	0,500	18,0	9,43	99,95

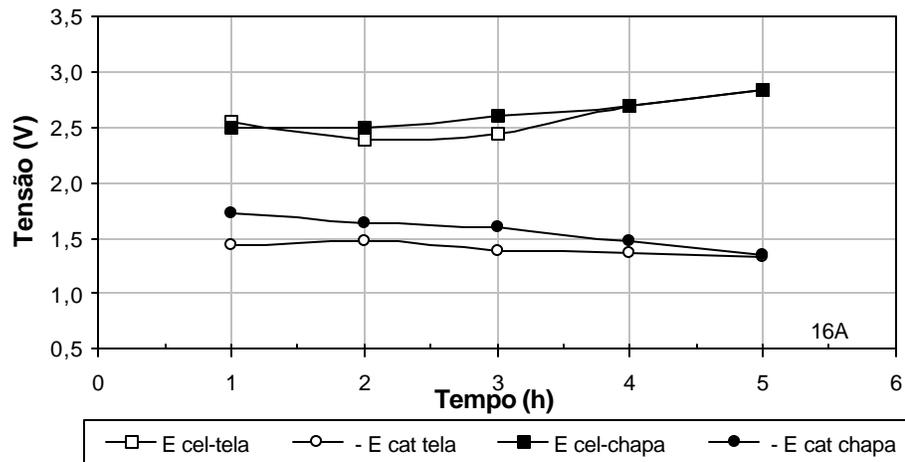
A variação da tensão catódica e da célula com catodos na forma de chapa e de tela para as correntes de 14, 16 e 18 A, estão apresentadas nas Figuras IV.18, IV.19 e IV.20. Foi utilizado eletrólito com a seguinte composição: 13 g L⁻¹ de KOH, 12 g L⁻¹ de KCN e 350 g L⁻¹ de K₂CO₃ e 26 g L⁻¹ de cobre, como CuCN.

Pode ser observado em todas as figuras que a tensão da célula cresce ao longo do tempo. Este comportamento pode ser atribuído a passivação anódica. Tendo em vista que a tensão catódica cai ao longo do tempo e a condutividade do eletrólito permanece aproximadamente constante em torno de 68 mS. Esta passivação anódica de eletrodos de titânio revestido com óxidos de tântalo e irídio, também foi observada por [40]. Deve ser lembrado também que o aumento na corrente elétrica leva a um aumento na queda ôhmica no eletrólito.

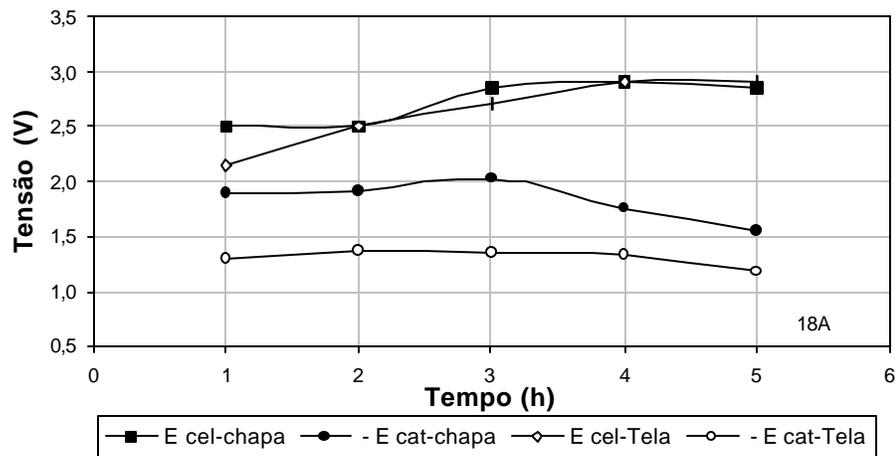
A queda da tensão catódica é consequência da queda na concentração de cianeto livre que leva a uma diminuição no número de ligantes associados ao íon cuproso, conforme mostrado na Figura II. 2, o que leva a um aumento do potencial de deposição, conforme exibido na Figura II. 5.



IV.18 - Variação da tensão catódica e da tensão da célula em função do tempo para uma corrente de 14 A.

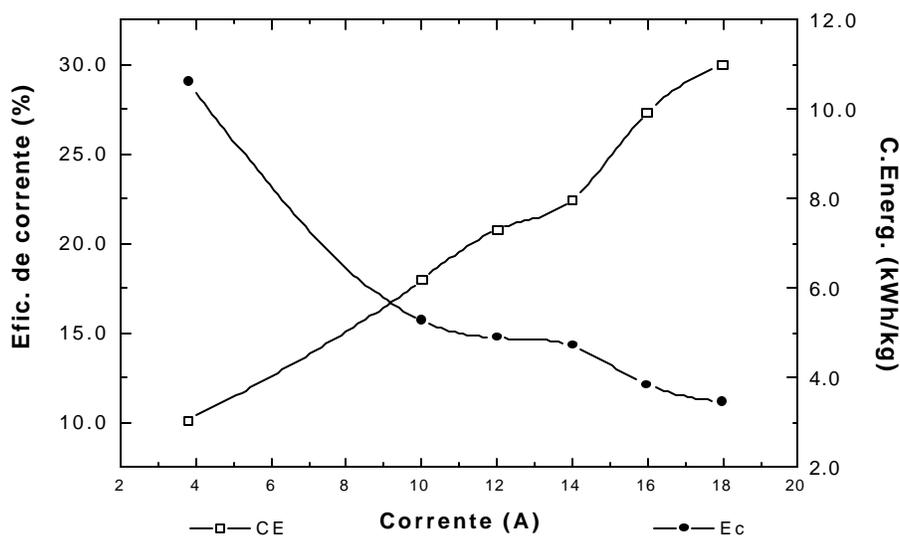


IV.19 - Variação da tensão catódica e da tensão da célula em função do tempo para uma corrente de 16 A.



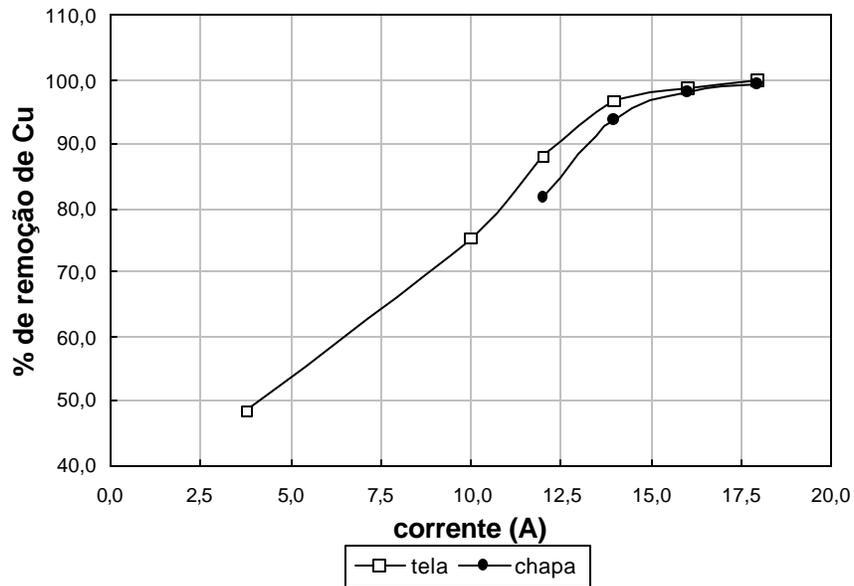
IV.20 - Variação da tensão catódica e da tensão da célula em função do tempo para uma corrente de 18 A.

Pode ser observado na Figura IV. 21 que com o aumento da corrente elétrica há uma queda na eficiência de corrente, que está associada a um aumento na geração catódica de hidrogênio. E o patamar observado na faixa de 11 – 14 A está associado à redução do tri e tetra ciano-complexos de cobre. Por outro lado o consumo energético aumenta com a queda da eficiência de corrente.



IV.21 – Variação da eficiência de corrente e do consumo energético com o aumento da corrente, utilizando-se catodos em forma de tela.

A variação da remoção do cobre em função da corrente, para catodos na forma de chapa e de tela, é apresentada na Figura IV. 22. Pode ser observado que o aumento da corrente elétrica, leva a uma maior remoção do cobre, sendo que a tela desempenha uma remoção ligeiramente superior.



IV.22 – Remoção do cobre em função da variação da corrente, utilizando-se catodos em forma de tela e de chapas .

Ao se definir que a melhor corrente, em termos de remoção de cobre, foi 18,0 A, realizou-se um teste com uma vazão mais elevada, ($0,50 \text{ L min}^{-1}$) para se verificar a influência da vazão em condições mais otimizadas. Pôde ser observado que a vazão interfere no tempo de remoção do cobre, ou seja, com uma vazão mais elevada atinge-se um mesmo percentual de remoção em menor tempo. Isto pode ser observado na Figura IV-23, onde é mostrado um gráfico do percentual de remoção vs. tempo de dois experimentos sob as mesmas condições, onde se variou apenas a vazão. Pode ser observado que em torno de três horas e meia de eletrólise praticamente todo o cobre foi removido, para a vazão mais elevada. Este comportamento pode ser atribuído ao favorecimento do transporte de massa, com conseqüente aumento da densidade de corrente limite para a redução dos complexos de cobre com maior ligantes, que é por sua vez, conseqüência da elevação da velocidade do eletrólito.

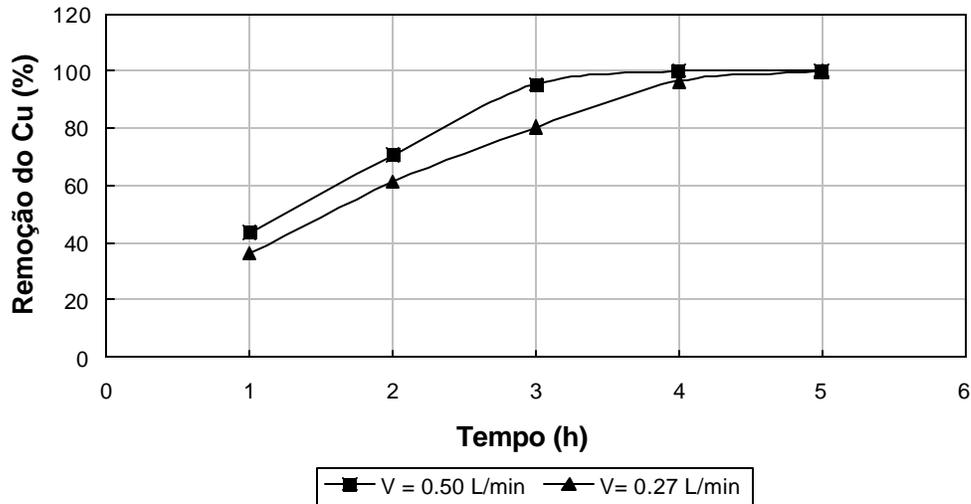
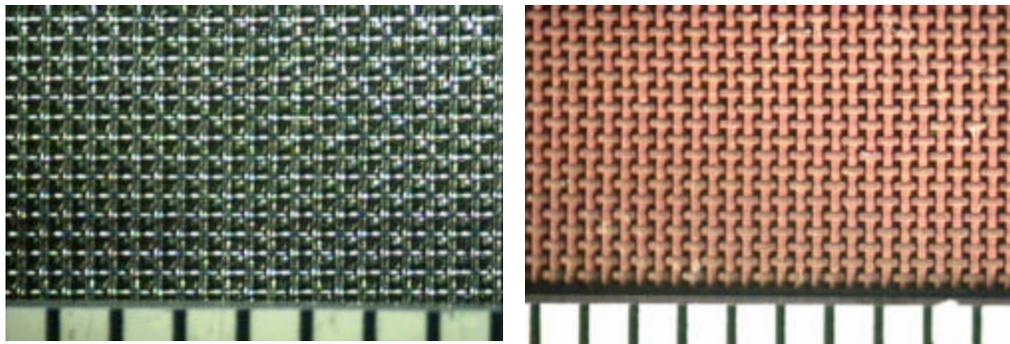


Figura IV.23- Influência da vazão do eletrólito na remoção do cobre em função do tempo, em solução contendo 13 g L^{-1} de KOH, 12 g L^{-1} de KCN e 350 g L^{-1} K_2CO_3 e 26 g L^{-1} de cobre, como CuCN.

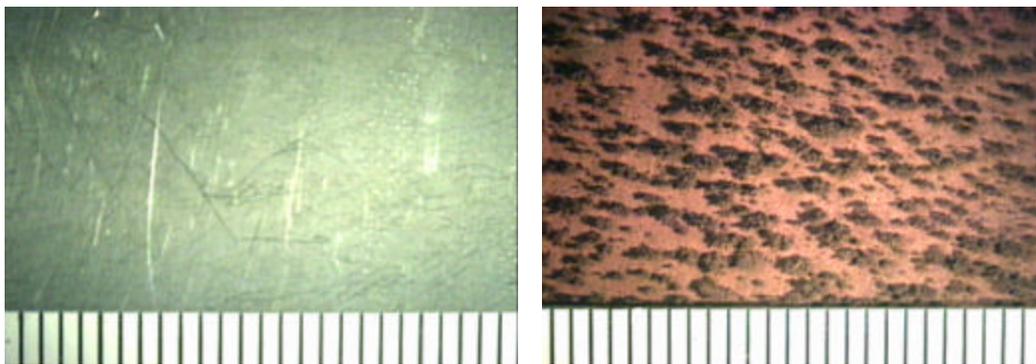
Nas Figuras IV.24 e IV.25 pode se observar o aspecto dos depósitos alcançados nos experimentos 9 (depósito em telas) e 10 (depósito em chapas), onde se aplicou uma corrente de $18,0 \text{ A}$ e o percentual de cobre depositado foi de $99,92 \%$ nas telas e de $99,37 \%$ nas chapas, valores relativamente próximos. Entretanto vale ressaltar que o depósito de cobre obtido sobre as telas apresentou-se mais compacto e isento das dendritas indesejáveis mostradas na Figura IV.29 (b). Essas dendritas além de se desprenderem do catodo, provocando perdas do cobre depositado, podem levar a curto-circuitos na célula eletrolítica, interrompendo a eletrólise.



(a)

(b)

Figura IV.24 - Telas de aço inox antes (a) e após (b) a eletrodeposição de cobre.



(a)

(b)

Figura IV.25 - Chapas de aço inox antes (a) e após (b) a eletrodeposição de cobre.

O teor de cianeto total foi também monitorado antes e após as eletrólises para se verificar a eficiência da sua oxidação. Estes resultados estão apresentados na tabela IV.6. Pode ser observado que o aumento da corrente elétrica leva a um aumento na remoção de cobre e que a remoção de cobre com as telas de aço inoxidável é um pouco melhor que com as chapas, devido à sua maior área catódica, chegando a 99,9% para uma corrente de 18 A, depois de 5 horas de eletrólise. Quanto à oxidação do cianeto, em todos os experimentos foram observadas remoções superiores a 95%, com uma leve

tendência ao aumento da remoção com o acréscimo da corrente, independentemente dos catodos serem chapas ou telas. Para uma corrente de 18 A, remoções de cianeto superiores a 99% foram obtidas.

Tabela IV. 6 – Percentuais de remoção do cobre e oxidação do cianeto, obtidos após as eletrólises.

Ensaio n°	Catodo	Corrente (A)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Cu (%)	CN _{total} (%)
1	chapas	14	47,35	93,71	97,06
2	telas	14	7,33	96,80	98,77
3	chapas	16	54,11	98,23	95,24
4	telas	16	8,38	98,73	98,31
5	chapas	18	60,88	99,37	99,66
6	telas	18	9,43	99,92	99,66
7*	telas	18	9,43	99,88	99,49

*Neste experimento foi utilizada a própria sangria da linha CBS.

IV.3 - Recuperação do cobre

Visando escolher um substrato de baixo custo para o catodo e onde o depósito de cobre pudesse ser extraído anodicamente sem que o anodo fosse oxidado, foram realizadas voltametrias de varredura linear anódicas em aço inoxidável em eletrólito ácido de sulfato de cobre. Na voltametria (A), o eletrodo se encontrava revestido com depósito de cobre, enquanto na voltametria (B) o eletrodo não apresentava o depósito de cobre. Pode ser observado, na Figura IV.26, que o cobre pode ser totalmente removido do substrato de aço inoxidável em potenciais de até 600 mV (vs. ECS),

sem que haja corrosão do substrato, que só é iniciada em potenciais superiores a 950 mV.

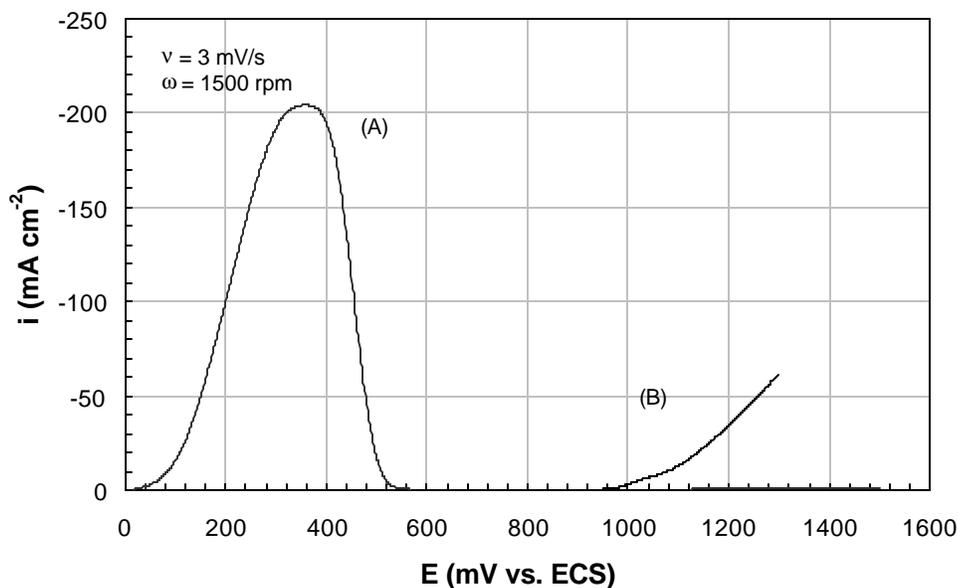


Figura IV.26 – Voltametrias de varredura linear anódicas em solução molar de CuSO_4 , com 180 g L^{-1} de H_2SO_4 . Eletrodo de trabalho: aço inoxidável AISI 304, com depósito de cobre eletrolítico (A) e sem o depósito (B).

Para efeito demonstrativo da viabilidade de se utilizar os catodos utilizados na remoção do cobre, do efluente como anodo numa célula eletrolítica convencional para refino de cobre foi realizado um experimento onde se utilizou um eletrólito ácido, cuja composição foi: cobre: $40 - 45 \text{ g L}^{-1}$ ácido sulfúrico: 180 g L^{-1} , Tiouréia: 1ppm, cloreto: 20 ppm, avitone; 20 ppm cola: 5 ppm. O percentual de cobre removido após três horas de eletrólise foi 95,65. Na tabela IV.7 são mostradas as condições em que ocorreu a eletrólise e na Figura IV.31 é mostrada a qualidade do cobre depositado na chapa de aço inoxidável.

Tabela IV.7 – Condições experimentais da eletrólise na remoção do cobre dos catodos.

Tempo (h)	Corrente (A)	Densidade de corrente (mA . cm ⁻²)	Tensão da célula (V)	Tensão Anódica (V)
1	2,0	30,00	0,45	0,056
2	2,2	30,00	0,25	0,055
3	2,2	30,00	0,35	0,057
4	2,2	30,00	0,55	0,103
5	2,2	30,00	1,00	0,176

O aspecto do depósito de cobre obtido após sua redeposição em chapa de aço inoxidável AISI 304, pode ser observado nas Figuras IV.27 e IV.28, obtidas respectivamente, com o auxílio de uma lupa estereoscópica e microscópio eletrônico de varredura. O depósito obtido apresentou-se compacto e isento de dendritas, com a morfologia típica de cobre obtido por eletrorefino em soluções ácidas de sulfato de cobre.

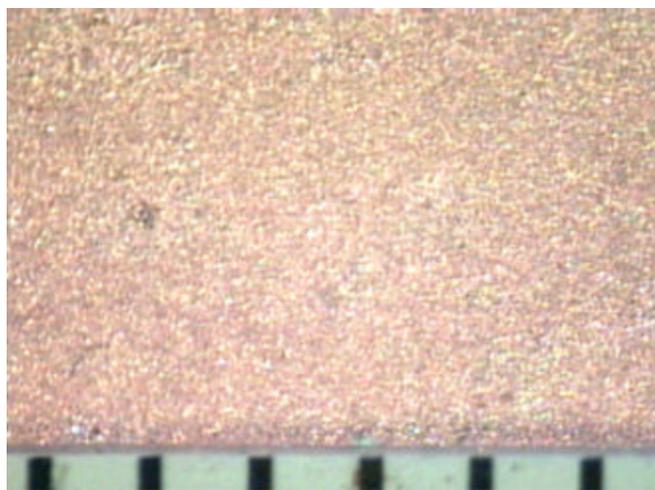


Figura IV. 27- Depósito de cobre na chapa de aço inoxidável após remoção

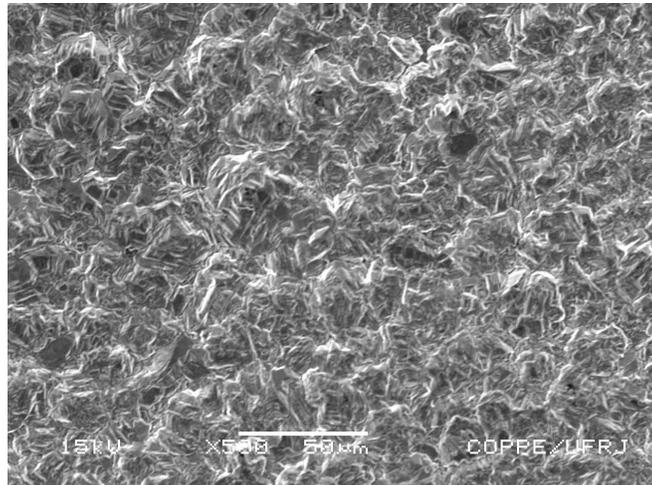


Figura IV.28 – Microfotografia do depósito de cobre na chapa de aço inoxidável após remoção.

A Figura IV.29 mostra o espectro obtido com microanálise por dispersão de energia, onde pode ser observada a ausência de impurezas no depósito, exceto pelo oxigênio, provavelmente decorrente da oxidação superficial do depósito.

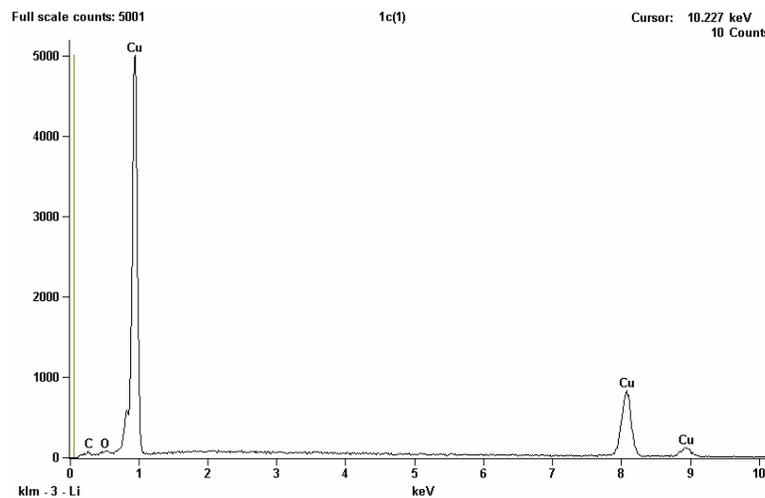


Figura IV.29 – Espectro do depósito de cobre obtido com sistema de microanálise por dispersão de energia.

V- CONCLUSÕES

- Foi desenvolvida uma célula eletrolítica para a remoção de cobre e redução do teor de cianetos de efluentes concentrados, provenientes de unidade de eletrodeposição industrial, contendo aproximadamente 26g L^{-1} de cobre e cerca de 27g L^{-1} de cianeto total.
- Testes voltamétricos e diagramas demonstraram que os complexos $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ e $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ são as espécies predominantes na solução testada, embora esteja presente também uma menor quantidade de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.
- Testes voltamétricos aliados a testes de remoção de cobre indicaram que a densidade de corrente e a temperatura são as variáveis mais relevantes ao processo. A vazão do eletrólito só é relevante para potenciais catódicos mais negativos que -1300 mV (vs. ECS), ou seja, para densidades de corrente mais elevadas.
- Os anodos de titânio recobertos com óxidos de irídio e tântalo apresentaram desempenho superior aos de titânio, por não sofrerem passivação significativa ao longo das eletrólises.
- Os catodos na forma de telas de aço inoxidável dobradas apresentaram desempenho ligeiramente superior, em termos de remoção de cobre, aos catodos na forma de chapas. Entretanto, os catodos na forma de telas apresentam depósitos mais aderentes, compactos e isento de dendritas.
- A melhor remoção de cobre do eletrólito sintético foi de 99,92% e do efluente real foi de 99,88%, obtidas com catodos na forma de telas de aço inoxidável, corrente de 18A, temperatura de 50°C e vazão de $0,272\text{L min}^{-1}$, enquanto que

para chapas de aço inoxidável a remoção de cobre do eletrólito sintético foi de 99,37%.

- O aumento da vazão do eletrólito de 0,272 para 0,500L min⁻¹, elevou a remoção do cobre do efluente de apenas 99,88 para 99,95% após cinco horas de eletrólise, entretanto valores de remoção em torno de 95% foram obtidos após três horas de eletrólise, enquanto que para a vazão mais baixa esta remoção foi de apenas 76%.
- Foi observado que com a corrente de 18 A, após cinco horas de eletrólise o teor de cianeto total foi reduzido em torno de 99%.
- O consumo energético e a eficiência de corrente, após cinco horas de eletrólise, foram de 11,50 kWh Kg⁻¹ e 10,45% respectivamente, nas seguintes condições: densidade de corrente de 9,43 mA cm⁻², temperatura de 50°C e vazão de 0,272L min⁻¹.
- Foi demonstrado que o cobre pode ser removido anodicamente das telas de aço inoxidável, e redepositado em chapas de aço inoxidável, sob a forma pura, em condições similares às utilizadas no eletrorefino de cobre.

VI - BIBLIOGRAFIA

[1]- Manual de Operações da Fábrica de Moedas. Revisão 1, Arquivo 389-89-142-2, Dynatec., Westaim, pp. 9-15.

[2]- PANOSSIAN, Z., “Formação de carbonatos e tratamento para a remoção de excesso de carbonatos em banhos a base de cianeto”. *Tratamento de Superfície*, julho, n. 108, pp. 28-29, 2001.

[3]- GEDULD, H., “Practical problems in copper cyanide plating”, *Metal finishing*, v.65, n. 8, pp. 52-56, August, 1967.

[4]- PANOSSIAN, Z., “Eletrodeposição de ligas de cobre/zinco, parte II”, *Tratamento de superfície*, n.116, pp. 30-31, 2002.

[5]- SOBRAL, L. G., DUTRA, A. J. B., ROSEMBERG, B., et al, “The electrochemical speciation of copper cyanide complexes”, In: *Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects*, v. 1, pp. 681-690, Lulea, TMS, 2002.

[6]- BRENNER, A., “Electrodeposition of alloys principles and practice”, v.1, pp.714, New York, 1963.

[7]- LEMOS, F. A., *Remoção eletrolítica de cobre de efluentes aquosos com reciclagem de cianeto*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

[8]- DUDEK, D. A., FEDKIW. P.S., “Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte I- Current distribution on a stationary disk”, *Journal of electroanalytical chemistry*, n.474, pp.16-30, 1994.

[9]- PLETCHER, D., WALSH, F. “Three dimensional electrodes, in electrochemistry for a cleaner environment”, edited by J. D. Genders and N. L. Weinberg, The Electrosynthesis Company Inc, pp. 51-100, New York, 1992.

[10]- ENRIQUEZ-GRANADOS, M., VALENTIN, G., STORCK, A., “Electrochemical removal of silver using a three-dimensional electrode”, *Electrochimica Acta*, v. 28, n. 10, pp. 1407-1414, 1983.

[11]- ROBERTSON, P. M., SCHOLDER, B., THEIS, G., IBL, N., “Construction and Properties of the Swiss-roll electrolysis cell and its application to waste water treatment”, *Chemistry and Industry*, n.1, pp. 459-465, July, 1978.

[12]- ROBERTSON, P. M., IBL, N., “Electrolytic recovery of metals from waste waters with “Swiss-roll” cell”, *Journal of Applied Electrochemistry*, pp. 323-330, 1977.

[13]- TENTORIO, A., CASOLO-GINELLI, U., “Characterization of reticulate, three-dimensional electrodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 8, pp. 195-205, 1978.

[14]- PLETCHER, D., WHYTE, L., WALSH, F. C., MILLINGTON, J. P., “Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams”. Part I: Mass transport studies, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 21, pp. 659-666, 1991.

[15]- PLETCHER, D., WHYTE, L., WALSH, F. C., MILLINGTON, J. P., “Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams”. Part III: Studies of a single pass reactor, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 23, pp. 82-85, 1993.

[16]- SOBRAL, L. G., MONHEMIUS, A. J., “Transferência de massa difusional convectiva entre eletrólito contendo íons aurocianeto e esponjas de níquel em um reator do tipo flow-by”. In: *Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, v. II, editado por Dutra, A. J. B., Barbosa, J. P. e Trindade, R. B. E., pp. 293-305, 1995.

[17]- SOBRAL, L. G., MONHEMIUS, A. J., “The Electrowinning of gold from dilute cyanide liquors”, *IV International Symposium on Hydrometallurgy*, edited by Milton E. Wadsworth, AIME, Salt Lake City, Utah, pp.1129-1145, 1993.

[18]- BENNION, D. N., EWMAN, J., “Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 2, pp. 113-122, 1972.

[19]- MARSHALL, R. J., WALSH, F. C., “A Review of some recent electrolytic cell designs surface technology”, n. 24, pp. 45-77, 1985.

[20]- ESPINOLA, A., DUTRA, A. J. B., BORGES, P., “Remoção eletroquímica de cádmio com eletrodos porosos de grafite”. In: *Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, v. II, editado por Dutra, A. J. B., Barbosa, J. P. e Trindade, R. B. E., pp. 278-292, 1995.

[21]- OREN, Y., SOFFER, A., "Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals", *Electrochimica Acta*, v. 28, n.11, pp.1649-1654, 1983.

[22]- GOLUB, D., OREN, Y., "Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with porous carbon electrodes", electrochemical principles, *Journal of Applied Electrochemistry*, n.19, pp. 311-316, 1989.

[23]- SCOTT, K., "Metal recovery using a moving – bed electrode", *Journal of Applied Electrochemistry*, n.11, pp. 339-346, 1981.

[24]- GABE, D.R., WALSH, F. C., "The rotating cylinder electrode: a review of development", *Journal of Applied Electrochemistry*, n.13, pp. 3-21, 1983.

[25]- PLETCHER, D., WALSH, F. C., *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, Second Edition, 1990.

[26]- RAJESHWAR, K., IBANEZ, J. G., SWAIN, G. M., "Electrochemical and the environment", *Journal of Applied Electrochemistry*, n.24, pp.1077-1091, 1994.

[27]- FLEET, B., "Evolution of electrochemical reactor systems for metal recovery and pollution control".In: *Electrochemistry, Past and Present*, edited by John T. Stock and Mary V. Orna, ACS Symposium Series 390, Chapter 38, pp. 554-577, 1989.

[28]- CALDWELL, D. L., "Overview of the industrial inorganic electrolytic process", *A.I. Ch. E. Symposium Series*, n. 29, v. 79, pp. 3-12, 1983.

[29]- KEATING, K. B., WILLIAMS. J.M., "The Recovery of soluble copper from an industrial chemical waste" *Resource, Recovery and Conservation*, n. 2, pp. 39-55, 1976.

[30]- KOENE, L., JANSSEN, J. J. L., "Removal of nickel from industrial process liquids", *Electrochimica Acta*, n. 47, pp. 695-703, 2001.

[31]- HENRI. B. B., "Electrolysis with precious metal coated titanium anode", US patent 3236756, February, 1966.

[32]- TRASATTI, S., "Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine". *Electrochimica Acta*, vol. 29, n.11, pp.1503-1512, 1984.

[33]- TRASATTI, S., "Investigation of the surface properties of an oxide of interest in the field of a conductive oxide system: influence of precursor and purification" *Croat Chem. Acta*, v. 63, pp. 313, 1990.

[34]- IWAKURA, C., HIRAO, K., TAMURA, H., "Anodic evolution of oxygen on ruthenium in acidic solutions", *Electrochimica Acta*, v. 22, n. 4, pp. 329, April, 1977.

[35]- KOTZ, R., SCHERSON, S.S, KOLB. D. M., "In-situ identification of RuO₄ as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.172, n.1-2, pp. 211, 1984.

[36]- TRASATTI, S., "Physical electrochemistry of ceramic oxides", *Electrochimica Acta*, v. 36, n. 2, pp. 225, 1991.

[37]- ZANTA, C. P. S., ANDRADE, A. R., BOODTS, J. F., "Characterization of DSA®-type coatings with nominal composition Ti/Ru 0,3 Ti(0,7•x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, pp. 467, 2000.

[38]-COMNINELLIS, C., "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochimica Acta*, v. 39, pp 1857, 1994.

[39]- TRASATTI, S., LODI, G., "Properties of conductive transition metal oxides with rutile type structure", In: Trasatti. S., chapter 7, pp. 310-358, 1980.

[40] - COMNINELLIS, C., VERCESI, G.P., "Characteristics of Ru and RuO₂ – Thin films on the conductive ceramics TiO and Ebonex (Ti₄O₇)". *Journal of the Electrochemical Society*, v. 21, pp. 335, 1991.

[41]- SCHENKER, B., KOLBE, J., FRANKS, C., "High Current density Brine Electrolysis", US patent 3793164, February, 1974.

[42]- CARDARELLI, F., TAXIL, P., SAVALL, A., et al., "Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions", *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 28, n. 3, pp. 245-250, 1998.

[43]- MAO, A. Y., SON, K. A., HESS, D. A., et al, “Annealing ultra thin Ta₂O₅ films deposited on bare and nitrogen passivated Si(100)”, *Thin Solid Films*, v. 340, pp. 230-237, 1999.

[44]- MCKINLEY, K. A., SANDLER, N. P., “Tantalum pentoxide for advanced DRAM applications”, *Thin Solid Films*, v. 290, pp. 440, 1996.

[45]- RUBIO, F., DENIS, J., ALBELLA, J. M., et al, “Sputtered Ta₂O₅ antireflection coatings for silicon solar cells” *Thin Solid Films*, v. 90, n. 4, pp. 405-408, 1982.

[46]- SANKUR, H. O., GUNNING, W., “Deposition of optical thin films by pulsed laser assisted evaporation”, *Applied Optics*, v. 28, n. 14, pp. 2806, 1989.

[47]- USHICUDO, T., “Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides” *Catalysis Today*, v. 57, n. 3-4, pp. 331-338, April, 2000.

[48]- DAOLIO, S., KRISTÓF, J., C., PICCIRILLO, B., et al, “Secondary ion mass spectrometry studies on the formation of the valve metal oxide in ruthenium- and iridium-based mixed oxide electrodes” *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, v. 152 n. 1, pp. 87-96, 1996.

[49]- DAOLIO, S., MIHÁLY, J. K., PICCIRILLO, C., et al, “Influence of support material on formation of electrocatalytic thin films - a secondary ion mass spectrometry study”, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, v.161, n.1-3, pp. 141-149, 1997.

[50]- RIBEIRO, J., “Estudo da substituição de TiO_2 por Ta_2O_5 em eletrodos binários de óxido de rutênio: Preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica”. Tese de M.S.c, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras/ USP, São Paulo, SP, Brasil, 2002.

[51]- BESTAOU, N., PROUZET, E., DENIARD, P., et al., “Structural and analytical characterization of an iridium oxide thin layer”, *Thin Solid Films*, v. 235, n.1 pp.35-42, november, 1993.

[52]- ROLEWICZ, J., COMNINELLIS, C., PLATTNER, E., et al., “ Caractérisation des électrodes de type DAS pour le dégagement de O_2 – I. L'électrode $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ ”. *Electrochimica Acta*, v. 33, pp. 573, 1988.

[53]- BIRSS, V. I., WANG, B. V., TILAK, C., “Deactivation of thermally formed Ru/Ti oxide electrodes – Impedance characterization study”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 8, n.9, pp. 112-120, 2001.

[54]- RIBEIRO, J., ANDRADE, DE A. R., BENTO, C. A. S., et al., “Surface morphology and chemical composition of thermally prepared $(\text{RuO}_2)_x (\text{Ta}_2\text{O}_5)_y/\text{Ti}$ coatings”, *Ata microscópica*, v.12, n.1, dezembro, 2003.