

OBTENÇÃO DE METAIS PELO PROCESSO DE ELETRÓLISE

Rodrigo S. Cunha¹, Evaneide N. Lima^{2*}

1. Estudante de Engenharia Metalúrgica da UEMG

2. Professora da UEMG/Orientadora

Resumo:

Essa pesquisa é uma nova abordagem do estudos de Sadoway *et al* (2016), em que a partir da fragmentação do sulfeto de antimônio em sal fundido, numa cuba eletrolítica, observou a redução do antimônio e a oxidação do enxofre puro. Para reduzir o custo de operação, o sulfeto é solubilizado em líquido iônico, possibilitando a aplicação de menor trabalho. Processos intermediários são reduzidos ou eliminados, pois a eletrodeposição se dá de forma direta. O experimento envolve a criação de uma bateria líquida através do processo de eletrólise ígnea promovendo a redução do cobre e a oxidação do enxofre nas suas formas fundamentais. Experimentos iniciais permitiu a sintetização do sulfeto de cobre para a utilização na eletrólise. Na síntese do líquido iônico foi utilizado três variações de glicerol, ureia e cloreto de magnésio. O líquido iônico e o sal fundido juntamente com o sulfeto de cobre sintetizado foram fundidos a uma determinada temperatura, fornecida por uma fonte externa de energia.

Palavras-chave: condutividade; sustentabilidade; redução direta

Apoio financeiro: Programa Institucional de Apoio à Pesquisa da UEMG – PAPq/UEMG

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UEMG

Introdução:

Alguns processos que utilizam a eletrólise para a obtenção de metais podem causar diversos impactos ao meio ambiente, devido à emissão de materiais nocivos, além de gerar um elevado custo operacional. Logo, surge a necessidade de buscar tecnologias mais limpas em prol de processos de extração de metais mais sustentáveis. Uma das alternativas é a inserção de processos de obtenção direta de metais utilizada por Sadoway *et al* (2016) e seus colaboradores. Esses pesquisadores buscavam criar uma bateria líquida, mas descobriram a eficiência do processo direto durante a fragmentação do sulfeto de antimônio para formação de antimônio puro e enxofre na forma de gás. Além disso, detectaram que os sulfetos são aplicáveis no processo de redução direta por necessitar de menos energia durante a sua redução.

A inserção de eletrólitos de natureza abundante e biodegradáveis no processo de eletrólise também é preponderante para a substituição de métodos convencionais por sustentáveis. A aplicação dos sais que atuam de forma promover o fluxo de elétrons no sistema aliado com fornecimento externo de corrente são referência no que se refere à simplificação dos processos produtivos. Desta forma, nota-se que esse método eletrolítico é mais rentável quando comparados aos processos usuais que por muitas vezes são dispendiosos pela complexidade das operações intermediárias.

Além do mais, a aplicação dos líquidos iônicos no processo de eletro-obtenção mostra que apesar dos resultados serem satisfatórios tanto nos quesitos operacionais quanto ambientais o custo ainda é elevado. Entretanto, os líquidos iônicos análogos se adequam economicamente, por apresentarem características similares aos novos eletrólitos e pela fácil sintetização. Desta forma, a pesquisa objetivou utilizar o método para substituir certas técnicas rudimentares de produção de metais por processo de eletrólise direta simples com solventes economicamente viáveis.

Analisar a formação dos anólitos de cobre em sua forma fundamental a partir da eletrólise do sulfeto de cobre fundido consistiu em uma técnica inovadora e eficaz no que tange os princípios eletrolíticos. A pesquisa científica deste projeto envolveu a confecção de uma bateria líquida e o estudo dos eletrólitos utilizados nesse dispositivo, sal fundido e líquido iônico, que foram sintetizados utilizando diversas proporções de cada constituinte. Posteriormente, através do processo de eletrólise promoveu-se a redução do cobre e a oxidação do enxofre.

Metodologia:

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química da Universidade do Estado de Minas Gerais e embasados nos métodos aplicados por Sadoway *et al* (2016). Na etapa inicial foi sintetizado o sal fundido através da mistura eutética do cloreto de sódio, cloreto de alumínio e sulfeto de sódio nas proporções de 51%, 46% e 3%. Após a síntese, foi deixado em ambiente inerte para evitar contaminações.

Os líquidos iônicos foram produzidos a partir de três proporções de glicerol, ureia e cloreto de alumínio. Primeiramente, ocorreu a secagem do cloreto de alumínio e mistura desse com ureia em quantidades descritas na Tabela 1. Posteriormente, misturou-se o glicerol com o cloreto de alumínio já desidratado em uma temperatura de 80°C. Essas misturas foram homogêneas e secas para eliminar contaminantes. Foram medidas as condutividades dos líquidos iônicos submetidos às temperaturas de 105°C, 83°C e 40°C de acordo com as proporções definidas.

Na síntese do sulfeto de cobre foram obedecidos os parâmetros do seu diagrama de fase e foi adotada uma massa total inicial de 20g de cobre e 0,007g de enxofre aquecidos em chapa a 100°C.

O sulfeto de cobre foi fundido como os outros reagentes citados anteriormente a uma temperatura de 100°C. Essa temperatura foi fornecida por uma fonte externa de energia, uma chapa de aquecimento. A corrente contínua necessária para a eletrólise originou-se de uma bateria de celular. Os eletrodos de trabalho e auxiliar utilizados foram de carbono, que são

inertes frente às reações eletroquímicas da reação.

A partir da síntese dessas substâncias foi medida a condutividade dos líquidos iônicos associados ao sulfeto férrico e ao de cobre II e submetidos às temperaturas de 40°C, 80°C e 100°C.

A técnica de coleta de dados e análise de resultados consistiu na determinação da condutividade iônica das soluções para comparar com as obtidas na análise realizada no líquido iônico sem sulfeto. O processo de eletrólise para obtenção do cobre foi realizado num aparato confeccionado através de um Kitassato. Esse foi provido de três eletrodos: de trabalho e auxiliar (compostos de grafite) e o de referência (Ag/AgCl), inseridos pelo orifício superior. No orifício lateral, foi inserido um condensador para liquefazer o gás produzido. O sal fundido, líquido iônico e o sulfeto de cobre foram direcionados nas proporções predeterminadas para o interior da célula eletrolítica. Em seguida, foi aplicada uma diferença de potencial aliada ao trabalho gerado pela chapa aquecedora com intuito de fundir as matérias e dissociar os íons do sistema. Por fim, obteve-se a eletrodeposição do cobre no cátodo e a oxidação do enxofre através do ânodo.

A coleta de dados consistiu na determinação qualitativa do metal, que teve redissolvida a massa depositada numa digestão ácida utilizando água régia com aquecimento até o ponto de ebulição por cerca de 10 minutos. A solução resultante foi analisada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

Resultados e Discussão:

Os resultados obtidos neste estudo estão mostrados na Tabela 1 onde os constituintes (glicerol, ureia, cloreto de alumínio) e as proporções testadas para a confecção dos três líquidos iônicos L1, L2 e L3.

Tabela 1: Constituintes dos líquidos iônicos

Proporções dos constituintes de cada líquido iônico			
Líquido iônico	Glicerol	Ureia	Cloreto
1	20%	60%	20%
2	60%	10%	30%
3	55%	30%	15%

Estas proporções foram estudadas, pois consistia em um valor de condutividade que proporcionam um processo de eletrólise desejada. A Tabela 2 mostra a condutividade obtida dos líquidos iônicos análogos de acordo com as proporções definidas na metodologia.

Tabela 2: Condutividade dos líquidos iônicos análogos

Temperaturas (°C)	Líquido 1 (K)	Líquido 2 (K)	Líquido 3 (K)
105	0,13	0,28	0,27
83	0,33	0,26	0,20
40	0,14	0,08	0,12

Diante da análise prévia dos líquidos iônicos análogos pode-se notar que o líquido 2 apresentou um maior valor de condutividade por apresentar concentrações elevadas de cloreto de alumínio, denominado ácido de Lewis, em relação aos demais. Além de apresentar viscosidade apreciável, uma vez que nos outros testes esse parâmetro se tornou um fator negativo na determinação da condutividade elétrica.

De acordo com Shi et al, (2016), inerente às propriedades de outros líquidos como sais inorgânicos e solventes orgânicos, os iônicos se sobressaem por obterem características ligadas aos princípios de utilização dos solventes verdes, embora sua propriedade seja embasada na ligação de natureza orgânica e iônica.

Na síntese do sulfeto de cobre foram obedecidos os parâmetros relacionados ao seu diagrama de fase e foi adotada uma massa total inicial de 20g de cobre e 0,007g de enxofre, sendo que apenas 0,17g dessa massa transformaram em sulfeto de cobre de acordo com os cálculos estequiométricos. Na análise das condutividades dos líquidos iônicos associados aos sais foram utilizados os sulfetos férricos e sulfeto de cobre II no intuito de avaliar a temperatura ótima de estudo. Os resultados estão nas Tabelas 3 e 4 que mostram a condutividade do sulfeto férrico e do sulfeto de cobre II associados aos líquidos iônicos respectivamente.

Tabela 3: Condutividade do sulfeto férrico associado aos líquidos iônicos

Temperaturas (°C)	Líquido 1 (K)	Líquido 2 (K)	Líquido 3 (K)
40	0,05	0,04	0,05
80	0,12	0,13	0,05
100	0,18	0,25	0,10

Tabela 4: Condutividade do sulfeto de cobre II associado aos líquidos iônicos

Temperaturas (°C)	Líquido 1 (K)	Líquido 2 (K)	Líquido 3 (K)
40	0,02	0,03	0,05
80	0,12	0,03	0,05
100	0,34	0,36	0,39

Observou-se que às temperaturas de 100°C forneceram os maiores valores de condutividades, sendo de 0,25mS para o sulfeto férrico/L2 e uma média de 0,36mS para o sulfeto de cobre/L1, sulfeto de cobre/L2 e sulfeto de cobre/L3.

Eltaib *et al* (2015) relata que misturas eutéicas dos líquidos iônicos são utilizadas de forma extensiva em sais fundidos com intuito de reduzir a temperatura de trabalho.

Os resultados obtidos mostram o quanto é eficaz o processo de eletrólise a partir da observação da condutividade dos reagentes, de forma a presumir a capacidade dos íons se movimentarem no sistema líquido-líquido.

Diante dos resultados obtidos de condutividade, para obtenção do metal cobre pelo processo de eletrólise foram utilizadas as proporções do líquido iônico 2 (60%/10%/30%) e o sulfeto de cobre. Análises qualitativas foram realizadas utilizando a Espectrometria de Absorção Atômica com chama e permitiram a determinação qualitativa do cobre formado na eletrodeposição.

Conclusões:

Processos de eletrodeposição de metais utilizando a eletrólise direta apresentam-se como viável para eletro-obtenção do cobre. O líquido iônico e o sal fundido juntamente com o sulfeto de cobre sintetizado foram fundidos a uma determinada temperatura, fornecida por uma fonte externa de energia aliado a aplicação de corrente elétrica para a realização da eletrólise. A análise qualitativa do cobre eletrodepositado foi feita utilizando a Espectrometria de Absorção Atômica em chama evidenciando a eficácia da eletrólise. Para trabalhos futuros propõe a realização de análises quantitativas do cobre e do sulfeto formados.

Referências bibliográficas

CHEN, G. *et al*. Research on electro-deposition of carbon from LiF-NaF-Na₂CO₃ molten salt system. In: **World Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference (WNWEC)**, 2010. IEEE, 2010. p. 1-3. Disponível em:< [https://www.researchgate.net/publication/251979552_Research_on_electro-deposition_of_carbon_from_LiF-NaF-Na₂CO₃_molten_salt_system](https://www.researchgate.net/publication/251979552_Research_on_electro-deposition_of_carbon_from_LiF-NaF-Na2CO3_molten_salt_system) >. Acesso em 30 jan.2017.

CHEN, R. Electrochemical chlorine evolution at sol-gel derived mixed oxide electrocatalyst coatings. 2010. Disponível em:< <http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2011/3538/>>. Acesso em: 16 fev. 2017.

CHEN, G. Z. The FFC Cambridge process and its relevance to valorisation of ilmenite and titanium-rich slag. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 124, n. 2, p. 96-105, 2014. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/264555572_Free_Access_The_FFC_Cambridge_Process_and_its_relevance_to_valorisation_of_ilmenite_and_titanium-rich_slag>. Acesso em: 16 fev. 2017.

ELTTAIB, K. *et al*. Electrolytic deposition of nickel from liquid type (II) using ethylenediamine (EN) as brighteners. **Rasayan Journal**, v.8, n.3, p. 366-270, 2015. Disponível em:< http://rasayanjournal.co.in/vol-8/issue-3/1_Vol.8,%20No.3,%20266-270,%20July-%20Sept.,%202015,%20RJC-1286.pdf >. Acesso em: 28 jan. 2017.

SADOWAY, D. R. *et al*. Electrolysis of a molten semiconductor. **Nature Communications**, v. 7, p. 12584, 2016. Disponível em:< <http://www.nature.com/articles/ncomms12584> >. Acesso em: 10 dez. 2017.

SHI, R. *et al*. Dual ionic and organic nature of ionic liquids. **Scientific reports**, v. 6, 2016. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4726069/> >. Acesso em: 25 jan.2017.