

10 Refino eletrolítico

10.1 O que é?

É a dissolução de um metal de valor 'impuro' em um eletrólito, por meio de reações eletroquímicas, seguida pela redução eletrolítica 'seletiva', exclusivamente do íon do metal que está sendo refinado.

10.2 Aplicação

O processo de refino eletrolítico é empregado exclusivamente com o objetivo de purificação de metais.

10.3 Considerações gerais

Os íons são fornecidos à solução e a sua concentração é mantida em um nível adequado pela dissolução do ânodo – constituído pelo metal 'impuro'. No cátodo – feito do mesmo metal, previamente obtido e purificado, denominado *cátodo de partida*¹ – se deposita o metal 'puro'.

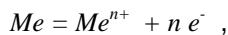
Com soluções aquosas, o refino permite a recuperação de metais preciosos e de outras impurezas como subprodutos. As impurezas muito nobres (Au, Pt) apresentam a tendência de não se dissolver no eletrólito, depositando-se no fundo da célula. De lá são coletadas como *lama anódica* e encaminhadas para o seu aproveitamento. No eletrólito ficam íons das impurezas mais ativas que o metal de valor (no caso do Cu, os elementos Ni, Sb e Se), que não se reduzem. Enquanto que as impurezas mais nobres não interferem no processo, as impurezas ativas fazem parte do eletrólito e, por isso, podem perturbar a operação quando em concentrações elevadas. Assim, de tempos em tempos, elas devem ser eliminadas do eletrólito² e, se possível, recuperadas como subprodutos.

Altos níveis de pureza podem ser obtidos pela técnica de refino eletrolítico em soluções aquosas, com o teor do metal de valor de 99,9% ou maior.

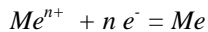
O refino eletrolítico é o principal método de refino para o Cu, Ni e algo do Pb produzido. Ele também é usado, em certa extensão, na purificação de outros metais como: Fe, Co, Sn, Ag e Au. A forma não-aquosa – ou seja, em sal fundido – é muito rara, e só foi empregada até agora no refino do alumínio, em escala de laboratório.

10.4 Termodinâmica do refino eletrolítico

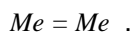
Para o refino eletrolítico do metal que constitui o ânodo, a f.e.m. necessária (dada pela equação de Nernst) é praticamente 'nula' pois, conforme se observa pelo equilíbrio, a reação anódica:



mais a reação catódica:



resulta em:



Assim, o valor de E°_{cel} é igual a zero.

Considerando que o valor da concentração (ou atividade) do metal de valor a ser purificado é elevado – pois se trata de um metal, e não de uma liga – e que também a atividade do metal puro é – com mais razão ainda – aproximadamente igual à unidade, a determinação do potencial da *célula* por meio da equação de Nernst fornece

$$E_{cel} = E^{\circ} - [RT / nF] \ln(\sim 1)$$

$$E_{cel} = \sim 0 \text{ [V]}.$$

Logo, o valor do potencial a ser aplicado à célula – sob o ponto de vista da termoquímica – é muito pequeno.

10.5 Cinética do refino eletrolítico

Mais uma vez, equação de Butler-Volmer também é válida para descrição dos efeitos cinéticos do processo. Assim também, a voltagem será dada como resultado do somatório da contribuição dos diferentes fenômenos existentes na célula: (i) os sobrepotenciais de ativação e (ii) a queda ôhmica, e é bem maior do que os valores teóricos, chegando a atingir valores da ordem de alguns volts.

As relações entre a voltagem aplicada entre os eletrodos (desde que próximos e com um eletrólito de elevada condutividade elétrica) e a densidade de corrente que passa através da célula podem ser vistas na **Figura 10.1**. Ao contrário da redução eletrolítica, o *sobrepotencial de ativação* é usualmente pequeno. Uma vez vencida esta barreira, uma pequena voltagem já provoca a passagem da corrente elétrica, pois não há – como no caso da redução eletrolítica – uma voltagem de

¹ Parte do metal refinado retorna ao processo para constituir os 'cátodos de partida' formando uma espécie de 'loop' que, uma vez estabelecido, não absorve mais metal; há, contudo, necessidades contínuas de energia, etc. na sua produção.

² Para a sua eliminação são usados, entre outros, os processos de cristalização e redução eletrolítica.

decomposição a ser vencida, ou seja, $E_{cel} = -0$. A queda de tensão é, por isso, determinada praticamente apenas pelos sobrepotenciais e pela resistência ôhmica do circuito. Isso tudo significa, em última análise, que o 'consumo' de energia é baixo. Qualquer pequeno potencial aplicado à célula – desde que suficiente – tenderá a refinar o metal.

Da mesma forma, as limitações vistas na redução eletrolítica em meio aquoso – como a agitação do eletrólito – existem e influenciam na determinação da cinética do processo. Uma densidade de corrente limite, portanto, pode ocorrer, por exemplo, devido a um *sobrepotencial de concentração*.

10.6 Reator

O reator é a célula eletrolítica, muito semelhante àquela descrita na processo de redução eletrolítica de íons de soluções aquosas.

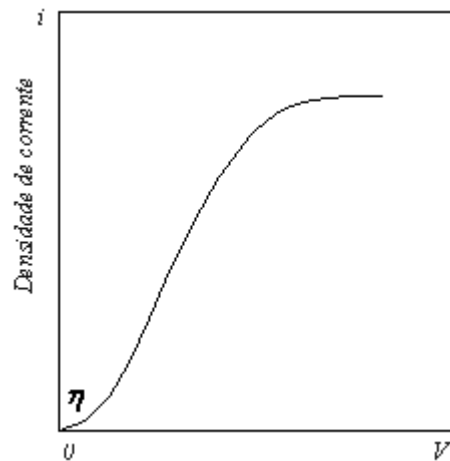


Figura 10.1. Comportamento da densidade de corrente em função da voltagem aplicada à célula para o refino eletrolítico de um metal; a *sobrevoltagem* assinalada é a de ativação

10.7 Principais problemas

Alguns dos problemas enfrentados no refino eletrolítico podem ser mencionados:

- acúmulo de impurezas no eletrólito;
- oclusão de impurezas no cátodo;
- passivação do ânodo em elevadas correntes; e
- curtos-circuitos *elétricos* na célula por causa de dendritas.

O eletrólito sofre uma 'limpeza' de tempos em tempos para acabar com impurezas e as dendritas são eliminadas pela inversão da polaridade na célula, quando então – pelo 'poder das pontas' – passam a se dissolver preferencialmente em relação ao restante do material depositado.