

## 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*<sup>1</sup> – se deposita o metal 'puro'.

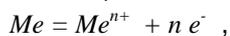
Com soluções aquosas, o refino permite a recuperação de metais preciosos e de outras impurezas como subprodutos. As impurezas muito nobres (Au, Pt) apresentam a tendência de não se dissolver no eletrólito, depositando-se no fundo da célula. De lá são coletadas como *lama anódica* e encaminhadas para 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 eletrólito<sup>2</sup> 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.

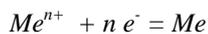
O refino eletrolítico é o principal método de refino para o Cu, Ni e algo do Pb produzido. Ele também é usado, em certa extensão, na purificação de outros metais como: Fe, Co, Sn, Ag e Au. A forma não-aquosa – ou seja, em sal fundido – é muito rara, e só foi empregada até agora no refino do alumínio,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

### 10.4 Termodinâmica do refino eletrolítico

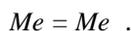
Para o refino eletrolítico do metal que constitui o ânodo, a f.e.m. necessária (dada pela equação de Nernst) é praticamente 'nula' pois, conforme se observa pelo equilíbrio, a reação anódica:



mais a reação catódica:



resulta em:



Assim, o valor de  $E^{\circ}_{cel}$  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

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

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

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

<sup>1</sup> 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.

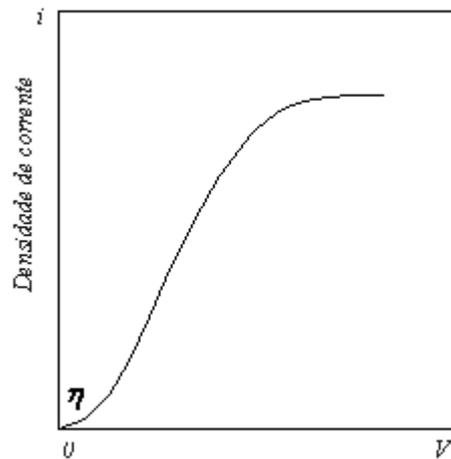
<sup>2</sup> Para a sua eliminação são usados, entre outros, os processos de cristalização e redução eletrolítica.

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.