

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS  
NA EXTRAÇÃO E ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS:  
ESTUDO DE CASO DA RECUPERAÇÃO ELETROLÍTICA DE  
COBRE PROVENIENTE DE RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL**

**TIAGO CORREIA MENDES**

**FLORIANÓPOLIS  
2013**



**TIAGO CORREIA MENDES**

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS  
NA EXTRAÇÃO E ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS:  
ESTUDO DE CASO DA RECUPERAÇÃO ELETROLÍTICA DE  
COBRE PROVENIENTE DE RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL**

Tese de Doutorado submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Co-Orientador: Prof. Dr. Luca Magagnin

**FLORIANÓPOLIS  
2013**



**TIAGO CORREIA MENDES**

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS  
NA EXTRAÇÃO E ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS:  
ESTUDO DE CASO DA RECUPERAÇÃO ELETROLÍTICA DE  
COBRE PROVENIENTE DE RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL**

Tese julgada e aprovada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
**Coordenador do CPGENQ**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnem

---

Prof. Dr. Elídio Angioletto

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elita Urano de Carvalho Frajndlich.



*Este trabalho é dedicado aos  
meus pais, Jelton e Zenaide, e  
à minha noiva Milia.*





## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Humberto Gracher Riella pela oportunidade, apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

À professora Dra. Elita Urano de Carvalho Frajndlich pelo recebimento e assistência nos ensaios eletroquímicos realizados no IPEN-USP.

Ao professor Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen por sua presença sempre alegre e incentivadora durante todos esses anos de trabalho.

Em especial ao meu co-orientador, professor Dr. Luca Magagnin da universidade “Politecnico di Milano”, que de forma extremamente atenciosa, profissional e amigável me recebeu durante o período de doutorado sanduíche na Itália e disponibilizou toda a estrutura necessária.

A todos do departamento da Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial ao secretário Edevilson da Silva, pela amizade estabelecida e pelo seu reconhecido trabalho junto ao programa de pós-graduação.

Ao pesquisador Rafael Henrique Lazzari do IPEN-USP, por disponibilizar seu tempo e por realizar algumas análises para caracterização das amostras.

Ao Professor Ricardo Antônio Francisco Machado por disponibilizar o equipamento de espectrofotometria de varredura no laboratório de controle de processos (LCP-UFSC).

Ao Professor Alfredo Tiburcio do Departamento de Química da UFSC por autorizar o uso do reômetro para medidas de viscosidade.

Aos meus colegas de trabalho e amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão (EQA/UFSC) por todo o auxílio e agradável convívio durante este período de curso.

Ao Centro Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma maneira, colaboraram para a realização deste trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais, Jelton e Zenaide, que desde cedo me ensinaram a importância da busca pelo conhecimento. E também por me ensinarem o caminho certo a seguir, sempre com muito carinho e dedicação, me permitindo visualizar os verdadeiros valores da vida. E finalmente, à minha noiva Milia Simielli, por sua fiel companhia, por suas palavras de apoio em momentos difíceis e pelo seu amor incondicional.



*“Às vezes, desanimados, pensamos que o pouco que fazemos não é senão, apenas uma gota no oceano. Mas o oceano seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

*Madre Teresa de Calcutá*



## RESUMO

O processo de extração e recuperação de metais é atualmente dominado pelo uso de solventes utilizando o meio aquoso. Muitos compostos como óxidos metálicos são insolúveis em solventes moleculares e geralmente são solúveis apenas na presença de ácidos, álcalis e outros compostos de natureza tóxica e agressiva. Os chamados solventes eutéticos extremos foram recentemente anunciados como líquidos iônicos capazes de dissolver uma série de sais e óxidos metálicos, podendo também ser aplicados na extração da celulose, eletropolimento e eletrodeposição de metais. Além disso, solventes desta natureza são constituídos por sais biodegradáveis, diminuindo o impacto ao meio ambiente. Neste contexto, este trabalho consiste no desenvolvimento de solventes específicos, mais precisamente, uma modificação dos solventes eutéticos. Dois solventes foram elaborados, estes foram então aplicados na extração e eletrodeposição de metais através de soluções sintéticas e de um resíduo sólido da indústria mineradora. Os resultados são promissores, os solventes sintetizados permitem um meio iônico capaz de dissolver uma gama de metais, permitindo uma recuperação seletiva de cobre através de métodos eletroquímicos.

**Palavras-chave:** líquidos iônicos, solventes eutéticos, cloreto de colina, eletrodeposição de cobre, eletrodeposição de metais.



## ABSTRACT

The process of extraction and recovery of metals is currently dominated by the use of solvents using the aqueous medium. Many compounds such as metal oxides are insoluble in molecular solvents and generally are soluble only in the presence of acids, alkalis and other compounds of aggressive and toxic nature. The so-called deep eutectic solvents have recently been announced as ionic liquids capable to dissolve a variety of metal oxides and salts; it can also be applied to the extraction of cellulose, metal electroplating and electropolishing. Furthermore, such solvents are constituted by biodegradable salts, reducing the impact on the environment. In this context, this work consists on the development of specific solvents, more precisely, a modification of the deep eutectic solvents. Two solvents were synthesized and applied for extraction and electrodeposition of metals through synthetic solutions and a solid residue from the mining industry. The results are promising, the synthesized solvents led to an ionic medium capable to dissolve a wide range of metals, enabling a selective recovery of copper through electrochemical methods.

**Keywords:** ionic liquids, deep eutectic solvents, choline chloride, electrodeposition of copper, electrodeposition of metals.





## LISTA DE ABREVIATURAS

[BMIM] <sup>+</sup>	Cátion 1-butil-3-metil-imidazólio
[EMIM] <sup>+</sup>	Cátion 1-etil-3-metil-imidazólio
[HMIM] <sup>+</sup>	Cátion 1-hexil-3-metil-imidazólio
[N <sub>1111</sub> ] <sup>+</sup>	Cátion tetrametilamônio
[N <sub>2222</sub> ] <sup>+</sup>	Cátion tetraetilamônio
$\Delta E_p$	Varição de potencial entre os picos (V)
A	Área (cm <sup>2</sup> )
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ânion tetrafluoroborato
C	Concentração do soluto na solução
ChCl	Cloreto de colina
DRX	Difração de raios X
EDS	Energia dispersiva de raios X
EG	Etilenoglicol
E <sub>p1/2</sub>	Potencial de meia onda
F	Constante de Faraday
FRX	Fluorescência de raio X
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
i <sub>p</sub>	Pico de corrente (A)
j	densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )
K	Condutividade elétrica (mS.cm <sup>-1</sup> )
LI's	Líquidos iônicos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Ânion hexafluorofosfato
R	Constante universal dos gases (8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Tf <sub>2</sub> N	Ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida
$\alpha$	coeficiente de transferência de carga
$\eta$	viscosidade (cP)
$\lambda$	comprimento de onda (nm)



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do ponto eutético em um diagrama de dois componentes. ....	39
Figura 2 - Representação esquemática de complexação ocorrendo quando um ácido de Lewis ou de Brønsted interage com um sal quaternário de amônio. ....	40
Figura 3 - Reação de complexação através de 1 mol de cloreto de colina (ChCl) e 2 mols de ureia a 80 °C. ....	41
Figura 4 - Peça de aço inox 316 em ChCl 1:2 Etilenoglicol (a) micrografia da peça após eletropolimento (b) micrografia da parte na polida (inferior) (c) micrografia da parte polida (superior). ....	53
Figura 5 - Recuperação do solvente: (a) Líquido usado (b) adição de água (1:1) (c) solvente recuperado após destilação. ....	54
Figura 6 - Esquema básico de uma célula eletrolítica. ....	59
Figura 7 - (a) Célula Eletroquímica de três eletrodos (b) Representação do circuito de uma célula com três eletrodos. ....	60
Figura 8 - Valores de potencial padrão ( $E^0$ ) expressos em volts (V). Condições: solução aquosa 1M a 25 °C e 1atm. ....	63
Figura 9 - (a) Modelo de Helmholtz para a dupla camada, sendo $q_M$ a densidade de carga em excesso no metal e $q_S$ a densidade de carga em excesso na solução. (b) Variação do potencial elétrico na solução em função da distância. ....	68
Figura 10 - Ilustração das fases de crescimento de um filme: nucleação inicial e secundária, formação e crescimento de ilhas, coalescência e formação de depósito ....	71
Figura 11 - Representação da forma do potencial imposto ao eletrodo de trabalho durante a obtenção de um voltamograma cíclico. ....	73
Figura 12- Voltamograma cíclico para um sistema reversível. ....	74
Figura 13 - Conjunto de perfis voltamétricos executados em sistema irreversível em diferentes taxas de varredura quando somente a espécie oxidada está presente em solução. ....	76
Figura 14 - Transiente de corrente ilustrativo utilizando a técnica de cronoamperometria. ....	78
Figura 15 - Fotografia após 40 min de reação para a síntese do solvente A. ....	81
Figura 16 - Diagrama esquemático do reômetro. ....	83
Figura 17 - Spindle em disco. ....	84
Figura 18 - Spindle cilíndrico. ....	84
Figura 19 - Geometria cone-placa. ....	85

Figura 20 - Copo do reômetro.....	86
Figura 21 - Spindles CPE-40 (esquerda) e CPE-41 (direita). ....	86
Figura 22- Reômetro Brookfield DV-III acoplado ao banho termostático. .....	87
Figura 23 - Eletrodos usados em voltametria cíclica e eletrodeposições. .....	88
Figura 24 - Potenciostato/Galvanostato EG&G com interface computacional utilizado na realização de voltametrias.....	89
Figura 25 - Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (PGSTAT 302N).89	
Figura 26 - Potenciostato/Galvanostato AMEL (modelo 553). ....	90
Figura 27 - Fotos do resíduo: (a) Ensacamento após secagem; (b) Sacos de uma tonelada para distribuição.....	94
Figura 28 - Amostra do resíduo após preparação.....	94
Figura 29 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) .....	98
Figura 30 - Difração de Raios X em retículo cristalino. ....	99
Figura 31 - Equipamento MEV acoplado com sonda de energia dispersiva de raios X (EDS).....	101
Figura 32 - Ilustração do princípio de fluorescência de raios X. ....	102
Figura 33 - Equipamento de fluorescência de raios-x (FRX) para identificação dos depósitos. ....	103
Figura 34 - Espectrofotômetro UV-VIS de varredura.....	105
Figura 35 - Condutividade dos solventes em função da temperatura..	108
Figura 36 - Viscosidade dos solventes A e B em função da temperatura. .....	109
Figura 37-Viscosidade em função da taxa de deformação nos solventes híbridos, viscosidades medidas em 25 °C.....	111
Figura 38 - Janela de potencial para o solvente A em eletrodos de Ti, Pt e Ni a uma taxa de varredura de 100 mV/s.....	113
Figura 39 - Janela de potencial para o solvente B em eletrodos de Ti, Pt e Ni a uma taxa de varredura de 100 mV/s.....	113
Figura 40 - Condutividade dos solventes em função da concentração de cobre.....	115
Figura 41 - Voltamograma do cloreto de cobre II no solvente A.....	117
Figura 42 - Voltamograma do cloreto de cobre II no solvente B.....	118
Figura 43 - Voltametria cíclica para ChCl/EG/ácido malônico (solvente A) a 70 °C em eletrodo de titânio em diferentes taxas de varredura...	119
Figura 44 - Voltametria cíclica para ChCl/EG/ureia (solvente A) CuCl <sub>2</sub> 0,3M a 70 °C em eletrodo de titânio em diferentes taxas de varredura. .....	120

Figura 45 - Gráfico do potencial catódico (Ep1c) versus log (V): (a) Solvente A + 0,3M CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (b) Solvente B + 0,3M CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.	121
Figura 46 - Corrente de pico Ip versus V <sup>1/2</sup> para a redução de 0,3 M de Cu <sup>2+</sup> em: (a) Solvente A (b) Solvente B.	122
Figura 47 - Voltametria cíclica de CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O em ChCl-etilenoglicol (1:2).	126
Figura 48 - Micrografias obtidas após eletrodeposição de cobre nos solventes A e B.	127
Figura 49 - Espectro EDS de cobre utilizando o solvente A após 1 h de deposição.	128
Figura 50 - Espectro EDS de cobre utilizando o solvente B após 1 h de deposição.	128
Figura 51 - Voltametria cíclica (a) AgCl 0,1M + solvente A (b) AgCl 0,6M + solvente A (c) AgCl 0,1M + solvente B (d) AgCl 0,6M + solvente B.	131
Figura 52 - Micrografias dos depósitos de prata (a) Solvente A: j =1,0 mA.cm <sup>-2</sup> (b) Solvente A: j =1,5 mA.cm <sup>-2</sup> (c) Solvente B: j=1,0 mA.cm <sup>-2</sup> (d) Solvente B: j =1,5 mA.cm <sup>-2</sup> .	134
Figura 53 - Difração de raio-x realizada com o resíduo industrial.	136
Figura 54 - Extração utilizando o solvente A (a) solvente após 48 horas de extração a 80 °C (b) solvente após filtração.	137
Figura 55 - Composição dos depósitos após eletrólise à corrente constante.	142
Figura 56 - Micrografias e espectros EDS realizados nos depósitos após eletrodeposição.	144
Figura 57 - Espectro de varredura (a) Solvente A + 0,7 mM Cu <sup>2+</sup> (b) ChCl:etilenoglicol + 0,5mM de Cu <sup>+</sup> e 0,5mM de Cu <sup>2+</sup> .	146
Figura 58 - Espectro de absorção por varredura da solução sintética de ferro (II) no solvente A e da solução com o solvente A após extração com o resíduo.	148
Figura 59- Voltametria cíclica (a) Solvente A após extração com o resíduo (b) Solvente A + FeCl <sub>2</sub> . Taxa de varredura: 50 mV/s.	152
Figura 60 - Micrografias e espectro EDS após eletrólise em diferentes potenciais (a) E = - 0,65V (b) espectro de a (c) E = - 0,85V (d) espectro de c.	154
Figura 61 - Composição dos depósitos após eletrodeposição potencioestática.	155
Figura 62 - Ensaios de cronoamperometria (a) E = - 0,65 V, t = 6h (b) E = - 0,85 V, t = 2h.	157



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais cátions e ânions usados em líquidos iônicos para deposição de metais.....	36
Tabela 2 - Dados de temperatura de congelamento para uma série de sais metálicos e amidas quando misturados com cloreto de colina (razão 2:1). .....	42
Tabela 3 - Condutividade e Viscosidade para uma variedade de líquidos iônicos a 25 °C. ....	44
Tabela 4 - Temperatura de fusão (°C) para diversos sais. ....	46
Tabela 5 - Densidades de líquidos iônicos a 25 °C. ....	48
Tabela 6 - Solubilidade de óxidos metálicos em misturas eutéticas de ChCl com ácido malônico (1:1), ureia (1:2) e etilenoglicol (1:2) após 48 horas. ....	56
Tabela 7 - Composição do solvente A e solvente B. ....	80
Tabela 8 - Concentração do sal de cobre II na preparação das amostras. ....	91
Tabela 9 - Concentração do sal de prata (AgCl) na preparação das amostras.....	92
Tabela 10 - Parâmetros para a eletrodeposição de cobre.....	124
Tabela 11 - Eficiência de deposição de cobre utilizando o solvente A. ....	125
Tabela 12 - Eficiência de deposição de cobre utilizando o solvente B. ....	125
Tabela 13 - Eficiência de deposição de prata utilizando o solvente A. ....	132
Tabela 14 - Eficiência de deposição de prata utilizando o solvente B. ....	132
Tabela 15 - Análise química do resíduo industrial. ....	135
Tabela 16 - Resultados de extração com o solvente A. ....	138
Tabela 17 - Resultados de extração com o solvente B. ....	139
Tabela 18 - Parâmetros utilizados na eletrodeposição de metais após extração com solvente A. ....	142
Tabela 19 - Eficiência catódica alcançada em diferentes densidades de corrente.....	150
Tabela 20 - Parâmetros utilizados na eletrodeposição potencioestática. ....	153
Tabela 21 - Eficiência catódica alcançada através do método potencioestático.....	158





## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>29</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	29
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>31</b>
3.1 Eletrodeposição em meios não aquosos .....	31
3.2 Fluidos Iônicos .....	32
3.3 Líquidos Iônicos .....	33
3.4 Eletrodeposição em líquidos iônicos .....	37
3.5 Solventes eutéticos .....	37
3.6 Propriedades Físicas de líquidos iônicos para aplicações eletroquímicas .....	44
3.6.1 Ponto de fusão .....	45
3.6.2 Efeito do raio iônico .....	45
3.6.3 Pressão de vapor .....	46
3.6.4 Viscosidade .....	47
3.6.5 Densidade .....	48
3.6.6 Condutividade Iônica .....	49
3.7 Aplicações dos Solventes Eutéticos .....	50
3.7.1 Aplicações Eletroquímicas .....	50
3.7.2 Eletrodeposição de metais .....	50
3.7.3 Eletropolimento usando líquidos iônicos .....	52
3.7.4 Processamento de metais e óxidos metálicos .....	54
3.8 Eletroquímica .....	57
3.8.1 Princípios e Conceitos .....	57
3.8.2 Reações de óxido-redução (redox) .....	60
3.8.3 Escolha dos potenciais .....	62
3.8.4 Lei de Faraday .....	63
3.8.5 Lei de Nernst .....	65
3.8.6 Modelos de dupla camada elétrica .....	65
3.8.7 Nucleação e Crescimento .....	69
3.8.8 Voltametria cíclica e cronoamperometria .....	72

<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>79</b>
4.1 <u>Primeira etapa</u> : Síntese dos Solventes híbridos e caracterização físico-química .....	79
4.1.1 Materiais .....	80
4.1.2 Síntese dos solventes híbridos.....	80
4.1.3 Técnicas de caracterização dos solventes.....	81
4.1.3.1 Condutividade dos solventes.....	81
4.1.3.2 Viscosidade dos solventes.....	82
4.2 <u>Segunda etapa</u> : Eletrodeposição de Cobre e Prata utilizando os solventes.....	87
4.2.1 Materiais .....	88
4.2.2 Eletrodeposição de cobre .....	90
4.2.3 Eletrodeposição de Prata.....	91
4.3 <u>Terceira etapa</u> : Estudo de Caso: Aplicação dos solventes na extração e recuperação eletrolítica seletiva de cobre utilizando o resíduo sólido industrial .....	92
4.3.1 Identificação do resíduo e preparação de amostras .....	93
4.3.2 Extração utilizando os solventes .....	95
4.3.3 Recuperação eletrolítica de cobre .....	95
4.4 Técnicas de caracterização de amostras .....	96
4.4.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) .....	96
4.4.2 Difração de Raios X.....	98
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com micro sonda de energia dispersiva de raios X .....	99
4.4.4 Fluorescência de raios X.....	101
4.4.5 Espectrofotometria de absorção na região UV-VIS .....	103
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>107</b>
5.1 <u>Primeira Etapa</u> : Caracterização dos solventes após síntese.....	107
5.1.1 Condutividade dos solventes híbridos.....	107
5.1.2 Viscosidade dos solventes híbridos.....	108
5.1.3 Janelas de potencial dos solventes .....	112
5.2 <u>Segunda Etapa</u> : Eletrodeposição de cobre e prata em soluções sintéticas.....	114
5.2.1 Comportamento dos solventes na presença de cobre II – Eletrodeposição.....	114
5.2.1.1 Condutividade dos solventes após adição do sal de cobre	115
5.2.1.2 Voltametria cíclica.....	116

5.2.1.3 Estudo da cinética no eletrodo do par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ utilizando os solventes .....	118
5.2.1.4 Eletrodeposição de cobre .....	123
5.2.1.5 Análises dos depósitos de cobre .....	127
5.2.2 Comportamento dos solventes na presença de prata ( $\text{AgCl}$ ) – Eletrodeposição .....	129
5.2.2.1 Voltametria cíclica do cloreto de prata após dissolução nos solventes .....	129
5.2.2.2 Eletrodeposição de prata.....	132
5.2.2.3 Caracterização dos depósitos de prata .....	133
5.3 <u>Estudo de Caso</u> : Recuperação eletrolítica de cobre utilizando o resíduo .....	135
5.3.1 Caracterização do resíduo .....	135
5.3.2 Extração dos metais presentes no resíduo utilizando os solventes .....	136
5.3.3 Eletrodeposição galvanostática .....	140
5.3.3.1 Identificação do número de oxidação (nox) das espécies em solução .....	145
5.3.3.2 Eficiência catódica.....	149
5.3.4 Eletrodeposição Potenciostática.....	151
5.3.4.1 Caracterização dos depósitos obtidos .....	153
5.3.4.2 Eficiência catódica.....	156
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>159</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>161</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos tem sido alvo de muitas pesquisas no que diz respeito à eletrodeposição de metais na última década. É de conhecimento que estes líquidos apresentam algumas vantagens quando comparados ao tradicional meio aquoso. A indústria em eletrodeposição e recobrimento de metais tradicionalmente faz o uso de soluções aquosas, isto se deve à alta solubilidade apresentada para sais metálicos, resultando em soluções altamente condutoras (HAERENS *et al.*, 2008).

No entanto, os processos atualmente disponíveis sofrem de um importante problema causado pela produção de hidrogênio gasoso durante a eletrólise aquosa. Durante a eletrodeposição em líquidos iônicos, ocorre uma insignificante produção de hidrogênio e os depósitos obtidos apresentarão melhores propriedades mecânicas (ENDRES, 2008). Em hidrometalurgia, ácidos ou álcalis são predominantemente usados para dissolver óxidos metálicos, sulfetos, silicatos e os processos futuros de obtenção requerem compostos que são perigosos para o meio ambiente, assim como o cianeto usado na obtenção de ouro, prata e cobre. Estudos recentes tem mostrado que líquidos iônicos possuem potencial como solventes na extração de metais e podem ser aplicados em diferentes metais através de suas matrizes minerais. Em adição, estes líquidos possuem insignificante pressão de vapor, alguns são atóxicos, possuem caráter biodegradável e muitos são altamente condutores quando comparados a eletrólitos baseados em soluções orgânicas (TIAN *et al.*, 2010).

Dentre os diversos líquidos iônicos disponíveis, um tipo particular conhecido como solventes eutéticos extremos vêm chamando a atenção nos últimos anos, seu caráter menos agressivo e sua capacidade em solubilizar haletos e óxidos metálicos faz com que estes líquidos sejam uma opção inovadora na remoção de metais. Estes solventes são também capazes de eletrodepositar uma série de metais, incluindo metais nobres e aqueles mais reativos.

Um dos problemas ambientais encontrado atualmente está relacionado com a produção de resíduos sólidos na indústria metalúrgica, vale destacar a geração do resíduo sólido durante a etapa de flotação no beneficiamento de ouro e prata, o material descartado gera grandes quantidades de resíduo contendo quantidades significativas de metais. Diante deste quadro, o desenvolvimento de um processo que permita tanto a descontaminação do material como o reaproveitamento dos metais

tem se apresentado como um desafio adicional. Neste contexto, esta pesquisa envolve o estudo da aplicação de solventes eutéticos modificados na extração e recuperação eletrolítica de metais. A modificação realizada na composição dos solventes visa principalmente à redução da viscosidade dos solventes, uma característica marcante de líquidos iônicos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal deste trabalho é a síntese de solventes específicos capazes de extrair e eletrodepositar o metal cobre proveniente de um resíduo sólido industrial

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Além do objetivo principal, destacam-se como objetivos específicos, mas não menos importantes:

- \_ Caracterização e avaliação dos solventes sintetizados;
- \_ Eletrodeposição de cobre a partir de soluções sintéticas de cloreto de cobre II hidratado;
- \_ Caracterização química e mineralógica do resíduo proveniente da indústria mineradora;
- \_ Estudar o efeito da concentração do resíduo adicionado aos solventes e avaliar a eficiência de extração;
- \_ Ajustar os métodos utilizados a fim de se obter cobre de maneira seletiva.





### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão apresentados generalidades e conceitos que facilitarão o acompanhamento do leitor nas apresentações e discussões dos temas abordados ao longo deste trabalho.

#### 3.1 Eletrodeposição em meios não aquosos

O primeiro experimento em eletrodeposição de metais data de 1805 quando o químico italiano Luigi Brugnatelli fez uso de uma pilha voltaica para depositar ouro (SCHLESINGER, 2000). Melhorias anos depois foram feitas por John Wright onde o uso de cianeto de potássio (KCN) levou o aparecimento de eletrólitos capazes de depositar prata e ouro formando depósitos aderentes. Este método, de forma relativamente similar, permanece amplamente usado até os dias de hoje, onde o íon cianeto ( $CN^-$ ) é o principal agente para a complexação dos metais. Embora inicialmente estes experimentos fossem meramente para fins decorativos, metais funcionais como níquel e cromo foram depositados por G. Bird em 1837 e Junot de Bessey em 1848 (DENNIS, 1993).

A indústria de eletrodeposição de metais é atualmente dominada pela deposição de cádmio, cobre, cromo, níquel, ouro, prata, zinco e algumas ligas cobre-zinco através de soluções aquosas. Outros metais são usualmente depositados utilizando plasma ou técnicas com vapores químicos. Tais técnicas são versáteis no sentido de permitir o recobrimento de diversos tipos de substratos (metais, plásticos, vidros, cerâmicas, etc.), porém apresentam alto custo e são difíceis de serem aplicadas em superfícies amplas e complexas. O uso de soluções aquosas tem dominado a eletrodeposição devido ao baixo custo, alta solubilidade dos sais de metais e altas taxas de transferência de massa. Há, entretanto, algumas limitações do uso de eletrólitos em base aquosa, como por exemplo, a limitada faixa do potencial de trabalho (cerca de 1,4 V), a fragilização por hidrogênio, a passivação do ânodo ou do cátodo, o uso de agentes complexantes como o cianeto e ainda os problemas ambientais associados com o tratamento de grandes volumes de água para remover metais e eletrólitos antes de retornar ao curso de água.

Dos metais citados acima, cádmio, níquel e cromo possuem problemas de toxicidade significativos. Em um cenário sustentável,

metais como alumínio, titânio e tungstênio surgem como novas alternativas. Estes metais são abundantes e apresentam excelentes resistência à corrosão. No entanto, é a estabilidade de seus óxidos, que faz com que estes metais se tornem difíceis de extrair à partir de seus minerais e de aplicá-los como revestimentos de superfície.

Por outro lado, existem outros solventes que podem ser usados, tanto iônico ou molecular, polares e não polares. Para fazer parte dos eletrólitos, solventes polares são os mais visados e pequenas moléculas do solvente são capazes de fornecer uma alta fluidez. No entanto, moléculas polares possuem elementos eletronegativos que por sua natureza os torna bons doadores de elétrons, estes irão fortemente se coordenar aos íons de metal tornando-os difíceis de se reduzir. Alguns dos metais mais eletropositivos foram depositados através de solventes orgânicos polares, mas estes oferecem poucas vantagens tecnológicas. Solventes orgânicos não polares, principalmente hidrocarbonetos aromáticos têm sido utilizados para a deposição de metais. Estes solventes dotam de uma ampla janela de potencial mas sofrem de uma baixa condutividade. Um exemplo é processo SIGAL, o qual foi desenvolvido no final dos anos 80 visando a deposição do alumínio a partir do tolueno. Como fonte de alumínio é usado o trietil alumínio, o qual é pirofórico, esta propriedade combinada com a alta inflamabilidade do solvente fez com que o processo se tornasse difícil de ser executado (PELED *et al.*, 1976).

### 3.2 Fluidos Iônicos

Uma alternativa aos solventes moleculares é o uso de fluidos iônicos. Materiais iônicos usualmente fundem em altas temperaturas devido às suas altas energias reticulares. Sais fundidos a altas temperaturas tem sido extensivamente usados para a obtenção de metais como lítio, sódio, titânio e alumínio em temperaturas de até 1000 °C (GRJOTHEIM *et al.*, 1982). Eles possuem amplas janelas de potencial, altas condutividades e altas solubilidades para os sais de metais, na verdade, eles possuem as principais vantagens das soluções aquosas mas superam as principais limitações do meio aquoso. Todavia, sofrem de algumas dificuldades operacionais que limitam o uso de alguns substratos para a eletrodeposição.

Uma opção frente aos sais fundidos a altas temperaturas é o uso de uma substância a qual se funde em temperaturas mais baixas. Neste sistema, estima-se que o ponto de fusão de uma substância iônica está relacionado com o tamanho iônico, e se os íons são volumosos o bastante, o material eventualmente fundirá sob condições ambientes. Uma quantidade significativa de trabalhos foram realizados no final do século XX e início do século XXI com o objetivo de desenvolver sais fundidos a baixas temperaturas (WASSERSCHIED, 2003; WELTON, 1999; EARLE *et al.*, 2000; WASSERSCHIED & WELTON, 2002, CHIAPPE *et al.*, 2005). Um dos principais objetivos foi a deposição de alumínio em temperaturas mais baixas, o eletrólito utilizado constituía de misturas eutéticas de  $\text{Li}^+/\text{K}^+/\text{AlCl}_3$  as quais possuem ponto de congelamento por volta de 100 °C (Lantelme *et al.*, 1988). Estes baixos pontos de congelamento surgem devido aos volumosos ânions clooroaluminatos ( $\text{AlCl}_4^-$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ) que se formam em misturas eutéticas possuindo baixas energias reticulares. O uso de sais quaternários de amônio, particularmente sais de piridínio e imidazólio, têm deslocado o ponto de congelamento para condições ambientes. O termo *líquidos iônicos* foi denominado para distinguir estes fluidos iônicos de temperaturas mais baixas daqueles de altas temperaturas (EARLE *et al.*, 2000).

### 3.3 Líquidos Iônicos

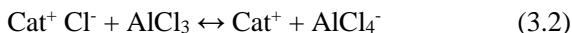
A definição reconhecida de um líquido iônico é “todo material iônico o qual é líquido à temperatura de até 100 °C”. Mas esta definição ainda deixa uma questão importante sobre o que constitui um material iônico. Alguns autores limitam a definição para cátions com ânions discretos ( $\text{BF}_4^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ). Esta definição exclui o trabalho em sistemas com clooroaluminatos e outros sistemas eutéticos e é considerada, portanto, insatisfatória.

Líquidos iônicos tem também sido classificados em líquidos de primeira e segunda geração (WELTON, 1999), onde líquidos da primeira geração são aqueles baseados em eutéticos e líquidos da segunda geração são aqueles que possuem ânions discretos (CHIAPPE *et al.*, 2005). Alguns autores tem procurado dividir os líquidos da primeira geração em tipos separados dependendo da natureza do agente complexante (ácido de Lewis ou de Bronsted-Lowry) (ABBOTT *et al.*, 2006). Embora haja alguma controvérsia se eutéticos utilizando ácido de Bronsted constituem

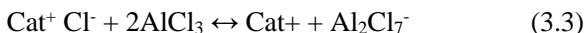
líquidos iônicos, há autores que buscam ampliar a descrição destes líquidos para incluir materiais tais como sais hidratados de alguns metais (XU *et al.*, 2003).

Em geral, líquidos iônicos se formam porque a carga nos íons é deslocada, resultando em uma redução da energia do retículo cristalino. A maioria dos líquidos iônicos são descritos pelo seguinte equilíbrio: Cátion + ânion + agente complexante  $\leftrightarrow$  cation + complexo aniônico (3.1)

Certa confusão surge quando se diz respeito da magnitude da constante de equilíbrio. Para ânions discretos como o tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ) e até mesmo para o bis(trifluorometilsulfonyl)imida ( $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})^-$ ), o equilíbrio encontra-se à direita da equação (3.1). Para alguns líquidos baseados em eutéticos, o equilíbrio também tende para a direita, por exemplo:



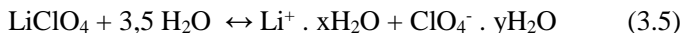
Mas a adição de mais ácido de Lewis produz outras espécies aniônicas.



As espécies formadas entre o ânion e o agente complexante se tornam mais fracas quando o ácido de Bronsted (ex. ureia) é usado (ABBOTT *et al.*, 2006).



Segundo XU (2006), no extremo, a água pode atuar como um bom ácido de Bronsted e no limite, sais hidratados podem atuar como líquidos iônicos.



Um dos pontos de partida para a eletrodeposição de metais utilizando líquidos iônicos surgiu com a síntese do brometo de N-etilpiridínio com  $\text{AlCl}_3$  (1:2) por Jurley e Wier em 1951. Esta constituía uma solução eutética a 20 °C e foi usada para a deposição de alumínio. Usando a teoria do orbital molecular, WILKES e colaboradores (1982) desenvolveram o seguinte líquido iônico,  $\text{AlCl}_3$ :1-etil,3-metilimidazólio (EMIM) o qual é líquido à temperatura ambiente através da faixa de 33-67% de  $\text{AlCl}_3$ . Além disso, esta primeira geração de líquidos iônicos

apresentava valores de viscosidade significativamente menores quando comparada com líquidos à base de piridínio, por este motivo o cátion imidazólio (IM) vem dominando os trabalhos na literatura.


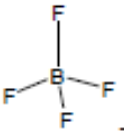
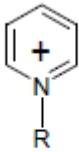
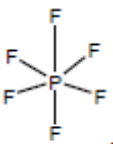
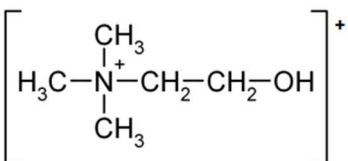
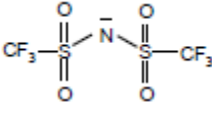
Ânions discretos ou líquidos iônicos da “segunda geração” são constituídos por ânions simples, ao contrário de uma mistura de ânions em equilíbrio. Sua descoberta é atribuída por WILKES e ZAWOROTKO (1992) onde produziram o tetrafluoroborato de 1-etil-3metil imidazólio e acetato de 1-etil-3metil imidazólio pela primeira vez. Esta classe de líquidos tem crescido muito desde então. Ânions como  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$  foram inicialmente usados devido as suas amplas janelas de potencial (FULLER *et al.*, 1997), entretanto, estes foram constatados de se hidrolisarem lentamente liberando ácido fluorídrico. Líquidos utilizando ânions mais hidrofóbicos como trifluorometilsulfonato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) e bis-trifluorometilsulfonilimida [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ] posteriormente se tornaram mais populares, a janela de potencial destes líquidos são extremamente amplas, tornando possível a deposição de metais altamente reativos (ENDRES, 2007).

Como já mencionado, líquidos iônicos são sais que se apresentam na forma líquida em temperaturas de até 100 °C. Geralmente um dos componentes é orgânico, mais comumente o cátion, onde seus íons possuem baixo grau de simetria. Através de uma escolha criteriosa dos componentes é possível ajustar as propriedades do líquido para fins específicos. Em geral líquidos iônicos:

- São bons solventes para materiais orgânicos e não orgânicos.
- São imiscíveis em diversos solventes orgânicos proporcionando uma alternativa polar para sistemas bifásicos.
- Possuem baixas pressões de vapor.

Uma variedade de cátions e ânions usados em líquidos iônicos está relacionada na literatura, mas para aplicações em eletrodeposição de metais somente uma pequena parcela tem sido usada. Alguns dos principais íons são mostrados na tabela 1. A possibilidade de escolher um possível ligante como componente permite controlar a especiação química, sendo assim, a diversidade de espécies que podem ser formadas em líquidos iônicos são extensamente maiores do que em meio aquosos (WASSERSCHIED, 2003).

**Tabela 1** - Principais cátions e ânions usados em líquidos iônicos para deposição de metais.

Cátions comuns	Ânions discretos
 <p> <math>R_1 = \text{CH}_3</math> <math>R_2 = \text{Et}</math> emim<sup>+</sup>  <math>R_2 = \text{Bu}</math> bmim<sup>+</sup>  <math>R_2 = \text{Hex}</math> hmim<sup>+</sup> </p> <p>Imidazólio e seus radicais</p>	 <p>Tetrafluoroborato</p>
 <p><math>R = \text{CH}_3</math> BPY<sup>+</sup></p> <p>Metil-butil-piridínio</p>	 <p>Hexafluorofosfato</p>
 <p>Colina</p>	 <p>Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup></p> <p>Bis(trifluorometilsulfonil)imida</p>

Líquidos iônicos também têm sido reportados como solventes “ecológicos” ou “sustentáveis”, notavelmente devido às suas baixas pressões de vapor quando comparados às alternativas moleculares. Os credenciais sustentáveis desta metodologia podem também ser significantes na redução dos níveis aquosos que deveriam ser processados. Alguns líquidos são projetados para conter íons os quais são conhecidos por apresentar baixa toxicidade e estes incluem os imidazólios, aminoácidos e colina, embora somente o último tenha sido extensivamente aplicado para a eletrodeposição de metais (GATHERGOOD, 2006).

### 3.4 Eletrodeposição em líquidos iônicos

O uso de líquidos iônicos anuncia não só a capacidade de eletrodepositar metais que são impossíveis de serem reduzidos em soluções aquosas, mas também a capacidade de manipular a química de óxi-redução e controlar as características de nucleação. Uma razão inicial no uso de líquidos iônicos é a habilidade de obter ampla janela de potencial, onde janela de potencial entende-se pela faixa de potencial na qual o eletrólito suporte não é degradado através da oxidação de seus constituintes no ânodo e/ou sua redução no cátodo. Alguns líquidos iônicos possuem janelas bastante altas chegando até 4,15 V para o hexafluorofosfato de 1-butil,3-metilimidazólio [BMIM (PF<sub>6</sub>)] em eletrodo de platina e 5,5 V para o bis(trifluorometilsulfanil)imida de 1-butil,1-metil pirrolidina [BMP(TF<sub>2</sub>N)] em eletrodo de carbono vítreo (SCHRODER *et al.*, 2000). A importância da janela de potencial é bem conhecida através de processos aquosos onde a evolução de hidrogênio é perigosa e pode levar a depósitos quebradiços (fragilização por hidrogênio). Líquidos iônicos podem sofrer alterações químicas e conseqüentemente são destruídos caso os limites de potenciais não forem considerados. A ampla janela de potencial destes líquidos torna possível a eletrodeposição de metais reativos os quais não podem ser reduzidos em outros meios, como exemplo pode-se citar o alumínio, magnésio, germânio e silício (FREYLAND *et al.*, 2003 ).

### 3.5 Solventes eutéticos

Os requisitos para que líquidos iônicos sejam utilizados em larga escala para deposição de metais são as seguintes condições:

- Baixo custo
- Não tóxico
- Não sensível à água

A maioria dos ânions discretos não atinge todos estes critérios e é por este motivo que líquidos iônicos baseados em eutéticos provavelmente serão os escolhidos para serem aplicados em eletrodeposição de grande escala.

Os sistemas eutéticos que foram estudados até o momento podem ser expressos pela seguinte fórmula geral:

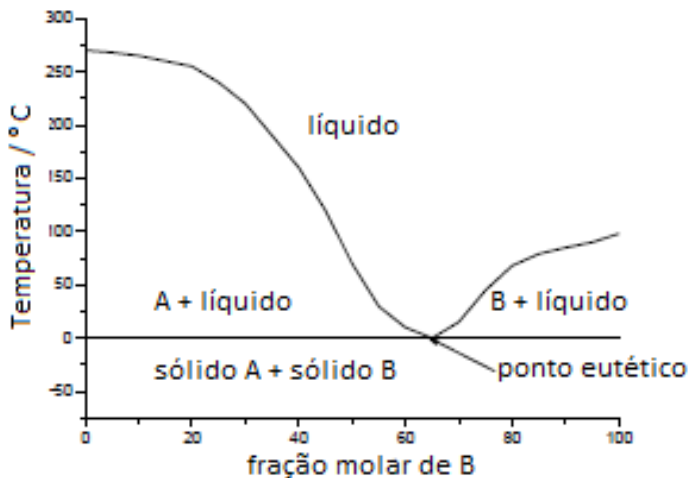


Onde  $\text{Cat}^+$  é em princípio qualquer cátion amônio ou fosfônio,  $\text{X}^-$  é geralmente um ânion haleto (usualmente  $\text{Cl}^-$ ). Os eutéticos são baseados no equilíbrio estabelecido entre  $\text{X}^-$  e  $\text{Y}$  (ácido de Lewis ou Bronsted) e  $z$  refere-se ao número de moléculas de  $\text{Y}$  que complexa  $\text{X}^-$ .

O ponto de fusão de uma mistura de dois componentes é dependente do tamanho das interações entre os componentes. Para misturas ideais (componentes que não interagem entre si) o ponto de congelamento variará linearmente com a fração molar enquanto desvios negativos podem ocorrer quando os componentes interagem fortemente entre si. Este fenômeno é descrito esquematicamente na figura 1. A composição na qual o ponto de congelamento ocorre na temperatura mais baixa possível é conhecida como ponto eutético e caracteriza também o ponto onde todos os componentes cristalizam simultaneamente através da solução. A palavra eutético vem do grego *eutektos* que tem o significado de facilmente fundida.



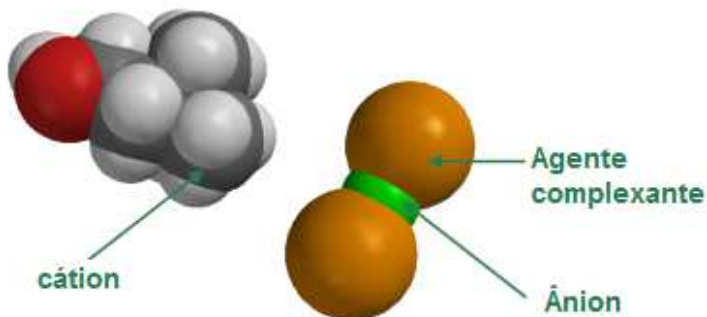
Figura 1- Representação esquemática do ponto eutético em um diagrama de dois componentes.



Fonte: adaptado de (ENDRES, 2007).

Embora o primeiro líquido iônico fosse reportado por volta de 1950, foi apenas nos anos 90 que outros sais metálicos foram usados para formar líquidos iônicos. Trabalhos realizados por ABBOTT *et al.*, (2008) mostraram que misturas eutéticas de haletos de zinco e haletos quaternários de amônio também possuíam pontos de fusão próximos à temperatura ambiente. Esta descoberta foi então estendida para uma variedade de outros sais e compostos orgânicos que formam misturas eutéticas com sais quaternários de amônio. Esta área tem recebido comparativamente menos atenção quando comparada aos cloroaluminatos e ânions discretos, mas o princípio é simples no sentido que o agente complexante apenas necessita ser capaz de complexar o ânion do sal para efetivamente deslocalizar a carga e diminuir a interação com o cátion (ENDRES, 2007). Uma representação esquemática está representada na figura abaixo.

Figura 2 - Representação esquemática de complexação ocorrendo quando um ácido de Lewis ou de Brønsted interage com um sal quaternário de amônio.



Fonte: adaptado de (ABBOTT, 2001).

Uma das principais vantagens destes tipos de líquidos é sua fácil sintetização. A formação do líquido é geralmente endotérmica e requer agitação moderada dos componentes com aquecimento brando. Outra vantagem é que eles são insensíveis à água, o que é muito importante para práticas em eletrodeposição.

Os líquidos iônicos descritos podem ser subdivididos em três tipos dependendo da natureza do agente complexante usado.

Eutético tipo I:  $Y = MCl_x$ ,  $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$

Eutético tipo II:  $Y = MCl_x \cdot yH_2O$ ,  $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$

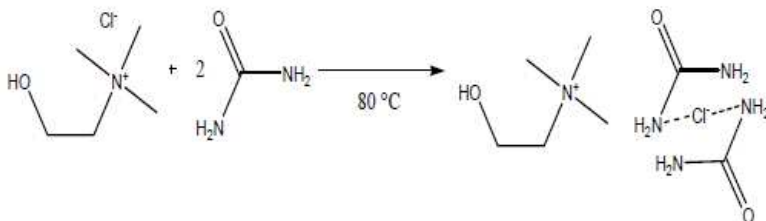
Eutético tipo III:  $Y = RZ$ ,  $Z = CONH_2, COOH, OH$

Até o momento, as espécies catiônicas têm sido baseadas somente em piridínio, imidazólio e sais quaternários de amônio. Em geral, assim como os cloroaluminatos e ânions discretos, os líquidos baseados em imidazólio possuem viscosidades e pontos de congelamento mais baixos e condutividades mais altas.

A principal novidade dos eutéticos tipo III é que eles usam um simples doador de hidrogênio para complexar o ânion (geralmente  $Cl^-$ ). A grande maioria dos trabalhos realizados até o momento tem focado como doadores as simples amidas, alcoóis e ácidos carboxílicos. Os primeiros eutéticos reportados foram aqueles baseados entre cloreto de colina ( $ChCl$ ) e amidas como ureia e acetamida (ABBOTT *et al.*, 2004).

Estes materiais vêm sendo chamados de solventes eutéticos extremos para diferenciar dos líquidos iônicos que utilizam ânions discretos. Um eutético se forma quando existe uma grande interação entre duas espécies na mistura. Um exemplo é a mistura cloreto de colina:ureia. Por si só, estes dois componentes possuem ponto de congelamento de 303 °C e 135 °C respectivamente. Ao combinar estes dois compostos em uma proporção de 1:2 (cloreto de colina:ureia), o produto formado possui temperatura de congelamento de 12 °C, gerando uma queda no ponto de congelamento de 178 °C, a figura 3 mostra a reação do cloreto de colina com o agente complexante ureia. Como comparação, a queda do ponto de congelamento para o sistema cloreto de colina (ChCl):(ZnCl<sub>2</sub>) cloreto de zinco é significativamente maior (272 °C) devido às ligações covalentes formadas no sal do metal (ABBOTT *et al.*, 2004). A tabela 2 traz alguns exemplos de ponto de congelamento de alguns líquidos e a variação do mesmo em função do agente complexante utilizado.

Figura 3 - Reação de complexação através de 1 mol de cloreto de colina (ChCl) e 2 mols de ureia a 80 °C.



Fonte: (SHAMSURI, 2010).

A principal razão do cloreto de colina ser um sal amplamente usado é que este é um sal quaternário de amônio assimétrico e contém um grupo funcional polar. A natureza assimétrica desta molécula e o grupo funcional polar fazem com que o ponto de congelamento seja reduzido. Publicações vêm sendo recentemente apresentadas no que diz respeito ao cloreto de colina (ChCl), especialmente devido à sua natureza não tóxica e por ser um reagente prontamente disponível, pois o cátion colina faz

parte do complexo B de vitaminas e o cloreto de colina é um importante aditivo para ração animal, especialmente para frangos e peixes. Seu uso comum decorre em parte por sua simples manufatura, uma reação gasosa eficiente entre trimetilamina, óxido de etileno e ácido clorídrico na qual não produz resíduos indesejáveis.

Tabela 2 - Dados de temperatura de congelamento para uma série de sais metálicos e amidas quando misturados com cloreto de colina (razão 2:1).

		$T_f/^\circ\text{C}$	$T_f^*/^\circ\text{C}$	$\Delta T_f/^\circ\text{C}$
Tipo 1	ZnCl <sub>2</sub>	24	283	259
	SnCl <sub>2</sub>	37	246	209
	FeCl <sub>3</sub>	65	306	241
Tipo 2	CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	4	83	79
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	10	117	107
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	16	86	70
	LaCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	6	91	85
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	48	100	52
Tipo 3	Ureia	12	134	122
	1 Metil Ureia	29	93	64
	1,3 Dimetil Ureia	70	102	32
	1,1 Dimetil Ureia	149	180	31
	Thiourea	69	175	106
	Acetamida	51	80	29
	Benzamida	92	129	37

$T_f$ : temperatura de congelamento da mistura líquida,  $T_f^*$ : temperatura de fusão da substância pura Fonte: Adaptado de (ENDRES, 2008).

Para doadores de ligação de hidrogênio monofuncionais (ex. ureia, ácido fenilpropionico), o ponto eutético ocorre em 67% em mol do doador, para doadores bifuncionais (ex. ácido oxálico e ácido malônico) o ponto eutético ocorre em 50% em mol, e para doadores como ácido cítrico o ponto eutético ocorre em 33% em mol. A existência de ligação de hidrogênio em misturas de ChCl/ureia podem ser observadas através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). O espectro de HOESY da estrutura HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F.2(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO mostra intensa correlação entre o íon fluoreto e prótons NH<sub>2</sub> proveniente da

molécula de ureia (ABBOTT *et al.*, 2003). Alguns complexos aniônicos têm sido identificados utilizando espectroscopia de massa por bombardeamento atômico rápido (FAB-MS). O uso desta técnica evidencia que o doador de ligações de hidrogênio está fortemente coordenado ao ânion cloreto. Em uma mistura de um mol de  $\text{ChCl}$  com dois mols de ureia (1 $\text{ChCl}$  : 2 ureia), a presença de cloreto com uma ou duas moléculas de ureia foram observadas.

O ponto de congelamento das misturas sais-doadores de hidrogênio será dependente das energias reticulares do sal e do doador e como estes são contrabalanceados pela interação ânion-doador. Para um dado sal quaternário de amônio, a energia reticular do doador estará relacionada com a interação ânion-doador e, portanto, para uma primeira aproximação, a depressão do ponto de congelamento será a medida da mudança de entropia. Ultimamente, têm sido demonstrado que a depressão do ponto de congelamento correlaciona de forma satisfatória com a composição (fração molar) do doador de ligação de hidrogênio na mistura. (ABBOTT *et al.*, 2004).

As menores viscosidades e as mais altas condutividades são alcançadas quando se utilizam doadores à base de dióis. Acredita-se que as interações relativamente fracas entre o álcool e o cloreto significam que parte do glicol é capaz de se mover, reduzindo assim a viscosidade do líquido. Além disso, os líquidos baseados em glicol também tendem a apresentar janelas de potenciais mais amplas (HARRIS, 2009). A tabela 3 apresenta medidas de viscosidades e condutividades para uma série de líquidos iônicos.

No presente trabalho, o líquido iônico que atuará como solvente é uma modificação do eutético do tipo III, os principais motivos do uso dos eutéticos deste tipo e suas modificações serão apresentados mais adiante.

**Tabela 3** - Condutividade e Viscosidade para uma variedade de líquidos iônicos a 25 °C.

Cátion	Ânion	K / mS.cm <sup>-1</sup>	η / cP
EMIM	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	14	32
EMIM	N(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	8,4	28
BMIM	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3,5	180
BuMePy	N(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,2	85
Colina	Zn <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0,02	76000
Colina	CrCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,37	2346
Colina	CoCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,7	392
Colina	Cl.2urea	0,75	632
Colina	Cl.2propanodiol	2,2	89
Acetilcolina	Cl.2propanodiol	0,51	117
Colina	Cl.ácido malônico	0,36	3340
Colina	Cl.2etilenoglicol	7,6	36

Fonte: Adaptado de (ENDRES, 2008).

### 3.6 Propriedades Físicas de líquidos iônicos para aplicações eletroquímicas

Embora recentemente tenha havido muitos estudos de estudos sobre líquidos iônicos, somente uma pequena parte traz estudos sobre suas propriedades e características básicas. Há infinitas possibilidades para o design (síntese) de líquidos iônicos, pois cada substituição de um determinado componente na estrutura iônica pode resultar em um líquido com características bastante diversas. Entretanto, o conhecimento das principais propriedades físico-químicas que envolvem estes líquidos são muito importante no que diz respeito à caracterização do eletrólito e/ou solvente obtido. A seguir encontra-se um resumo das principais propriedades de líquidos iônicos. Alguns não estão diretamente relacionados com a eletroquímica, porém são indispensáveis para descrever um determinado líquido.

### 3.6.1 Ponto de fusão

Líquidos iônicos são diferenciados dos típicos sais inorgânicos por seus baixos pontos de fusão ( $T_f$ ). Sais meramente inorgânicos possuem uma alta temperatura de fusão, em torno de 1000,0 °C, reflexo da alta energia reticular, isto é, a  $T_f$  é atribuída à forte atração eletrostática entre os íons. Por serem compostos orgânicos, as interações de van der Waals, as ligações de hidrogênio e as interações  $\pi$ - $\pi$  estão presentes de forma adicional nos componentes iônicos. Estas interações afetam a temperatura de fusão dos líquidos. Do mesmo modo, o design estrutural dos componentes iônicos no âmbito de enfraquecer a interação eletrostática e outras interações pode diminuir o ponto de fusão. Entretanto, ainda é difícil prever a  $T_f$  para qualquer sal através de sua estrutura.

### 3.6.2 Efeito do raio iônico

Quando íons possuem cargas equivalentes, a interação eletrostática diminui com o aumento do raio iônico, isto porque a densidade de carga na superfície diminui com o aumento do raio, assim como a separação entre os íons também aumenta. A interação eletrostática de íons maiores é, portanto, mais fraca, e deste modo os sais possuem pontos de fusão mais baixos. A tabela 4 mostra a  $T_f$  de alguns sais e seus respectivos raios iônicos (BONHOTE *et al.*, 1996). Em geral, sais orgânicos possuem  $T_f$  mais baixas quando comparados a sais inorgânicos devido seus íons serem maiores (tabela 4). Entretanto, o cátion tetraetilamônio ( $[N_{2222}]^+$ ) é maior do que o cátion 1-etil-3-metilimidazólio ( $[EMIM]^+$ ), mas os sais de ( $[N_{2222}]^+$ ) apresentam  $T_f$  maiores do que os sais de  $[EMIM]^+$ . Este é um típico exemplo que ilustra o caso onde a temperatura de fusão não depende somente da interação eletrostática. Embora o deslocamento da carga também contribua para a diminuição da interação eletrostática, a existência de orbitais  $\pi$  é importante no que diz respeito à diminuição da temperatura de fusão.

**Tabela 4** - Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ) para diversos sais.

Cátion	Ânion				
	$\text{Cl}^-$ (1,81 Å)	$\text{Br}^-$ (1,96 Å)	$\text{I}^-$ (2,20 Å)	$\text{BF}_4^-$ (2,29 Å)	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (3,25 Å)
$\text{Na}^+$ (1,02 Å)	808	747	662	384	
$\text{K}^+$ (1,38 Å)	772	734	685	384	
$\text{Cs}^+$ (1,67 Å)	645	636	621	530	
$[\text{N}_{1111}]^+$	420	230	230		
$[\text{N}_{2222}]^+$ (3,35 Å)	>300	285	300	72	104
$[\text{EMIM}]^+$ (3,04 Å)	87	77	78	11	-15

Raio iônico é dado em parênteses,  $[\text{N}_{1111}]^+$ , cátion tetrametilamônio;  $[\text{N}_{2222}]^+$ , cátion tetraetilamônio;  $[\text{EMIM}]^+$ , cátion 1-etil-3-metil-imidazólio. Fonte: adaptado de (BRONHOTE *et al.*, 1996).

### 3.6.3 Pressão de vapor

A pressão de vapor de líquidos iônicos (Li's) é substancialmente zero em condições ambientes. Portanto Li's têm sido reconhecidos como líquidos não voláteis a pressões normais. Entretanto, é de conhecimento experimental que alguns líquidos evaporam sob aquecimento. YOSHISAWA *et al.* (2003) apontou que o equilíbrio ácido-base destes líquidos se desequilibra sob aquecimento e podem gerar ácidos e bases voláteis. Baseado nesta observação, MACFARLANE *et al.* (2006), recentemente mostrou que Li's preparados por neutralização (um exemplo é o metanoato de N-metilpiridínio) podia ser destilado 100% a  $70^{\circ}\text{C}$ . Li's destiláveis podem, portanto, serem preparados por neutralização de bases e ácidos voláteis. Por outro lado, em geral, Li's compostos por cátions quaternários de amônio não apresentam tal comportamento em equilíbrio. Estes líquidos geralmente se decompõem sob alto aquecimento sem apresentar evaporação.



### 3.6.4 Viscosidade

A viscosidade dos fluidos surge a partir do atrito interno do fluido e manifesta-se externamente como a resistência do fluido a escoar. No que diz respeito à viscosidade, há duas classes de fluidos, os Newtonianos e os não newtonianos. Fluidos Newtonianos possuem viscosidade constante independente da taxa de deformação aplicada. Líquidos puros de baixo peso molecular são bons exemplos de fluidos Newtonianos. Fluidos não newtonianos não possuem viscosidade constante, podendo apresentar maior ou menor viscosidade sob aplicação de uma deformação. Polímeros, suspensões coloidais e emulsões são exemplos de fluidos não newtonianos (VAN WAZER, 1963). Até o momento, pesquisadores têm tratado líquidos iônicos como fluidos Newtonianos, e não há nenhuma informação publicada indicando a existência de líquidos iônicos não newtonianos.

A viscosidade é usualmente reportada como viscosidade absoluta ( $\eta$ ) ou viscosidade cinemática ( $\nu$ ). Viscosidade cinemática é simplesmente a viscosidade absoluta normalizada pela densidade do fluido. A relação entre viscosidade absoluta ( $\eta$ ), densidade ( $\rho$ ) e densidade cinemática ( $\nu$ ) é dada por:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.7)$$

A unidade de viscosidade absoluta é o Poise ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) enquanto a unidade da viscosidade cinemática é o Stokes ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). Devido ao grande tamanho dos íons dos líquidos iônicos, as viscosidades absolutas destes são usualmente expressas em centipoise (cP) e a viscosidade cinemática em centistokes (cSt).

Como um grupo, líquidos iônicos são mais viscosos que a maioria dos solventes moleculares. Viscosidades de líquidos iônicos à temperatura ambiente variam de 10 cP podendo ultrapassar 500 cP. Para efeitos de comparação, a viscosidade da água, etilenglicol e glicerol à temperatura ambiente é de 0,890 cP, 16,1 cP e 934 cP respectivamente (LINDE, 2006).

A viscosidade de diversos líquidos iônicos é fortemente dependente da temperatura. Por exemplo, a viscosidade do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio aumenta 27% com uma variação de 5 °C entre 25 e 20 °C (BAKER *et al.*, 2003).

De forma geral, a viscosidade de Li's é tipicamente 10 a 100 vezes maior que a viscosidade da água e outros solventes orgânicos devido às interações eletrostáticas e outras forças interativas. O grau de dissociação dos sais é também outro fator que pode influir na viscosidade do líquido (MIZUMO *et al.*, 2004).

### 3.6.5 Densidade

A densidade é talvez a propriedade física mais direta e inequívoca de líquidos iônicos para ser determinada. Tomando uma balança analítica de qualidade e um bom recipiente de vidro, a densidade de um líquido iônico pode ser determinada gravimetricamente, isto é, a amostra pode ser pesada. Já que Li's são compostos apenas por íons, quase todos são mais densos do que a água, geralmente atingindo a faixa de 1,0 a 1,6 g.cm<sup>-3</sup> dependendo de sua estrutura. A tabela 5 traz alguns valores de densidades para diferentes líquidos iônicos, mais especificamente para líquidos à base de cátions imidazólio e colina.

**Tabela 5** - Densidades de líquidos iônicos a 25 °C.

Cátion	Ânion	$\rho$ / g.cm <sup>-3</sup>
[EMIM] <sup>+</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1,28
[EMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,28
[EMIM] <sup>+</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	1,56
[BMIM] <sup>+</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	1,37
[EMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,21
[HMIM] <sup>+</sup>	[Cl] <sup>-</sup>	1,03
[HMIM] <sup>+</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	1,31
[HMIM] <sup>+</sup>	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	1,37
Colina	Cl.2 ureia	1,19
Colina	Cl. 2 etilenoglicol	1,23
Colina	Cl. ácido malônico	1,11

[HMIM]<sup>+</sup>: 1-hexil-3-metil-imidazólio, [EMIM]<sup>+</sup>: 1-etil-3-metil-imidazólio, [BMIM]<sup>+</sup>: 1-butil-3-metil-imidazólio. Fonte: Adaptado de (ENDRES, 2008).

A densidade aparentemente diminui com o aumento do radical alquila em cátions do tipo imidazólio (DZYUBA *et al.*, 2002). Em geral, a densidade de sais que possuem componentes aromáticos (proveniente

dos cátions) é maior do que aqueles que apresentam componentes alifáticos (sais quaternários de amônio). Entretanto, estas tendências são exclusivamente empíricas e uma correlação entre a estrutura iônica e a densidade ainda não está disponível.

### 3.6.6 Condutividade Iônica

A condutividade iônica ( $\sigma_i$ ) pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\sigma_i = \sum n_i e_i \mu_i \quad (3.7)$$

onde  $n_i$  é o número de íons,  $e$  é a carga do elétron e  $\mu_i$  é a mobilidade do íon. A condutividade iônica líquida é a soma dos produtos para cada espécie iônica transportadora de carga. A fim de comparar a condutividade iônica de alguns Li's, é importante ressaltar que todo líquido iônico possui diferentes concentrações ( $n$ ). Portanto, a condutividade molar ( $\Lambda$ ) é útil para o conhecimento da contribuição da mobilidade do íon ( $\mu$ ) na condutividade iônica.

$$\Lambda = \frac{\sigma_i}{d} \quad (3.8)$$

Onde  $d$  é a concentração do sal em mol.L<sup>-1</sup>.

As condutividades de líquidos iônicos são menores do que eletrólitos convencionais (meio aquoso), visto que a viscosidade de Li's é geralmente maior (>30 cP). Entretanto, comparando com soluções de sais que possuem viscosidades similares, os líquidos iônicos apresentam condutividades maiores devido ao número de íons responsáveis pelo transporte da carga. Alguns valores de condutividade já foram mostrados na tabela 3. De acordo com os dados, sais à base de imidazólio são aqueles que apresentam maiores condutividades quando comparados aos sais de amônio de pesos moleculares equivalentes.

### **3.7 Aplicações dos Solventes Eutéticos**

Solventes eutéticos extremos são fáceis de serem sintetizados, são economicamente viáveis para produção em larga escala, são relativamente insensíveis a água, exibem alta solubilidade para diversos metais, alguns tipos podem ser reciclados, podem ser aplicados em diversas áreas, como na extração de metais, na digestão da celulose, na dessulfurização de combustíveis, no eletropolimento de aço inox e em eletrodeposição. Os eutéticos do tipo III apresentam a habilidade de dissolver altas concentrações de óxidos de metais, o que permite o uso em hidrometalurgia.

#### **3.7.1 Aplicações Eletroquímicas**

Solventes eutéticos extremos têm sido extensivamente usados para aplicações eletroquímicas e o foco principal é a eletrodeposição de metais e o eletropolimento de aço. Líquidos à base de cloreto de colina ( $\text{ChCl}$ ) e etilenoglicol como agente complexante (doador de ligações de hidrogênio) é o líquido que mais vem sendo usado e relatado na literatura. A principal vantagem sobre soluções aquosas tem sido o aumento da eficiência de corrente (tipicamente maiores que 80%). Apesar do tempo curto de desenvolvimento destes líquidos, bons acabamentos superficiais já foram alcançados com sucesso.

#### **3.7.2 Eletrodeposição de metais**

A janela de potencial da maioria dos solventes eutéticos extremos é tipicamente na faixa de 3V. A aplicação dos líquidos iônicos eutéticos tem focado na deposição de metais e ligas de metais como zinco, cobre, níquel, prata, cromo, estanho, zinco-estanho, zinco-níquel, e ligas níquel-estanho. Embora estes possam ser depositados através de soluções aquosas, estudos até o momento têm sido focados nas vantagens que os solventes eutéticos extremos apresentam, isto é, deposição sobre

substratos sensíveis à água, tais como alumínio e a deposição de ligas especializadas.

A eletrodeposição utilizando líquidos iônicos eutéticos tem exclusivamente usado haletos quaternários de amônio com sais metálicos, principalmente na forma de cloretos. Em soluções aquosas para deposição, raramente se utiliza de cloretos, pois tendem a produzir depósitos em forma de pó negro e a inclusão de halogenetos em deposições ou recobrimentos metálicos é vista como indesejável, pois podem conduzir à ruptura de camadas passivadoras e acelerar a corrosão.

A deposição de ligas de zinco através do meio aquoso pode ser afetada pela janela de potencial da água e pela diferença de potencial entre o zinco e o elemento de liga. Em líquidos iônicos, em particular solventes eutéticos extremos, muitos metais possuem geometrias de coordenação semelhantes e os potenciais de redução dos metais são alterados com relação aos potenciais em meio aquoso. A área de deposição de ligas de zinco tem sido coberta majoritariamente por Sun *et al.* (2000), o qual publicou uma série de trabalhos em ligas de zinco com cobre, cádmio, magnésio, estanho, cobalto e ferro. A grande parte destes metais é depositada utilizando os eutéticos do tipo I, a deposição da liga zinco-estanho foi obtida através de solventes eutéticos do tipo III baseado em misturas de cloreto de colina, etilenoglicol e ureia.

A deposição de cromo através de eletrólitos aquosos sofre de baixa eficiência de corrente e do uso tóxico do óxido de cromo VI ( $\text{CrO}_3$ ). Cloreto de colina forma eutéticos com  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e estes líquidos são altamente condutores. Estudos mostram que cromo e cobalto podem ser eficientemente depositados através destes líquidos. A elevada força iônica previne que as moléculas de água atuem como ligantes no seio da solução já que são extremamente coordenadas aos íons e, portanto, não são facilmente reduzidas na superfície do eletrodo. Consequentemente, a deposição de metais como cromo permite um sistema com alta eficiência de corrente e menos agressivo, pois não se usa o cromo hexavalente, altamente tóxico para a natureza (ABBOTT *et al.*, 2004).

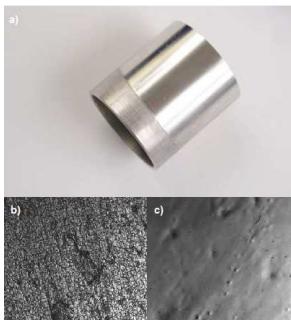
Outras aplicações na extração de metais também podem ser mencionadas, uma recente e importante aplicação destes líquidos é a possível implantação na recuperação de metais nobres, como ouro, platina e cobre através de resíduos da indústria metalúrgica e através de circuitos eletrônicos impressos.

### 3.7.3 Eletropolimento usando líquidos iônicos

Eletropolimento é a corrosão controlada na superfície de um metal a fim de possibilitar uma redução na rugosidade da superfície. O processo atual de eletropolimento do aço inox é realizado mundialmente em escala comercial e é baseada em misturas concentradas de ácido fosfórico e ácido sulfúrico. Embora o processo de eletropolimento seja um processo bem sucedido, existem sérios problemas associados, onde o principal deles deve-se à natureza altamente corrosiva da solução e a liberação excessiva de gases (tóxicos) que ocorrem durante o processo, ocasionando então baixas eficiências de corrente.

ABBOTT *et al.* (2005) tem demonstrado que etilenoglicol também pode ser usado como um doador de ligações de hidrogênio, e utilizando-o em misturas eutéticas com cloreto de colina, pode ser aplicado no eletropolimento do aço inox. Este processo possui a vantagem de que altas eficiências de corrente podem ser obtidas e que também há uma insignificante produção de gases na interface ânodo/solução. O líquido usado é relativamente benigno e não corrosivo quando comparado ao método atual de soluções ácidas. Foi apresentado também que um mecanismo diferente ocorre no eletropolimento utilizando líquidos iônicos, ao invés de formar uma camada densa de passivação, o polimento foi controlado pela disponibilidade do íon cloreto na superfície do eletrodo.

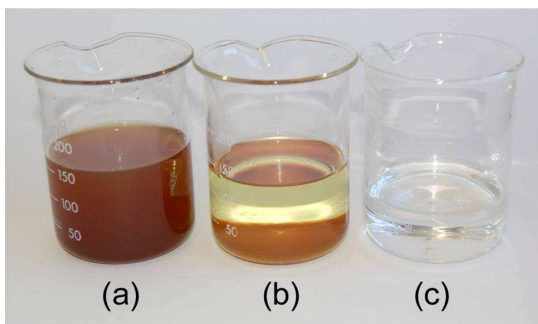
**Figura 4** - Peça de aço inox 316 em ChCl 1:2 Etilenoglicol (a) micrografia da peça após eletropolimento (b) micrografia da parte na polida (inferior) (c) micrografia da parte polida (superior).



Fonte: <<http://wet.kuleuven.be/english/summerschools/ionicliquids/lectures/abbott.pdf>>. Acesso em maio de 2012.

No caso do eletropolimento de aço inox, além da alta eficiência obtida, o líquido gerado após o processo pode ser recuperado e reciclado através de um método simples e eficaz. Durante o processo há formação de complexos glicolato de ferro, estes se depositam no fundo do tanque em forma de lama podendo ser filtrados e isolados. A adição em quantidades iguais de água:solvente, seguido de destilação faz com que o solvente seja recuperado, podendo ser usado novamente.

**Figura 5** - Recuperação do solvente: (a) Líquido usado (b) adição de água (1:1) (c) solvente recuperado após destilação.



Fonte: <<http://wet.kuleuven.be/english/summerschools/ionicliquids/lectures/abbott.pdf>>. Acesso em maio de 2012.

### 3.7.4 Processamento de metais e óxidos metálicos

Hidrometalurgia é o ponto principal de muitos processos industriais e de forma geral, grandes volumes de efluentes aquosos são produzidos. A neutralização por diluição de efluentes básicos ou ácidos é intensa, tanto energeticamente como quimicamente e possivelmente é a maior fonte de emissão de metais no meio ambiente. Nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa têm estudado o uso de líquidos iônicos para a dissolução de metais, extração e recuperação, sendo a grande maioria na área de extração. Isto é claramente devido à praticidade do uso destes líquidos em larga escala. Assumindo que a solubilidade de metais pode atingir 10% (massa), então uma quantidade de 10 vezes de excesso do solvente (tipicamente 100 vezes) é requerida, mesmo para sais relativamente solúveis. Algumas perdas do líquido iônico podem limitar o seu uso, tal como perdas significativas causadas por adsorção na matriz, tal fato evidencia que deste modo somente metais de alto valor poderão ser extraídos.

DAI *et al.* (1997) foi o primeiro a estudar a solubilidade de óxidos metálicos em líquidos iônicos. Eles investigaram a dissolução do  $\text{UO}_3$  em um líquido à base de imidazólio e cloroaluminatos. A principal espécie dissolvida encontrada foi o complexo  $[\text{UOCl}_4]^{2-}$ . Este tipo de líquido



demonstrou não ser adequado devido à sua alta sensibilidade com a água, mas evidenciou grandemente a capacidade de líquidos iônicos de dissolver óxidos de metais. HUANG *et al.* (2009) estudou a dissolução de partículas de zinco em nano escala através de uma cinza utilizando ânions discretos, mais precisamente um sal de imidazólio (IM) e hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), este foi o primeiro estudo de digestão através de uma matriz complexa de metais utilizando líquidos iônicos.

A dissolução e a solubilidade de óxidos metálicos são pouco compreendidas devido principalmente à falta de dados em sistemas comparáveis. Estudos intensos vêm sendo realizados na dissolução de óxidos metálicos em uma variedade de solventes eutéticos extremos. Os solventes têm apresentado propriedades similares com relação aos líquidos iônicos com ânions discretos, mas possui claramente a vantagem de que os solventes eutéticos são mais fáceis de serem produzidos em larga escala, o que implica diretamente na possível aplicação para processos de recuperação de metais. Ligantes como ureia, thiourea ou oxalato são complexantes conhecidos para uma variedade de metais e podem fazer parte do líquido iônico. Têm-se mostrado que estes tipos de líquidos podem dissolver uma vasta gama de óxidos metálicos e a recuperação dos metais através de uma matriz complexa pode ser realizada através da eletroquímica. A solubilidade de 17 óxidos metálicos é mostrada na tabela 6, onde três tipos de solventes eutéticos extremos foram usados. Nota-se que a solubilidade depende grandemente da escolha do agente doador de hidrogênio, portanto, uma escolha criteriosa do agente complexante (doador de ligações de hidrogênio) pode levar a uma seletividade para a extração de certos metais.

**Tabela 6** - Solubilidade de óxidos metálicos em misturas eutéticas de  $\text{ChCl}$  com ácido malônico (1:1), ureia (1:2) e etilenoglicol (1:2) após 48 horas.

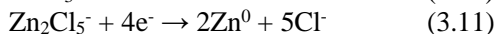
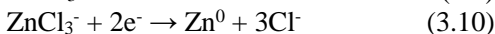
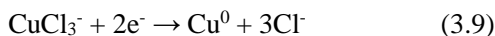
Óxido	Ácido malônico	Ureia	Etileno glicol
$\text{TiO}_2$	4	0,5	0,8
$\text{V}_2\text{O}_5$	365	148	142
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4	3	2
$\text{CrO}_3$	6415	10840	7
$\text{MnO}$	6816	0	12
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	5380	0	12
$\text{MnO}_2$	114	0,6	0,6
$\text{FeO}$	5010	0,3	2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	376	0	0,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	2314	6,7	15
$\text{CoO}$	3626	13,6	16
$\text{Co}_3\text{O}_4$	5992	30	18,6
$\text{NiO}$	151	5	9,0
$\text{Cu}_2\text{O}$	18337	219	394
$\text{CuO}$	14008	4,8	4,6
$\text{ZnO}$	16217	1894	469

Solubilidades em ppm à 50 °C. Fonte: Adaptado de (ABBOTT, 2007).

Uma questão que se coloca é a especiação química do metal em solução. A especiação química depende da natureza do agente complexante, estudos mostram que solventes à base de ureia na deposição do zinco através de um sal provocam a formação da espécie  $\text{ZnCl}_3^-$ , mas quando o agente complexante é o etilenoglicol, espécies como  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_5^-$  e  $\text{Zn}_3\text{Cl}_7^-$  são formadas.

Espectrometria de massa acoplada com bombardeamento atômico rápido (FAB-MS) mostra que para alguns metais, particularmente aqueles que foram complexados sob a ação de um agente complexante ácido, o complexo formado é geralmente um halometalato, por exemplo,  $\text{CuO}$  resulta em um complexo aniônico na forma de  $\text{CuCl}_3^-$  (ABBOTT *et al.*, 2006). Líquidos baseados em ureia resultam em complexos onde o átomo de oxigênio se encontra anexado na estrutura do complexo aniônico, um exemplo é a formação do complexo aniônico após dissolução do zinco, a estrutura então formada é  $[\text{ZnOCl}\cdot\text{ureia}]^-$ .

Em geral, após a dissolução e a formação do complexo aniônico do metal, as seguintes reações ocorrem no cátodo.



Reações anódicas ainda é um campo pouco conhecido no meio iônico, principalmente em solventes eutéticos extremos. Sabe-se que em um meio iônico não há relatos da formação de cloro gasoso no ânodo durante a eletrólise, em contraste com o meio aquoso, onde a presença de íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) leva preferencialmente a formação do gás cloro, que por sua vez é extremamente tóxico para o ser humano. Tal comportamento em meios iônicos é considerado satisfatório e reforça a sustentabilidade deste tipo de solvente.

## 3.8 Eletroquímica

### 3.8.1 Princípios e Conceitos

O objeto de estudo da eletroquímica são os fenômenos químicos que envolvem a separação de cargas elétricas. Em muitos casos esta separação de cargas leva à transferência de cargas na superfície de um eletrodo. Geralmente as reações de transferência de cargas ocorrem em eletrodos diferentes, separados fisicamente e imersos num condutor iônico ou eletrólito. Tipicamente, os eletrodos podem ser formados por metais sólidos (Pt, Al, Cu, Ti), metais líquidos (Hg, amálgamas), carbono e semicondutores (Si) (BARD, 2000). Quando uma espécie perde elétrons ocorre o que chamamos de oxidação, os elétrons perdidos foram transferidos para outra espécie ocasionando a redução. Estes processos envolvendo perdas e ganhos de cargas elétricas ocorrem nos eletrodos, que podem atuar somente como doadores, promovendo a redução de um cátion, ou como sorvedouro de cargas, o que leva à oxidação de um ânion, pois esse ânion transfere carga ao eletrodo.

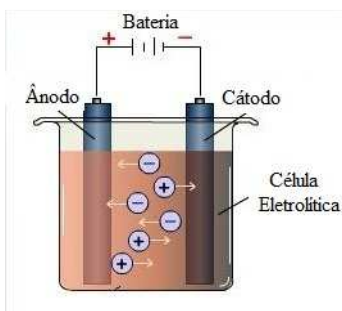
Para que haja redução, os elétrons devem possuir uma energia mínima para serem transferidos. Isto significa que deve ser imposto um potencial negativo ao eletrodo que doará elétrons para que ocorra redução. Entretanto, para a oxidação o nível desocupado deve apresentar uma energia máxima de forma que possa receber elétrons das espécies na

solução. Isto equivale a aplicar um potencial positivo ao eletrodo onde ocorrerá a oxidação. Os valores dos potenciais aplicados podem ser controlados externamente, desta forma é possível controlar o sentido em que a reação ocorrerá (BRETT, 1993).

Quando são realizados experimentos em que há controle do potencial aplicado, o principal objetivo é monitorar a corrente elétrica que flui em um determinado eletrodo. Esta corrente se deve às mudanças no estado de oxidação das espécies eletroativas, sendo denominada de corrente faradaica, ou seja, obedece a lei de Faraday (i.e. a reação de 1 mol da substância envolve uma carga de  $n \times 96.500$  Coulombs). A corrente faradaica é uma medida direta da taxa das reações de oxi-redução nos eletrodos. A medida da corrente ( $I$ ) em função do potencial ( $V$ ) de excitação fornece um gráfico chamado voltamograma ( $I \times V$ ). Quando a corrente é medida, em um potencial fixo, a resposta em função do tempo é chamada de transiente de corrente. Os processos que não envolvem troca de cargas elétricas são denominados não-Faradaicos e não serão estudados neste trabalho (ATKINS, 1994)

As células eletroquímicas podem ser classificadas em dois tipos: as células Galvânicas e as Eletrolíticas. Quando a célula converte espontaneamente a energia obtida numa reação química em corrente elétrica, tem-se uma célula galvânica. Sempre que é necessário fornecer energia elétrica (potencial elétrico), usando uma fonte de tensão externa à célula para direcionar as reações nos eletrodos, convertendo energia elétrica em energia química, tem-se uma célula eletrolítica. Nesta célula, tipicamente composta por no mínimo dois eletrodos, ocorre a eletrólise das espécies eletroativas. Tais células são utilizadas industrialmente na eletrólise de metais em galvanoplastia, que consiste no recobrimento de objetos metálicos por outros metais, também na purificação de metais e eletrossíntese. Os termos eletrodeposição e eletrocristalização são frequentemente utilizados para designar a redução do cátion, presente num determinado eletrólito, sobre a superfície de um eletrodo. A figura 6 mostra uma típica célula eletrolítica e seus componentes (eletrodos, fonte de energia elétrica e eletrólito).

Figura 6 - Esquema básico de uma célula eletrolítica.

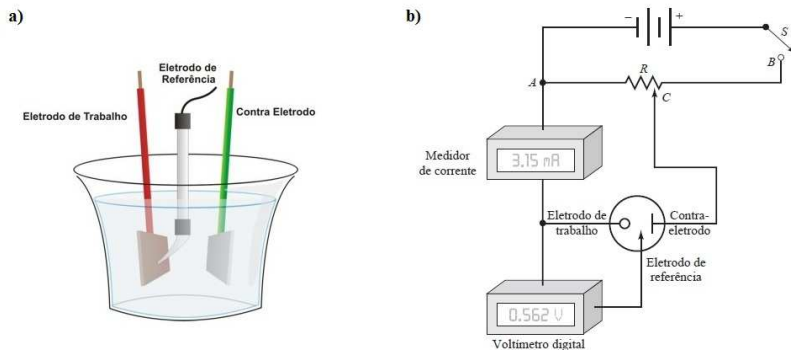


Fonte: Acervo do autor, 2012.

Segundo GAMBOA *et al.*, (1998) a eletrodeposição pode ocorrer de duas formas distintas: no modo potenciostático (potencial constante) ou galvanostático (corrente constante). O modo potenciostático é mais preciso, pois é possível aplicar o potencial exato de redução no eletrodo de trabalho obtendo-se filmes de boa qualidade. Nesse caso é necessário um potenciostato e uma montagem experimental com três eletrodos (cátodo, ânodo e eletrodo de referência). Já o modo galvanostático pode-se estabelecer uma corrente entre eletrodo de trabalho (cátodo) e o contra-eletrodo (ânodo) usando-se apenas uma simples fonte de corrente (fig. 6).

Nesse trabalho, tanto a técnica galvanostática como a potenciostática farão parte dos experimentos como veremos mais adiante.

Figura 7 - (a) Célula Eletroquímica de três eletrodos (b) Representação do circuito de uma célula com três eletrodos.



Fonte: Adaptado de SKOOG, 2006.

Na célula de três eletrodos, o eletrodo de referência (RE) fornece um valor de potencial constante à célula eletrolítica. Isto é necessário porque a diferença de potencial entre eletrodo de trabalho e o contra-eleto varia devido a mudança na resistência elétrica da solução, o que ocorre devido à cinética de transferência de massa e redução dos íons. Assim, a carga é flutuante na frente do eletrodo de trabalho provocando um potencial efetivo diferente daquele imposto entre o contra-eleto e o eletrodo de trabalho. Deste modo, outros potenciais podem ser medidos em relação a este potencial de referência. É indispensável que este eletrodo possua um potencial de referência estável com relação à temperatura e o tempo. Também não devem ocorrer reações químicas envolvendo os componentes do eletrólito e o eletrodo de referência. Desta forma é possível manter constante o sobrepotencial imposto ao eletrodo de trabalho (ET).

### 3.8.2 Reações de óxido-redução (redox)

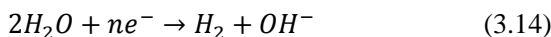
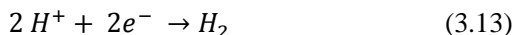
Numa célula eletroquímica, têm-se as semi-reações de redução e oxidação: no cátodo (eletrodo de trabalho) acontece a semi-reação de

redução, em que o eletrodo fornece elétrons a um íon positivo ou cátion. Quando o cátion é um íon metálico, a redução é acompanhada pela sua deposição sobre o cátodo, que atua como substrato. Assim, na eletrodeposição, o metal é eletrodepositado segundo a reação:



Porém, durante a eletrodeposição de metais em meios aquosos, a produção secundária de hidrogênio devido à eletrólise da água deve receber uma atenção especial. Devido ao caráter geralmente ácido (baixos valores de pH, resultando em abundância de  $H^{+}$  na solução) dos eletrólitos utilizados, e da proximidade dos potenciais padrão de redução para os metais e para o hidrogênio, a participação do hidrogênio no processo de eletrodeposição de metais ocorre na maioria dos casos.

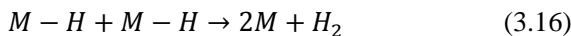
O desprendimento de gás hidrogênio ( $H_2$ ) pode ocorrer segundo uma das reações:



O gás hidrogênio tende a promover a formação de bolhas no eletrodo de trabalho que podem vir a serem incorporadas no filme gerando porosidade ou, simplesmente, gerando buracos (com formato de crateras) ou estrias alongadas nos eletrodepósitos sobre o eletrodo de trabalho. Normalmente, durante uma voltametria cíclica de inspeção, o desprendimento do hidrogênio é acompanhado pelo aumento rápido da corrente catódica. O hidrogênio pode interferir no processo de eletrodeposição do metal não somente pela formação do gás. Este pode se ligar ao metal segundo a reação:

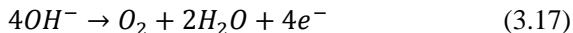


Dependendo da energia de ligação metal-hidrogênio (M-H) e do coeficiente de difusão do hidrogênio no metal, pode ocorrer a formação de um hidreto, hidróxido ou óxi-hidróxido e, eventualmente, a subsequente reação:



Para qualquer dessas possibilidades, existe o comprometimento da morfologia e da estrutura do filme.

Por outro lado, no ânodo, ocorre a semi-reação de oxidação. Quando o ânion é um íon hidróxido, produz-se gás oxigênio segundo a reação:



Esta semi-reação acontece quando se trabalha com contra-eletrodos inertes (CE). Neste caso, o CE promove apenas o fechamento do circuito elétrico para circulação da corrente, sem interferir no processo de redução e deposição no eletrodo de trabalho (ET).

### 3.8.3 Escolha dos potenciais

Em uma reação de oxi-redução existe um potencial elétrico que define a capacidade de troca eletrônica entre o oxidante e o redutor. Cada dupla redox possui assim seu próprio potencial de semi-reação medido a partir de uma referência. Por convenção, esta referência é o acoplamento  $H^+ / H_2$  entre o próton e o hidrogênio nas condições chamadas padrão, que consiste em uma temperatura de 25 °C e uma pressão de hidrogênio  $H_2 p$  igual a um atmosfera (atm), no qual o potencial é igual a zero. O equilíbrio  $H^+ / H_2$  é escrito na forma da equação 3.13, ou seja,  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ . Este valor para o potencial permite estabelecer a escolha dos potenciais padrão  $E^0$  de todos os acoplamentos redoxes, graças às medidas do potencial com respeito ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH - eletrodo de referência). Na figura 8, são apresentados os potenciais padrão dos acoplamentos de oxi-redução dos principais elementos estudados em eletroquímica.



Figura 8 - Valores de potencial padrão ( $E^0$ ) expressos em volts (V). Condições: solução aquosa 1M a 25 °C e 1atm.

Potencial de redução ( $E_{red}^0$ )	Estado reduzido	Estado oxidado	Potencial de oxidação ( $E_{oxid}^0$ )
-3,04	Li	$Li^+ + e^-$	+3,04
-2,92	K	$K^+ + e^-$	+2,92
-2,90	Ba	$Ba^{2+} + 2e^-$	+2,90
-2,89	Sr	$Sr^{2+} + 2e^-$	+2,89
-2,87	Ca	$Ca^{2+} + 2e^-$	+2,87
-2,71	Na	$Na^+ + e^-$	+2,71
-2,37	Mg	$Mg^{2+} + 2e^-$	+2,37
-1,66	Al	$Al^{3+} + 3e^-$	+1,66
-1,18	Mn	$Mn^{2+} + 2e^-$	+1,18
-0,83	$H_2 + 2(OH)^-$	$2 H_2O + 2e^-$	+0,83
-0,76	Zn	$Zn^{2+} + 2e^-$	+0,76
-0,74	Cr	$Cr^{3+} + 3e^-$	+0,74
-0,48	$S^{2-}$	$S + 2e^-$	+0,48
-0,44	Fe	$Fe^{2+} + 2e^-$	+0,44
-0,28	Co	$Co^{2+} + 2e^-$	+0,28
-0,23	Ni	$Ni^{2+} + 2e^-$	+0,23
-0,13	Pb	$Pb^{2+} + 2e^-$	+0,13
0,00	$H_2$	$2H^+ + 2e^-$	0,00
+0,15	$Cu^+$	$Cu^{2+} + e^-$	-0,15
+0,34	Cu	$Cu^{2+} + 2e^-$	-0,34
+0,40	$2(OH)^-$	$H_2O + 1/2 O_2 + 2e^-$	-0,40
+0,52	Cu	$Cu^+ + e^-$	-0,52
+0,54	$I_2^-$	$I_2 + 2e^-$	-0,54
+0,77	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^-$	-0,77
+0,80	Ag	$Ag^+ + e^-$	-0,80
+0,85	Hg	$Hg^{2+} + 2e^-$	-0,85
+1,09	$2 Br^-$	$Br_2 + 2e^-$	-1,09
+1,23	$H_2O$	$2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^-$	-1,23
+1,36	$2 Cl^-$	$Cl_2 + 2e^-$	-1,36
+2,87	$2 F^-$	$F_2 + 2e^-$	-2,87

Fonte: SKOOG, 2006.

### 3.8.4 Lei de Faraday

Michael Faraday (1791-1867) formulou duas leis que regem a parte quantitativa dos fenômenos ligados à eletrólise. Partindo do princípio que “a passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica”, Faraday propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa”. Ou seja, se um

equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente grama da espécie envolvida no processo eletroquímico deverá ser oxidada ou reduzida. Onde um equivalente de elétrons corresponde matematicamente a:

$$F = N \cdot e \rightarrow F = 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.18)$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday,  $N$  = número de Avogadro,  $e$  é carga do elétron. Portanto, em uma eletrolise, a massa de material envolvida em cada um dos processos eletroquímicos é dada pela expressão:

$$m_a = \frac{Q \cdot M_a}{n \cdot F} \quad (3.19)$$

onde:

$m_a$  = massa obtida do elemento a (g)

$Q$  = Carga (C)

$M$  = massa molar do elemento a (g/gmol)

$F$  = constante de Faraday = 96500C/mol de elétrons

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação

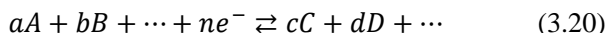
Esta expressão permite, por exemplo, a determinação da massa e espessura do material depositado admitindo-se que a densidade de corrente (corrente/área) é constante e conhecida.

Dois tipos de processos podem ocorrer nos eletrodos, os faradâicos e os não faradâicos. Um tipo é aquele em que as cargas são transferidas através da interface metal/solução (eletrodo/eletrolito). Essa transferência de elétrons causa oxidação ou redução, dado que essas relações são governadas pela lei de Faraday (as quantidades de substâncias liberadas ou acumuladas nos eletrodos de uma célula são diretamente proporcionais à quantidade de carga que passa através da solução), elas são chamadas de processos faradâicos (BARD & FAULKNER, 2001).

Bard & Faulkner (2001) também afirmam que atendendo algumas condições em uma interface metal/solução, existirá um intervalo de potencial onde não ocorrem transferências de carga porque as reações são termodinamicamente ou cineticamente desfavoráveis. Todavia, processos tais como: adsorção e dessorção podem ocorrer, e a estrutura da interface pode mudar com alterações no potencial ou composição da solução. Esses processos são chamados de não-faradâicos.

### 3.8.5 Lei de Nernst

A lei de Nernst permite calcular o potencial termodinâmico  $E_t$ , em volts, de um acoplamento redox em função de seu potencial normal  $E^0$  e das concentrações das espécies na solução considerando a seguinte reação reversível:



. O potencial de equilíbrio redox é definido por:

$$E_t = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (3.21)$$

Onde  $E^0$  é o potencial na condição padrão,  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $n$  é o número de elétrons envolvidos,  $R$  é a constante dos gases perfeitos ( $8,3143 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin.

Para  $25^\circ\text{C}$ :  $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,0592V$ , que conduz a:

$$E_t = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (3.22)$$

Uma vez que o potencial termodinâmico é aplicado ao eletrodo, a reação resultante na interface é uma redução e a polarização do cátodo é dita catódica (SKOOG, 2006).

### 3.8.6 Modelos de dupla camada elétrica

A região de fronteira entre duas fases com composições distintas é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. Um exemplo comum onde isto acontece é na interface água e ar, resultando no aparecimento do fenômeno de tensão superficial da água.

Em um béquer cheio de água, cada molécula no interior do mesmo interage com as moléculas vizinhas, dentro existe uma região esférica centrada nessa molécula, de forma homogênea, sendo as forças, portanto,

isotrópicas. Entretanto, no caso de uma molécula situada na superfície da água e em contato com o ar é diferente. Na semi-esfera situada abaixo da superfície, a molécula interage com outras moléculas de água e na semi-esfera de cima a interação se dá com as moléculas das espécies que formam o ar; é dessa anisotropia que surge a tensão superficial da água e as demais características da interface.

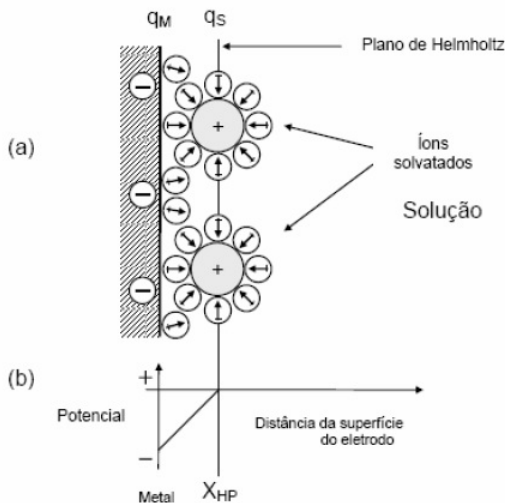
Considerando agora um soluto iônico dissolvido em água, observa-se que o comportamento de um íon no interior da solução é governado por forças isotrópicas, enquanto que de um íon perto da superfície é governado por forças anisotrópicas. Assim, se a concentração desse íon for mapeada em função de sua posição, verificar-se-á que no interior da solução ela é sempre constante. Por outro lado, dependendo da componente total das forças anisotrópicas superficiais, nas regiões próximas a interface haverá um aumento ou diminuição na concentração do íon. Neste caso, como espécies carregadas eletricamente estão envolvidas, o resultado será uma distribuição desigual de cargas elétricas da qual segue o aparecimento de uma diferença de potencial entre o interior e a superfície da solução.

Em uma interface eletrodo/eletrolito, os fenômenos ocorrem de maneira semelhante ao que foi descrito acima, se diferenciando apenas no fato de que a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada através de um circuito externo. A região de fronteira nesse caso é a interface onde se forma uma dupla camada elétrica após o equilíbrio. Na ausência de fatores externos, a anisotropia de forças, incluindo as forças eletrostáticas presentes na interface, resulta em um acúmulo ou carência de determinadas espécies sobre a superfície interfacial em relação ao seio da solução. Adicionalmente, deve-se levar em consideração que apenas nas interfaces eletrodo/eletrolito é possível impor uma diferença de potencial variável através de uma fonte externa. Isso permite externamente a adsorção de cargas e dipolos.

O modelo proposto por Helmholtz em 1853 foi o primeiro modelo teórico que descreveu os fenômenos que ocorrem quando um eletrodo sólido é imerso em um eletrolito líquido. Segundo esse modelo, as cargas se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo. Essa distância é determinada pelo raio das esferas de íons hidratados. A distância do centro das esferas ao eletrodo (XHP) origina o plano de Helmholtz (Helmholtz Plane – HP), como mostra a figura 9. Dessa forma, a interface metal/solução consiste de duas camadas iguais e de cargas opostas, as quais originam a dupla camada de Helmholtz, que é equivalente a um capacitor de placas paralelas (ARAÚJO, 2005).

O modelo de Helmholtz falha em relação aos resultados experimentais, quando afirma que para valores constantes a capacitância independe do potencial. Do ponto de vista qualitativo, entretanto, o modelo de Helmholtz tem o grande mérito de poder prever o formato genérico das respostas experimentais, em particular o perfil das curvas eletrocapilares e o perfil da curva da carga acumulada sobre a superfície metálica. A partir do modelo de Helmholtz, foi proposto um novo modelo, independentemente, por Gouy em 1910 e Chapman em 1913. Esse modelo afirma que, a capacitância total depende da distribuição de potencial na dupla camada. Experimentalmente, para soluções muito diluídas e potenciais baixos o modelo de Gouy-Chapman fornece resultados bastante razoáveis. No entanto, para soluções concentradas e potenciais altos esse modelo também não concorda com os dados experimentais. A partir da combinação dos dois modelos anteriores surgiu o modelo de Stern em 1924. Esse modelo separa a interface da região de dupla camada em duas regiões, fazendo com que a capacitância seja obtida devido a duas contribuições: a capacitância de Helmholtz (CH) e de Gouy-Chapman (CGC). Assim no modelo de Stern, a capacitância total é equivalente a dois capacitores em série.

Figura 9 - (a) Modelo de Helmholtz para a dupla camada, sendo  $q_M$  a densidade de carga em excesso no metal e  $q_S$  a densidade de carga em excesso na solução. (b) Variação do potencial elétrico na solução em função da distância.



Fonte: (LIMA, 2010).

Após alguns estudos experimentais verificou-se que soluções de diferentes eletrólitos apresentam comportamentos distintos, contrariando o modelo de Gouy-Chapman e Stern. Dessa forma, Grahame propôs um outro modelo para a interface, denominado, o modelo da tripla camada. Nesse modelo, Grahame introduziu o plano de Helmholtz interno (Inner Helmholtz Plane-IHP), formado pelos centros dos íons adsorvidos parcialmente ou totalmente desidratados e o plano de Helmholtz externo (Outer Helmholtz Plane-OHP) formado pelo centro dos totalmente desidratados. As modificações propostas por Grahame estão em maior concordância com os dados experimentais, quando comparado com os modelos anteriores. Ainda buscando melhorar a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, Bockris, Devanathan e Mueller consideraram no modelo de Grahame a adsorção dos íons completamente hidratados no eletrodo com a camada de dipolo da água presente, melhorando dessa forma a concordância do modelo com

os dados experimentais. Esse é o modelo mais aceito nos dias atuais (BARD & FAULKNER, 2001).

Listamos acima algumas iniciativas pioneiras de análise da formação da dupla camada e a migração dos íons (eventualmente, espécies e complexos iônicos criados na solução eletrolítica) por difusão ou assistida por campos elétricos nas imediações do eletrodo de trabalho (geralmente, ocorre formação de uma camada de transferência de carga) responsáveis pelo controle do processo de redução. No entanto, os mecanismos possíveis para as espécies iônicas envolvidas na redução dependem enormemente do tipo de eletrólito e substrato utilizado. Além disso, há vários outros parâmetros eletroquímicos envolvidos, como por exemplo: temperatura, potencial e/ou corrente de eletrodeposição, concentração de íons total, ou ainda do valor de pH. A taxa de iluminação e a presença ou não de aditivos com efeitos surfactantes, anticorrosivos ou relaxadores de tensão mecânica, são outros exemplos de fatores a serem avaliados.

### **3.8.7 Nucleação e Crescimento**

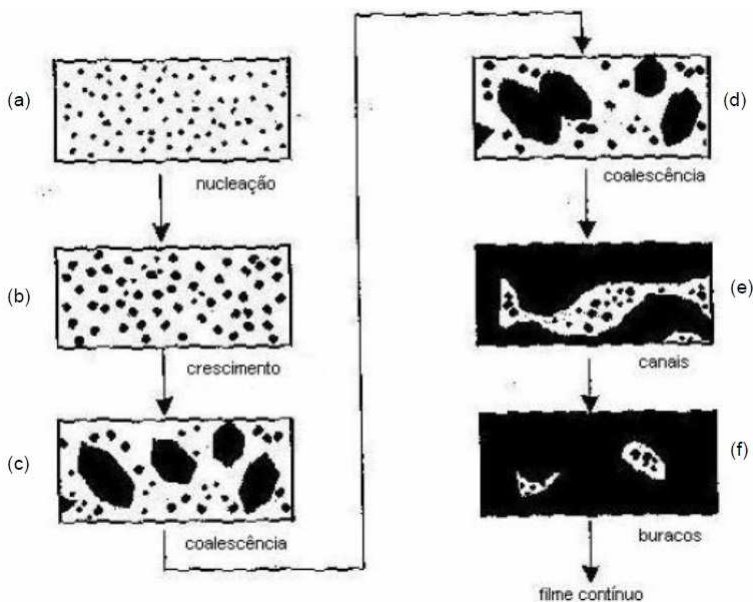
Nos primeiros momentos do processo de formação de filmes finos, ou seja, o processo de nucleação, um número suficientemente grande de íons metálicos se fixa de modo permanente sobre o substrato. A partir daí ocorre uma série de fenômenos de pós-nucleação ou crescimento que também influenciam nas características do filme em formação (ROBBIE, 1998). Assim, a etapa de nucleação é de grande relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho, normalmente, não é composto pelo mesmo material a ser depositado. A figura 10 mostra as etapas de nucleação e crescimento de filmes finos.

Na Figura 10 (a) tem-se o início do processo de nucleação. Os íons metálicos (ou mais genericamente, espécies e/ou complexos iônicos) são adsorvidos sobre os sítios ativos de nucleação na superfície do substrato, onde são totalmente ou parcialmente neutralizados. Esses íons são denominados de adátomos, por encontrarem-se ligados ao substrato apenas por adsorção química (quimissorção) ou física (fisissorção), resultando numa fase intermediária entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito. Esses adátomos possuem mobilidade, movimentando-se difusionalmente na superfície em busca da melhor

posição (minimização de energia superficial) para se fixarem e formarem pequenas ilhas ou cristalitos sobre o substrato. Na figura 10 (b) essas pequenas ilhas ou cristalitos, num processo contínuo, vão aumentando suas dimensões. Eventualmente, nucleação secundária e desaparecimentos (dessorção) de sítios de nucleação primária podem ocorrer. A seguir, nas figuras 10 (c) e 10 (d) inicia-se o processo de coalescência. Ou seja, as ilhas iniciais crescem superpondo sua região de influência sobre adátomos e fundem-se formando ilhas maiores. Na figura 10(e) o processo de coalescência continua a formar canais sobre o substrato. Na figura 10 (f) os canais já desapareceram dando lugar a pequenos buracos (origem da porosidade) sobre o substrato, esse processo continua até a formação de um filme, praticamente, contínuo (MUNFORD, 1998). Em filmes eletrodepositados no modo potencioestático, é possível monitorar os processos de nucleação e crescimento através do acompanhamento da evolução da corrente no tempo. No processo inicial da nucleação, é em geral observada uma intensidade de corrente grande, denominada pico de nucleação.



Figura 10 - Ilustração das fases de crescimento de um filme: nucleação inicial e secundária, formação e crescimento de ilhas, coalescência e formação de depósito



.Fonte: Adaptado de (LIMA, 2010)

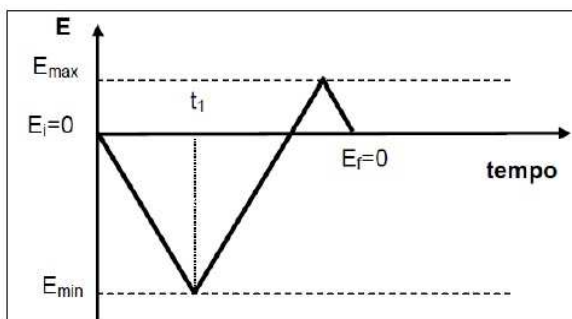
Essa corrente tende a diminuir conforme o processo de coalescência for dominando, atingindo em alguns casos um valor quase-estacionário (depósitos condutores) após um dado intervalo de tempo, ou sofrendo parcial ou total inibição (depósitos isolantes) em outros casos. Existem basicamente dois processos de nucleação. A nucleação progressiva, aonde os núcleos de crescimento vão surgindo sucessivamente durante o processo de deposição. E, a nucleação instantânea, onde os núcleos de crescimento são formados simultaneamente ao se aplicar um potencial à célula eletroquímica. Não raro são os casos onde se observa uma nucleação mista. Alguns modelos foram criados para tentar descrever os transientes de corrente no processo de nucleação e crescimento de filmes finos. O modelo de Scharifker e Hills (1983), modelo SH, é o que melhor se adapta ao processo de nucleação e crescimento em células eletroquímicas.

### 3.8.8 Voltametria cíclica e cronoamperometria

A técnica de voltametria cíclica (VC) é amplamente utilizada na obtenção de informações qualitativas e quantitativas das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos. Sua importância está na rapidez com que a informação sobre, a termodinâmica, processos de oxidação e redução, cinéticas das reações de transferência de elétrons e processos de adsorção são obtidas. Geralmente, para a caracterização eletroquímica de um sistema, a técnica de voltametria cíclica é a primeira técnica empregada, para que sejam determinados os potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas. No caso da eletrodeposição de metais, é de fundamental importância determinar o potencial de redução ou a faixa de potencial em que a redução dos íons ocorre (em experimentos potencioestáticos). A escolha do potencial pode influenciar as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho, alterando as características morfológicas e químicas do material eletrodepositado.

Voltametria cíclica, também chamada de ciclovoltametria, consiste em variar linearmente o potencial aplicado a um eletrodo estacionário imerso num eletrólito estático. Tal variação ocorre sempre em relação ao eletrodo de referência e pode ser repetida continuamente gerando vários ciclos. A Figura 11 mostra como varia o potencial imposto ao eletrodo de trabalho em relação ao tempo. Durante o ciclo de variação do potencial, o potencioestato mede a corrente que flui no eletrodo de interesse, obtendo como resposta um gráfico chamado de voltamograma cíclico ( $I \times V$ ). Este gráfico depende de parâmetros químicos e físicos, como por exemplo, concentração do eletrólito e velocidade de varredura.

Figura 11 - Representação da forma do potencial imposto ao eletrodo de trabalho durante a obtenção de um voltamograma cíclico.



Fonte: Adaptado de (ARAÚJO, 2013).

A amplitude do potencial depende do que se deseja estudar. Devido à versatilidade da técnica é possível chegar a altos potenciais, sendo que a limitação é basicamente instrumental.

Geralmente em um experimento de VC são utilizados três eletrodos: o eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse ocorre num potencial aplicado em relação ao eletrodo de referência (potencial constante), sendo o circuito completado por um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo (ânodo), normalmente platina ou carbono grafite (eletrodos inertes). O potencial controlado aplicado entre os eletrodos pode ser considerado um sinal de perturbação.

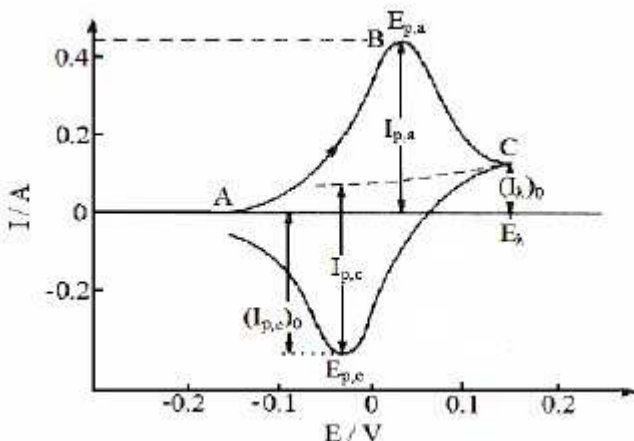
Os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo estão associados às reações de oxidação/redução que ocorrem em cada potencial aplicado. Um voltamograma cíclico típico para espécies redox em solução é mostrado na figura 12

A varredura de potencial, isto é, variação do potencial em função do tempo a uma determinada taxa de variação é invertida num certo valor de potencial e, assim, procede-se de maneira cíclica. É isto que mostra a figura 12, na qual a direção de varredura é mantida até o valor  $E_{\lambda}$ , sendo invertido até potencial final de interesse. (SEKIGUCHI, 2003).

Em um voltamograma cíclico típico reversível (figura 12), os principais parâmetros de interesse medidos são os valores dos potenciais de pico anódico e catódico,  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  respectivamente, as correntes de pico,  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  e a diferença entre os potenciais de pico  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ . O potencial de pico médio pode ser obtido através da média entre os

potenciais de pico ( $E_m=(E_{pa}+E_{pc})/2$ ). Os pontos onde a varredura é invertida correspondem aos parâmetros que se considera como potencial de inversão,  $E_\gamma$ , e a corrente de inversão,  $I_\gamma$ .

Figura 12- Voltamograma cíclico para um sistema reversível.



Fonte: Adaptado de (BRETT, 1993).

A forma do perfil voltamétrico depende da reversibilidade do processo (diferentes perfis para processos reversíveis e irreversíveis). Para um processo reversível, isto é, quando a taxa de transferência de elétron é mais rápida do que a taxa de transferência de massa, a densidade de corrente do pico ( $j_p$ ) pode ser descrita pela equação de Randles-Sevcik (TRASATTI, 1980):

$$j_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_{ox} D_{ox}^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.23)$$

Onde  $j_p$  é a densidade de corrente em  $A \cdot cm^{-2}$ ,  $n$  é o número de elétrons transferidos na reação,  $C_{ox}$  é a concentração das espécies eletroativas no seio da solução em  $mol \cdot cm^{-3}$ ,  $D_{ox}$  é o coeficiente de difusão em  $cm^2 \cdot s^{-1}$ ,  $\nu$  é taxa de varredura em  $V \cdot s^{-1}$  e  $R$  é a constante universal dos gases.

Na equação de Randles-Sevcik, a corrente é diretamente proporcional à concentração das espécies eletroativas e cresce com a raiz quadrada da taxa de varredura. No caso de um simples par redox

reversível, a taxa do pico de corrente para processos anódicos e catódicos é igual a unidade, isto é,  $j_p^A/j_p^C = 1$ . Em adição, a separação entre dois picos de potenciais é descrito pela equação a seguir e pode ser usada para determinar o número de elétrons transferidos:

$$\Delta E_p = E_{p(\text{anódico})} - E_{p(\text{catódico})} = \frac{0,059}{n} V \quad (3.24)$$

O tempo requerido para executar uma voltametria cíclica é diretamente relacionado com a taxa de varredura e afeta fortemente a forma do perfil voltamétrico em valores constantes de  $E_i$  e  $E_f$ . Isto se deve ao fato de que a espessura da camada difusiva na superfície do eletrodo depende da taxa e consequentemente do tempo necessário para executar o perfil voltamétrico. Para baixas taxas de varredura, o tempo necessário para a execução é mais longo, então a camada de difusão se desenvolverá muito além da superfície do eletrodo em comparação às altas taxas de varredura. Sendo assim, como a corrente é proporcional ao fluxo das espécies eletroativas na direção do eletrodo, a magnitude da corrente será menor em baixas taxas de varredura do que para altas taxas. Além disso, a posição da corrente máxima é a mesma para diferentes taxas de varredura e esta é uma característica para reações do eletrodo onde a cinética de transferência de elétrons é rápida, consistindo então em um processo reversível de transferência de elétrons.

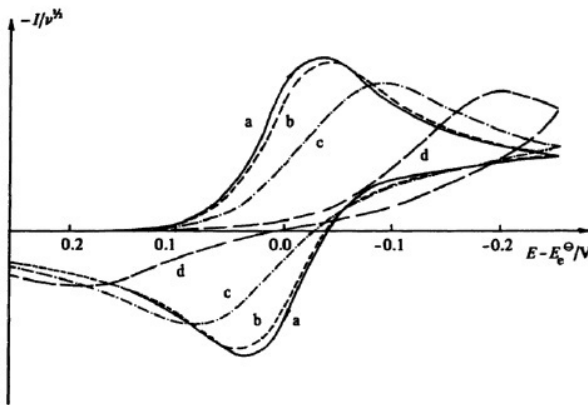
No caso de um sistema irreversível, o processo de transferência de elétrons é menor do que a taxa de varredura e o potencial de pico é uma função da taxa (figura 13). O potencial aplicado não resultará em um gradiente de concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Isto porque as cinéticas de reação são baixas e o potencial não reflete o equilíbrio do par redox. Além disso, a posição do máximo de corrente é deslocada como um resultado da fraca resposta da corrente versus o potencial aplicado. A densidade de corrente do pico ( $j_p$ ) para um sistema irreversível é descrito segundo a equação 3.25.

$$i_p = 0.4958 n \cdot A \cdot F^{3/2} \cdot D_0^{1/2} \cdot R^{-1/2} \cdot T^{-1/2} \cdot C \cdot (\alpha n_\alpha)^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \quad (3.25)$$

Onde  $i_p$  é a corrente em amperes,  $D_0$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $A$  é a área de deposição ( $\text{cm}^2$ ),  $F$  a constante de Faraday,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $C$  é a concentração do

eletrólito ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga (adimensional),  $n_\alpha$  o número de elétrons envolvidos na reação determinante do pico e  $\nu$  é a taxa de varredura ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Figura 13 - Conjunto de perfis voltamétricos executados em sistema irreversível em diferentes taxas de varredura quando somente a espécie oxidada está presente em solução.



Fonte: Adaptado de (BARD & FAULKNER, 2001).

Segundo MacDonald (1977), para a determinação da constante  $\alpha n_\alpha$ , pode-se usar a seguinte relação:

$$|E_p - E_{p_{1/2}}| = \frac{1.857RT}{\alpha n_\alpha F} \quad (3.26)$$

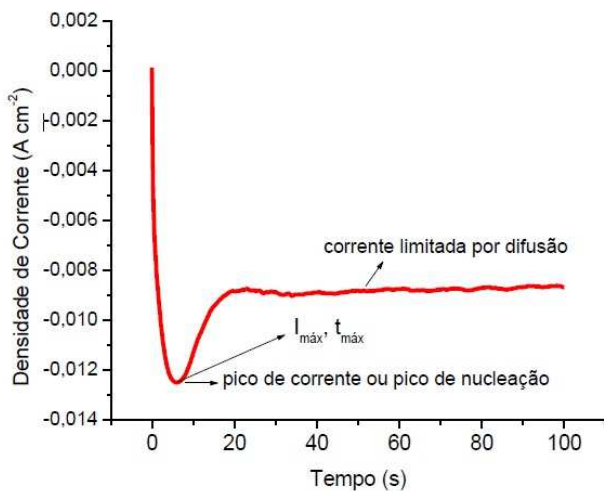
Onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga,  $n_\alpha$  é o número de elétrons envolvidos na reação determinante do pico,  $F$  a constante de Faraday,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta (K),  $E_p$  é o potencial do pico e  $E_{p_{1/2}}$  é o potencial de meia onda.

A obtenção dos parâmetros  $E_p$  e  $i_p$ , fazem da voltametria cíclica uma técnica adequada para o estudo de caracterização e de mecanismos de reações redox na superfície do eletrodo.

Para que seja possível eletrodepositar um material potenciostaticamente (potencial constante) é necessário escolher o potencial na faixa de redução, ou seja, onde ocorreu o aumento brusco na corrente (ver Figura 12), e fixá-lo, medindo a corrente que flui na célula em função do tempo. O que se obtém como resposta é o transiente de corrente. Essa técnica também chamada de cronoamperometria permite controlar parâmetros importantes durante a eletrodeposição tais como: carga eletrodepositada e conseqüentemente a espessura do depósito, além da cinética de reação. Uma análise mais detalhada dos transientes fornece informações importantes sobre o modo de crescimento do depósito ou processos de nucleação.

A Figura 14 mostra um típico transiente de corrente obtido em uma eletrodeposição potencioestática no potencial catódico de 1,29V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl. No início do processo, a densidade de corrente aumenta devido ao consumo dos íons próximos ao eletrodo, atingindo um valor máximo em um dado instante, caracterizando a formação dos núcleos de depósito. A partir desse instante a corrente passa a ser limitada pela difusão iônica da camada difusa, a região próxima ao eletrodo, o que leva a diminuição da corrente.

Figura 14 - Transiente de corrente ilustrativo utilizando a técnica de cronoamperometria.



Fonte: Adaptado de (ARAÚJO, 2013).



## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

Neste capítulo, o procedimento experimental para a eletrodeposição de metais é proposto. De acordo com o capítulo anterior, por natureza, líquidos iônicos possuem altas viscosidades, desta maneira, pensando em uma aplicação industrial, solventes de viscosidades elevadas podem se tornar um problema devido às dificuldades operacionais. Deste modo, foram elaborados solventes eutéticos extremos: híbridos visando a diminuição significativa da viscosidade, permitindo assim uma maior facilidade para a eletrodeposição de metais e diminuindo a temperatura de operação do sistema.

Para uma melhor visualização, o processo experimental deste trabalho foi dividido em três etapas.

A primeira etapa aborda de maneira geral a síntese de dois diferentes solventes eutéticos híbridos e suas caracterizações físico-químicas.

Na segunda etapa, é realizado um estudo da viabilidade da aplicação destes solventes na eletrodeposição de metais através de meios sintéticos envolvendo sais de cobre e prata.

A terceira etapa consiste em um estudo de caso, onde a problemática envolve a extração e a eletrodeposição de metais (principalmente cobre) presentes em um resíduo sólido da indústria mineradora fazendo uso dos solventes supracitados. Adicionalmente, uma breve descrição das técnicas espectroscópicas de caracterização de amostras também é realizada neste capítulo.

Em todas as etapas, a temperatura de operação foi de 70 °C, com exceção da etapa de extração, onde a temperatura foi de 80 °C e da síntese dos solventes onde a temperatura foi de 100 °C.

### **4.1 Primeira etapa: Síntese dos Solventes híbridos e caracterização físico-química**

Neste tópico, o processo de síntese e caracterização dos solventes é descrito detalhadamente, assim como os materiais utilizados e as principais técnicas de análise e caracterização das amostras que envolvem os solventes.

### 4.1.1 Materiais

As principais matérias-primas utilizadas nesta etapa para a síntese dos solventes foram: cloreto de colina (Sigma-Aldrich, 98%), etilenoglicol (R.P. Normapur, 99%) e ureia (Sigma-Aldrich, 99%).

Outros acessórios básicos como béquer (100mL), agitador magnético com aquecimento e vertex para controle de temperatura também fizeram parte do trabalho.

### 4.1.2 Síntese dos solventes híbridos

Como já mencionado, híbridos de solventes eutéticos extremos foram produzidos a fim de diminuir a viscosidade, pois de maneira geral, líquidos iônicos são viscosos devido ao grande volume dos íons. Uma forma de contornar este problema foi a adição de etilenoglicol em sistemas eutéticos à base de ureia e ácido malônico. Para a síntese dos solventes, quantidades conhecidas de cloreto de colina, ureia, etilenoglicol e ácido malônico foram usadas para a formação de dois solventes, chamados de solvente A e solvente B. A composição de cada substância na solução formada está descrita na tabela 7.

**Tabela 7** - Composição do solvente A e solvente B.

Componente	Solvente A		Solvente B	
	Mol	Massa (g)	Mol	Massa (g)
Cloreto de colina	1	104,17	1	104,17
Ureia	-	-	0,5	30,04
Etileno glicol	1,5	93,10	1,5	93,10
Ácido malônico	0,25	26	-	-

A síntese de ambos os solventes foi realizada através da mistura dos componentes (conforme tabela 7) em um béquer sob agitação e temperatura constante de 100 °C, a reação foi conduzida até que um

Líquido uniforme e incolor fosse formado. Neste sistema foi utilizado um agitador magnético com aquecimento (Arex), para o controle adequado da temperatura foi utilizado um controlador de temperatura (Vertex) acoplado ao agitador. Para cada 1 mol de cloreto de colina utilizado, verificou-se que o volume obtido para ambos os solventes é de aproximadamente 110 mL. Após o término da reação os solventes foram etiquetados e armazenados em frascos plásticos de 250 mL. A figura 15 mostra o solvente A após aproximadamente 40 minutos de reação.

Figura 15 - Fotografia após 40 min de reação para a síntese do solvente A.



Fonte: Acervo do autor.

### **4.1.3 Técnicas de caracterização dos solventes**

#### **4.1.3.1 Condutividade dos solventes**

Para a caracterização dos solventes puros, foi utilizado um condutivímetro da marca Hanna instruments ( modelo HI 8733).

A condutividade é uma propriedade que varia em função da temperatura, por este motivo, os solventes foram aquecidos gradualmente em um béquer de 100 mL com o auxílio do agitador magnético com

aquecimento e o valor da condutividade foi coletado no visor do condutivímetro a cada variação de 5 °C.

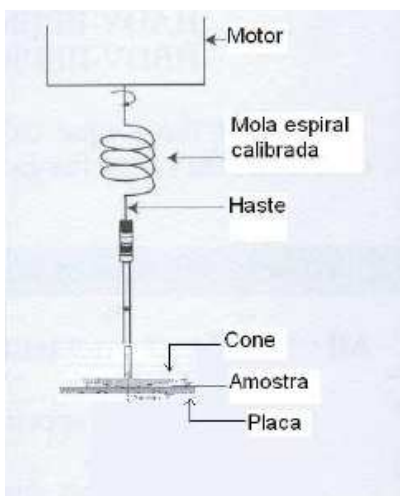
#### **4.1.3.2 Viscosidade dos solventes**

O equipamento utilizado para medidas de viscosidade dos solventes foi o reômetro rotacional Brookfield (modelo DV-III).

A medida de viscosidade utilizando reômetros rotacionais pode parecer algo simples a princípio, porém, a obtenção de dados consistentes só é possível ao se ajustar alguns parâmetros adequadamente. Para esclarecer esta dificuldade e os parâmetros a serem ajustados, a seguir encontra-se uma pequena descrição de como trabalha o reômetro Brookfield DV-III.

O reômetro Brookfield mede o torque necessário para girar um elemento cônico (o spindle) contra uma placa (o copo), contendo um fluido no espaço entre eles, conforme apresentado esquematicamente na figura 16. Um motor de passo é localizado no topo do instrumento em um suporte. O spindle é conduzido pelo motor através de uma mola calibrada. O arrasto viscoso do fluido contra o spindle é medido pela deflexão da mola, que é medida através de um transdutor rotacional. Para uma dada geometria e velocidade do spindle, um aumento da viscosidade será indicada por um aumento na deflexão da mola. Medidas feitas com o mesmo spindle em diferentes velocidades são usadas para determinar as propriedades reológicas dos fluidos.

Figura 16 - Diagrama esquemático do reômetro.



Fonte: (FONSECA, 2007).

A faixa de medida de viscosidade é determinada pela velocidade de rotação do spindle, o tamanho e formato do spindle, o recipiente na qual o spindle está girando, e a escala de torque da mola calibrada. Com o uso de uma transmissão com múltiplas velocidades e spindles intercambiáveis, uma variedade de faixas de viscosidade podem ser medidas, aumentando a versatilidade do equipamento

Existem diversas geometrias de spindles para a determinação da viscosidade. O spindles em disco são spindles fornecidos como equipamento padrão para os modelos de baixa, média e alta viscosidade, conforme mostrado na figura 17. Eles são de uso geral, usados em recipientes de 600ml de capacidade ou maiores. Os spindles em disco produzem a determinação reprodutível e com baixa incerteza da viscosidade na maioria dos fluidos.

Figura 17 - Spindle em disco.



Fonte: (FONSECA, 2007).

Os spindles cilíndricos são uma geometria definida para o cálculo da tensão de cisalhamento e taxa de deformação, assim como a viscosidade, conforme mostra a figura 18. Por causa de sua geometria definida, a análise matemática é facilitada. O spindle cilíndrico é importante quando se faz testes em fluidos não-Newtonianos. Eles são aplicados a qualquer viscosímetro da Brookfield.

Figura 18 - Spindle cilíndrico.



Fonte: (FONSECA, 2007).

A geometria cone-placa (figura 19) oferece determinação da viscosidade com as informações de taxa de deformação e tensão de cisalhamento precisamente determinadas e rapidamente disponíveis. O volume das amostras é muito pequeno e o controle de temperatura é facilmente conseguido. A geometria cone-placa é apropriada para análises reológicas em fluidos Newtonianos e não-Newtonianos.

Figura 19 - Geometria cone-placa.



Fonte: (FONSECA, 2007).

A geometria escolhida para o teste com os solventes foi a cone-placa, pois esta configuração requer uma pequena quantidade de amostra (0,5 ou 2ml, dependendo do spindle utilizado). Além disto, esta é uma geometria recomendada para a determinação de viscosidades relativamente baixas, com um excelente controle de temperatura. No reômetro Brookfield, o spindle faz o papel do cone e o copo faz o papel da placa.

Quando se faz testes de acordo com alguma especificação ou procedimento existente, deve-se usar o spindle e a velocidade indicada. Quando se trabalha com um teste comum, o melhor método para a seleção da velocidade e tipo de spindle é a tentativa e erro. O objetivo é alcançar uma leitura de torque entre 10 e 100% do torque aplicado pelo motor. Este torque é função do arrasto viscoso da amostra contra o cone, e a leitura da porcentagem de torque é feita diretamente no equipamento. À medida que o torque se aproxima de 100% a incerteza da medida melhora. Se a leitura for menor que 10%, deve-se selecionar uma velocidade maior e/ou um spindle maior.

Figura 20 - Copo do reômetro.



Fonte: (FONSECA, 2007).

A faixa de viscosidade do reômetro (em centipoise ou cP) é determinada pela velocidade de rotação, o tamanho e formato do spindle, o recipiente na qual o spindle está rodando e a escala total de torque da mola calibrada. Os spindles disponíveis junto ao reômetro são o CPE-40 e CPE-41, conforme mostrado na figura 21. A faixa de viscosidade do CPE-40 é de 0,1 a 3000 cP e a do CPE-41 de 0,5 a 11000 cP.

Figura 21 - Spindles CPE-40 (esquerda) e CPE-41 (direita).



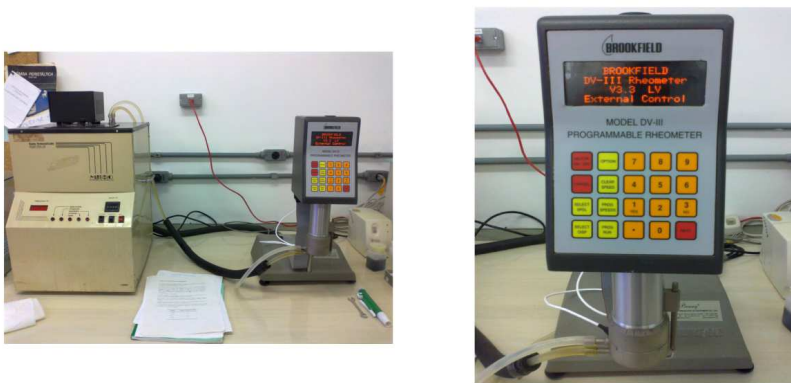
Fonte: (FONSECA, 2007).



Para a obtenção das viscosidades dos solventes, foi escolhido o spindle CPE-40. A taxa de deformação adequada para uma leitura confiável foi realizada através de tentativa e erro.

Para a determinação da variação da viscosidade com a temperatura, usa-se um banho termostático para manter a temperatura da amostra constante. A figura 22 mostra o reômetro Brookfield em operação.

Figura 22- Reômetro Brookfield DV-III acoplado ao banho termostático.



Fonte: Acervo do autor.

#### **4.2 Segunda etapa: Eletrodeposição de Cobre e Prata utilizando os solventes**

Nesta etapa do trabalho, os solventes A e B foram avaliados através da eletrodeposição de cobre e prata em soluções sintéticas (sal do metal). Este procedimento serviu como um teste para assegurarmos que os solventes idealizados eram realmente capazes de dissolver o sal e eletrodepositar metais, assim como os solventes eutéticos extremos (padrões) encontrados na literatura.

### 4.2.1 Materiais

Para a formulação das soluções de cobre e prata utilizou-se dos seguintes reagentes: cloreto de cobre II dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ , Vetec, 99,6%) e os solventes A e B.

Além dos reagentes em questão, eletrodos de níquel e titânio foram utilizados como eletrodo de trabalho (cátodo), o contra eletrodo (ânodo) escolhido para todas as deposições e caracterização eletroquímica foi o carbono grafite em forma de barras cilíndricas, o eletrodo de referência utilizado foi o fio de prata, considerado um eletrodo de pseudo-referência.. Adicionalmente, ácido fluorídrico (Fluka PA), ácido nítrico (Merck PA) e acetona (Fluka PA) foram usados para a preparação dos eletrodos de trabalho.

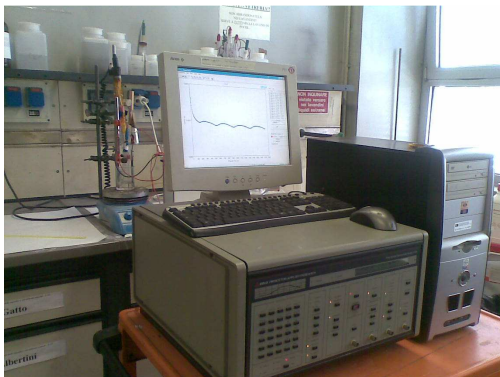
Figura 23 - Eletrodos usados em voltametria cíclica e eletrodeposições.



Fonte: Acervo do autor.

O principal equipamento responsável pela caracterização eletroquímica (voltametrias) foi o Potenciostato/Galvanostato da marca EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A situado no Departamento de Química e Engenharia de Materiais na Universidade “Politecnico di Milano” (Itália).

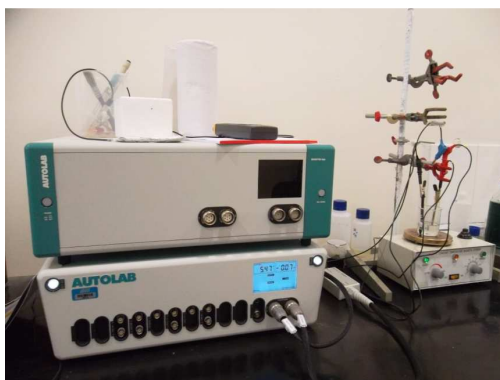
Figura 24 - Potenciostato/Galvanostato EG&G com interface computacional utilizado na realização de voltametrias.



Fonte: Acervo do autor.

Para a deposição de prata e também para a descoberta da janela de potencial dos solventes, realizaram-se experimentos junto ao IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-USP), onde se fez o uso do Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (modelo PGSTAT302N).

Figura 25 - Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (PGSTAT 302N).



Fonte: Acervo do autor.

Para a eletrodeposição de cobre, utilizou-se de uma célula simples de dois eletrodos e o equipamento utilizado foi o Potenciostato/Galvanostato AMEL (modelo 553).

Figura 26 - Potenciostato/Galvanostato AMEL (modelo 553).



Fonte: Acervo do autor.

Outros acessórios básicos em experimentos de eletroquímica como fios de cobre, jacarés, agitador magnético com aquecimento, vertex para controle de temperatura e gás nitrogênio também fizeram parte desta etapa.

#### 4.2.2 Eletrodeposição de cobre

A eletrodeposição de cobre foi conduzida a partir do sal cloreto de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) utilizando ambos os solventes, o principal objetivo destes experimentos foi de avaliar os solventes e suas capacidades de eletrodepositar metais, já que os solventes são modificados e não há exemplos na literatura. Para cada solvente, prepararam-se três amostras de concentrações diferentes, como mostra a tabela a seguir.

**Tabela 8** - Concentração do sal de cobre II na preparação das amostras.

<b>Componente</b>	<b>Solvente A</b>	<b>Solvente B</b>
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,1 M	0,1 M
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,3 M	0,3M
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,6 M	0,6M

Após a formação das soluções descritas na tabela 8, utilizou-se da técnica de voltametria cíclica através do potenciostato EG&G para caracterizar eletroquimicamente o cobre nos dois solventes. Como cátodo foram utilizados lâminas de titânio, grafite como ânodo e fio de prata como eletrodo de referência. Previamente a cada voltametria ou deposição, o cátodo de titânio foi preparado levando ao ultrassom com acetona por 15 minutos, após esta etapa foi realizada uma decapagem com uma solução de ácido fluorídrico a 5% e então secos sob jato de nitrogênio. Para o processo de eletrodeposição, eletrodos de níquel foram usados como eletrodo de trabalho, realizando a devida preparação em ultrassom e posterior limpeza com uma solução de ácido nítrico a 8 %, em seguida foram secos sob jato de nitrogênio. A técnica escolhida para esta etapa foi a deposição galvanostática e a concentração das amostras utilizadas na deposição foi de 0,3M nos dois sistemas. As densidades de corrente utilizadas foram de 5mA/cm<sup>2</sup>, 7,5 mA/cm<sup>2</sup> e 10 mA/cm<sup>2</sup>, onde o cátodo foi delimitado com uma área útil de deposição de 0,5 cm<sup>2</sup>. Finalmente, após todas as deposições realizadas, os eletrodos foram encaminhados para análise através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva (EDS).

#### 4.2.3 Eletrodeposição de Prata

De forma similar ao que foi realizado com o cobre, a eletrodeposição de prata veio a complementar os estudos da eficácia dos solventes como fluidos capazes de extrair e eletrodepositar metais em meio iônico. Para cada solvente, duas amostras foram elaboradas conforme a tabela 9.

**Tabela 9** - Concentração do sal de prata (AgCl) na preparação das amostras.

<b>Componente</b>	<b>Solvente A</b>	<b>Solvente B</b>
AgCl	0,1M	0,1M
AgCl	0,6M	0,6M

Após a preparação das amostras contendo prata, os mesmos procedimentos descritos no tópico anterior para a deposição de cobre foram adotados, com apenas uma mudança, as densidades de corrente utilizadas foram de 1,0 mA/cm<sup>2</sup> e 1,5 mA/cm<sup>2</sup> utilizando a concentração de 0,1 molar. As diferentes concentrações das amostras têm como objetivo avaliar a diferença do comportamento eletroquímico quando se realiza a voltametria cíclica e também para ilustrar a influência da concentração na resposta do voltamograma.

### **4.3 Terceira etapa: Estudo de Caso: Aplicação dos solventes na extração e recuperação eletrolítica seletiva de cobre utilizando o resíduo sólido industrial**

A metodologia para a recuperação de cobre através do resíduo iniciou-se com a identificação do resíduo e preparação de amostras. Após a preparação, uma investigação da composição química do resíduo foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em seguida, uma análise para o conhecimento mineralógico do material foi conduzida em difratômetro de raios X (DRX). Posteriormente à fase inicial de análises, amostras em quantidades definidas foram submetidas ao processo de extração com os solventes.

Após o término da extração, o material formado foi filtrado e a solução livre de sólidos foi então analisada novamente através do ICP-OES. Mediante os resultados obtidos, o solvente que apresentou maior solubilidade para o cobre foi selecionado. A partir deste momento, todos os procedimentos posteriores de recuperação eletrolítica de metais utilizando o resíduo foram executados através do solvente previamente escolhido. Um estudo eletroquímico dos metais em solução envolvendo o meio selecionado foi também realizado através da técnica

eletroanalítica de voltametria cíclica, conforme já introduzida no capítulo anterior.

Finalmente, a eletrólise para a recuperação seletiva de cobre foi realizada através dos métodos de eletrodeposição galvanostático e potenciostático. Os depósitos obtidos foram avaliados através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e energia dispersiva (EDS).

A seguir, uma descrição destes processos é mostrada em detalhes.

#### **4.3.1 Identificação do resíduo e preparação de amostras**

O resíduo utilizado neste trabalho é um subproduto da mineração do ouro e é obtido através da etapa de flotação, onde é realizada após a etapa de cominuição do minério. O material não flotado, praticamente isento de ouro, mas relativamente rico em outros metais é então coletado. Este resíduo encontrava-se em uma beneficiadora de minérios localizada na região metropolitana de Curitiba-PR, onde a empresa faz a moagem do resíduo bruto através de moinho de martelos e facas. O material após a moagem passa por um secador rotativo, em seguida, é transportado através de um elevador de canecos até o silo e então é embalado em sacos de uma tonelada. O material nesta forma é utilizado para o polimento de materiais cerâmicos diversos.

Figura 27 - Fotos do resíduo: (a) Ensacamento após secagem; (b) Sacos de uma tonelada para distribuição.



Fonte: Acervo do autor.

A preparação das amostras após a chegada ao laboratório LABMAC-UFSC é simples. Inicialmente o resíduo foi conduzido para a estufa a vácuo, permanecendo até que sua massa não variasse (massa constante). O material seco foi moído novamente com o auxílio de um moinho de bolas por aproximadamente 50 minutos e então foi conduzido para análises.

Figura 28 - Amostra do resíduo após preparação.



Fonte: Acervo do autor.



### 4.3.2 Extração utilizando os solventes

Para o processo de extração, o resíduo foi adicionado em ambos os solventes em concentrações de 10 g/L, 20 g/L, 30g/L e 40 g/L sob agitação constante de 200 rpm em temperatura de 80 °C durante 48 horas.

Após o término da extração, o material formado foi filtrado a vácuo, utilizando como meio filtrante uma membrana de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro. A seleção do melhor solvente para extrair o cobre foi baseada na análise de eficiência de remoção do mesmo entre os solventes A e B após a análise química com o ICP-OES.

### 4.3.3 Recuperação eletrolítica de cobre

Nesta última parte, previamente às deposições oficiais, foram realizados testes na tentativa de identificar os metais que realmente poderiam vir a ser depositados e sob quais condições poderiam acontecer. Tal metodologia deve-se a ausência de referências e de dados termodinâmicos na literatura usando este novo tipo de solvente. Sabe-se que o potencial padrão de redução de cada metal em meio aquoso é conhecido e bem definido através da tabela de potenciais medidos versus o eletrodo padrão de hidrogênio, estes potenciais variam conforme a concentração do metal em solução e podem ser estimados de acordo com a equação de Nernst.

Como testes, foram realizados experimentos através da técnica galvanostática utilizando densidades de corrente de 0,5 mA/cm<sup>2</sup> até 10 mA/cm<sup>2</sup>. Para cada deposição teste de 30 minutos, os eletrodos eram acompanhados através de um fluorescência de raio-x de bancada para verificar a presença de metais. Ao final dos testes, foi delimitado uma faixa de densidade de corrente de deposição de 1 mA/cm<sup>2</sup> até 3 mA/cm<sup>2</sup>. As densidades de corrente utilizadas foram de 1 mA/cm<sup>2</sup> (120 min), 1,5 mA/cm<sup>2</sup> (80 min), 2 mA/cm<sup>2</sup> (60 min), 2,5 mA/cm<sup>2</sup> (48 min) e 3 mA/cm<sup>2</sup> (40 min) utilizando um volume de solução de 25 mL. Após a finalização das deposições, os eletrodos foram caracterizados através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-x (EDS).

A técnica de deposição potenciostática foi realizada como um complemento e também serviu para efeito de comparação entre a técnica galvanostática. O conhecimento dos potenciais catódicos de deposição

versus o eletrodo de referência (fio de prata) foi adquirido após realizar uma voltametria cíclica da solução, desta forma fixou-se dois potenciais para deposição. Os potenciais de deposição foram de  $-0,65\text{V}$  e  $-0,85\text{V}$ , com um tempo de deposição de duas e seis horas, respectivamente.

Para fins de cálculo de eficiência catódica, foi necessário o conhecimento do número de oxidação dos metais que vieram a ser depositados no eletrodo, para isto, utilizou-se da técnica de espectrofotometria UV-Visível onde o espectro da amostra foi comparado com a literatura disponível.

#### **4.4 Técnicas de caracterização de amostras**

Neste tópico, as principais técnicas de caracterização utilizadas envolvendo o processo de recuperação são descritas. A metodologia adotada e informações sobre os equipamentos utilizados também são abordados.

##### **4.4.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)**

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é uma técnica analítica que pode ser usada para determinação de elementos em níveis de traços, baseada nos espectros de emissão dos mesmos (VANDECASTEELE e BLOCK, 1993).

O princípio fundamental da emissão atômica envolve a medida da intensidade da radiação eletromagnética na forma de luz emitida por átomos excitados e ou ionizados (ou também por moléculas). Nesse caso, átomos são excitados e/ ou ionizados e ao retornar ao estado fundamental emitem radiação em comprimento de onda específico.

A espectrometria óptica de emissão utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras (águas, materiais biológicos, clínicas, ambientais, alimentos, geológicos) (IDE & NAKAMURA, 2002; TREVIZAN *et al.*, 2003). A amostra pode ser introduzida no plasma nas formas gasosa, líquida ou suspensão. Quando a amostra é introduzida na

forma líquida ou de suspensão, geralmente usa-se o princípio de nebulização pneumática.

No nebulizador, ou na saída desse, um gás em alta vazão carrega a amostra para a câmara de nebulização onde as pequenas gotículas (aerosol) formadas são arrastadas e passam através do plasma, onde ocorrem os processos de secagem, atomização, excitação e ionização dos átomos.

O plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, parcialmente ionizado que, dependendo da fonte de radiofrequência empregada, pode atingir temperaturas da ordem de 6000 a 11000 °C, sendo esses valores elevados de temperatura os responsáveis pelos processos de atomização, excitação e ionização citados anteriormente.

A radiação na forma de luz emitida pelos átomos ou íons no plasma é direcionada para o sistema óptico do equipamento onde será separada nos comprimentos de onda específicos que são detectados e quantificados.

Esse método tem sido bastante atrativo ao possibilitar análises multielementares em uma ampla faixa de concentração em uma mesma amostra. A alta temperatura e atmosfera inerte do gás argônio, usado no plasma, diminuem as interferências químicas da matriz, resultando em boa sensibilidade e com baixos limites de detecção (SANTOS, 1999).

O ICP-OES utilizado nas análises é da marca Perkin Elmer, modelo Optima 2000DV e encontra-se no Laboratório de Análises Clínicas, junto ao Departamento de Química, Materiais e Engenharia química na universidade “Politecnico di Milano”, Itália. Este equipamento foi responsável pela análise do resíduo e também pelas análises quantitativas dos metais extraídos.

Figura 29 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)



Fonte: Acervo do autor.

#### 4.4.2 Difração de Raios X

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização macroestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgicas, químicas e de minas.

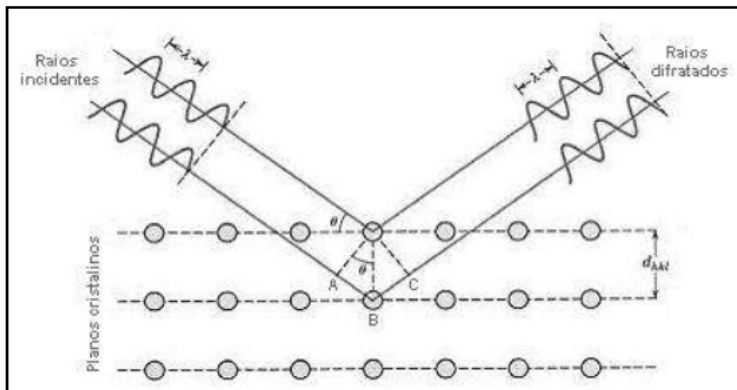
Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida: cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X, vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

Onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância interplanar do cristal em estudo e  $\theta$  é o ângulo de difração.

**Figura 30 - Difração de Raios X em retículo cristalino.**



Fonte: (ROSÁRIO, 2010).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente de elétrons no átomo. Adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (KAHN,2009).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### **4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com micro sonda de energia dispersiva de raios X**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens com ampliação de até 300.000x. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado

no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação da luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixe de elétrons por filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de um diferencial de potência que pode variar de 0,50 a 30 KV. Essa variação permite a aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo.

A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Ao retornarem para a posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no aspecto de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes o que esta sendo observado.

A espectrometria de energia dispersiva de raios X - EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos.

O uso do MEV associado ao EDS é de grande importância na caracterização de materiais, pois o MEV proporciona nítidas imagens e permite determinar a composição química pontual, bem como ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos gerando mapas composicionais.

O MEV utilizado para as caracterizações é da marca Zeiss (modelo EVO 50), localizado no Departamento de Química, Materiais e Engenharia Química (CMIC) da universidade “Politecnico di Milano”, Itália.

Figura 31 - Equipamento MEV acoplado com sonda de energia dispersiva de raios X (EDS).



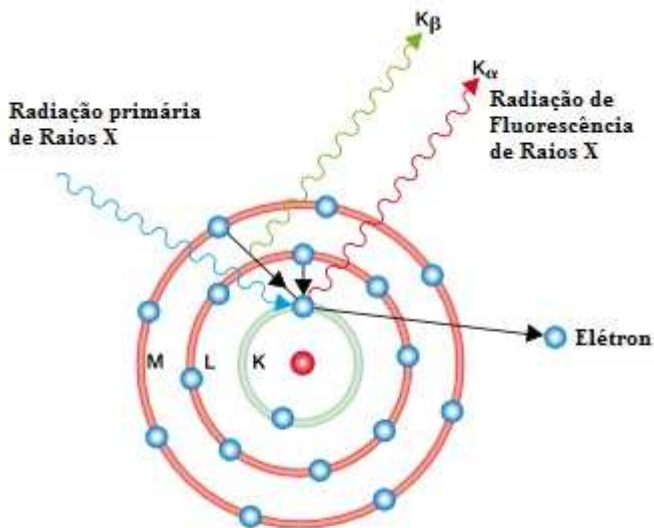
Fonte: Acervo do autor.

#### 4.4.4 Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X é um método qualiquantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (BOUMANS,1989). Os raios X emitidos por tubos de raios X excitam os elementos da amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

Figura 32 - Ilustração do princípio de fluorescência de raios X.



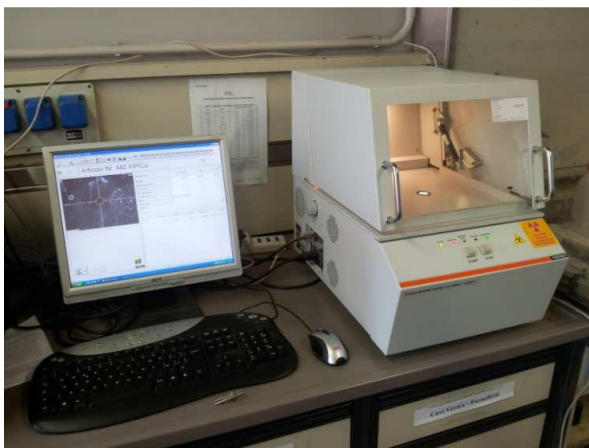
Fonte: Adaptado de <[http://www.helmut-fischer.com/globalfiles/de\\_xray\\_program\\_en.pdf](http://www.helmut-fischer.com/globalfiles/de_xray_program_en.pdf)>. Acessado em junho de 2011.

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

No acompanhamento dos metais depositados através dos testes realizados em inspeção, utilizou-se de um fluorescência de raios X da Fischer, Fischerscope® XAN XRAY, também localizado no CMIC.



Figura 33 - Equipamento de fluorescência de raios-x (FRX) para identificação dos depósitos.



Fonte: Acervo do autor.

#### 4.4.5 Espectrofotometria de absorção na região UV-VIS

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos.

A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção visível-ultravioleta para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 kcal.mol<sup>-1</sup> na região ultravioleta, e 72 a 36 kcal.mol<sup>-1</sup> para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra (SILVERSTEIN, 2000). Isto é descrito pela lei de Beer- Lambert, que dá a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução ( $I_0$ ), e a intensidade da luz saindo da solução ( $I$ ).

$$\text{Log } (I_0/I) = A = \epsilon cl \quad (4.2)$$

A = absorbância

$\epsilon$  = absortividade molecular ou coeficiente de extinção

c = concentração do material absorvedor

l = comprimentos do caminho óptico através da qual a luz passa.

A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos é relacionada com uma deficiência de elétrons na molécula. Nos inorgânicos, o comprimento de onda de absorção das transições “*d-d*” depende do metal envolvido, do número de grupos coordenados, da basicidade, dos átomos doadores e da geometria dos grupos coordenados.

Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto. Os compostos que possuem ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível.

Para a realização desta análise, as amostras podem ser sólidas, líquidas ou gasosas, mas comumente se faz uso destas quando em solução. A técnica emprega a utilização de uma célula transparente que não irá absorver luz, também chamada de *cubeta* para inserir o analito no caminho óptico do espectrofotômetro.

Os espectrofotômetros são equipamentos que utilizam prismas ou redes de difração na seleção da região do espectro eletromagnético desejada. Os mais modernos são compostos basicamente por cinco partes; fonte, monocromador, fotômetro, área da amostra e detector. As fontes de radiação mais usadas são tubos de descarga de hidrogênio e a lâmpada de deutério. O monocromador é um dispositivo que dispersa a luz

proveniente da fonte em diversos comprimentos de onda. É formado por um elemento de dispersão, podendo ser um prisma ou rede de difração. No fotômetro ocorre otimização do paralelismo da radiação que atravessa a amostra através de espelhos e lentes. Na área da amostra são colocadas as cubetas contendo a solução com a amostra e a de referência. Estas células requerem cerca de 3 mL de solução da amostra e possuem um caminho óptico que varia de 1 cm até 10 cm. O detector é a parte do equipamento que recebe a energia radiante transmitida através da solução e a transforma em energia elétrica (CIENFUEGOS, 2000).

O espectrofotômetro UV-VIS utilizado é da marca HITACHI, modelo U-1900 localizado no Laboratório de Controle de Processos, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Figura 34 - Espectrofotômetro UV-VIS de varredura.



Fonte: Acervo pessoal.



## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A seguir, os resultados obtidos neste trabalho são apresentados. Para uma melhor compreensão, dividiram-se os resultados de acordo com as etapas propostas no procedimento experimental, ou seja, i) Síntese dos solventes eutéticos extremos: híbridos e caracterização ii) eletrodeposição de cobre e prata em soluções sintéticas e iii) Estudo de Caso: Caracterização do resíduo industrial, extração dos metais utilizando os solventes, eletrodeposição seletiva de cobre e análise do material obtido.

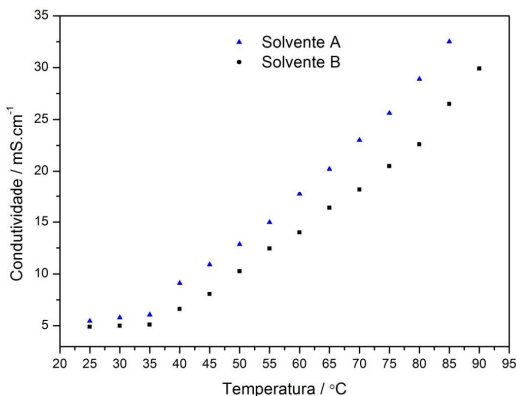
### **5.1 Primeira Etapa: Caracterização dos solventes após síntese**

Para a caracterização dos solventes obtidos, foram realizados experimentos de condutividade e viscosidade. A viscosidade de um líquido iônico assim como a condutividade são fatores importantes para a aplicação destes líquidos na eletrodeposição de metais, como já mencionado, umas das principais características de um líquido iônico é sua alta viscosidade. Sendo assim, é de extrema importância avaliar este parâmetro, principalmente porque os solventes híbridos neste trabalho foram sintetizados com o objetivo de diminuir a viscosidade para níveis mais baixos.

#### **5.1.1 Condutividade dos solventes híbridos**

A condutividade é uma propriedade que varia em função da temperatura, por este motivo, os solventes foram aquecidos gradualmente e o valor da condutividade foi coletado a cada variação de 5 °C. A figura 35 apresenta os resultados obtidos.

Figura 35 - Condutividade dos solventes em função da temperatura.



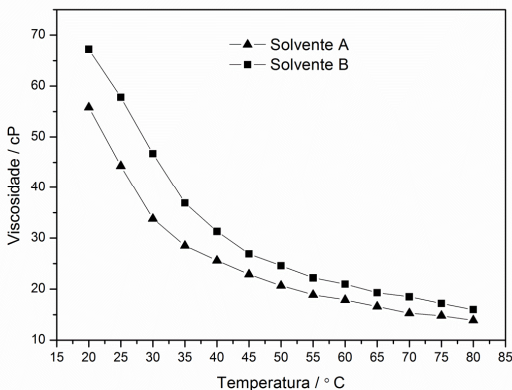
A figura mostra um comportamento típico da condutividade, ou seja, à medida que aquecemos as soluções, a condutividade aumenta de uma forma exponencial com a temperatura. Comparando os dois solventes, é possível notar que o solvente A apresenta uma maior condutividade em todo o intervalo de temperatura analisada. O valor da condutividade para o solvente A e solvente B a 25 °C é 5,4 mS/cm e 4,90 mS/cm respectivamente. Para os solventes puros eutéticos a base de ácido malônico e ureia, a condutividade a 25 °C é de 0,36 mS/cm e 0,75 mS/cm (tabela 3). É importante ressaltar o aumento da condutividade quando se trata dos solventes híbridos, este resultado deve-se a adição de etilenoglicol, que além de diminuir visualmente a viscosidade (como veremos a seguir) aumenta-se também a condutividade da solução.

### 5.1.2 Viscosidade dos solventes híbridos

As medidas de viscosidade obtidas neste trabalho foram realizadas através do viscosímetro Brookfield, este tipo de equipamento é capaz de fornecer além da viscosidade, os parâmetros de taxa de deformação e tensão de cisalhamento, sendo útil também no estudo da reologia dos

solventes, ou seja, podemos avaliar se os solventes possuem ou não o caráter de um fluido newtoniano. A figura 36 apresenta os resultados obtidos para as viscosidades dos solventes A e B.

Figura 36 - Viscosidade dos solventes A e B em função da temperatura.

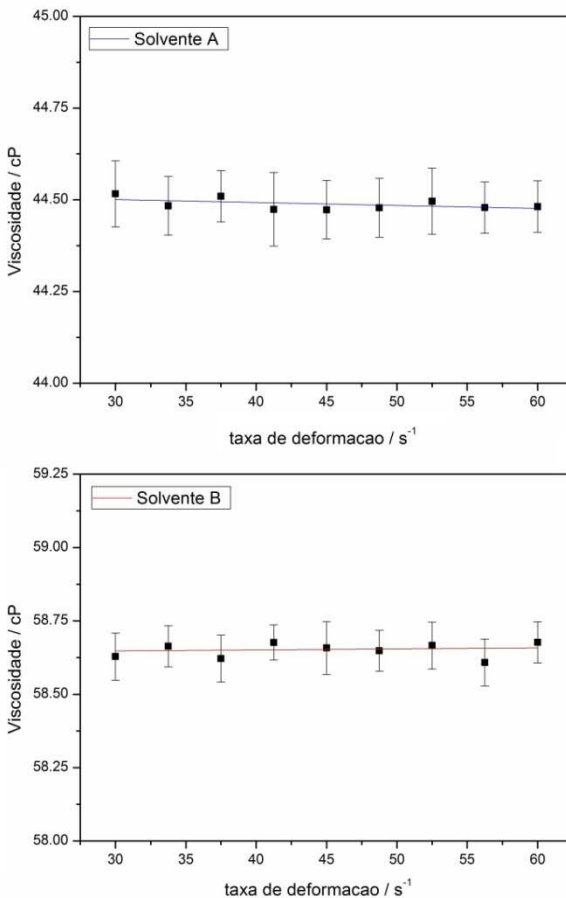


Assim como a condutividade, a viscosidade também varia de acordo com a mudança da temperatura, sendo que quanto maior a temperatura da solução, menor é a resistência que o fluido oferece ao escoamento. Através da figura, podemos notar que as viscosidades dos solventes são muito próximas, isto se deve à proximidade da quantidade relativa de etilenoglicol contida em ambos os solventes. Embora o solvente A possua ácido malônico em sua composição (o que tenderia a aumentar a viscosidade), este solvente possui maior quantidade (%) de etilenoglicol, isto faz com que a viscosidade seja levemente menor do que o solvente B. Para os solventes puros eutéticos a base de ácido malônico, ureia e etilenoglicol, a viscosidade a 25 °C é de 3340 cP, 632 cP e 36 cP respectivamente (tabela 3), enquanto a viscosidade na mesma temperatura para os solventes A e B é de 58,6 cP e 44,5 cP. A diminuição da viscosidade nos solventes sintetizados é extremamente significativa, esta queda da viscosidade faz com que os solventes sejam mais facilmente manipulados, principalmente quando se pensa em uma aplicação industrial, pois altas viscosidades significariam em altas temperaturas de operação.

Com o objetivo de verificar se os solventes seguem o padrão dos líquidos iônicos em suas reologias, foram realizados experimentos com o viscosímetro no intuito de verificar se os solventes A e B possuem comportamento newtoniano. Sabe-se que para um fluido ser considerado newtoniano, a viscosidade do material é independente da taxa de deformação, utilizando-se desta propriedade, realizou-se a leitura da viscosidade em diferentes taxas de deformação pré-estabelecidas no viscosímetro ( $30 \text{ s}^{-1}$  a  $60 \text{ s}^{-1}$ ) em uma temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , os resultados obtidos são mostrados na figura 37.



Figura 37-Viscosidade em função da taxa de deformação nos solventes híbridos, viscosidades medidas em 25 °C.



A resposta da variação da taxa de deformação em função da viscosidade confirma o comportamento newtoniano destes líquidos. Considerando que teoricamente todo líquido de caráter iônico é um fluido

newtoniano, a adição de etilenoglicol não faz com que o a reologia da solução final se altere.

### **5.1.3 Janelas de potencial dos solventes**

Um critério chave para a seleção de um solvente em estudos eletroquímicos é a estabilidade eletroquímica do solvente. Este é manifestado pela faixa de potencial na qual o solvente se comporta de forma inerte, sem que ocorram reações catódicas e/ou anódicas que possam vir a degradá-lo.

O método mais comum utilizado para se determinar a janela de potencial de um líquido iônico é a voltametria cíclica.

Para uma aproximação, adota-se que a densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup> é a corrente que delimita a janela, isto é, a faixa de potencial de trabalho a ser considerado exclui potenciais onde a corrente se desenvolve acima deste limite durante a varredura realizada no experimento de voltametria.

Para identificar a janela de potencial dos solventes, realizaram-se voltametrias cíclicas utilizando três diferentes eletrodos de trabalho, entre eles o titânio, a platina e o níquel. Os resultados obtidos destas voltametrias são mostrados nas figuras 38 e 39 a seguir.

Figura 38 - Janela de potencial para o solvente A em eletrodos de Ti, Pt e Ni a uma taxa de varredura de 100 mV/s.

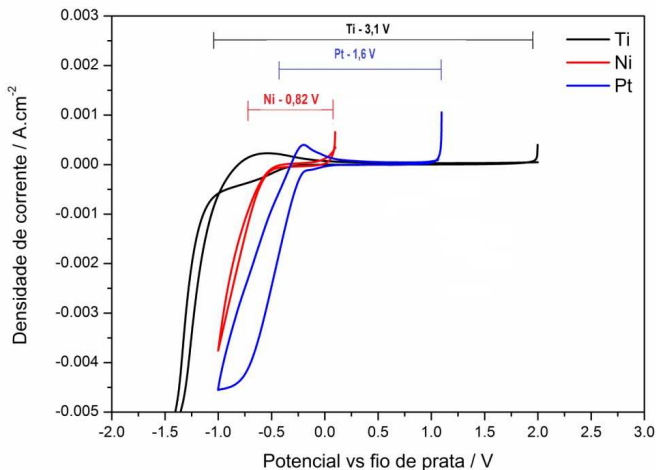
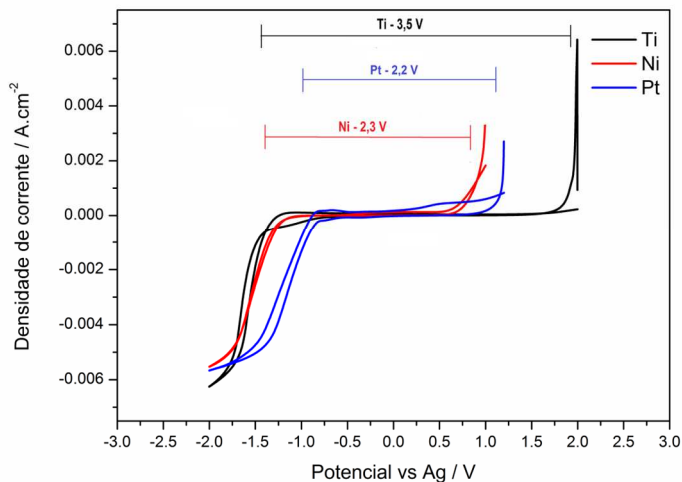


Figura 39 - Janela de potencial para o solvente B em eletrodos de Ti, Pt e Ni a uma taxa de varredura de 100 mV/s.



De forma geral, líquidos iônicos possuem a vantagem de apresentar amplas janelas de potencial. Observando as respostas obtidas pelas voltametrias, os solventes A e B possuem uma faixa de potencial relativamente alta, ultrapassando o limite de 3V em eletrodos de titânio, sendo considerado um valor expressivo quando comparado ao meio aquoso (usualmente  $< 2V$ ).

Comparando os dois solventes com relação à estabilidade eletroquímica, o solvente A apresenta menor faixa de potencial de trabalho, principalmente quando o eletrodo de níquel é utilizado. O solvente B apresenta um aumento da faixa segura de potencial de trabalho frente ao solvente A, porém ao utilizar eletrodos de titânio esta diferença na janela de potencial não é considerada significativa, diferentemente dos eletrodos de platina e níquel.

ABBOTT *et al.*, (2004) obteve uma resposta similar ao analisar as janelas de potencial para líquidos eutéticos a base de  $ChCl:ureia$  e  $ChCl:ácido\ malônico$  em eletrodo de platina, as faixas de potencial obtidas foram de 2,0 V e 1,6 V respectivamente. A diminuição da janela quando o ácido malônico é utilizado revela uma característica comum quando ácidos carboxílicos tomam parte dos solventes. De uma forma geral, os solventes idealizados neste trabalho não alteraram o padrão dos solventes eutéticos extremos do tipo III no que diz respeito às propriedades físicas e eletroquímicas e são perfeitamente capazes de depositar uma variedade de metais.

## **5.2 Segunda Etapa: Eletrodeposição de cobre e prata em soluções sintéticas**

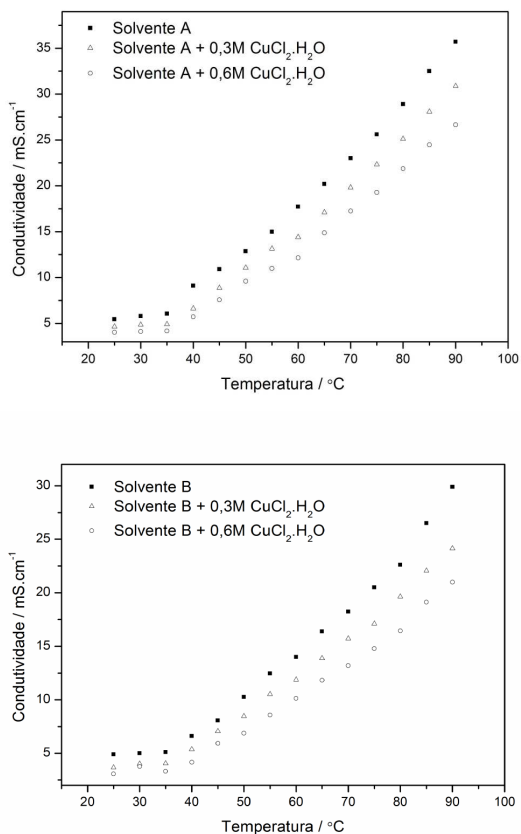
### **5.2.1 Comportamento dos solventes na presença de cobre II – Eletrodeposição**

Nesta etapa, após a dissolução do cloreto de cobre II hidratado nos solventes, foram realizados testes de condutividade e viscosidade para verificar a influência do sal de cobre nos solventes. Após esta análise, a eletrodeposição foi conduzida sob corrente constante e os depósitos foram caracterizados em microscópio eletrônico de varredura, finalmente, uma comparação do comportamento entre os solventes foi realizada.

### 5.2.1.1 Condutividade dos solventes após adição do sal de cobre

A condutividade dos solventes após a adição do sal de cobre tinha o objetivo de avaliar o comportamento quando um soluto é dissolvido nos solventes, e então acompanhar a variação da condutividade. Esta resposta é mostrada a seguir na figura 40.

Figura 40 - Condutividade dos solventes em função da concentração de cobre.

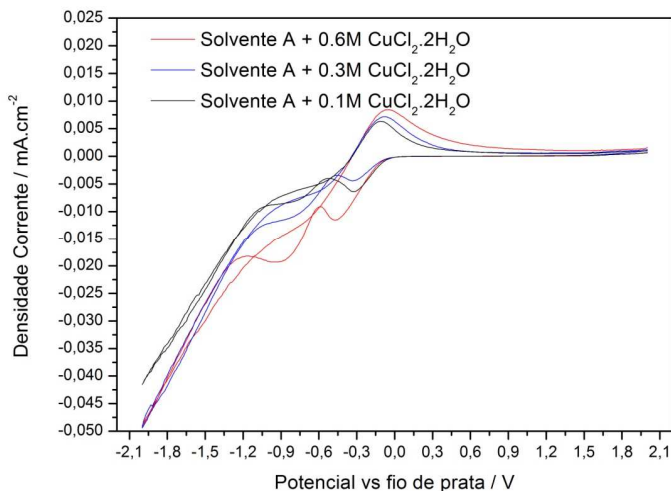


Avaliando o gráfico, podemos rapidamente concluir que soluções mais concentradas do sal acarretam em uma diminuição da condutividade. A dependência da condutividade em função da concentração pode ser explicada pela química do complexo de cobre no líquido iônico. Os íons cloretos são circundados pelo cobre II para formar provavelmente espécies na forma de  $\text{CuCl}_3^-$  ou  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , estas espécies reduzem o número de transportadores de carga no eletrólito, pois os pequenos íons  $\text{Cl}^-$  são considerados os principais transportadores de carga no meio, desta maneira, soluções concentradas em cobre apresentam menores condutividades.

### 5.2.1.2 Voltametria cíclica

Antes da etapa de eletrodeposição, foi realizada a técnica eletroanalítica de voltametria cíclica nos dois solventes. A figura 41 mostra o voltamograma cíclico do solvente A em eletrodo de titânio ( $A=0,5 \text{ cm}^2$ ) utilizando fio de prata como eletrodo de referência e grafite como ânodo ( $A=6 \text{ cm}^2$ ). Neste experimento, o potencial do eletrodo foi inicialmente varrido em direção a potenciais negativos e posteriormente invertido no potencial de  $-2,0\text{V}$ /(versus fio de prata) utilizando uma taxa de varredura de  $50 \text{ mV/s}$ . O voltamograma mostra que existem dois processos distintos de redução, o par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  em  $-0,45 \text{ V}$ /(vs. fio de prata) seguido pela redução do  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  em  $-0,90\text{V}$ /(vs fio de prata), resultando na deposição de cobre metálico. A reação anódica para o par  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  mostrou uma resposta característica em  $-0,07 \text{ V}$ /(vs fio de prata) mas o par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  não apresentou nenhum sinal, tal fato nos leva a supor que após a inversão do potencial em direção a potenciais positivos, o cobre metálico depositado na superfície do eletrodo é oxidado diretamente de  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , gerando uma resposta que lembra uma reação reversível devido o formato da onda.

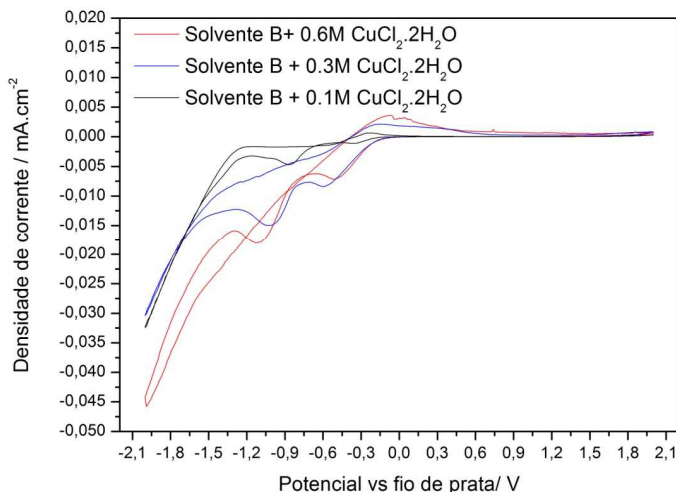
Figura 41 - Voltamograma do cloreto de cobre II no solvente A.



A figura 42 apresenta o voltamograma cíclico para o comportamento do cobre II no solvente B, os mesmos parâmetros foram usados, cátodo de titânio, grafite como ânodo, taxa de varredura de 50 mV/s e reversão do potencial em -2,0 V/(vs fio de prata). O comportamento do cobre II no solvente B é similar ao encontrado no solvente A, dois picos de redução catódica são observados, o par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  em -0,50V/(vs fio de prata) seguido pela redução de  $\text{Cu}^{+}$  a cobre metálico em -1,1V/(vs fio de prata). Na região anódica, novamente a oxidação do par  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$  não apresenta resposta no voltamograma, mostrando que o comportamento do solvente B é similar ao solvente A, pois somente a onda da formação de  $\text{Cu}^{2+}$  aparece como resposta no voltamograma em cerca de -0,09V/(vs fio de prata).

Embora o comportamento do cobre em ambos os solventes seja semelhante, o potencial de redução é levemente deslocado para potenciais mais negativos quando o solvente B é utilizado, tal fato é esperado, pois a adição de ureia no lugar de ácido malônico pode levar a geração de diferentes espécies de complexos aniônicos de cobre em solução (espeiação química) e isto certamente afeta o potencial de redução do metal e a morfologia dos depósitos.

Figura 42 - Voltamograma do cloreto de cobre II no solvente B.



### 5.2.1.3 Estudo da cinética no eletrodo do par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ utilizando os solventes

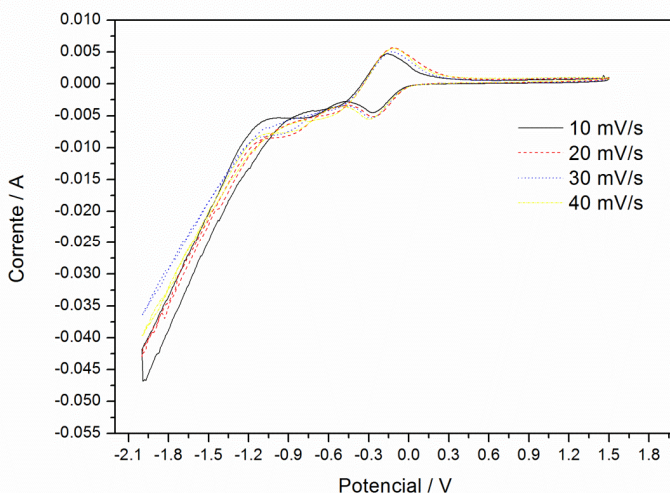
O estudo de reações eletródicas é usualmente realizado através da voltametria cíclica, esta técnica permite avaliar a reversibilidade ou a irreversibilidade de um determinado par redox. No caso onde a transferência de elétron é mais rápida do que a taxa de transferência de massa (sistema reversível), a modelagem matemática é descrita pela equação de Randles-Sevcik (eq. 3.23). Em um sistema onde a transferência de massa é dominante com relação à transferência de elétrons no eletrodo, o par redox é dito irreversível, dependendo de alguns parâmetros avaliados no voltamograma, a modelagem segue a eq. 3.25. Neste item de estudo cinético, realizou-se então voltametrias cíclicas do íon  $\text{Cu}^{2+}$  sintético em uma concentração de 3M tanto para o solvente A como para o solvente B a taxas de varredura de 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s e 40 mV/s.

A figura 43 mostra o voltamograma obtido para o solvente A. Observando a figura, podemos notar que o potencial de redução dos íons



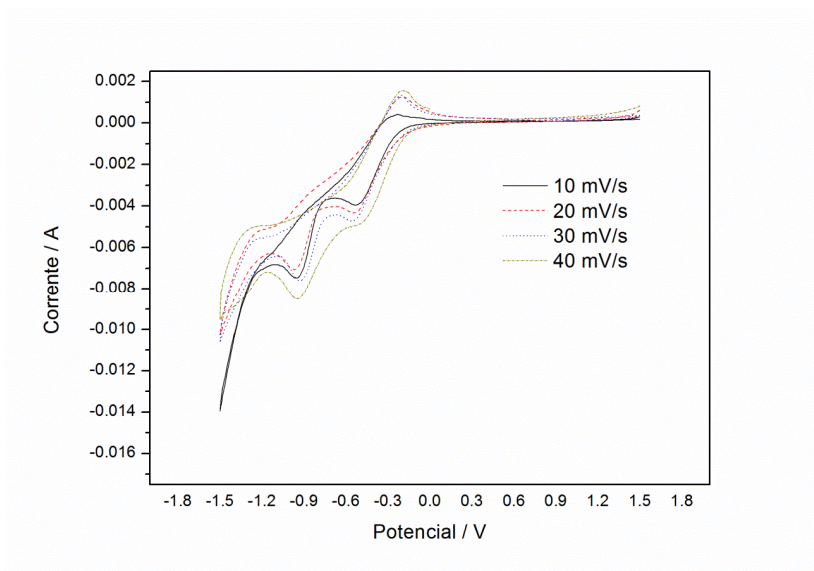
cobre é deslocado negativamente em função da taxa de varredura e também que a corrente de pico aumenta para maiores taxas de varredura, indicando uma reação irreversível no eletrodo. Além disso, uma reação reversível deve seguir as relações  $\Delta E_p = E_{p(\text{anódico})} - E_{p(\text{catódico})} = 59\text{mV}$  e  $i_p^A/i_p^C = 1$ . (eq. 3.24 e 3.25), neste caso, o  $\Delta E_p \approx 160\text{mV}$  e a razão  $i_p^A/i_p^C \approx 1,2$ . Desta forma, diz-se que o par redox  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  é irreversível no sistema com o solvente A.

Figura 43 - Voltametria cíclica para  $\text{ChCl}/\text{EG}/\text{ácido malônico}$  (solvente A) a  $70^\circ\text{C}$  em eletrodo de titânio em diferentes taxas de varredura.



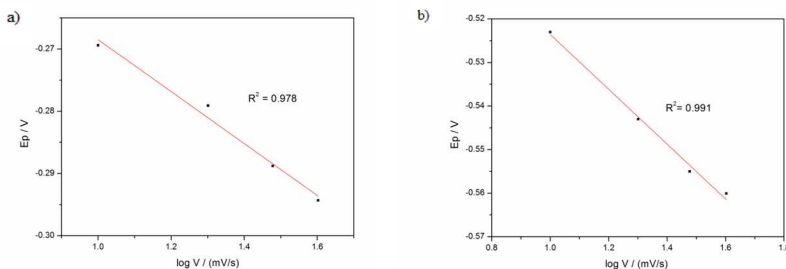
De modo similar, o voltamograma utilizando o solvente B é mostrado na figura 44. Embora a curva obtida seja ligeiramente distinta do solvente A, o mesmo comportamento cinético é observado, isto é, diferentes taxas de varreduras provocam um deslocamento no potencial de redução catódica, assim como um aumento na intensidade do pico de corrente onde ocorre a redução do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Neste caso fica ainda mais evidente a irreversibilidade, pois  $\Delta E_p \approx 250\text{mV}$  e  $i_p^A/i_p^C \approx 0,30$ .

Figura 44 - Voltametria cíclica para ChCl/EG/ureia (solvente A)  $\text{CuCl}_2$  0,3M a 70 °C em eletrodo de titânio em diferentes taxas de varredura.



A figura 45 apresenta o potencial do primeiro pico catódico ( $E_{p1}^c$ ) como função da taxa de varredura ( $\log V$ ) obtida através das figuras 5.9 e 5.10. Pode-se notar que em ambos os sistemas (solvente A e B), o gráfico da dependência do potencial de pico ( $E_{p1}^c$ ) versus  $\log V$  ( $V$  é a taxa de varredura) resulta em uma resposta linear, indicando que a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  no eletrodo de trabalho é irreversível (JAYAKUMAR, 2007).

Figura 45 - Gráfico do potencial catódico ( $E_{p1c}$ ) versus  $\log(V)$ : (a) Solvente A + 0,3M  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b) Solvente B + 0,3M  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



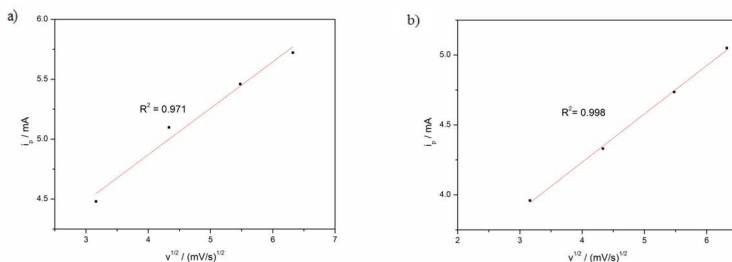
Para um processo irreversível, a equação 3.26, que relaciona  $|E_p - E_{p_{1/2}}|$  e  $n_\alpha$  pode ser usada. Para um melhor acompanhamento, a equação 3.26 é mostrada novamente abaixo:

$$|E_p - E_{p_{1/2}}| = \frac{1.857RT}{\alpha n_\alpha F}$$

Os valores de  $\alpha n_\alpha$  foram calculados para cada ponto (taxas de varredura) e os valores médios encontrados foram de 0,411 e 0,323 a 70° C para o sistema ácido malônico (solvente A) e para o sistema ureia (solvente B), respectivamente.

A figura 46 apresenta a relação  $i_p$  (pico de corrente) versus  $V^{1/2}$ , novamente para os dois solventes. Considerando as relações observadas, pode-se dizer que o processo de redução do cobre é controlado pelo processo difusional. Portanto, pode-se concluir que a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  em eletrodo de titânio é um processo irreversível e controlado pela difusão do íon.

Figura 46 - Corrente de pico  $i_p$  versus  $V^{1/2}$  para a redução de 0,3 M de  $Cu^{2+}$  em: (a) Solvente A (b) Solvente B.



A relação entre o pico de corrente catódica  $i_p$  e a taxa de varredura (V) para um processo irreversível é estabelecida através da equação de Randles-Sevcik (eq. 3.25), como mostra a seguir:

$$i_p = 0.4958 n \cdot A \cdot F^{3/2} \cdot D_0^{1/2} \cdot R^{-1/2} \cdot T^{-1/2} \cdot C \cdot (\alpha n_\alpha)^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

Onde  $D_0$  é a difusividade aparente ( $cm^2/s$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga,  $n_\alpha$  é o número de elétrons envolvidos na etapa de transferência de carga,  $A$  é a área do eletrodo ( $cm^2$ ),  $C$  é a concentração de cobre ( $mol/cm^3$ ),  $n$  é o número de elétrons transferidos e  $v$  é a taxa de varredura (V/s),  $T$  a temperatura absoluta,  $F$  é a constante de Faraday e  $R$  a constante universal dos gases.

Substituindo os valores de  $\alpha n_\alpha$  obtidos anteriormente na equação de Randles-Sevcik, chega-se aos valores de difusividade aparente de  $Cu^{2+}$  nos solventes. Os valores obtidos neste cálculo são  $D_0 = 1,73 \times 10^{-6} cm^2/s$  e  $D_0 = 1,89 \times 10^{-6} cm^2/s$  a  $70^\circ C$  para o solvente A e para o solvente B, respectivamente. Em solução aquosa, para efeito de comparação, os íons cúpricos possuem um coeficiente de difusão de aproximadamente  $1,30 \times 10^{-5}$  a  $70^\circ C$  em um eletrólito à base de ácido sulfúrico (MOATS, 2000). Esta diferença pode ser atribuída às menores mobilidades dos íons no meio iônico devido às suas viscosidades mais altas, sendo esta uma das principais características dos líquidos iônicos, devido ao tamanho dos íons e pelo pequeno volume livre para locomoção no líquido.

### 5.2.1.4 Eletrodeposição de cobre

Para a eletrodeposição de cobre escolheu-se o método galvanostático. Este método é relativamente mais simples de ser executado, pois uma célula eletrolítica simples de dois eletrodos é suficiente para promover a redução dos íons complexados de cobre II ( $\text{CuCl}_3^-$ ). A escolha das densidades de corrente para as deposições foram feitas com base nos voltamogramas cíclicos obtidos anteriormente (figuras 41 e 42). Uma deposição considerada ótima é aquela onde a densidade de corrente não ultrapassa certos limites que levariam a diminuição acentuada do potencial catódico, podendo resultar em depósitos quebradiços e não aderentes devido à evolução de hidrogênio ou reações secundárias ainda desconhecidas em meio iônico. O limite mínimo de corrente a ser fornecido entre o cátodo e o ânodo é a corrente necessária para que o sistema mantenha um gradiente de concentração de íons cobre próximo do eletrodo, uma corrente muito baixa pode não ser suficiente para manter essas condições e acarretariam em baixa eficiência catódica e até mesmo a ausência de depósitos. Sendo assim, através dos voltamogramas observamos que uma densidade de corrente limite tanto para o solvente A como para o solvente B é verificada em torno de  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Desta maneira as deposições foram realizadas em  $5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $7,5 \text{ mA/cm}^2$  e  $10 \text{ mA/cm}^2$ . A área de deposição no cátodo foi delimitada para formar uma área total de  $0,5 \text{ cm}^2$ , o tempo total de eletrólise foi de uma hora para todas as densidades de corrente. Um resumo das condições de deposição é apresentado na tabela 10.

**Tabela 10** - Parâmetros para a eletrodeposição de cobre.

	Solvente A			Solvente B		
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	5	7,5	10	5	7,5	10
Área catódica (cm <sup>2</sup> )	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Área anódica (cm <sup>2</sup> )	6	6	6	6	6	6
Tempo de eletrólise (h)	1	1	1	1	1	1
Volume da amostra (mL)	50	50	50	50	50	50
Concentração do eletrólito (mol/L)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Para o cálculo da eficiência catódica utilizou-se do método gravimétrico, ou seja, pesou-se cada eletrodo (cátodo) antes e após a deposição. Utilizando a lei de Faraday, foi possível então obter as respectivas eficiências catódicas. A lei de Faraday prevê a massa que uma espécie pode ser depositada através da quantidade de eletricidade que passa pela solução e é expressa pela equação 3.19:

$$m_a = \frac{Q \cdot M_a}{n \cdot F}$$

Onde:

$m_a$  = massa obtida do elemento a (g)

Q = Carga (C)

M = massa molar do elemento a (g/gmol)

F = constante de Faraday = 96500 C/mol de elétrons

n = número de elétrons envolvidos na reação

As tabelas 11 e 12 mostram os resultados obtidos após 1h de deposição para o solvente A e o solvente B, respectivamente.

**Tabela 11** - Eficiência de deposição de cobre utilizando o solvente A.

Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Solvente A					
	Massa do cátodo (g)			Parâmetros de Eficiência		
	Inicial	Final	Depósito	Carga (C)	Massa teórica (g)	Eficiência (%)
5	1,3847	1,3875	0,0028	9	0,0030	93,33
7,5	1,3650	1,3692	0,0042	13,5	0,0044	95,45
10	0,9777	0,9835	0,0058	18	0,0060	96,66

**Tabela 12** - Eficiência de deposição de cobre utilizando o solvente B.

Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Solvente B					
	Massa do cátodo (g)			Parâmetros de Eficiência		
	Inicial	Final	Depósito	Carga (C)	Massa teórica (g)	Eficiência (%)
5	1,3445	1,3455	0,0010	9	0,0030	33,33
7,5	1,4372	1,4398	0,0026	13,5	0,0044	59,09
10	1,1913	1,1966	0,0053	18	0,0060	88,33

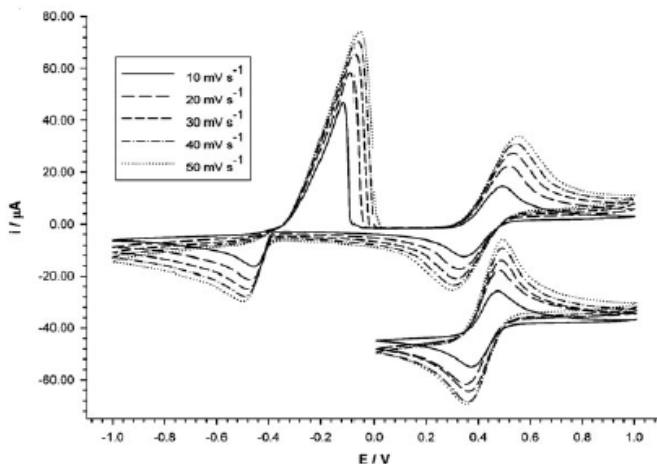
De acordo com os resultados obtidos com a deposição de cobre, podemos constatar que à medida que se aumenta a densidade de corrente, a eficiência de deposição do cobre tende a aumentar independente do solvente utilizado. BÖCK *et al.*, (2009) verificaram a mesma resposta na deposição de filmes de ferro provenientes de um eletrólito constituído de cloreto de ferro III em solvente eutético extremo à base de cloreto de colina e ureia (1:2). Em seus estudos, as densidades de corrente variaram de 2,5 mA/cm<sup>2</sup> a 10 mA/cm<sup>2</sup> e o valor máximo de eficiência encontrado foi de 35% para 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Através dos solventes sintetizados neste trabalho, podemos verificar que ambos os solventes são capazes de formar espécies eletroativas de íons Cu<sup>2+</sup>, que por sua vez se reduzirão no cátodo gerando diferentes estruturas morfológicas. Este é um passo muito importante neste trabalho, pois prova a capacidade dos solventes híbridos em dissolver e complexar sais metálicos. Esta característica faz crescer as expectativas

de que os híbridos também tenham funções importantes na reciclagem de metais, ou seja, possuam o mesmo perfil apresentado por sistemas eutéticos do tipo III, sendo capazes de dissolver inúmeros metais, tornando possível a dissolução e extração seletiva de metais presentes em uma matriz complexa de sais e óxidos metálicos.

A deposição de cobre utilizando solventes eutéticos extremos é conhecida por apresentar altas eficiências e um comportamento eletroquímico bem definido. ABBOTT *et al.*, (2009) verificou um comportamento eletroquímico muito similar aos solventes A e B utilizando solventes eutéticos formados por ChCl-ureia (1:2) e ChCl-etilenoglicol (1:2), porém a diferença concentrou-se no aparecimento do pico anódico de Cu metálico a  $\text{Cu}^+$  em eletrodo de platina, a voltametria cíclica obtida por Abbott é ilustrada na figura 47.

Figura 47 - Voltametria cíclica de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em ChCl-etilenoglicol (1:2).



O aparecimento do pico anódico  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  em  $E = -0,12\text{V}$  na voltametria realizada por Abbott indica que o processo de oxidação do cobre é composto por duas reações sucessivas, diferentemente dos solventes híbridos que apresentam oxidação direta de  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  em cátodo de titânio, esta diferença de comportamento pode estar relacionada com a

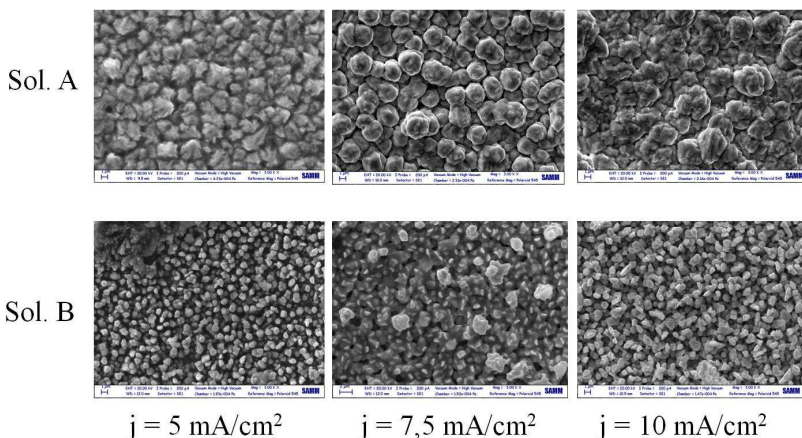


natureza do cátodo, pois a estrutura da dupla camada (resultante da interação na interface metal/solução) é alterada para cada tipo de substrato. Outra hipótese é a diferença de composição do eletrólito utilizado, no caso dos solventes A e B há a presença de um segundo agente complexante, formando um sistema híbrido, a presença adicional deste terceiro componente possivelmente levará a formação de diferentes complexos aniônicos, alterando desta forma a resposta eletroquímica.

### 5.2.1.5 Análises dos depósitos de cobre

Para verificarmos a morfologia dos depósitos, cada eletrodo de trabalho com o seu respectivo depósito foi analisado no microscópio eletrônico de varredura (MEV), as micrografias obtidas são mostradas na figura 48.

Figura 48 - Micrografias obtidas após eletrodeposição de cobre nos solventes A e B.



A morfologia e a distribuição dos depósitos são claramente diferentes para cada solvente utilizado. Deposições com o solvente A levam a depósitos com formações globulares, possuindo uma aparência dos grãos na forma de “couve-flor”, tornando o crescimento cada vez

mais acentuado em densidades de corrente maiores (POPOV, 2002). Os depósitos obtidos com o solvente B indicam uma formação de natureza dendrítica, depósitos dendríticos quando comparados a depósitos do tipo couve-flor provocam uma distribuição mais uniforme e o depósito obtido possui menor rugosidade.

As figuras 49 e 50 mostram o espectro EDS realizado nos solventes A e B, ambos em densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Figura 49 - Espectro EDS de cobre utilizando o solvente A após 1 h de deposição.

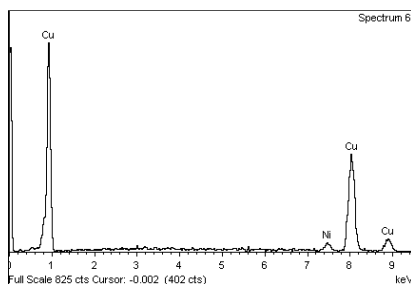
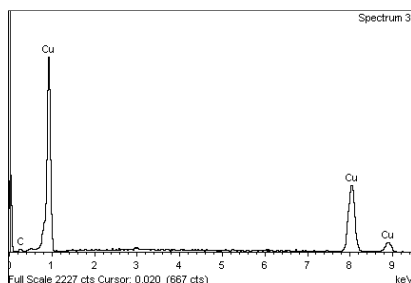


Figura 50 - Espectro EDS de cobre utilizando o solvente B após 1 h de deposição.



De acordo com os espectros obtidos, há somente a presença de cobre metálico nos depósitos, nenhum traço de óxido ou cloreto remanescente foi detectado. As eletrodeposições realizadas com os solventes híbridos reforçaram a viabilidade da implantação destes solventes em eletrodeposição de cobre e indica fortemente sucesso na

deposição de diversos outros metais. Devido às baixas viscosidades alcançadas com a adição de etilenoglicol como agente complexante/diluyente, estes solventes se tornam líquidos iônicos de grande potencial para aplicações em larga escala. Além disso, os solventes possuem caráter sustentável e quando comparados a eletrólitos quimicamente agressivos através de soluções aquosas disponíveis atualmente, os solventes A e B surgem como uma nova opção para a recuperação de metais.

## **5.2.2 Comportamento dos solventes na presença de prata (AgCl) – Eletrodeposição**

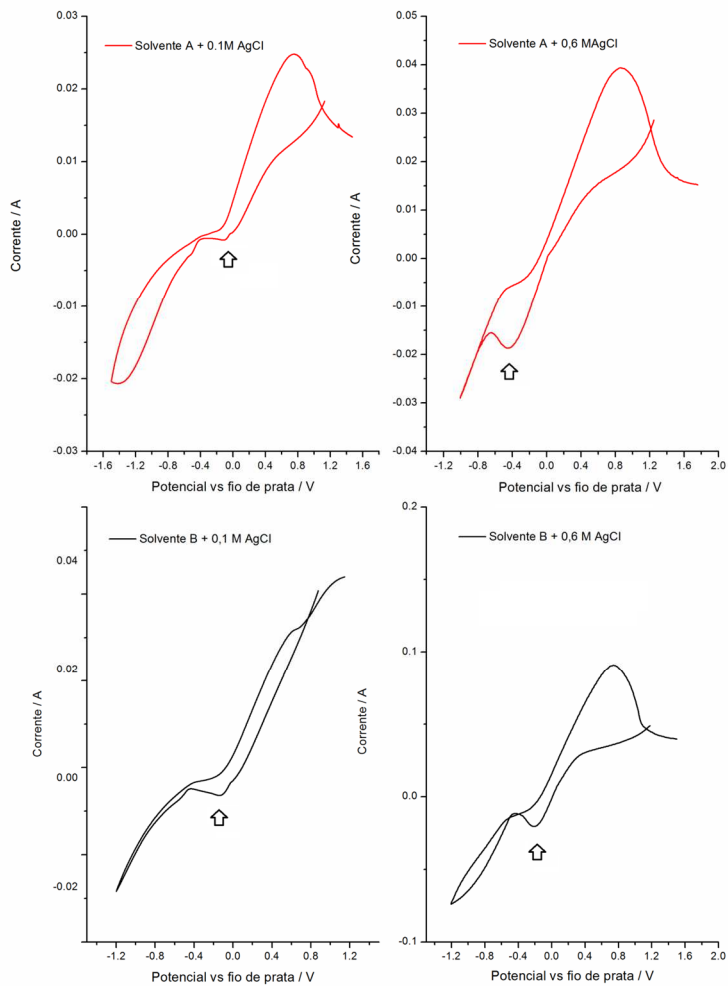
Neste tópico, a obtenção dos voltamogramas referentes ao processo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$ , a eletrodeposição de prata, e a caracterização dos depósitos obtidos no eletrodo de trabalho são apresentados. Como o trabalho envolvendo a prata em solução sintética é de caráter complementar, o estudo cinético de reações no eletrodo assim como a caracterização físico-química (condutividade e viscosidade) não foram aqui abordados. Isto porque a condutividade e a viscosidade das soluções certamente apresentam valores muito próximos àqueles já apresentados para o sistema envolvendo os íons cobre. Desta forma, os resultados serviram como uma informação adicional e comprovação da versatilidade dos solventes híbridos.

### **5.2.2.1 Voltametria cíclica do cloreto de prata após dissolução nos solventes**

A figura 51 mostra o voltamograma cíclico dos solventes A e B em eletrodo de níquel ( $A= 0,5 \text{ cm}^2$ ) utilizando fio de prata como eletrodo de referência e grafite como ânodo ( $A= 6 \text{ cm}^2$ ). Os voltamogramas mostram que existe um único pico de redução e oxidação, o que não poderia ser diferente, pois a prata é monovalente e assim permanece após a dissolução do sal de prata formando íons  $\text{Ag}^+$  eletroativos. Observando o gráfico de forma geral, podemos notar que tanto para o solvente A como para o solvente B, a intensidade da corrente de pico aumenta quando se utiliza concentrações maiores de  $\text{AgCl}$  (0,6M), o pico onde ocorre a redução dos íons prata (pico catódico) está representado pelas setas e também se altera,

pois maiores concentrações deslocam o potencial de redução em direções mais negativas, isto é principalmente observado para o solvente A. Mesmo sem uma análise para o estudo de reações no eletrodo, podemos perceber que a diferença do potencial catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) em ambos os casos é relativamente alta, chegando até 1,0 V, indicando fortemente através da teoria Nernstiana que o par redox  $Ag/Ag^+$  é do tipo irreversível, uma vez que o limite de reversibilidade é de 0,059V (59 mV). Para o solvente A, o potencial de redução situa-se aproximadamente em  $-0,10V$  (0,1M) e  $-0,4V$  (0,6M), para o solvente B o potencial situa-se em  $-0,15V$  (0,1M) e  $-0,2V$  (0,6M).

Figura 51 - Voltametria cíclica (a) AgCl 0,1M + solvente A (b) AgCl 0,6M + solvente A (c) AgCl 0,1M + solvente B (d) AgCl 0,6M + solvente B.



### 5.2.2.2 Eletrodeposição de prata

A eletrodeposição de prata foi realizada utilizando novamente o método galvanostático (corrente constante), pois o módulo experimental é mais simples (célula de dois eletrodos) e muitas vezes a eletrólise é mais rápida. Para a deposição usou-se densidades de corrente de 1,0 mA/cm<sup>2</sup> e 1,5 mA/cm<sup>2</sup> em cátodo de níquel (A=0,5 cm<sup>2</sup>) e ânodo de carbono grafite (A=6cm<sup>2</sup>), eletrólito com concentração de AgCl 0,1 molar (V=50mL) e tempo de eletrólise de uma hora. As tabelas 13 e 14 trazem a quantidade de prata depositada e a eficiência catódica alcançada.

**Tabela 13** - Eficiência de deposição de prata utilizando o solvente A.

Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Solvente A					
	Massa do cátodo (g)			Parâmetros de Eficiência		
	Inicial	Final	Depósito	Carga (C)	Massa teórica (g)	Eficiência (%)
1,0	0,9215	0,9228	0,0013	1,8	0,0020	65,00
1,5	1,0265	1,0286	0,0021	2,7	0,0030	70,00

**Tabela 14** - Eficiência de deposição de prata utilizando o solvente B.

Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Solvente B					
	Massa do cátodo (g)			Parâmetros de Eficiência		
	Inicial	Final	Depósito	Carga (C)	Massa teórica (g)	Eficiência (%)
1,0	0,9578	0,9593	0,0015	1,8	0,0020	75,00
1,5	1,0450	1,0473	0,0023	2,7	0,0030	76,66

Aparentemente, um aumento na densidade de corrente provoca uma maior eficiência catódica, este resultado é coincidentemente similar ao apresentado através da deposição de cobre apresentada. Embora o caminho para um aumento teórico da eficiência não seja aumentar a corrente aplicada na célula, este comportamento indica que a corrente

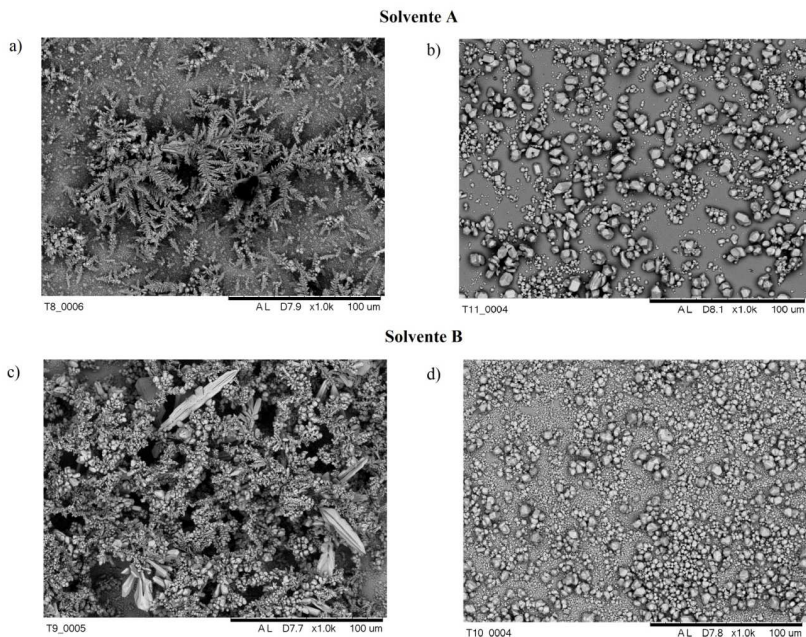
utilizada é baixa o suficiente para não deslocar o potencial do cátodo em valores muito negativos, o que poderia levar a reações secundárias não desejadas, como a evolução de hidrogênio.

A eficiência para deposição de prata é ligeiramente maior quando se trabalha com o solvente B, este, por sua vez, devido à sua composição a base de ureia, leva a formação de espécies particulares, assim como aquelas observadas pela ressonância magnética nuclear (RMN) por ABBOTT *et al.*,(2003) onde o espectro mostra intensa relação entre o ânion do sal e os prótons NH<sub>2</sub> proveniente da molécula de ureia. Esta interação entre os prótons e o ânion possivelmente aumenta a eficiência de deposição quando se trata do metal prata no solvente B.

### 5.2.2.3 Caracterização dos depósitos de prata

Para verificarmos a morfologia dos depósitos, cada eletrodo de trabalho com o seu respectivo depósito foi analisado no microscópio eletrônico de varredura (MEV), as micrografias obtidas são mostradas na figura 52.

Figura 52 - Micrografias dos depósitos de prata (a) Solvente A:  $j = 1,0$  mA.cm<sup>-2</sup> (b) Solvente A:  $j = 1,5$  mA.cm<sup>-2</sup> (c) Solvente B:  $j = 1,0$  mA.cm<sup>-2</sup> (d) Solvente B:  $j = 1,5$  mA.cm<sup>-2</sup>.



As micrografias obtidas indicam que a morfologia dos depósitos não depende unicamente do solvente utilizado, mas também da densidade de corrente aplicada. Em densidades de corrente de  $1,0$  mA/cm<sup>2</sup>, para ambos os solventes, um depósito de natureza esponjosa é obtido, onde o grão inicialmente formado continua a crescer de forma independente sem desenvolver novos núcleos. Em densidades de corrente de  $1,5$  mA/cm<sup>2</sup>, há uma clara diferença entre os depósitos, pois os pequenos grãos formados não continuam a crescer deliberadamente e dessa forma novos núcleos crescem de forma progressiva. Segundo POPOV (2002), quando um sistema envolvendo deposição é caracterizado por uma alta corrente de troca (equilíbrio termodinâmico onde a corrente líquida é zero), depósitos esponjosos são formados ao se utilizar baixa densidade corrente catódica, enquanto depósitos de natureza dendrítica se formam ao trabalhar com densidades mais altas. Aparentemente, este é o comportamento apresentado, onde menores densidades na deposição de



prata utilizando os solventes tendem a formar depósitos de natureza esponjosa, enquanto um aumento na densidade pode vir a formar depósitos de natureza dendrítica.

### **5.3 Estudo de Caso: Recuperação eletrolítica de cobre utilizando o resíduo**

#### **5.3.1 Caracterização do resíduo**

O resíduo utilizado neste trabalho é proveniente do processo de mineração, obtido através da etapa de flotação com coletores específicos na indústria mineradora. O material não flotado é considerado impureza, gerando um passivo ambiental em grande escala (cerca de dois milhões de toneladas/ano).

Este material pode ser reaproveitado, pois constitui uma fonte expressiva de metais que poderiam ser extraídos. Sendo assim, uma análise inicial para revelar os metais constituintes do resíduo foi realizada em ICP-OES, como mostra a tabela 15.

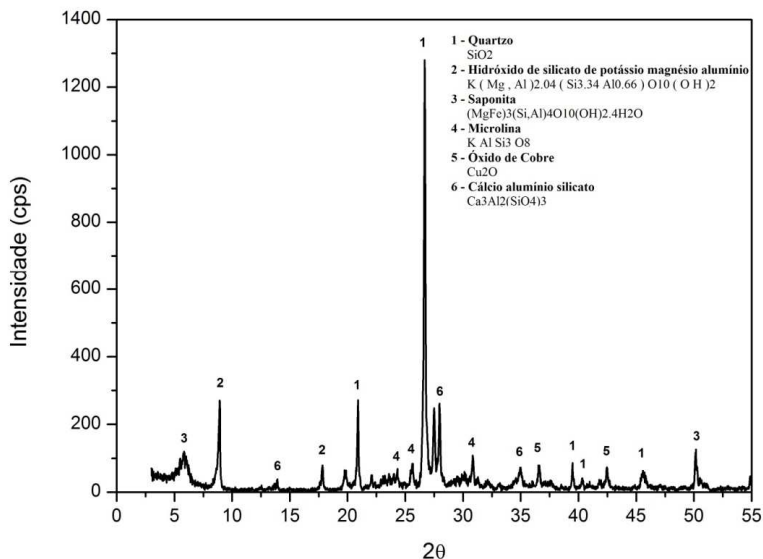
**Tabela 15** - Análise química do resíduo industrial.

Metais	Valores obtidos g/Kg	Valores obtidos mg/Kg
Al	13,30 ± 0,41	-----
Cr	-----	23,75 ± 0,58
Mn	-----	270,00 ± 6,46
Fe	15,15 ± 0,46	-----
Pb	-----	109,50 ± 3,15
Co	-----	3,80 ± 0,30
Ni	-----	4,91 ± 0,02
Cu	-----	186,50 ± 2,50
Zn	-----	36,85 ± 0,73
Ag	-----	0,67 ± 0,02
Pt	-----	0,15 ± 0,01
Au	-----	1,05 ± 0,01

A quantidade de ferro presente no resíduo é majoritária, porém vale ressaltar a presença de cobre acima de 180 ppm. A presença de ouro e prata é animadora, contudo, suas concentrações extremamente baixas após a extração com os solventes atingiriam níveis impraticáveis para uma recuperação eletrolítica destes metais.

Para conhecimento da estrutura mineralógica do resíduo, realizou-se difração de raio-x, como pode ser visto na figura 53.

Figura 53 - Difração de raio-x realizada com o resíduo industrial.

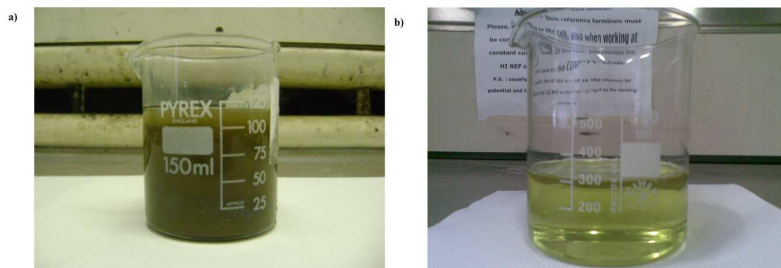


### 5.3.2 Extração dos metais presentes no resíduo utilizando os solventes

A extração utilizando os solventes A e B foi realizada em uma temperatura de 80°C, para um estudo do efeito da concentração na dissolução dos metais, ensaios utilizando quatro diferentes concentrações

foram realizados. Após a filtração, os solventes isentos de material sólido foram analisados em ICP-OES.

Figura 54 - Extração utilizando o solvente A (a) solvente após 48 horas de extração a 80 °C b) solvente após filtração.



A tabela 16 apresenta os resultados obtidos após análise química do material dissolvido para o solvente A, bem como o percentual recuperado dos metais em solução. As concentrações de 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L e 40 g/L indicam a concentração do resíduo adicionado aos solventes.

**Tabela 16 - Resultados de extração com o solvente A.**

Metal	C <sub>resíduo</sub> (mg/Kg)	C <sub>dissolvido</sub> (mg/L)				Recuperação (%)			
		10 g/L	20 g/L	30 g/L	40 g/L	10 g/L	20 g/L	30 g/L	40 g/L
Ag	0,67	0,001	0,003	0,005	0,006	29,85	22,39	24,88	22,39
Al	13300	11,23	18,32	26,06	28,97	8,44	6,89	6,53	5,45
Co	3,80	0,034	0,067	0,077	0,098	89,47	88,16	67,54	64,47
Cr	23,75	0,016	0,042	0,073	0,104	6,74	8,84	10,25	10,95
Cu	186,50	1,807	3,498	5,405	7,179	96,89	93,78	96,60	96,23
Fe	15150	81,70	175,2	248,5	342,9	53,93	57,82	54,68	56,58
Mn	270	1,500	2,354	3,187	4,211	55,56	43,59	39,35	38,99
Ni	4,91	0,007	0,013	0,018	0,023	14,26	13,24	12,22	11,71
Pb	109,50	0,398	0,741	1,174	1,566	36,35	33,84	35,74	35,75
Zn	36,85	0,246	0,453	0,707	0,946	66,76	61,47	63,95	64,18
Au	1,05	0,003	0,005	0,009	0,011	28,57	23,81	28,57	26,19

Analisando a tabela, notamos que geralmente um aumento na concentração ocasiona uma pequena queda da quantidade extraída, porém, para alguns metais como o cobre, a quantidade extraída permanece praticamente constante, atingindo uma extração extremamente eficiente (> 96%). Testes de dissolução acima da concentração de 40 g/L foram realizados, no entanto, concentrações mais elevadas levam a um aumento da viscosidade do sistema, isto pode ocasionar dificuldades operacionais, principalmente na etapa de filtração, além da tendência em diminuir a recuperação do metal em solução. Por

este motivo, a concentração limite adotada neste trabalho foi de 40g de resíduo para cada litro de solvente.

A extração acima de 96% de cobre em solução causou certa surpresa durante a realização deste trabalho e abriu portas para uma possível recuperação seletiva deste metal.

**Tabela 17** - Resultados de extração com o solvente B.

Metal	C <sub>resíduo</sub> (mg/Kg)	C <sub>dissolvida</sub> (mg/L)				Recuperação (%)			
		10 g/L	20 g/L	30 g/L	40 g/L	10 g/L	20 g/L	30 g/L	40 g/L
Ag	0,67	0,002	0,003	0,004	0,005	29,85	13,76	12,23	11,47
Al	13300	0,240	3,492	1,094	7,960	0,18	1,31	0,27	1,50
Co	3,80	0,014	0,014	0,018	0,024	36,84	18,42	16,49	15,79
Cr	23,75	0,134	0,243	0,357	0,467	56,42	51,16	50,11	49,16
Cu	186,50	0,346	1,014	1,579	2,094	18,55	27,18	28,22	28,07
Fe	15150	0,050	1,539	2,347	3,007	0,03	0,51	0,52	0,50
Mn	270	0,147	0,294	0,331	0,407	5,44	5,44	4,09	3,77
Ni	4,91	0,005	0,011	0,028	0,039	10,18	11,20	19,01	19,86
Pb	109,50	0,201	0,914	1,238	1,361	18,36	41,74	37,69	31,07
Sr	485,50	0,242	1,08	0,396	0,517	4,98	11,12	2,72	2,66
Zn	36,85	0,265	0,534	0,793	1,035	71,91	72,46	71,73	70,22
Au	1,05	0,001	0,001	0,003	0,001	9,52	4,76	9,52	2,38

Os níveis de recuperação atingidos com o solvente B são menores quando comparados ao sistema com o solvente A, porém, o uso do

solvente B pode ser útil em aplicações específicas, proporcionando a extração favorável para alguns metais e evitando que outros sejam dissolvidos. Um exemplo eficiente desta aplicação seria, por exemplo, a extração seletiva de metais através de um material rico em ferro e zinco, neste caso, obter-se-ia uma solução final rica em zinco com níveis insignificantes de ferro. Este caso tomado como exemplo é muito citado na literatura quando se anuncia que solventes eutéticos extremos podem ser ajustados para atuar em tarefas específicas. De fato, esta propriedade seletiva é bastante interessante e pode ser a chave de muitas aplicações na extração de metais.

Para prosseguir com a recuperação dos metais através da eletrodeposição, foi então necessário selecionar um solvente precursor, ou seja, escolher o solvente que seria usado como instrumento principal na remoção dos metais através do resíduo. O critério adotado consistiu principalmente em obter metais que possuam altos níveis de solubilidade e que ao mesmo tempo apresentem um valor economicamente favorável. Considerando estes argumentos, escolheu-se então o solvente A como o solvente responsável por todas as etapas eletrolíticas para a obtenção de metais através do resíduo. Esta escolha deve-se principalmente a capacidade do solvente A em dissolver o cobre presente na forma de óxido no resíduo; dentre os metais que apresentam alta extração, o cobre é o mais viável economicamente e sua recuperação é bem definida utilizando os solventes eutéticos, conforme já verificado neste trabalho.

### **5.3.3 Eletrodeposição galvanostática**

Para obtermos os metais no eletrodo de trabalho, eletrodeposições utilizando algumas correntes de deposição foram realizadas. O conhecimento das correntes ótimas a serem aplicadas não é um passo trivial, considerando a complexidade do material extraído com o solvente A e a ausência de referências em sistemas comparáveis, a corrente a ser usada é uma variável completamente desconhecida, por este motivo, esta etapa consistiu em experimentos prévios, que desta forma tornou possível delimitar uma faixa de corrente que proporcionavam níveis seletivos de cobre no eletrodo, esta faixa de corrente só foi possível de ser determinada com o auxílio do fluorescência de raio-x (DRX), o qual era prontamente disponível após cada experimento teste.

Após este trabalho de varredura da corrente, as densidades de corrente de 1mA/cm<sup>2</sup>, 1,5 mA/cm<sup>2</sup>, 2 mA/cm<sup>2</sup>, 2,5 mA/cm<sup>2</sup> e 3 mA/cm<sup>2</sup> foram executadas utilizando titânio como eletrodo de trabalho (área de 0,3 cm<sup>2</sup>), barra cilíndrica de carbono grafite como ânodo ( A = 3 cm<sup>2</sup> ), temperatura de operação constante de 70 °C e agitação de 100 rpm.

Para estudarmos o efeito da densidade de corrente na composição do material depositado, o tempo de eletrólise utilizado em cada densidade era ajustado de forma proporcional a fim de fornecer a mesma quantidade de carga (coulombs) em cada um dos experimentos. Sabendo que a quantidade de carga que atravessa a célula é obtida através da relação:

$$Q = j \cdot A \cdot t.$$

Onde:

Q = carga (C);

A = área (cm<sup>2</sup>);

j = densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>);

t = tempo (s)

Portanto, a carga fornecida em uma eletrólise usando uma densidade de corrente (j) de 1,0 mA/cm<sup>2</sup> em um eletrodo de 0,3 cm<sup>2</sup> durante 2 horas é de 2,16 C, a mesma quantidade de carga é fornecida por uma eletrólise utilizando uma densidade de j = 2 mA/cm<sup>2</sup> se e somente se quando o tempo é 2 vezes menor, ou seja, 1 hora. Este método disponibiliza uma melhor análise dos experimentos, pois ao se fornecer a mesma quantidade de carga em um sistema, a avaliação da melhor densidade de corrente a ser utilizada se torna função apenas da composição do material depositado e da eficiência alcançada.

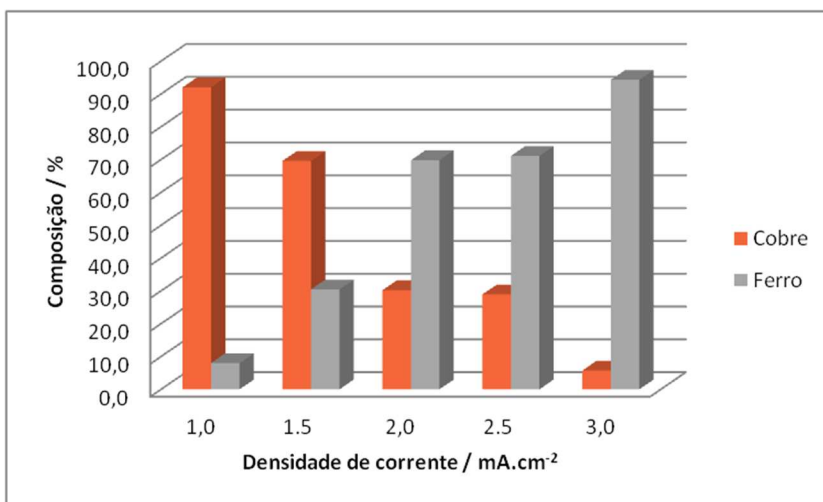
A quantidade de solução utilizada para as eletrólises foi de 25 mL, a quantidade máxima de cobre contida neste volume é de aproximadamente 0,18 mg. Para a pesagem desta pequena massa de depósito, o uso de uma balança analítica com precisão de 0,001 tornou-se necessário para fins de cálculos de eficiência.

Os parâmetros utilizados e os resultados obtidos são mostrados na tabela 18 e figura 55.

**Tabela 18** - Parâmetros utilizados na eletrodeposição de metais após extração com solvente A.

Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo de eletrólise (min)	Volume de solução (mL)	Área catódica (cm <sup>2</sup> )	Área anódica (cm <sup>2</sup> )
1,0	120	25	0,3	3,0
1,5	80	25	0,3	3,0
2,0	60	25	0,3	3,0
2,5	48	25	0,3	3,0
3,0	40	25	0,3	3,0

Figura 55 - Composição dos depósitos após eletrólise à corrente constante.



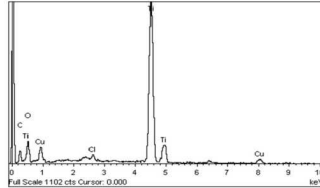
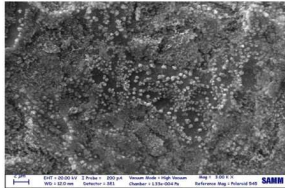
A influência que a densidade de corrente exerce na composição final do material depositado é evidente. Quando a densidade de corrente é usada em valores mais baixos, a composição de cobre nos depósitos tende a aumentar, chegando a atingir 92% em densidade de corrente de 1,0 mA/cm<sup>2</sup>.



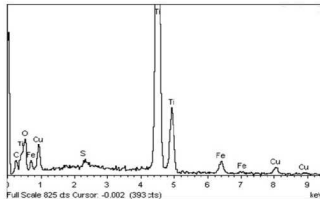
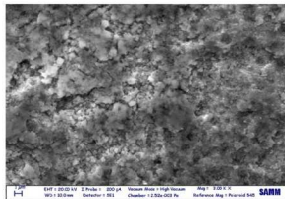
Durante o processo de eletrólise à corrente constante, em seu início, o processo envolvendo a deposição de cobre na superfície do eletrodo é suficiente para manter a corrente constante. À medida que a eletrólise prossegue, com a diminuição da concentração de íons cobre, o potencial do cátodo tende a diminuir de modo a manter a corrente constante. Após um determinado tempo de eletrólise, a concentração de íons cobre fica tão baixa que os processos de difusão, migração ou agitação, não são mais suficientes para manter uma concentração de cobre na superfície do cátodo de modo a garantir o valor de corrente. Assim, o potencial do cátodo variará até que um segundo processo seja encontrado de modo a garantir a manutenção da corrente. Neste caso, o potencial ao se deslocar para valores mais negativos atinge o potencial de redução do ferro, ocasionando um enriquecimento de ferro nos depósitos. Por este motivo, os resultados obtidos são coerentes, pois correntes de menor intensidade fazem com que o potencial catódico não se desloque acentuadamente.

Figura 56 - Micrografias e espectros EDS realizados nos depósitos após eletrodeposição.

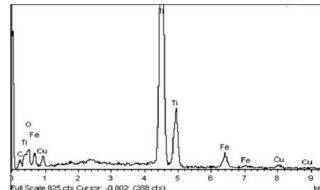
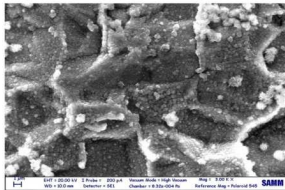
$j = 1,0 \text{ mA/cm}^2$



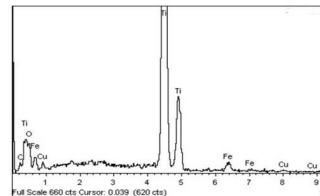
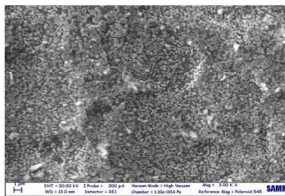
$j = 1,5 \text{ mA/cm}^2$



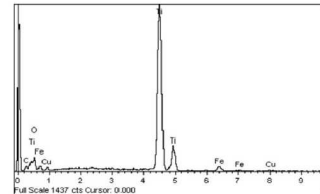
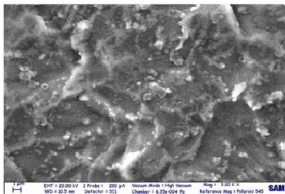
$j = 2,0 \text{ mA/cm}^2$



$j = 2,5 \text{ mA/cm}^2$



$j = 3,0 \text{ mA/cm}^2$

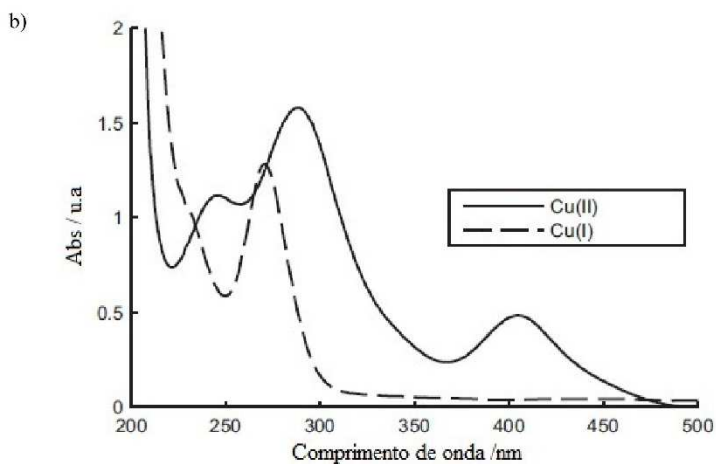
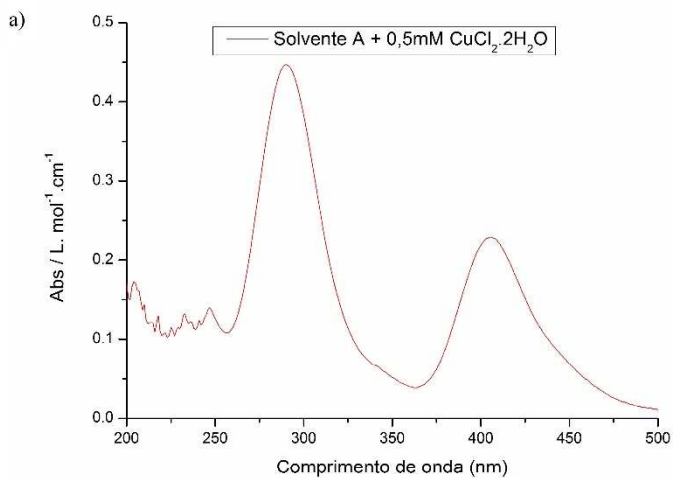


### 5.3.3.1 Identificação do número de oxidação (nox) das espécies em solução

De acordo com a deposição galvanostática, sabe-se que somente cobre e ferro possuem espécies eletroativas quantificáveis no eletrodo de trabalho, sendo assim, para fins de cálculo de eficiência catódica, é necessário o conhecimento do nox do ferro e do cobre para podermos aplicar a lei de Faraday. Desta forma, a identificação do nox dos metais foi baseada em comparações entre soluções sintéticas (Cu e Fe), a literatura e a leitura do espectro obtido pela varredura de absorção molecular da solução contendo o solvente A e o resíduo extraído.

Segundo Lloyd *et al.*(2001), sistemas iônicos que envolvem eletrólitos à base de cobre ocasionam a oxidação natural dos íons  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . Sendo assim, sabendo desta tendência dos íons cobre de permanecerem em solução na forma  $\text{Cu}^{2+}$ , uma comparação entre o espectro contendo o solvente A + 0,5 mM  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e o espectro de varredura obtido por Lloyd utilizando cobre em solução de cloreto de colina e etilenoglicol (2:1) foi elaborada. A figura 57 mostra os espectros de varredura obtidos.

Figura 57 - Espectro de varredura (a) Solvente A + 0,7 mM  $\text{Cu}^{2+}$  (b) ChCl:etilenoglicol + 0,5mM de  $\text{Cu}^+$  e 0,5mM de  $\text{Cu}^{2+}$ .

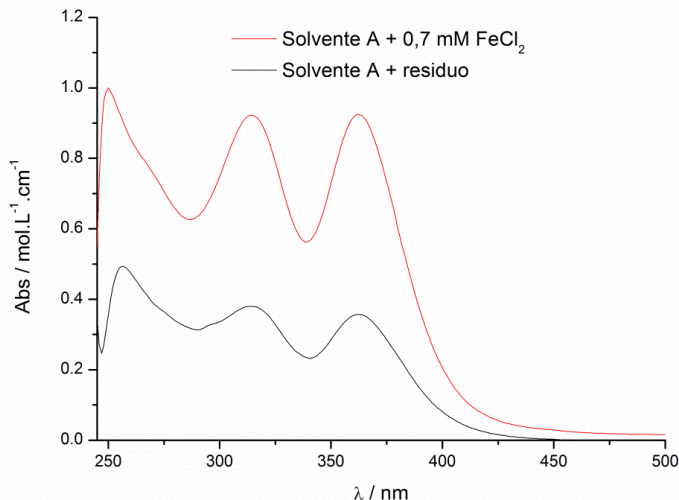


Conforme a figura 57 (a), podemos notar que as duas bandas de absorção situadas em 290 nm e 405 nm são praticamente idênticas ao da figura 57(b) para o íon Cu(II). Tendo em vista a similaridade eutética entre o solvente A e o solvente utilizado por Lloyd (cloreto de colina + etilenoglicol), podemos afirmar que o cobre após se dissolver no solvente A, permanece na forma de íons cúpricos ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e não na forma de cobre cuproso ( $\text{Cu}^+$ ), o complexo aniônico eletroativo é provavelmente  $\text{CuCl}_4^{2-}$  segundo estudos realizados por Abbott *et al.*, 2009.

Com relação ao ferro, não há um espectro disponível na literatura envolvendo íons de ferro em solventes do tipo eutético à base de cloreto de colina para que possamos confrontar os dados e prever o número de oxidação diretamente. Uma forma de contornar este problema foi de buscar trabalhos realizados que envolviam a dissolução de minerais ricos em ferro e cobre através de líquidos iônicos clássicos e comparar com o espectro de absorção da solução contendo os metais extraídos do resíduo.

De acordo com DONG *et al.*(2009), a calcopirita (mineral rico em cobre e ferro) pode ser dissolvida com boa eficiência através do líquido iônico 1-butil-3-metil-imidazólio hidrogenosulfato ([bmim]HSO<sub>4</sub>). Em seus estudos, DONG concluiu que na etapa final de extração, o ferro permanece na forma do íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), isto porque os íons  $\text{Fe}^{3+}$  inicialmente formados devido à oxidação com oxigênio são reduzidos pela presença da calcopirita não dissolvida, de acordo com a equação:  $\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^0$ , é importante ressaltar também que neste sistema o cobre dissolvido permanece na forma cúprica assim como já observado anteriormente para o sistema eutético que envolve este trabalho. Sendo assim, partiu-se da possibilidade de que o resíduo utilizado neste trabalho após a etapa de extração com o solvente A poderia se comportar de forma semelhante. Para fortalecermos esta hipótese, foi realizada uma espectrofotometria de varredura utilizando o solvente A + 0,5 mM  $\text{FeCl}_2$  e comparou-se com o espectro do solvente A + resíduo (diluição 1:20) logo após a extração, como mostra a figura 58.

Figura 58 – Espectro de absorção por varredura da solução sintética de ferro (II) no solvente A e da solução com o solvente A após extração com o resíduo.



A identidade entre as curvas de absorção para a solução sintética de ferro (II) e a solução contendo metais provenientes da extração com o resíduo é nítida. Isto porque a extração com o resíduo fornece uma concentração majoritária de ferro em solução e a absorção observada é praticamente devido a este metal, além disso, as três bandas de absorção observadas para a solução sintética são essencialmente iguais às da solução obtida através da extração com o resíduo ( $\lambda_1 = 361 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 313 \text{ nm}$  e  $\lambda_3 = 252 \text{ nm}$ ). É importante também observar que em  $\lambda \approx 290 \text{ nm}$ , a curva para o solvente com o resíduo não sofre uma queda expressiva da absorção quando comparado à curva do sistema sintético, isto se deve ao pronunciamento tímido da absorção da molécula complexa  $\text{CuCl}_4^{2-}$  devido à presença do cobre complexado. Sendo assim, para efeitos de cálculo de eficiência catódica envolvendo o presente estudo de caso, o número de oxidação dos metais cobre e ferro foram considerados igual a dois, ou seja,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 5.3.3.2 Eficiência catódica

A eficiência catódica é um cálculo simples que envolve diretamente a aplicação da Lei de Faraday, onde a massa do analito a ser depositado pode ser estimada através da equação 3.19. A razão entre a massa real depositada e a massa teórica dada pela lei de Faraday nos dá a eficiência catódica alcançada, como mostra a seguir:

$$EC(\%) = \frac{m_d}{m_a} \times 100 = \frac{m_d}{\frac{Q \cdot M_a}{n \cdot F}} \times 100$$

Onde:

$Q = jAt$  ;  $j$  ( Ampere/cm<sup>2</sup>);  $A$  (cm<sup>2</sup>);  $t$  (s);

$M_a$  = massa molar do analito (g/mol);

$A$  = área do cátodo (cm<sup>2</sup>);

$n$  = número de elétrons envolvidos;

$F = 96500$  C/mol.

Porém, quando se trata de uma deposição onde o depósito não contém somente um único componente, é necessário usarmos a lei de Faraday para obtermos a carga necessária para eletrodepositar uma determinada massa de cada metal. Desta maneira, ao conhecer a massa de cada material depositado no eletrodo, podemos então determinar a carga total teórica, e finalmente, a eficiência catódica teórica será dada pela seguinte relação:

$$EC(\%) = \frac{Q_{teórico}}{Q_{experimental}} = \frac{F \left( \frac{m_{Cu} n_{Cu}}{M_{Cu}} + \frac{m_{Fe} n_{Fe}}{M_{Fe}} \right)}{\int_{t_0}^{t_f} j A dt} \times 100 \quad (5.1)$$

Onde:

$F = 96500$  C/mol;  $m_{Cu}$  = massa obtida de cobre (g);  $m_{Fe}$  = massa obtida de ferro (g);  $M_{Cu}$  = massa molar do cobre (63,55 g/mol);  $M_{Fe}$  = massa molar do ferro (55,84 g/mol);  $j$  = densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>);  $t$  = tempo de eletrólise (s);  $A$  = área (cm<sup>2</sup>);  $n_{Cu}$  e  $n_{Fe}$  =  $n^{\circ}$ . de elétrons transferidos na redução do metal.

A tabela 19 a seguir mostra a massa dos depósitos obtidos e a eficiência catódica alcançada para cada eletrodeposição.

**Tabela 19** - Eficiência catódica alcançada em diferentes densidades de corrente.

j	t	A	M	Cu	Fe	m <sub>Cu</sub>	m <sub>Fe</sub>	Q <sub>t</sub>	Q <sub>e</sub>	EC
1,0	120	0,3	0,189	92,0	8,00	0,174	0,015	0,580	2,16	26,9
1,5	80	0,3	0,248	69,6	30,4	0,173	0,075	0,786	2,16	36,4
2,0	60	0,3	0,267	30,2	69,8	0,081	0,186	0,891	2,16	41,3
2,5	48	0,3	0,288	28,9	71,1	0,083	0,205	0,963	2,16	44,6
3,0	40	0,3	0,307	5,70	94,3	0,018	0,289	1,057	2,16	48,9

j = densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>); t = tempo (min); A = área (cm<sup>2</sup>); M = massa depositada (mg); Cu = percentual de cobre; Fe = percentual de ferro; m<sub>Cu</sub> = massa de cobre depositada (mg); m<sub>Fe</sub> = massa de ferro depositada (mg); Q<sub>t</sub> = carga teórica (C); Q<sub>e</sub> = carga experimental (C); EC = eficiência catódica (%).

A eficiência catódica é uma medida da eficiência do processo de eletrodeposição e atinge seu máximo quando toda a carga fornecida à célula é utilizada para reduzir o metal de interesse sem que haja reações secundárias indesejadas. Embora o valor numérico das eficiências obtidas conforme a tabela 19 não seja muito alto, as eficiências alcançadas são consideradas satisfatórias, especialmente quando se trata de uma solução complexa com inúmeros interferentes, como é o caso da solução obtida após o processo de extração com o resíduo e o solvente A.

De acordo com os resultados de eficiência, quanto maior a densidade de corrente utilizada, maior é a eficiência alcançada no processo de recuperação. Isto se deve ao fato de que em maiores densidades, os íons cobre em solução apresentam maior eficiência de maneira geral, como já verificado através da solução sintética utilizando o cloreto de cobre hidratado (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O).

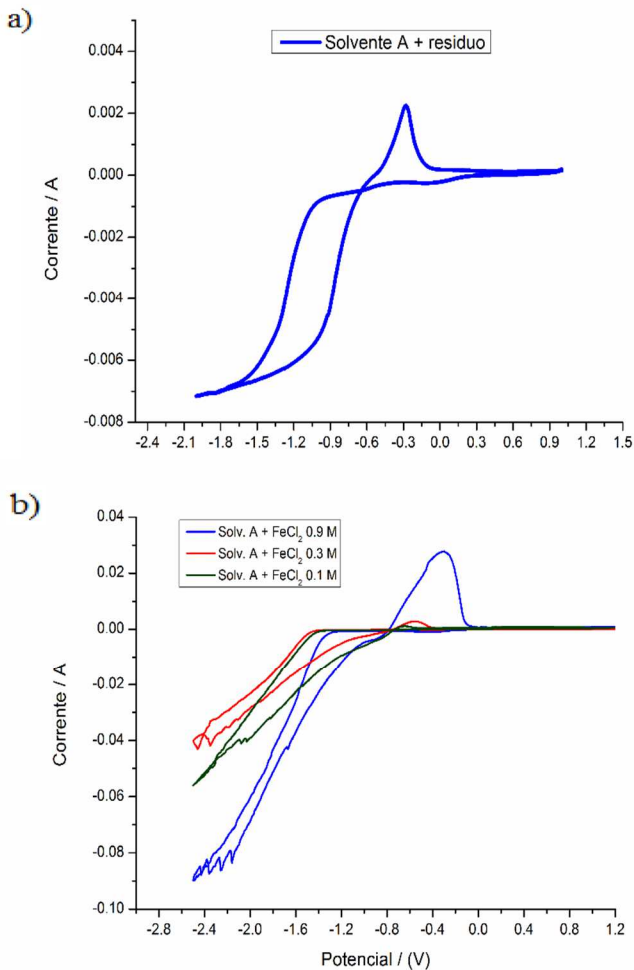


### 5.3.4 Eletrodeposição Potenciostática

A eletrodeposição potenciostática é um método que utiliza uma célula de três eletrodos, este arranjo permite com que o potencial catódico seja controlado, permitindo assim a possibilidade de obter metais sem a presença de interferentes. Em um meio aquoso, com o conhecimento das concentrações das espécies, poderíamos estimar o potencial de redução dos metais através da equação de Nernst. O mesmo não pode ser feito em meio iônico devido às interações desconhecidas entre os íons no meio. Desta maneira, o meio iônico exigirá um trabalho experimental de investigação, sendo que o meio aquoso, neste caso, servirá apenas como uma referência externa.

A técnica de voltametria cíclica pode ser uma ferramenta útil e pode nos dar uma ideia da região em que os metais se depositam, a dificuldade neste caso encontra-se na localização dos picos, pois concentrações em níveis muito baixos faz com que não ocorra a formação da onda de redução catódica no voltamograma (principalmente para o cobre), porém, com uma estimativa aproximada e sabendo-se que provavelmente o cobre se deposita antes do ferro (maior potencial de redução em meio aquoso), a busca pelo potencial adequado de deposição encontra-se em regiões menos negativas. Paralelamente, realizou-se uma comparação da voltametria cíclica obtida pela solução com o resíduo e uma solução sintética com o solvente A + cloreto de ferro (II). Esta medida serviu para identificarmos a região onde o ferro começa a se depositar e também para comprovarmos que o ferro (II) presente na solução com o resíduo se comporta de forma similar ao da solução sintética, a resposta obtida se encontra na figura 59.

Figura 59- Voltametria cíclica (a) Solvente A após extração com o resíduo (b) Solvente A + FeCl<sub>2</sub>. Taxa de varredura: 50 mV/s.



Através da figura 59(a), podemos notar que o pico anódico situado em  $-0,30\text{V}$  refere-se ao mesmo pico anódico observado na figura 59(b),

a qual foi realizada com a solução sintética de ferro (II), portanto, o pico em questão é a oxidação do ferro metálico previamente depositado no cátodo devido à varredura inicial em potenciais negativos. Na voltametria referente à solução sintética de ferro, a onda de redução dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  se pronuncia de forma tímida em torno de  $-0,8$  a  $-0,9\text{V}$  (fig. 59b) e o mesmo ocorre para a solução contendo os metais extraídos através do resíduo (fig. 59a). Com relação à redução do cobre presente na solução com o resíduo (fig 59a), podemos notar que em torno de  $-0,1$  V há a formação de uma pequena onda, esta se refere à redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ , a formação de cobre metálico dá-se aproximadamente na região de  $-0,6\text{V}$  (região onde se inicia a formação da suave segunda onda catódica). Portanto, se quisermos obter cobre de forma seletiva, o potencial de trabalho deverá se situar no seguinte intervalo de potencial:  $-0,7\text{V} < E_{\text{red}} < -0,6\text{V}$ .

Os parâmetros utilizados na eletrodeposição potenciostática são apresentados na tabela 20 a seguir:

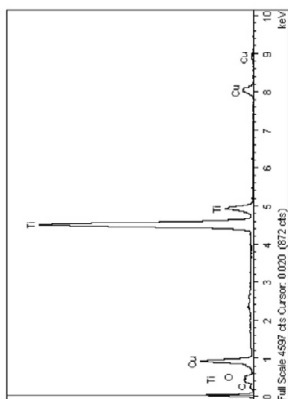
**Tabela 20** - Parâmetros utilizados na eletrodeposição potenciostática.

Potencial (V)	Tempo de eletrólise (min)	Volume de solução (mL)	Área catódica ( $\text{cm}^2$ )	Área anódica ( $\text{cm}^2$ )
- 0,65	360	50	0,3	6,0
- 0,85	120	50	0,3	6,0

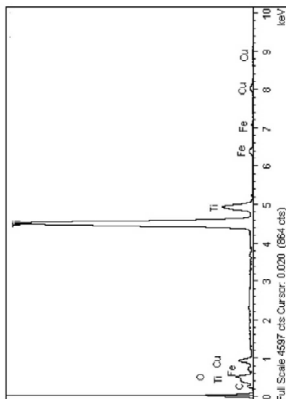
### 5.3.4.1 Caracterização dos depósitos obtidos

Os depósitos obtidos após a realização da eletrodeposição potenciostática foram analisados através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e energia dispersiva (EDS), a figura 60 mostra as micrografias e os espectros das amostras.

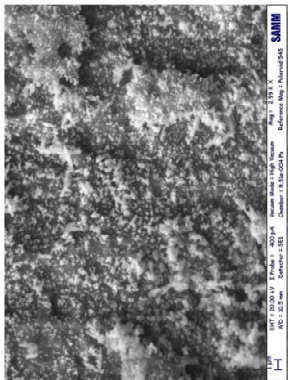
Figura 60 - Micrografias e espectro EDS após eletrólise em diferentes potenciais (a)  $E = -0,65V$  (b) espectro de a (c)  $E = -0,85V$  (d) espectro de c.



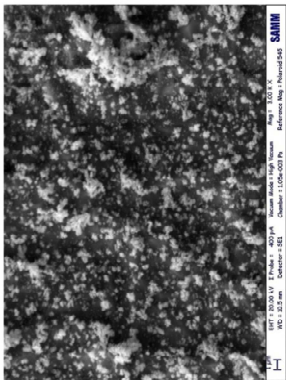
b)



d)

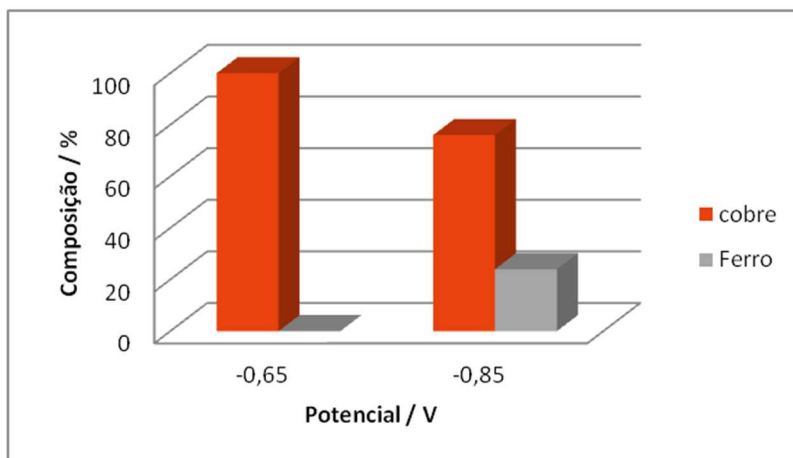


a)



c)

Figura 61 - Composição dos depósitos após eletrodeposição potencioestática.



As análises dos depósitos obtidos no eletrodo mostram que uma variação de  $-0,2\text{ V}$  ( $-200\text{ mV}$ ) pode provocar a deposição simultânea de ferro e cobre no eletrodo, porém, ao trabalharmos com o potencial catódico de  $-0,65\text{ V}$ , o material depositado constitui-se integralmente de cobre, e segundo o espectro da figura 60(b), não há traços de ferro ou qualquer outro material interferente durante a deposição. Isto confirma a voltametria cíclica realizada na fig. 59(a), onde a região em que se dá o início da deposição de ferro situa-se em potenciais mais negativos quando comparados à redução do cobre.

O método potencioestático é uma alternativa interessante quando o processo envolvendo a deposição à corrente constante não funciona de forma seletiva, porém, a necessidade do uso de um potencioestato robusto e um arranjo particular de eletrodos pode inviabilizar sua implementação em um sistema de grande escala. Neste trabalho, a etapa de eletrodeposição potencioestática serviu como um meio alternativo e também ilustrativo para mostrarmos que o método é altamente seletivo, caso a eletrodeposição galvanostática não resultasse em depósitos ricos em cobre ( $> 90\%$ ), certamente, o método potencioestático seria a única solução para a obtenção de depósitos com alta pureza de cobre.

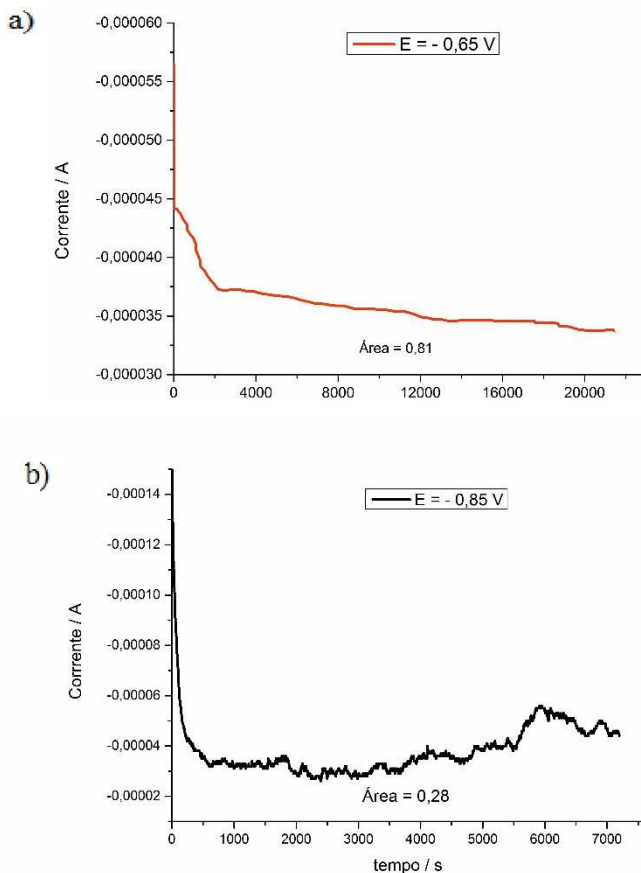
### 5.3.4.2 Eficiência catódica

O cálculo de eficiência catódica envolvendo a deposição potenciostática consiste basicamente no registro da corrente em função do tempo decorrido (transiente de corrente), método também chamado de cronoamperometria. A eficiência catódica pode então ser calculada de acordo com a eq. 5.1. A integral definida no denominador é calculada com o auxílio de um método de integração numérica, para este fim, utilizou-se do software OriginPro 8, este, através de seu suporte matemático (regra trapezoidal de integração), é capaz de fornecer a área delimitada pela curva corrente x tempo gerado pelo potenciostato.

$$EC (\%) = \frac{Q_{teórico}}{Q_{experimental}} = \frac{F \left( \frac{m_{Cu} n_{Cu}}{M_{Cu}} + \frac{m_{Fe} n_{Fe}}{M_{Fe}} \right)}{\int_{t_0}^{t_f} j A dt} \times 100 \quad (5.2)$$

A figura 62 mostra os resultados do transiente de corrente realizados de acordo com a tabela 20.

Figura 62 - Ensaio de cronoamperometria (a)  $E = -0,65 \text{ V}$ ,  $t = 6 \text{ h}$  (b)  $E = -0,85 \text{ V}$ ,  $t = 2 \text{ h}$ .



Através da carga em coulombs consumida pela célula eletrolítica devido às reações eletródicas (corrente faradaica) e a massa dos depósitos obtidos, podemos finalmente calcular a eficiência catódica alcançada pelo processo potencioestático, a tabela 21 mostra os cálculos de eficiência obtidos.

**Tabela 21** - Eficiência catódica alcançada através do método potenciostático.

<b>E</b> <b>(V)</b>	<b>Massa</b> <b>(mg)</b>	<b>%</b> <b>Cu</b>	<b>%</b> <b>Fe</b>	<b>m<sub>Cu</sub></b> <b>(mg)</b>	<b>m<sub>Fe</sub></b> <b>(mg)</b>	<b>Carga</b> <b>(C)</b>	<b>Q</b> <b><sup>exp</sup></b> <b>(C)</b>	<b>EC</b> <b>(%)</b>
-0,65	0,205	100	-	0,205	-	0,622	0,81	76,8
-0,85	0,043	76	24	0,033	0,010	0,134	0,28	47,9

A eletrodeposição potenciostática apresentou alta eficiência de corrente quando somente o cobre foi depositado, isto indica que o processo de redução dos íons cobre em solução é altamente eficiente quando o potencial é mantido constante versus o eletrodo de referência ( $E = -0,65$  V). Quando se trabalha com potenciais mais negativos, o potencial catódico atinge o potencial de redução do ferro presente na solução, este reduz a eficiência final de deposição.



## 6. CONCLUSÃO

O estudo realizado na extração e eletrodeposição de metais utilizando líquidos iônicos modificados permitiu concluir que:

- Os solventes sintetizados permitiram uma diminuição significativa da viscosidade quando comparados aos solventes padrões encontrados na literatura, resultando em uma fácil aplicação e diminuindo a temperatura de operação.
- A modificação preservou as principais características dos solventes eutéticos na capacidade de extração de metais e demonstrou ser um eletrólito condutor para aplicações eletroquímicas.
- O solvente A formulado apresentou alta solubilidade para diversos metais, sendo que a eficiência de extração do cobre através do resíduo ultrapassou 96%.
- A aplicação da recuperação eletrolítica se apresentou como uma importante ferramenta na obtenção de cobre após a extração com os solventes. Resultados mostraram que através das técnicas eletroquímicas utilizadas, uma recuperação seletiva (> 90%) do metal foi realizada com sucesso.

A grande importância deste trabalho foi de desenvolver uma nova classe de solventes capazes de extrair metais em um meio menos agressivo, pois líquidos iônicos são vantajosos não somente por sua versatilidade, mas principalmente devido seus credenciais sustentáveis, sendo, portanto, considerados solventes do futuro em diversas áreas de aplicação



## 7. REFERÊNCIAS

ABBOTT, A. P. BOOTHBY, D.; CAPPER, DAVIES, D. L.; RASHEED, R. **Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids.** Journal of the American Chemical Society. v. 126, pg. 9142, 2004.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. **Ionic Liquids and their use as solvents.** Tambyrajah *Chemistry Community*. v. 70, 2003.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; MCKENZIE, K. J.; SHIKOTRA, P. **Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterization using SEM and atomic force microscopy.** *J. Chem.Eng. Data*, v. 51, pg. 1280-1282, 2006.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; SWAIN, B.; WHEELER, D. **Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid.** v. 82, pg. 51, 2005.  
ABBOTT, A. P.; Harris, R. C.; RYDER, K. S. **“What is an ionic liquid? Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties”.** Journal of Physical Chemistry, v. 111, pg. 4910, 2007.

ABBOTT, A. P.; MCKENZIE, K. J. **Application of ionic liquids to the electrodeposition of metal.** Physical Chemistry, v. 8, pg. 4265-4279, 2006.

ABBOTT, A. P.; TTAIB, K.; RYDER, K. S.; SMITH, L. E. **Electrodeposition of Nickel using a Eutectic based Ionic Liquid.** Trans. I. M. F, v.86, pg. 234, 2008.

ARAÚJO, A. X. **Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

BARD, J. A. e FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. Nova York, John Wiley and Sons, 2001. 833p.

BOCK, R.; WULF, S. E. **Electrodeposition of iron films from an ionic liquid (ChCl/urea/FeCl<sub>3</sub> deep eutectic mixtures)**. Transactions of the Institute of Metal Finishing, Volume 87, Number 1, , pg. 28-32(5), 1999.

BONHOTE, P.; DIAS, A. P. ARMAND, M.; KALYANASUNDARAM, K. **Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts**. Inorganic Chemistry. v.35, pg. 1168-1178, 1996.

BOUMANS, P.; KLOCKENKÄMPER, R. **Total reflection X-ray fluorescence spectrometry**. Proc. of the Second Workshop on TXRF, Dortmund, 26-27 May, 1988. Spectrochim. Acta, 44B: 433, 1989.

BRETT, C.M; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Portugal. Oxford University, 1993.

CHIAPPE, C.; PIERACCINI, D. Journal of Physical organic chemistry, v. 18, pg.275, 2005.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**, 2000.

DAI, S.; SHIN, Y. S.; TOTH, L. M.; BARNES, C. E. **Comparative UV-VIS studies of Uranyl chloride complex in two basic ambient-temperature melt systems: The observation of spectral and thermodynamics variations induced via hydrogen bonding**. Inorganic Chemistry. v. 36, pg. 4900, 1997.

DENNIS, J. K.; SUCH, T. E. **Nickel and chromium plating**. 3ª edição. Ed. Woodhead, Cambridge, 1993.

DONG, T. G, HUA, Y. X, ZHANG, Q. B *et al.* **Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid at ambient pressure and low temperature**. Hydrometallurgy 99:33-38, 2009.

DZYUBA, S. V.; BARTSCH, R. A. **Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-methylimidazoliumHexafluorophosphates and**

**bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids.** Chem. Phys. Chem, v. 3, pg. 161-166, 2002.

EARLE, M. J.; SEDDON, K.R. *PureAppl. Chem.*, v.72, pg. 1391, 2000.

ENDRES, F.; ABBOTT, A. P.; MACFARLANE, D. **Electrodeposition of metals from Ionic liquids.** Wiley VCH, Weinheim, 2007.

FONSECA, H. M. Caracterização Termofísica de Nanofluidos, Brasil, Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

FREYLAND, W.; ZELL, C. A.; ABEDIN, S. Z.; ENDRES, F. *Nanoscale Electrodeposition of Metals and Semiconductors from Ionic Liquids.* , Electrochimica Acta, v. 48, pg. 3053, 2003.

FULLER, J.; CARLIN, R. T.; OSTERYOUNG, R. A. **The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties,** Journal of Electrochemistry Society. v. 144, pg. 3881, 1997.

GAMBOA, S. A. *et al.* **Characterization of p-CdTe obtained by CVTG tellurization of electrodeposited CdTe.** Solar Energy Material and Solar Cells. V. 52, p. 293-299, 1998.

GATHERGOOD, N.; SCAMMELLS, P. J.; GARCIA, M. T. Green Chemistry. v. 8, pg. 156, 2006.

GRJOTHEIM, K.; KROHN, C.; MALINOVSKY, K.; THONSTAD, J. **Aluminium Electrolysis.** 2<sup>a</sup> Edição, Dusseldorf, 1982.

HARRIS, R. C. Tese de doutorado. **Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents.** Universidade de Leicester, 2009.

HUANG, H. L.; WANG, H. P.; EYRING, E. M.; CHANG, J. E. **Recovery of nanosize zinc from phosphor wastes with an ionic liquid.** Environmental Chemistry. v. 6, pg. 268, 2009.

HURLEY, F. H.; WIER, T. P. **Electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature.** Journal of electrochemistry Society. v. 98, pg. 203, 1951.

IDE, K; NAKAMURA, Y. **Determination of Ti, V, Zr, Nb, Mo e Ta in high-purity iron using cupferron co-precipitation separation by axially viewed ICP-AES with ultrasonic nebulization system and a long torch.** Materials Transactions, v. 43, n. 6, p. 1409-1414, 2002.

JAYAKUMAR, M.; VENKATESAN, K.A., SRINIVASAN, T.G., Electrochim. Acta 52, PG 7121-7127, 2007.

KAHN, H. **Difração de raio X.** Artigo técnico, 2009. Disponível em:<  
[http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFR\\_ACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFR_ACAO.pdf)>

LANTELME, F.; ALEXOPOULOS, H.; CHEMLA, M.; HAAS, O. Electrochimica acta, v.33, pg.761, 1988.

LIMA, S. A. S. Eletrodeposição de filmes finos de CdTe para aplicação em células solares fotovoltaicas, Brasil, Tese de Mestrado (mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2010.

LINDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics.** CRC Press, New York, 2001.

LLOYD, D.; VAINIKKA, T.; MURTOMÄKIA, L.; KONTTURIA, K.; AHLBERGB, E. **The kineticsoftheCu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> redox couple in deep eutectic solvents.** Electrochimica acta (56). Pg 4942-4948, 2001.

MACDONALD, D. D. **Transient Techniques in Electrochemistry.** Plenum Press, New York, 1977.

MACFARLANE, D. R.; PRINGLE, J. M.; JOHNSON, K. M.; FORSYTH, S. A. **Lewis base Ionic Liquids.** Chemistry Community, pg. 1905-1917, 2006.

MIZUMO, T.; MARWANTA, E.; MATSUMI, N.; OHNO, H. **Allylimidazolium Halides as Novel Room Temperature Ionic Liquids.** Chem. Lett. v. 33, pg. 1360-1361, 2004.

MOATS, M. S.; HISHKEY, J. B, COLLINS, D. W. **The effect of copper, acid, and the temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in simulated electrorefining electrolytes.** Hydrometallurgy, 56:255-268, 2000.

MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n Monocristalino.** Brasil, Dissertação (Mestrado em Física). Dept. Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

PELED, E.; GILEADI, E. Journal of Electrochemistry Society, v. 15, pg.123, 1976.

POPOV, K. I.; DJOKIC, S. S.;GRGUR, B. N. **Fundamental Aspects of Electrometallurgy.** Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.

ROBBIE, K. **Glancing Angle Deposition.**, Thesis (Requirements for the degree of Doctor of Philosophy) - epartment of Electrical and Computer Engineering,University of Alberta, Canada, 1998.

ROSÁRIO, J. A. **Obtenção de material antimicrobiano a partir de bentonita nacional tratada com prata.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

SANTOS, E.J. **Determinação de nutrientes e contaminantes inorgânicos em café solúvel por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP AES).** Dissertação Mestrado em Química Analítica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

SCHARIFKER, B.; HILLS, G. **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation.** Electrochimica Acta, v.28, p.879-889, 1983.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern electroplating.** JohnWiley & Sons, Inc., New York, 2010.

SCHRODER, U.; WADHAWAN, J. D.; COMPTON, R. G.; MARKEN, F.; SUAREZ, P. A. Z.; COSORTI, C. S.; New J. Chem. V. 24, pg. 1009, 2000.

SEKIGUCHI, K.; ATOBE, M.; FUCHIGAMI, T. *Electroanal. Chem*, 557, 1, 2003,

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos** 6<sup>a</sup> ed., LTC, 2000.

SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8a edição Norte-Americana, Thomson Learning, São Paulo, 2006.

SUN, I.; LIN, M. *Journal of Electrochemistry Society*, v. 147, pg. 3350, 2000.

TRASATTI, S. **Electrodes of Conductive Metallic Oxides Part A**, Elsevier, New York, 1980.

TREVIZAN, L.C.; NOGUEIRA, A.R.A. & NÓBREGA, J.A. **Single vessel procedure for acid vapor partial digestion of bovine liver in a focused microwave: simultaneous by ICP-OES**. *Talanta*, v. 61, n. 2, p. 81-86, 2003.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. B. **Modern methods for trace element determination Chichester**: John Wiley, 330p, 1993.

VANWAZER, J. R.; LYONS, J. W.; KIM, R. E.; COLWELL. **Viscosity and Flow Measurement: A Laboratory Handbook of Rheology**, Interscience Publishers- John Wiley, New York, 1963.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Wiley VCH, Weinheim, 2003.

WELTON, T. **Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis**, v.99, pg.1071, 1999.

WILKES, J. S.; LEWINSKY, R. A.; HUSSEY, C. L. *Inorganic Chemistry*. v. 21, pg. 1263, 1982.

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO. *Chemistry Community*. Pg. 965, 2002.

XU, W.; ANGELL, C. A. **Solvent-free electrolytes with aqueous solution-like conductivities**. *Science*, v. 302, pg. 422, 2003.



**YOSHIZAWA, M., XU, W.; ANGELL, C. A. Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of  $\Delta pK_a$  from Aqueous Solutions.** *Journal of American Society.* v. 125, 2003.