



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

Recuperação de Metais em Solução por Redução Catódica

Cristina Manuel Martinho de Ascensão Lourenço

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre na especialidade
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Profa. Doutora Maria de Lurdes Ciríaco

Covilhã, Outubro de 2010

À minha família, com amor!

Resumo

A aplicação de técnicas electroquímicas na área do ambiente é cada vez mais uma realidade.

Uma das classes de poluentes mais perigosos é a dos metais pesados. Existem vários métodos para a separação e/ou recuperação de iões metálicos em solução para posteriormente serem reutilizados, recuperando assim o seu valor comercial e minimizando efeitos nocivos no ambiente.

Pretende-se, neste trabalho, recuperar electroquimicamente os metais em solução, reduzindo-os, se possível, à forma metálica ou removendo-os noutra forma. Na primeira parte deste estudo foram realizadas remoções de alguns iões metálicos partindo de soluções modelo, contendo um só dos metais pesados e numa segunda parte a partir de uma solução dos 4 metais em estudo: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . As concentrações dos metais em solução foram escolhidas tendo em conta os métodos de análise seleccionados, algumas limitadas pela solubilidade dos sais dos metais. Quantificou-se a percentagem de recuperação do metal consoante o potencial aplicado, quer por determinação da massa depositada sobre os eléctrodos quer por medidas da concentração do metal em solução ao longo dos ensaios, recorrendo à análise das soluções por espectroscopia de absorção atómica. Embora se pretendesse remover o metal por redução catódica, esta nem sempre foi a única forma de remoção. Usaram-se soluções de sulfatos e/ou cloretos dos metais, acidificadas a pH 3,5, aplicando-se diferentes potenciais consoante o metal. Os ensaios tiveram a duração de 3 horas. Os potenciais a aplicar para a recuperação de cada metal foram previamente seleccionados através de estudos voltamétricos. Os ensaios de recuperação dos metais em solução foram realizados por cronoamperometrias, usando uma célula de um compartimento, com uma placa de aço a funcionar como cátodo, entre 2 placas de platina, que funcionavam como ânodos, e o eléctrodo de Ag/AgCl , KCl_{sat} , como eléctrodo de referência. Para o metal chumbo realizaram-se também ensaios em células de 2 compartimentos.

O ião Cu^{2+} em solução foi recuperado por redução sobre os cátodos na forma de Cu_2O a partir da solução do ião e nas formas de cobre metálico e Cu_2O a partir da solução da mistura de iões, nas mesmas condições iniciais de concentração de cobre, potencial aplicado e pH, em células de 1 compartimento.

O ião Pb^{2+} foi recuperado na forma metálica sobre o cátodo numa célula de 2 compartimentos (em que o ião Pb^{2+} era colocado só na solução catódica) e recuperado na forma metálica sobre o cátodo e na forma de PbO_2 sobre o ânodo, numa célula de um compartimento.

Os iões metálicos Cd^{2+} e Zn^{2+} foram recuperados na forma metálica sobre o cátodo, em células de 1 compartimento.

Os melhores resultados de remoção obtidos para as soluções individuais dos metais pesados, tendo como base os resultados das análises por espectrometria de absorção atómica e para as condições experimentais estudadas foram: Cu^{2+} 99,51 % a $E = -0,1 \text{ V}$; Pb^{2+} 99,61 % a $E = -0,8 \text{ V}$; Cd^{2+} 92,58 % a $E = -0,9 \text{ V}$ e Zn^{2+} 37,66 % a $E = -1,3 \text{ V}$, todos obtidos em células de um compartimento.

Na remoção de metais da solução mista verificou-se que o tempo dos ensaios foi manifestamente insuficiente para obter uma remoção selectiva dos mesmos mas mostrou ser possível atingir um elevado grau de remoção dos metais a partir da mistura.

Palavras - chave: *metais pesados (Cu, Pb, Cd e Zn); recuperação catódica; técnicas electroquímicas; electrodeposição.*

Abstract

The application of electrochemical techniques in the environment is an increasing reality.

One of the most dangerous classes of pollutants is the heavy metals. There are several methods for the separation and recovery of metal ions in solution for later reuse, recover their commercial value and minimize environmental damage.

This work intends to recover the metals in solution electrochemically, reducing them, if possible, in metallic state or removing them in another form. In the first part of this study removals of some metal ions from model solutions were made, containing only one of the heavy metals and, in a second part, from a solution of the four metals under study: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} . The metal concentrations in solution were chosen attending the analytical methods selected, some of them limited by the solubility of the metallic salts. The percentage of the recovery of metal was quantified attending the potential applied, by determining the mass deposited on the electrodes and by measurements of metal concentration in solution during the tests, analyzing the solutions by atomic absorption spectroscopy. Although the objective was to remove the metal by cathodic reduction, this was not, the only way to do it. In the assays were used solutions of sulfates and/or chlorides of metals, acidified to pH 3.5, applied different potentials, depending on the metal. Each process took 3 hours. The potentials to apply on the recovery of each metal were selected previously by voltammetric studies. Tests of the metals in solution were performed by chronoamperometry using a cell from one compartment with a steel plate to act as cathode, between two plates of platinum, which functioned as anode electrode and Ag/AgCl , KCl sat electrode, as reference electrode. The assays with lead also took place in cells of two compartments.

The Cu^{2+} ion in solution was recovered by reduction on the cathodes in the form of Cu_2O from the solution of that ion and in the form of metallic copper and copper oxide (I) from the solution of the mixture of ions, under the same initial conditions of copper concentration, applied potential and pH, in just one cell compartment.

The Pb^{2+} ion was recovered in metallic form on the cathode in a cell of two compartments (in which the Pb^{2+} ion was placed only in the cathodic solution) and, recovered in the metallic form on the cathode and in the form of PbO_2 on the anode (in a one cell compartment).

Cd^{2+} and Zn^{2+} metal ions were recovered in metallic form on the cathode, in cells of one compartment.

The best removal results obtained in the individual solutions of heavy metals for the experimental conditions studied, were based on the results of analysis by atomic absorption

spectrometry: Cu^{2+} 99.51% at $E = -0.1$ V; Pb^{2+} 99.61% at $E = -0.8$ V; Cd^{2+} 92.58% at $E = -0.8$ V and Zn^{2+} 37.66% at $E = -1.3$ V, which were obtained in just one cell compartment.

In the removal of metals from the mixed solution, the conclusion was that the duration of the assays was clearly inadequate for a selective recovery of metals, but most of the metals in solution were removed.

Keywords: *heavy metals (Cu, Pb, Cd e Zn); cathodic recovery; electrochemical techniques; electrodeposition.*

Agradecimentos

À minha orientadora professora Dra. Maria de Lurdes Ciríaco, pelo estímulo, apoio, paciência, amizade, companheirismo, profissionalismo e colaboração demonstrados na orientação e concretização deste trabalho.

À professora Dra. Ana Maria Carreira Lopes, o gosto e dedicação pela investigação que incute em todos nós, e pelo incentivo energicamente estimulado ao longo das fases que envolveram a apresentação desta dissertação.

À professora Dra. Maria José Alves Pacheco, por toda a simpatia, disponibilidade, colaboração e apoio demonstrados ao longo da realização deste trabalho.

Ao Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior, Eng.^a Paula Gomes e João Nuno, pela simpatia e disponibilidade nas análises SEM/EDX e DRX.

Aos docentes e funcionários do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, pela simpatia e apoio com que me acolheram novamente.

A todos que de alguma forma contribuíram e me incentivaram nesta formação, os meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos que me incentivaram e apoiaram nesta jornada, o meu sincero e profundo agradecimento.

Por último, e com muito amor e carinho, à minha família, sólido apoio que me permitiu a realização deste trabalho.

Índice

Capítulo 1	1
Introdução e Objectivos	2
Capítulo 2	3
Revisão Bibliográfica	
2.1. Importância da recuperação de metais pesados	4
2.1.1. Cobre	5
2.1.2. Chumbo	5
2.1.3. Cádmio	6
2.1.4. Zinco	6
2.2. Electroquímica	7
2.2.1. Lei de Faraday e rendimento faradaico	8
2.2.2. Aplicações da electrodeposição	10
2.2.3. Diagramas de Pourbaix	12
Capítulo 3	18
Técnicas/Métodos aplicados	
3.1. Introdução	19
3.2. Técnicas electroquímicas	19
3.2.1. Voltametria: linear e cíclica	19
3.2.2. Cronoamperometria	25
3.3. Difracção de Raios X	28
3.4. Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energias ...	30
3.5. Espectroscopia de Absorção Atómica	32
3.5.1. Mecanismo de atomização	33
3.5.2. Mecanismo de absorção	34
3.5.3. Lei de Lambert - Beer	36
3.5.4. Equipamento	36
3.5.5. Limitações em absorção atómica	39
3.5.6. Interferências	40

Capítulo 4	41
Reagentes e equipamento. Parte experimental	
4.1. Reagentes e equipamento	42
4.2. Ensaios das remoções dos metais.....	43
4.2.1. Preparação de soluções artificiais de iões metálicos	43
4.2.2. Condições experimentais dos estudos electroquímicos (voltamétricas e cronoamperométricas)	44
4.2.3. Análise das soluções por absorção atómica.....	45
4.2.4. Análise dos depósitos sobre os eléctrodos – Caracterização estrutural (DRX), morfológica (MEV) e química (EDX)	45
 Capítulo 5	 46
Resultados experimentais. Tratamento e discussão	
5.1. Remoção do metal pesado a partir de soluções simples dos seus iões	47
5.1.2. Cobre	47
5.1.1.1. Estudos electroquímicos	47
5.1.1.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos.....	50
5.1.1.3. Análise das soluções de electrodeposição	54
5.1.2. Chumbo	60
5.1.2.1. Recuperação de iões chumbo a partir da solução de $Pb(NO_3)_2$	60
5.1.2.1.1. Estudos electroquímicos	60
5.1.2.1.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos.....	62
5.1.2.1.3. Análise da solução por electrodeposição	65
5.1.2.2. Recuperação de iões chumbo a partir da solução de $PbCl_2$	66
5.1.2.2.1. Célula de um compartimento	66
5.1.2.2.1.1. Estudos electroquímicos	66
5.1.2.2.1.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos ...	69
5.1.2.2.1.3. Análise das soluções de electrodeposição	71
5.1.2.2.2. Célula de dois compartimentos	73
5.1.2.2.2.1. Estudos electroquímicos.....	73
5.1.2.2.2.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos	75
5.1.2.2.2.3. Análise das soluções de electrodeposição	78
5.1.3. Cádmiu	80
5.1.3.1. Estudos electroquímicos.....	80

5.1.3.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos	83
5.1.3.3. Análise das soluções de electrodeposição.....	86
5.1.4. Zinco	90
5.1.4.1. Estudos electroquímicos.....	90
5.1.4.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos	92
5.1.4.3. Análise das soluções de electrodeposição.....	95
5.2. Recuperação de metais em soluções modelo contendo vários iões metálicos.....	98
5.2.1. Estudos electroquímicos	99
5.2.2. Caracterização morfológica, química e estrutural dos depósitos.....	101
5.2.3. Análise das soluções de electrodeposição	106
Capítulo 6	113
Conclusões	114
Bibliografia	116
Anexos	119