

## SOBRE A RECUPERAÇÃO DE PRATA: Etapa eletrolítica.

Eikite TENGNOM\*

*RESUMO: Descreve-se a purificação da prata através da eletrólise de prata 98,87% em meio de nitrato de prata 50 g/dm<sup>3</sup> e pH 2-3, a 25°C. A prata obtida apresenta grau de pureza 99,98%.*

*UNITERMOS: Eletrólise; prata.*

### INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de um plano global de metalurgia da prata que está sendo desenvolvido no Departamento de Análise Numérica e Estatística do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto. Dada a natureza do material de partida utilizado e as finalidades a que se destina o produto, julgamos o desenvolvimento deste projeto plenamente justificável além de viável do ponto de vista prático e econômico.

Em trabalho anterior<sup>1</sup> foi descrita a primeira etapa da purificação da prata que se constituiu num tratamento puramente químico. Neste processo de purificação partiu-se de resíduo de material fotográfico e obteve-se prata com pureza ao redor de 99%.

Tanto quanto se pode constatar, não existe na literatura técnica uma descrição específica e detalhada de uma refinação eletrolítica como a que se propõe neste trabalho, considerando-se principalmente a origem do material empregado no refi-

no. O objetivo é melhorar a pureza da prata obtida na primeira etapa de purificação<sup>1</sup>. Este objetivo pode ser conseguido através de um tratamento químico<sup>2</sup>, porém a opção pela refinação eletrolítica prendeu-se à necessidade de ampliar a vitória tecnológica nesta área bem como à disponibilidade de equipamentos. É importante ressaltar que o material assim obtido já está sendo utilizado em vários projetos de pesquisa em andamento<sup>3</sup>.

Sabe-se da eletroquímica que a tensão mínima para produzir a deposição do metal é igual e de sinal contrário à força eletromotriz da célula. Porém, observa-se que a quantidade de material depositado sob tais condições geralmente é insignificante. É necessário, portanto, aplicar uma tensão tal que compense também a sobretensão associada ao processo eletrolítico, além da queda ôhmica, IR, através da célula<sup>4</sup>. Desta forma o potencial de deposição é dado pela equação (1).

$$E_d = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + IR \quad (1)$$

onde  $\eta$  é a sobretensão,  $a$  e  $c$  indicam anodo e catodo, respectivamente.

\* Departamento de Análise Numérica e Estatística — Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas — UNESP — 15.100 — São José do Rio Preto — SP.

Considerando-se a eletrodeposição em solução aquosa sabe-se que a evolução de hidrogênio geralmente envolve uma elevada sobretensão, o que possibilita a deposição de metais como zinco a qual pela equação de Nernst não deveria ocorrer a partir destas soluções, pelo menos preferencialmente. No caso da eletrólise da prata ocorre a deposição de prata a partir de soluções aquosas conforme pode ser previsto a partir do valor de seu potencial de eletrodo.

Neste trabalho foi feita a eletrólise de íons prata a partir de solução de  $\text{AgNO}_3$  em pH 2-3 entre eletrodos de aço inoxidável.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Célula Eletrolítica

Como catodo foram utilizadas placas de aço inoxidável AISI-304 em algumas experiências e em outras uma lâmina de prata. Se o catodo é prata os cristais que se formam na eletrodeposição tendem a continuar a rede cristalina da prata<sup>5</sup> e a tendência é formar cristais maiores do que a deposição na placa de aço inoxidável, porém a remoção dos cristais é mais fácil no último caso. A área do catodo imersa na solução foi da ordem de  $350 \text{ cm}^2$  e sua área total de  $420 \text{ cm}^2$ . Como anodo foram utilizados 4 ou 5 lingotes de prata fundida e vasada em rilheira juntamente com uma fita do próprio metal, que durante a solidificação é fixada em uma das extremidades para possibilitar a fixação do lingote ao fio de cobre, colocado horizontalmente na cuba eletrolítica (Fig. 1). Cada lingote possui área aproximadamente igual a  $37 \text{ cm}^2$ . Para os testes preliminares foram utilizadas cubas de plástico com cerca de  $50 \text{ cm}^3$  encaixadas em uma base de madeira.

A cuba eletrolítica utilizada nos ensaios definitivos (com capacidade igual a

$10 \text{ dm}^3$ ) foi construída com placas de vidro de 5 mm de espessura, com  $45 \times 14 \times 20 \text{ cm}$ , montadas numa armação de alumínio e coladas com resina epóxi. A montagem da cuba foi tal que não permitia o contato da solução com o alumínio e a cola epóxi. A célula eletrolítica empregada nas eletrólises foi de placas verticais (Célula de Moebius<sup>6</sup>).

### Aparelhagem

Para as eletrólises foi utilizado o Eletrolisador E-P 4 "NYSÁ" cujo amperímetro foi calibrado com coulômetro de prata. A análise espectrográfica foi feita em um espectrógrafo Hilger & Watts e a leitura do espectro em um microdensitômetro.

### Solução eletrolítica

Uma solução de  $\text{AgNO}_3$  contendo  $50 \text{ g/dm}^3$  e de pH o mais neutro possível é o recomendado na literatura<sup>6</sup> para uma boa deposição da prata. Neste trabalho foi utilizada uma solução de  $\text{AgNO}_3$  contendo  $50 \text{ g/dm}^3$  e pH 2-3. Evitou-se trabalhar com solução de cianeto de prata tendo em vista o perigo do manuseio com cianeto, embora esta seja recomendada quando se deseja uma melhor deposição da prata<sup>7</sup>. O eletrólito não é trocado durante várias experiências.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente foi feita a limpeza da placa de aço inoxidável AISI-304, quando esta foi utilizada como catodo. Primeiramente a placa foi lixada com lixa 180 no sentido horizontal para assegurar maior aderência da prata depositada e a seguir lavada com saponáceo. Para o preparo do eletrólito o seguinte procedimento foi adotado: dissolveu-se a quente ( $70-80^\circ\text{C}$ )  $550 \text{ g}$  de prata - 99% (ligeiro excesso) em  $450 \text{ cm}^3$  de ácido nítrico p.a. ( $d = 1,4$

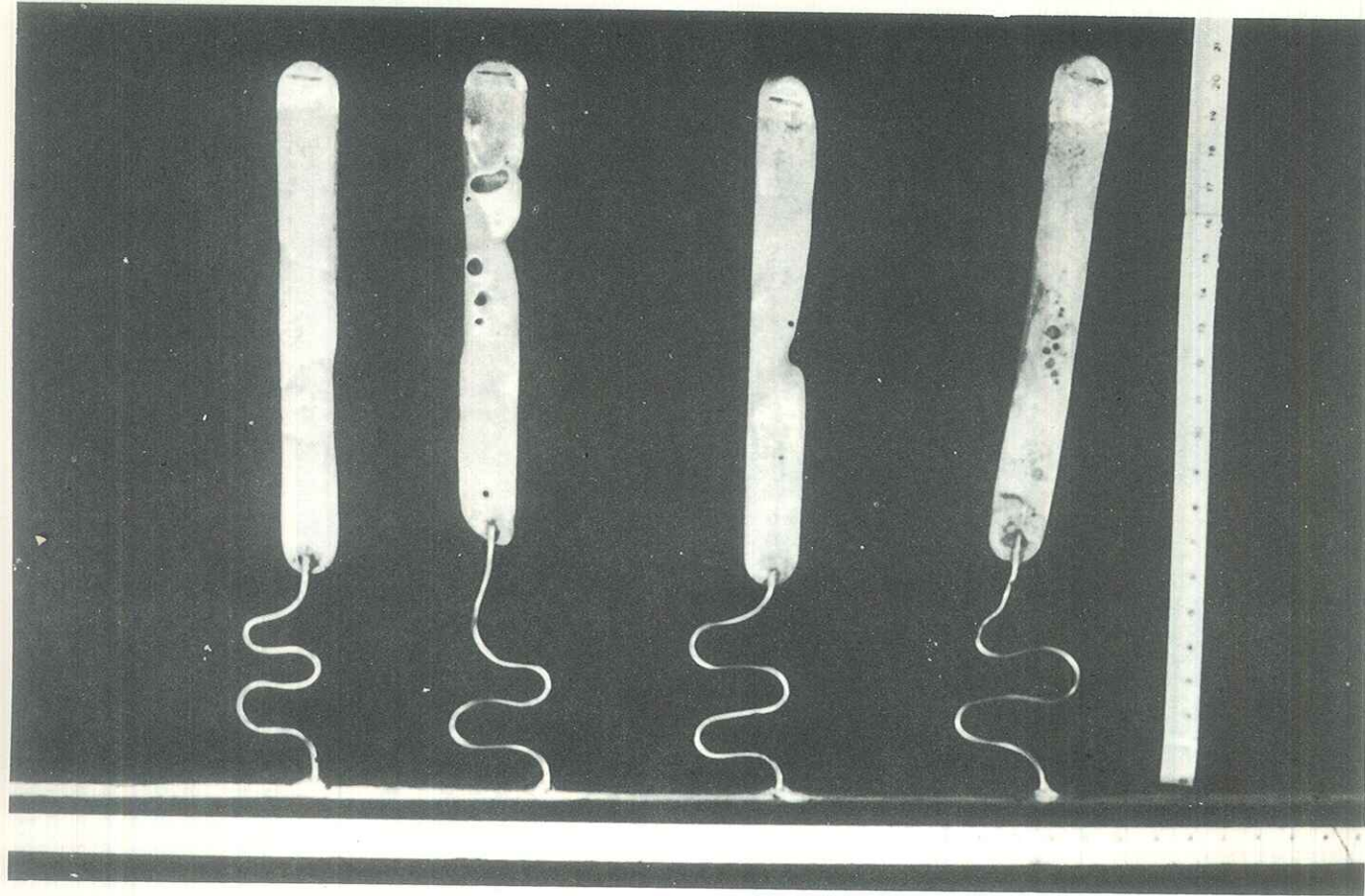


FIG. 1 — Anodo de prata fixo ao fio de cobre.

g/cm<sup>3</sup>) e 900 cm<sup>3</sup> de água destilada. Filtrou-se a solução para retirar o excesso de prata e adicionou-se água destilada até completar 10 dm<sup>3</sup> de solução. A solução final apresenta pH 2-3.

Uma série de experiências preliminares foram feitas com objetivo de estabelecer as melhores condições para a eletrólise da solução de nitrato de prata e principalmente eliminar a indesejável deposição de prata na forma de dendrita (crescimento "para frente" da prata) que em alguns casos chega a curto-circuitar os eletrodos. Neste sentido, variou-se a concentração de prata no eletrólito, a densidade de corrente, o processo de agitação e o pH do eletrólito. Observou-se que a concentração de AgNO<sub>3</sub> adequada é de aproximadamente 50 g/dm<sup>3</sup>, a densidade de corrente de aproximadamente 1 A/dm<sup>2</sup>; o agitador deve ficar entre os eletrodos e a agitação deve ser vigorosa; a variação de pH até ~5 não afeta sensivelmente a deposição de prata ou pelo menos não atua como fator decisivo no processo eletrolítico. Estabelecidas as condições gerais de trabalho, foi feita a montagem da célula para os ensaios definitivos. A Fig. 2 mostra a célula eletrolítica montada. Os anodos de prata ficam dentro de um saco de brim com o objetivo de reter a lama anódica e o catodo preferido foi uma placa de aço inoxidável AISI-304. Uma vez efetuada a eletrólise suspendeu-se a placa catódica

para escorrer o eletrólito, lavou-se precariamente com água destilada deixando-a escorrer para a solução a fim de manter o nível da mesma. A seguir destacou-se o depósito com uma colher de plástico evitando-se assim a contaminação da prata com outro metal. A prata assim obtida foi lavada cuidadosamente em funil de Buchner, seca em dessecador até massa constante. A seguir foi feita a análise da mesma por espectrografia ótica.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de uma série de eletrólises dos anodos de prata ~ 99 em meio de nitrato de prata de 50 g/dm<sup>3</sup> com pH 2-3, a diferentes densidades de corrente, entre os eletrodos e temperatura de operação, a 25°, encontram-se na Tabela 1. Os resultados da Tabela 1 mostram que o controle da densidade de corrente aplicada na célula parece importante para a obtenção de um melhor depósito de prata se admitirmos o fato de o rendimento se afastar de 100% como consequência de perdas de partículas de prata nas operações de retirada do depósito, e sua lavagem e não do consumo de parte da corrente em qualquer processo catódico paralelo. Isso porque a deposição da prata pode ser utilizada como coulômetro. Dada a possibilidade de perda de massa durante estas operações, as massas depositadas são fornecidas na tabela até décimos de grama. Esta

TABELA 1 — Eletrólise da prata (~99%) em meio de AgNO<sub>3</sub> 50 g/dm<sup>3</sup> e pH 2-3 a diferentes densidades de corrente aplicadas a célula eletrolítica, a 25°C.

N.º	t(s)	I(A)	J(A/dm <sup>2</sup> )	m de Ag depositada (g)	m de Ag calculada (g)	Rendimento prático
1	7800	3,65	1,04	30,5	31,83	95,8
2	7200	3,85	1,1	29,0	30,99	93,6
3	7200	4,10	1,2	31,1	33,00	94,2
4	7200	4,30	1,2	33,0	34,61	95,3
5	7200	4,50	1,3	34,0	36,22	93,9
6	7200	4,66	1,3	34,7	37,51	92,5
7	7200	4,93	1,4	36,6	39,68	92,2
8	7200	5,30	1,5	39,0	42,66	91,4
9	7200	5,60	1,6	40,9	45,01	90,9
10	7200	5,84	1,7	41,8	47,01	88,9

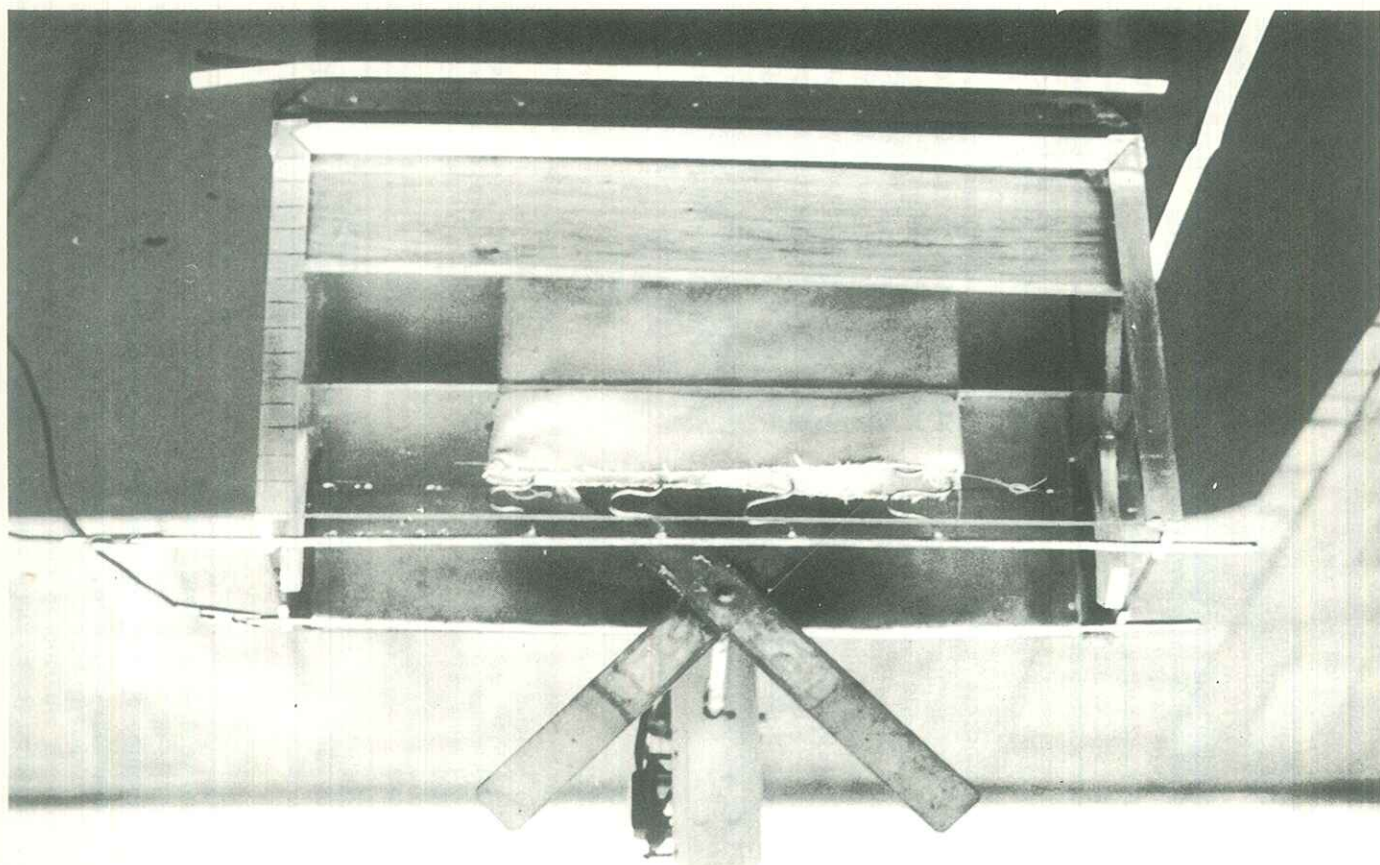


FIG. 2 — Célula eletrolítica utilizada nas eletrólises definitivas.

tabela mostra também que o menor rendimento prático ocorre quando se aplica maior densidade de corrente, o que é esperado considerando-se que sob tais condições os depósitos são mais irregulares e os cristais são menores, aumentando assim a possibilidade de perda de partículas de prata durante as operações posteriores à análise da prata do anodo, da prata depo-

eletrolise. Além destas objeções, o uso de densidades de corrente maiores que 1,3 A.dm<sup>-2</sup> leva a uma diferença de potencial na célula eletrolítica utilizada que aumenta a possibilidade de contaminação dos cristais por impurezas da solução.

A Tabela 2 mostra os resultados da análise da prata do anodo, da prata depo-

TABELA 2 — Resultados analíticos da prata.

Impurezas	Anodo (Prata Inicial)	Prata Eletrodepositada	Lama Anódica (1.ª Experiência)
Cádmio	0,002	—	0,001
Arsênio	0,002	—	0,005
Ferro	—	—	0,008
Magnésio	0,002	—	0,002
Manganês	—	—	0,10
Chumbo	0,10	0,01	~ 3,00
Estanho	1,0	0,01	~ 3,00
Alumínio	—	—	0,05
Silício	—	—	~ 1,0
Cobre	0,02	0,001	0,005
Zinco	0,005	—	0,02
Prata	98,869	99,979	

sitada no catodo durante eletrólise e da lama anódica retida no saco de brim, através da espectrografia ótica. Os resultados desta tabela mostram sensível aumento do grau de pureza da prata obtida por deposição eletrolítica (99,979%) comparada a prata inicial (98,869%).

### CONCLUSÃO

Dada a simplicidade do método bem como da aparelhagem utilizados na purificação da prata pode-se considerar satisfatórios os resultados obtidos além de julgar razoável o emprego desta técnica como uma etapa intermediária na obtenção de prata de elevado grau de pureza.

TENGNOM, E. — On the silver recovery: electrolytic step. Ecl. Quím., São Paulo, 7: 43-48, 1982.

ABSTRACT: The purification of the silver (98,87%) by electrolysis 50 g/dm<sup>3</sup> silver nitrate medium (pH 2-3) at 25°C is described. The silver obtained by this method presents 99,979% of purity.

KEY-WORDS: Electrolysis; silver.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TENGNOM, E. e BARBOSA, L.C. — *Naturalia*, 1977, 3, 67.
2. MANN, G.B.; *Anorg. Propparate*, Leipzig, 1926, 161.
3. ADORNO, A.T.V. — Energia de formação de vacâncias na fase zeta da liga Ag-Sn (16,5% Sn). EESC, USP, São Carlos, 1980. (Dissertação de Mestrado).
4. GIOLITO, I. — *Métodos Eletrométricos e Eletroanalíticos: Fundamentos e Aplicações*, dep. Tech. Soc., 1951, 27, 215.
5. FINCH, G.I. e WILLIAMS, A.L. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, 564.
6. MANTELL, C.L. — *Industrial Electrochemistry*, McGraw-Hill, Book Co., New York, 1940, pp. 247-255.
7. FINCH, G.I. e LOYTON, D.N. — *J. Electro-*