

Recuperação de Discos Defeituosos na Produção das Novas Moedas do Real por Cianetação Intensiva

Paula F. Cabral do Nascimento

Bolsista de Iniciação Científica, Química, Souza Marques

Luis Sobral

Orientador, Engo. Químico, PhD.

Carlos Eduardo G. de Souza

Co-orientador, Químico, Mestrando no IQ/UFRJ

Resumo

O presente trabalho abordou a recuperação dos discos defeituosos de R\$ 0,10 da segunda família do Real, implementada a partir de 2002, que utiliza discos de aço carbono com acabamento superficial com um depósito eletrolítico em uma liga cobre-estanho. A recuperação desses discos defeituosos foi realizada por cianetação intensiva, com adição simultânea de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e injeção de ar como agentes oxidantes, utilizando um sistema reacional constituído de um tambor rotatório, totalmente perfurado e imerso em solução alcalina de cianeto de sódio (NaCN). O processo se mostrou efetivo na remoção/dissolução do depósito metálico da liga cobre-estanho sem comprometimento superficial do substrato de aço carbono dos discos e, conseqüentemente, das dimensões dos mesmos, fato que possibilita a reutilização desses discos no processo de recobrimento eletrolítico.

1. Introdução

O conceito de eletrodeposição de metais é usado para definir a redução eletrolítica de um dado elemento, inicialmente na forma iônica, na superfície de um substrato metálico ou de natureza condutora, como resultado da migração de íons do metal de interesse, em solução aquosa, com a finalidade de proteger esses substratos menos nobres contra os processos corrosivos a que estão sujeitas essas estruturas metálicas, bem como para conferir o acabamento superficial necessário para agregar valores comerciais.

O cobre pode ser eletrodepositado por intermédio de soluções onde se encontra no estado bivalente ou monovalente. No primeiro caso utilizam-se, habitualmente, banhos à base de sulfato (os mais comuns), à base de fluorborato, à base de sulfamato etc.; no segundo caso os banhos são cianídricos (Bertorelle, 1974; DUDEK, D. A. *at al.* 1999; GEDULD, H., 1967).

Os banhos utilizados na CMB (Casa da Moeda do Brasil) na produção das moedas da nova família do Real são à base de cianeto.

A eletrodeposição de metais é, freqüentemente, empregada na obtenção de revestimentos que possuam propriedades superiores às do substrato para uma determinada aplicação. É possível, portanto, fazer uso de materiais menos nobres como base e aplicar revestimentos por eletrodeposição para prevenir ou reduzir a sua corrosão, modificar suas propriedades físicas ou mecânicas, ou adquirir efeitos decorativos. Metais mais nobres como níquel, cromo, ouro, prata, bem como diversas ligas, como as de estanho, zinco e cádmio; tais ligas são utilizadas na indústria para fins decorativos e para proteção contra a corrosão de aços, latões e outras ligas

menos nobres. Para tal procedimento são utilizados diversos “banhos” constituídos por soluções de sais dos elementos ditos mais nobres.

Nesse processo o material a receber o depósito eletrolítico é colocado como catodo de uma célula eletrolítica, onde o eletrólito contém o sal do metal a ser usado no revestimento, podendo o anodo ser também do metal a ser depositado (Ahmed, 1987).

A espessura da película (camada depositada) e suas propriedades dependem de diversos fatores: densidade da corrente aplicada, concentração dos sais, temperatura do banho, presença de aditivos, natureza do metal de base, agitação do banho, condutividade, pH etc. (D’Alkaine, 2000).

A demanda desta técnica está na diversidade de acabamentos, permitindo a sua aplicação, tanto na parte estética como, por exemplo, na fabricação de jóias, como na resistência à corrosão, usados em ferramentas e peças automotivas (Gentil 1989; Jacke, H. Dr., 1998). Entretanto, os parâmetros operacionais que regulam a deposição de metais em substratos metálicos devem ser bem controlados para que se obtenha um acabamento superficial adequado que atendam às especificações industriais (Martinez, J. C. C., 2001). No caso do revestimento dos discos de aço carbono, com depósitos na liga cobre-estanho, na produção de discos que originam as novas moedas de R\$ 0,10, R\$0,25 e dos anéis das moedas de R\$1,00, uma combinação dos parâmetros operacionais, tais como temperatura do banho, densidade de corrente catódica, agitação do banho, condutividade e pH do banho deve ser obedecida para que se obtenha um depósito metálico coerente e aderente (INFORMAÇÃO TÉCNICA - Empresa PRODITEC). Caso essa combinação não seja totalmente obedecida pode ocorrer a deposição de camadas metálicas irregulares e foscas, em termos superficiais, e, até mesmo, a produção de depósitos pouco aderentes que comprometem a operação, posterior, de cunhagem. Assim sendo, os discos que apresentam tais anomalias são retirados da linha de produção, de forma manual, e são acumulados na Casa da Moeda do Brasil (CMB) que, até então, eram vendidos para as metalúrgicas para serem incorporados na fabricação de aço.

A proposta deste estudo foi acenar para a CMB com uma rota processual para a recuperação dos discos de aço carbono para serem re-incorporados nas linhas de revestimentos na liga cobre-estanho para a produção de novos discos a serem cunhados para a obtenção da respectiva moeda.

2. Procedimento Experimental

Os discos defeituosos, que foram utilizados nos ensaios em escala de laboratório, como supracitado, foram os discos de produção das moedas de R\$0,10, cedidos pela CMB (Casa da Moeda do Brasil). Um dos objetivos desse estudo foi utilizar a solução resultante desse tratamento nos ajustes de volume das células eletrolíticas visto que ocorre evaporação durante o processo de obtenção de discos revestidos devido à temperatura em que esses banhos são utilizados (60°C).

A Figura 1, a seguir, mostra a foto de uma amostra desses discos e anéis com defeitos de fabricação e o sistema reacional utilizado para a realização dos testes de cianetação intensiva que é composto de uma célula cúbica, com 22 x 22 x 22 cm, confeccionada em policarbonato, pela Plasmatal Plásticos e Metais, com

capacidade útil de 5 litros e um tambor rotatório sextavado, com faces perfuradas, confeccionado em polipropileno que possui acionamento por um motor Bonfiglioli, 220V e 1/2HP. Esse tambor, devidamente carregado com 100g de discos defeituosos, é submerso na solução cianídrica alcalina imprimindo ao tambor um movimento rotatório para propiciar um contato efetivo entre as peças metálicas e a solução cianídrica com a introdução dos distintos agentes oxidantes, a insuflação de ar e a adição de solução de peróxido de hidrogênio, para que ocorra a dissolução dos referidos depósitos metálicos.

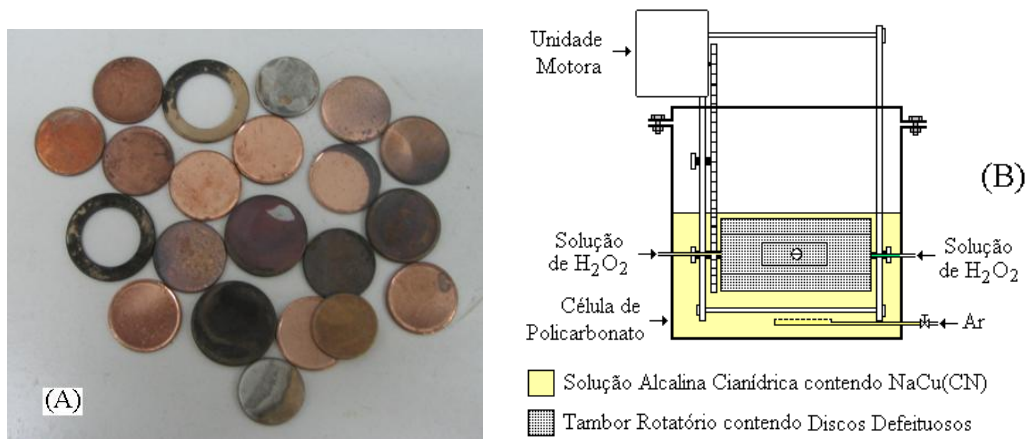


Figura 1- A) Amostras de discos e anéis defeituosos e B) Sistema reacional utilizado nos testes de cianetação intensiva.

A Figura 2, a seguir, mostra fotos do tambor em operação e aberto para carregamento do mesmo com os discos a serem tratados.

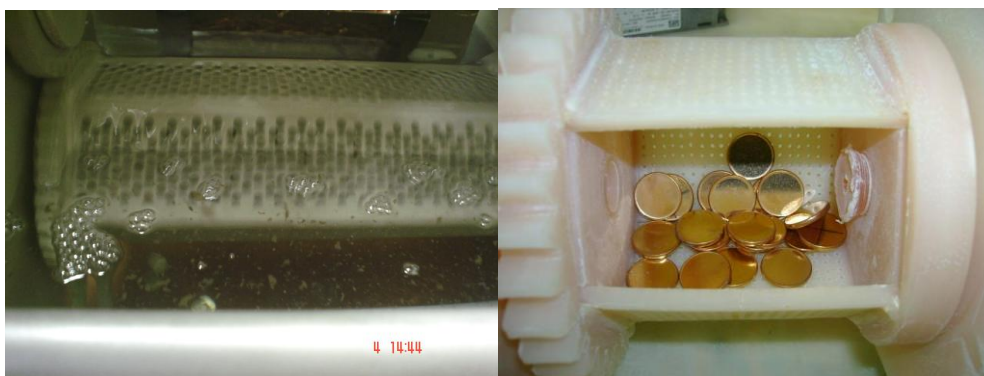
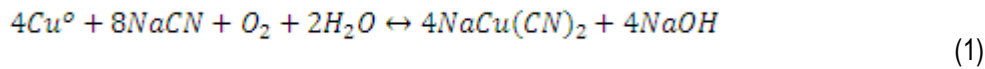


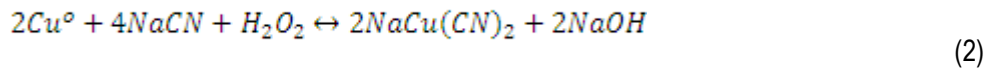
Figura 2 - Tambor rotatório em operação e aberto durante a operação de carregamento.

As reações que traduzem os processos de dissolução, por cianetação intensiva, da liga cobre-estanho utilizando como agentes oxidantes o oxigênio do ar atmosférico e peróxido de hidrogênio são:

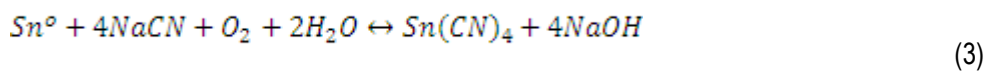
a) Oxidação pelo oxigênio (O₂)



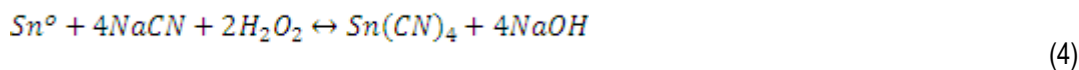
b) Oxidação pelo Peróxido (H₂O₂)



c) a') Oxidação do estanho pelo oxigênio (O₂)



d) b) Oxidação pelo Peróxido (H₂O₂)



Nas alíquotas da solução do sistema reacional foram realizadas dosagem de cianeto livre por titulação com nitrato de prata (AgNO₃) e rodanina como agente indicador e determinação das concentrações de cobre e estanho em solução por espectrometria de absorção atômica.

As medidas dimensionais foram realizadas em triplicatas utilizando um Micrômetro Mitutoyo, onde foi possível verificar a integridade dimensional da orla, diâmetro e entre faces dos discos após o processo de cianetação intensiva.

O precipitado formado durante os ensaios de recuperação dos discos foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) obtidos em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas do espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em *software Bruker Diffrac Plus*.

3. Resultados e Discussão

A dissolução do depósito metálico pelo método proposto inicia quando do contato do tambor rotatório, devidamente carregado com os discos, com a solução cianídrica alcalina. Em seguida, se processa a insuflação de ar e injeção, periódica, de solução de peróxido de hidrogênio. Essa injeção gradativa de peróxido teve por objetivo a sua utilização como agente oxidante na oxidação da liga cobre-estanho, como mostrado nas reações 2 e 4. Por outro lado, com a utilização, tão somente, do oxigênio presente no ar atmosférico, as reações de oxidação não são tão efetivas, no decorrer do processo de dissolução, devido à diminuição da solubilidade do oxigênio com o aumento da salinidade do meio reacional causada pelos sais metálicos produzidos.

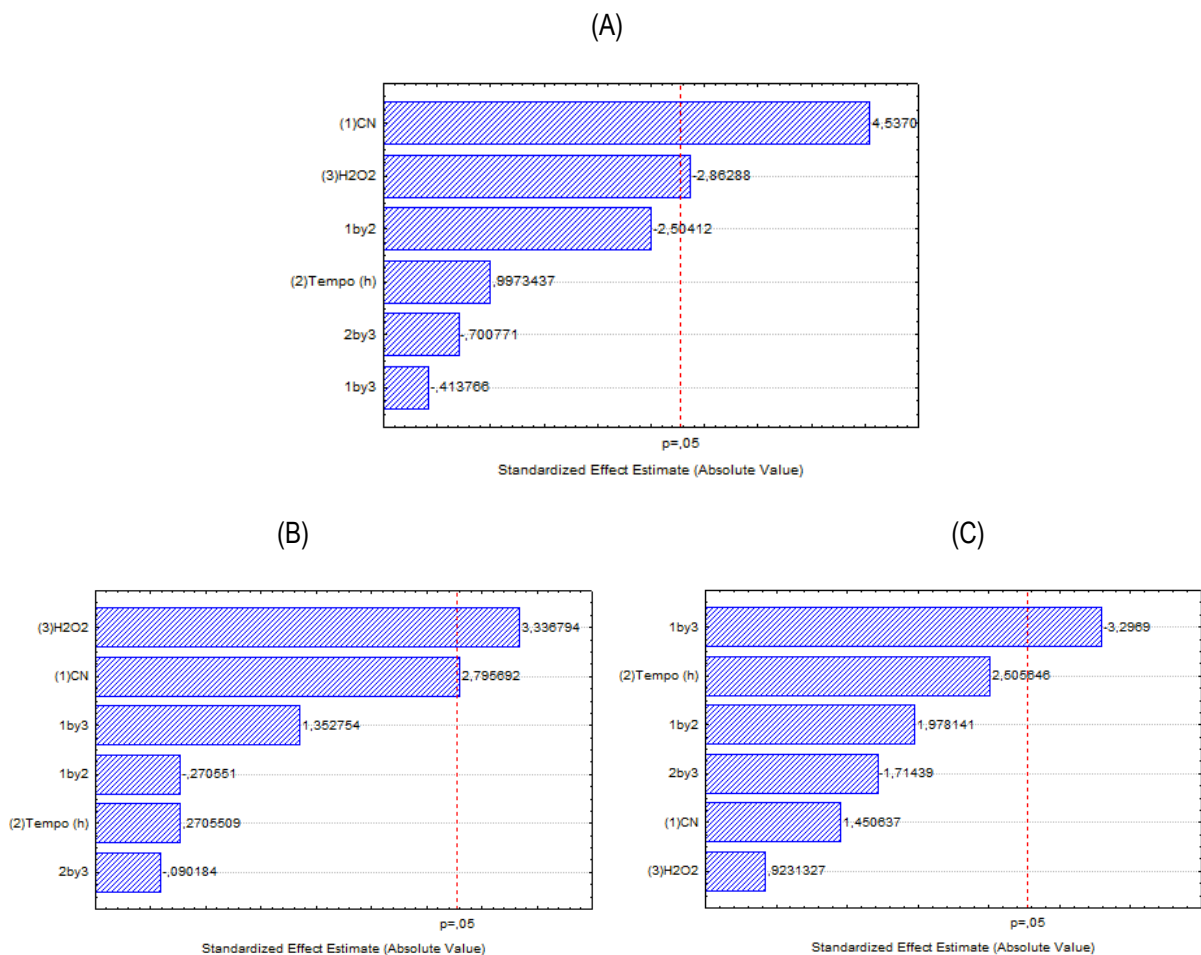
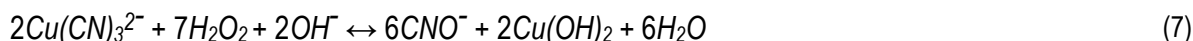


Figura 3 – Diagrama de Pareto para Cu (A), Sn (B) e CN⁻ (C).

Foi feito um planejamento fatorial completo em dois níveis com três variáveis: concentração da solução cianídrica alcalina (10 g/L e 20 g/L), adição de peróxido de hidrogênio como agente oxidante (49 mL e 63 mL) e tempo de cianetação (4 h e 6 h). Os metais analisados foram Cu e Sn. Os dados experimentais foram processados utilizando-se o programa STATISTICA (StatSoft, Inc. 2004, versão 7). O diagrama de Pareto (Figura 3) apresenta, de forma rápida e clara, os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha divisória ($p=0,05$) devem ser considerados significativos. Os resultados obtidos, a partir do planejamento, indicaram que a concentração da solução cianídrica foi a variável estudada de maior importância, juntamente com o peróxido de hidrogênio que se apresenta marginalmente aceitável na dissolução do Cu (Figura 3A). Para o Sn, a variável estudada de maior importância foi o peróxido de hidrogênio, juntamente com a concentração da solução cianídrica, que se apresenta marginalmente aceitável na dissolução do referido metal (Figura 3B). A interação entre a concentração inicial de cianeto e peróxido de hidrogênio foi a variável estudada de maior importância para a diminuição da concentração de cianeto livre em solução (Figura 3C), uma vez que algo de cianeto livre é oxidado a cianato (CNO⁻), não somente pelo peróxido de hidrogênio adicionado como também, em menor escala, pelo oxigênio dissolvido no meio aquoso. A presença desses agentes oxidantes pode, também, ocasionar a oxidação do ciano-complexo de cobre, liberado no processo

oxidativo de cobre dos revestimentos dos discos em estudo, com formação de cianato e hidróxido de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). As reações 5, 6 e 7, mostram como ocorrem esses processos oxidativos:



A análise dimensional de diâmetro, orla e entre faces, realizada em discos de aço carbono virgens e em discos recém recuperados, demonstra, conforme observado na Tabela 1, que a dissolução do revestimento da liga cobre-estanho, nos moldes de uma cianetação intensiva proposta, bem como, a abrasão sofrida pelos discos em decorrência do movimento rotatório do tambor reacional, não proporcionou alterações significativas nas dimensões desses discos quando comparados com discos de aço carbono virgens.

Tabela 1 – Análise dimensional dos discos de R\$ 0,10.

Discos do Ensaio	Diâmetro		Orla		Entre faces	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio Padrão
	mm	mm	Mm	mm	Mm	
1	19,603	0,006	2,213	0,012	1,930	0,012
2	19,623	0,029	2,197	0,035	1,930	0,010
3	19,597	0,015	2,207	0,040	1,947	0,018
4	19,637	0,061	2,220	0,010	1,930	0,011
5	19,590	0,022	2,223	0,031	1,937	0,018
6	19,597	0,015	2,197	0,015	1,927	0,015
7	19,590	0,026	2,230	0,017	1,947	0,030
8	19,577	0,012	2,230	0,020	1,933	0,026
9	19,597	0,021	2,203	0,050	1,930	0,019
10	19,612	0,014	2,213	0,020	1,931	0,022
11	19,592	0,020	2,202	0,012	1,921	0,012
12	19,618	0,017	2,223	0,018	1,905	0,018
Disco Virgem	19,620	0,010	2,190	0,035	1,900	0,029
Incerteza da medida: 0,001 mm						

4. Conclusões

O planejamento experimental indicou que a concentração de cianeto e peróxido de hidrogênio foram as variáveis mais significativas para a dissolução dos metais cobre e estanho que compõem o revestimento das novas moedas de R\$ 0,10.

Os substratos, isentos da liga cobre-estanho, mantiveram as características dos discos de aço carbono virgens no que se refere, principalmente, aos aspectos dimensionais bem como às características superficiais, visto que o processo de cianetação intensiva se mostrou bastante efetivo na dissolução do depósito metálico superficial sem comprometer a integridade dos discos de aço carbono. Entretanto, foi detectado o surgimento de partículas

em suspensão, de coloração parda, apenas no ensaio realizado nas condições de nível superior das 3 variáveis estudadas, devido à formação de íons ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_3]^{3-}$), resultado da oxidação do substrato metálico (aço carbono) que se decompõe na presença de luz formando um precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Os discos recuperados estão aptos para serem re-encaminhados ao processo de produção de novos discos revestidos para a posterior cunhagem e emissão de moedas.

5. Agradecimentos

Agradeço ao PIBIC/CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela infra-estrutura, ao químico Eli Leonel (*in memorian*) e aos meus Orientadores pela transmissão dos conhecimentos e paciência.

6. Referências Bibliográficas

AHMED N.A.G., **Íon Plating Technology Developments and Applications**, John Wiley e sons edition, 1987, pg 1 – 38 e 101 – 124.

BERTORELLE, E., **Tratados de Galvanoplastia**, 4th ed., 1974, V.3 Cap. III pp. 437-521.

CHU, D., FEDKIW, P. S., The electrochemistry of a cuprous cyanide strike-plating bath, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Volume 345, Issues 1-2, 15 February 1993, Pages 107-120.

D'Alkaine, C.V. *et al.* – Uma visão crítica sobre o estágio atual das teorias de nucleação e crescimento nos processos de eletrodeposição metálica. Universidade Federal de São Carlos – X Encontro Exposição Brasileira de Tratamento de Superfícies – 2000.

DELBROUCK, U. – Technical Report of Six Experimental Years In The Manufacture of Electropalted Blanks. XX Mint Director's Conference – África do Sul -1998.

DUDEK, D. A.; FEDKIW, P. S., Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte, , Volume 474, Issue 1, 16 September 1999, Pages 16-30.

ELECTROPATED COINS – The British Royal Mint – XV1 Mint Director's Conference – Londres – Junho de 1990.

GEDULD, H. Practical problems in copper cyanide plating. **Metal Finishing**, v.65, n.8, p.52-56, Agosto de 1967.

GENTIL, V. – **Corrosão** – José Olimpo Editora – 3ª edição – 1989.

HORNER, J.; Plat. **Surf. Finish**. 84 (1997), p. 52.

INFORMAÇÃO TÉCNICA - Empresa PRODITEC – Sistema Visia 100 para Inspeção de discos para moedas, apresentada no XVII Mint Director's Conference – Helsinki - – Finlândia – junho, 1994.