

# **Recuperação de Discos Defeituosos na Produção de Moedas do Real por Cianetação Intensiva**

**Deivison Gouvêa da Silva**

Bolsista de Iniciação Científica, Química, Souza Marques

**Luis Sobral**

Orientador, Engo. Químico, PhD.

**Carlos Eduardo Gomes de Souza**

Co-orientador, Químico, Mestrando no IQ/UFRJ

## **Resumo**

A recuperação de discos e anéis de aço carbono com revestimento em cobre, para a produção das moedas nas taxas de R\$0,01 e R\$0,05, e com revestimento na liga cobre-estanho, para a produção das moedas nas taxas de R\$0,10, R\$0,25 e anel das moedas de R\$1,00, que apresentam defeitos superficiais, provenientes dos respectivos processos eletrolíticos (eletrodeposição), foi realizada submetendo os referidos discos e anéis a uma cianetação intensiva, com a ação simultânea de injeção de ar (fonte de oxigênio) e adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como agentes oxidantes. Esse processo foi realizado em um sistema reacional constituído de um tambor rotatório, sextavado e totalmente perfurado, para permitir maior contato do material metálico com a solução alcalina de cianeto de sódio (NaCN). Guardado os devidos cuidados com o manuseio do cianeto de sódio, esse processo se mostrou efetivo na remoção/dissolução dos depósitos metálicos (cobre e liga cobre-estanho) sem comprometimento superficial dos discos e anéis e, conseqüentemente, das dimensões dos mesmos, fato que possibilita a reutilização desses discos e anéis 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. et al. 1999; GEDULD, H., 1967).

Os banhos utilizados na Casa da Moeda do Brasil são: a) o banho de cobre à base de cianeto para a produção das moedas de R\$0,01 e R\$0,05 centavos e b) o banho de cobre/estanho, também à base de cianeto, para as moedas de R\$0,10 e R\$0,25 centavos e de R\$1,00 real (neste caso, somente o anel).

A eletrodeposição de metais é, freqüentemente, empregada para obter 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 certos 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.

Neste processo o material a ser depositado é colocado como catodo de uma cuba 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 de cobre e liga cobre-estanho, na produção de discos que originam as novas moedas do Real, nas taxas supracitadas, 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 (INFORMAÇÃO TÉCNICA – N 5085). Assim sendo, os discos e anéis 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, são vendidos para as metalúrgicas para serem incorporados na fabricação de aço.

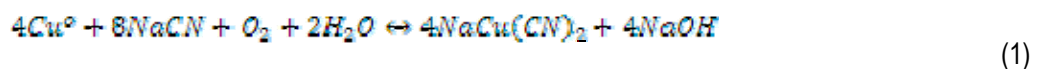
A proposta deste estudo foi acenar para a CMB com uma rota processual para a recuperação dos discos e anéis de aço carbono para serem re-incorporados nas linhas de revestimentos de cobre e cobre-estanho para a produção de novos discos e anéis a serem cunhados para a obtenção das moedas de R\$0,01 e R\$0,05, R\$0,10, R\$0,25 e anéis das moedas de R\$1,00, respectivamente. Esse processo consiste em submeter tais discos e anéis defeituosos ao processo de cianetização intensiva, colocados em um tambor sextavado, cujas faces são totalmente perfuradas. Esse tambor, devidamente carregado com uma massa determinada de discos e anéis 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.

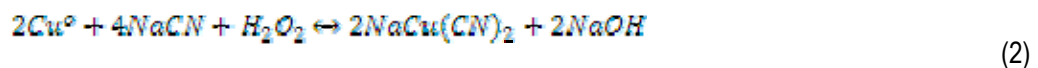
As reações que traduzem os processos de dissolução, por cianetação intensiva, dos depósitos de cobre e liga cobre-estanho são:

- 1- Cianetação intensiva de cobre utilizando como agentes oxidantes o oxigênio do ar atmosférico e peróxido de hidrogênio.

- a) Oxidação pelo oxigênio (O<sub>2</sub>)

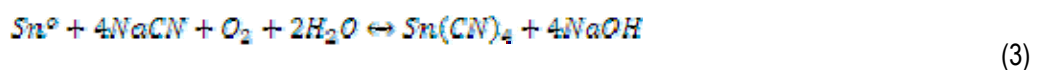


- b) Oxidação pelo Peróxido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

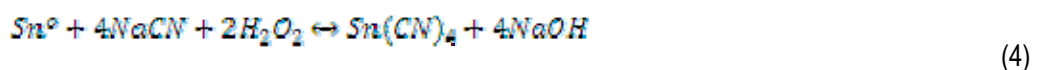


- 2) Cianetação intensiva de liga cobre-estanho utilizando como agentes oxidantes o oxigênio do ar atmosférico e peróxido de hidrogênio. No caso da dissolução do cobre, esse processo ocorre como no caso anterior.

- a) Oxidação do estanho pelo oxigênio (O<sub>2</sub>)



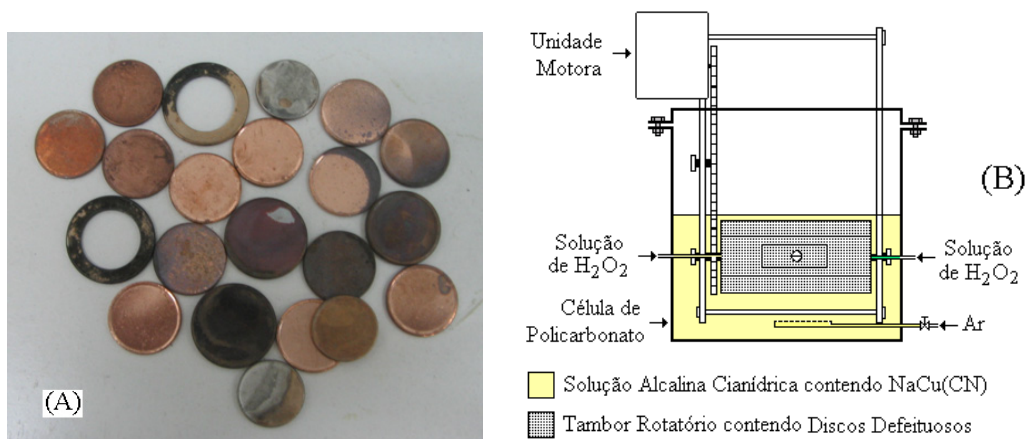
- b) Oxidação pelo Peróxido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



## 2. Procedimento Experimental

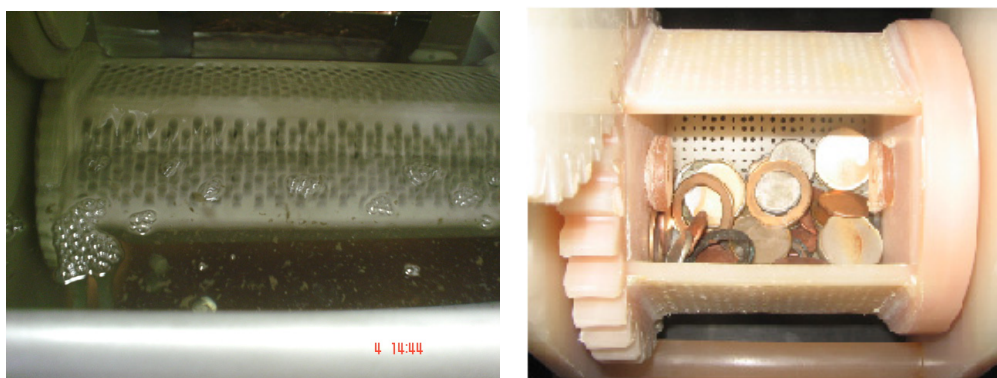
Os discos e anéis defeituosos, que foram utilizados nos testes em escala de laboratório, foram cedidos pela Casa da Moeda do Brasil. Em primeiro lugar realizou-se a separação dos discos com revestimento em cobre (taxas de R\$0,01 e R\$0,05) dos discos e anéis com revestimento na liga cobre-estanho para se averiguar o comportamento dessas amostras em separado, tendo-se em mente uma possível utilização das soluções resultantes nos ajustes dos volumes dos referidos banhos eletrolíticos nas linhas de eletro-revestimentos correspondentes. A Figura 1, a seguir, mostra 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, respectivamente. Foram utilizados da ordem de 100g de discos defeituosos nas taxas de R\$0,01, representando os discos com revestimento em cobre, e R\$0,10 representando os discos e anéis com revestimento na liga cobre-estanho. O sistema reacional é composto de uma célula cúbica, com 22 x 22 x 22 cm, confeccionada em policarbonato, com

capacidade útil de 5 litros. O tambor rotatório foi confeccionado em polipropileno e acionado por um motor Bonfiglioli, 220V e 1/2HP. A célula e o tambor foram fabricados pela Plasmetal, Plásticos e Metal Ltda.



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

A solução cianídrica alcalina utilizada nos testes de dissolução dos depósitos metálicos continha 10g/L em cianeto de sódio (NaCN) com a adição de 40mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a 30% v/v com peso específico de 1,11g/dm<sup>3</sup>, por um período de, no mínimo, 4 horas sob rotação do tambor em 60rpm. A Figura 2, a seguir, mostra fotos do tambor em operação e aberto para carregamento do mesmo com os discos e anéis a serem tratados.

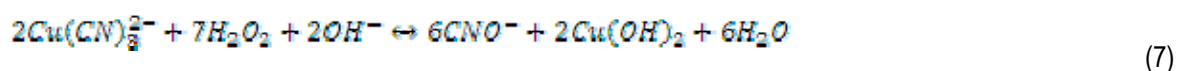


**Figura 2-** Tambor rotatório em operação e aberto durante a operação de carregamento.

### 3. Resultados e Discussão

O processo de dissolução dos depósitos metálicos era dado início quando do contato do tambor rotatório, devidamente carregado com os discos e/ou anéis, com a solução cianídrica alcalina. Em seguida, era iniciada 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 dos metais em questão (cobre e liga cobre-estanho), como mostrado nas reações 2 e 4. Por outro lado, com a utilização, tão somente, do oxigênio presente no ar atmosférico, a reação de oxidação não é tão efetiva, no decorrer do processo de dissolução, devido ao aumento da salinidade do meio reacional diminuindo, conseqüentemente, a solubilidade do oxigênio. No caso da utilização conjunta do peróxido esse efeito é pouco perceptível, pois esse reagente se encarrega de garantir que o processo oxidativo siga o seu curso, por ser prontamente solúvel no meio aquoso. Entretanto, 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) ( $Cu(OH)_2$ ). As reações 5, 6 e 7, mostram como ocorrem esses processos oxidativos:



A Figura 3, a seguir, mostra uma batelada de discos de aço carbono recém recuperados, após tratamento de discos de R\$0,01 defeituosos, pelo processo de cianetação intensiva.



**Figura 3** – Discos de aço carbono recém recuperados.

#### 4. Conclusões

Visando atender a uma solicitação da Casa da Moeda do Brasil, informamos que o processo de cianetação intensiva se mostrou bastante atraente no que tange à remoção dos depósitos de cobre e liga cobre-estanho nos discos referentes às taxas de R\$0,01 e R\$0,05, e R\$0,10 e R\$0,25 e anel da moeda de R\$1,00, respectivamente.

Os substratos, isentos de cobre e da liga cobre-estanho guardaram 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 das camadas metálicas superficiais (cobre e liga cobre-estanho) mas não chega a comprometer a integridade dos discos de aço carbono. Esse fato foi confirmado pelo não aparecimento de coloração parda na solução resultante do ataque dos revestimentos metálicos, que seria característico da formação de ferricianeto férrico ( $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

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 e Jorge Sobral pelo apoio laboratorial e aos meu 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.

INFORMAÇÃO TÉCNICA – N 5085 – Coin Blanks From VDM – Alemanha – Agosto de 1986.