

CICLO DO COBRE

INTRODUÇÃO

Nesta atividade experimental, realizam-se uma série de reações químicas que envolvem o elemento cobre e que, por terem o cobre metálico como reagente inicial e produto final da reação, podem ser designadas por “ciclo do cobre”. Inicialmente, produz-se óxido de cobre a partir do cobre metálico, e em seguida recupera-se o cobre a partir do óxido de cobre.

Esta atividade experimental enquadra-se no programa de Química, do 12º ano, na unidade 1 – “Metais e Ligas metálicas”.

Os objetivos propostos no programa para esta atividade são [1]:

1. Caracterizar a reatividade de elementos metálicos, tendo como exemplo a reatividade do cobre.
2. Reconhecer a importância da reciclagem do cobre e as potencialidades da reciclagem dos metais em geral.
3. Identificar alguns problemas de poluição relacionados com a reciclagem do cobre.

A reciclagem do cobre na Química real

A utilização do cobre remonta há mais de 7000 anos – esta utilização precoce resultou do metal se encontrar à superfície da Terra no estado nativo e de ser facilmente trabalhado (elevada maleabilidade). Segundo os historiadores, a primeira Idade do Cobre teve o seu maior desenvolvimento no Egito. Encontraram-se provas da exploração de minas de cobre na península do Sinai, que remontam ao ano 3800 A. C. [2]. Foram também célebres na Antiguidade, os jazigos de cobre na ilha de Chipre, de tal modo, que foi dado ao metal o nome latino desta ilha, *cuprum*. O cobre era muito utilizado no fabrico de armas e utensílios. Mais recentemente, no século XX, o cobre foi um fator importantíssimo do desenvolvimento industrial, especialmente no transporte da corrente elétrica, o que levou a um grande desenvolvimento da indústria cuprífera [2].

Atualmente o cobre é o terceiro metal mais usado, após o ferro e o alumínio, sendo utilizado em cabos elétricos, moedas, caldeiras, tubos, válvulas, torneiras, ligas metálicas, revestimento de telhados e fachadas, utensílios de cozinha, etc.. Os compostos cuprosos (Cu^+) e cúpricos (Cu^{2+}) são muito diversos, apresentando também um vasto leque de aplicações. O cloreto cuproso é muito usado como catalisador, como agente dessulfurizante ou ainda como branqueador na indústria petrolífera. O cloreto cúprico usa-se na tinturaria têxtil, como agente oxidante em corantes e como fungicida. O óxido cuproso usa-se na pintura de cascos de navios, de madeira ou aço, para proteger da ação desgastante da água do mar. O nitrato cúprico é usado para sensibilizar superfícies à luz, enquanto o fluoreto se utiliza como opacificador em esmaltes, vidros e cerâmicas. O sulfato de cobre é usado como fungicida, inseticida e como aditivo dos solos, para evitar que as deficiências de cobre afetem as colheitas [3].

O cobre está bastante distribuído por toda a Terra, sendo particularmente comum encontrá-lo combinado com ferro, carbono, oxigênio e enxofre. São conhecidos mais de centena e meia de minerais de cobre, mas os mais comuns são os sulfuretos e os óxidos: calcosite (Cu_2S), cuprite (Cu_2O), calcopirite (CuFeS_2) e malaquite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Os minerais com maior interesse comercial são a calcosite que possui 79,8 % de cobre, e a calcopirite com 34,5 % [3]

Em 2007, os principais produtores de cobre a nível mundial foram os países que detêm as maiores reservas de minério - China, Chile, e os EUA [4]. A extração mineira do cobre normalmente é feita em minas a céu aberto, não sendo efetuada em profundidade devido aos seus elevados custos [3]. Depois da extração do minério, o cobre é obtido a partir da concentração do minério, sendo grande parte das impurezas, escória de silicato. A escória é retirada e a purificação final do cobre é feita electroliticamente.

No plano mundial, cerca de 35% das necessidades de cobre são supridas pela reciclagem do cobre encontrado em computadores, equipamentos eletrônicos, válvulas e eletrodomésticos [5]. O cobre pode ser reciclado praticamente sem perda da qualidade química ou física. Estima-se que 80% de todo o cobre extraído ainda se encontra em circulação, devido às elevadas taxas de reciclagem [6]. Atualmente, a indústria da reciclagem do cobre representa uma economia de 85%, em relação à produção primária, correspondente à extração [5]. Quando o cobre que se pretende reciclar é de boa qualidade

e com alta condutibilidade ou quando a aplicação que ele vai ter é a mesma (por exemplo materiais de construção, tubos de aquecimento, etc.), a reciclagem pode ser efetuada separando previamente o cobre de outros materiais como plásticos e borracha e depois efetua-se uma simples fusão. No entanto, este processo só é válido para sucatas obtidas em ambientes que têm exclusivamente cobre. Quando se utiliza como matéria-prima, cobre que está contaminado com outras substâncias, normalmente será necessário fundi-lo no formato de ânodo para que seja purificado eletroliticamente [5].

Estratégia para o trabalho experimental

O trabalho experimental, desenvolvido em três fases, é apresentado resumidamente no diagrama da Figura 1 e descrito seguidamente em detalhe.

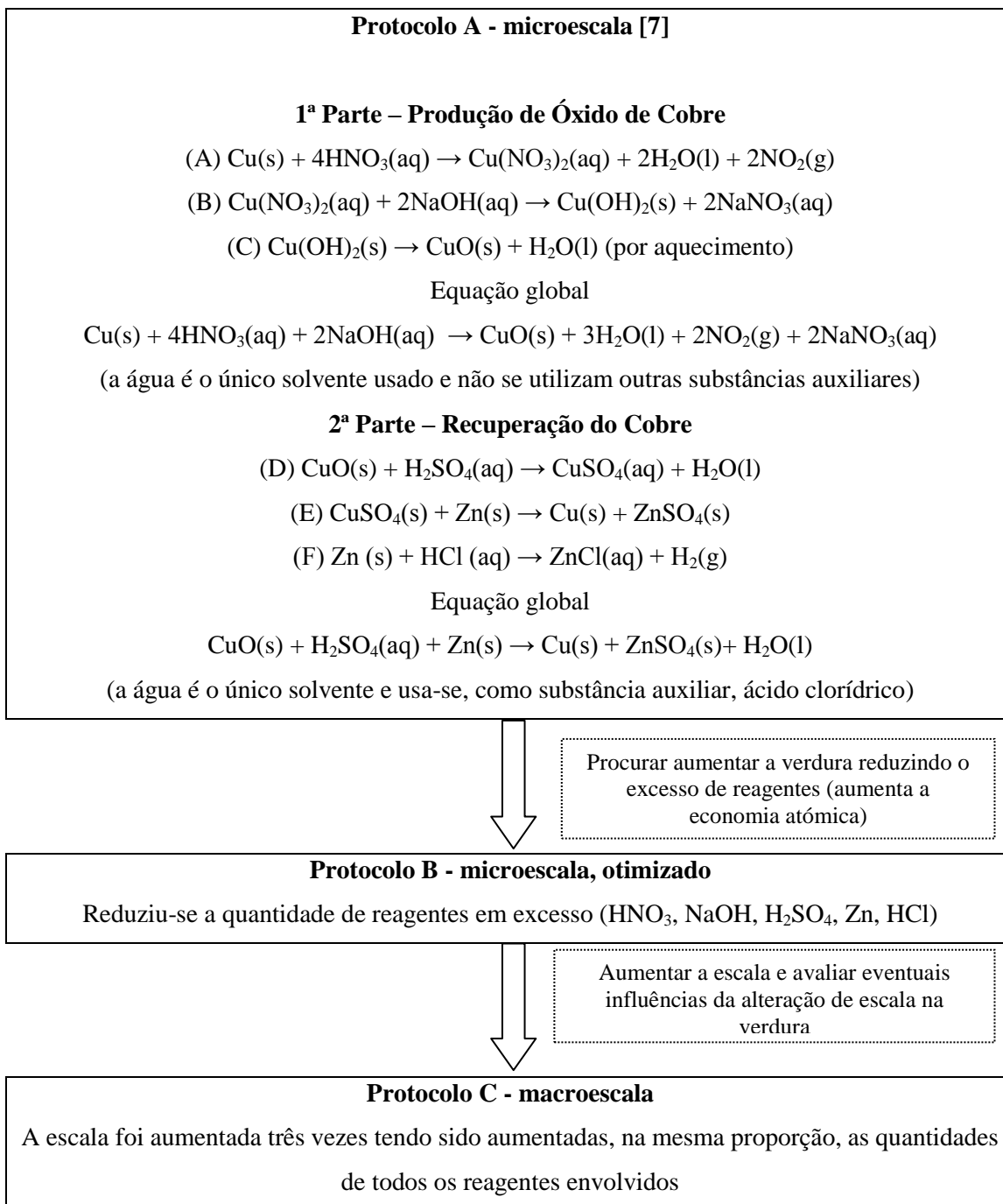


Figura 1. Estratégia para a otimização da vedura do ciclo do cobre

Ciclo de cobre a microescala

O procedimento é apresentado em duas partes, a produção do óxido de cobre e a recuperação do cobre, conforme diagramas das Figuras 2 e 3, respectivamente.

1ª Parte – Produção do óxido de cobre

Na hotte, num erlenmeyer de 10 mL colocaram-se 100 mg (1,57 mmol) de folha de cobre metálico, a que se adicionaram 2,00 mL (12,00 mmol) de ácido nítrico 6 mol dm^{-3} e aqueceu-se até que o cobre se dissolveu completamente. Deixou-se arrefecer a mistura à temperatura ambiente e adicionou-se 2,00 mL de água destilada. Colocou-se o erlenmeyer num banho de água e gelo e adicionaram-se lentamente em incrementos de 0,5 mL, 10,00 mL (60,00 mmol) de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 6 mol dm^{-3} , mantendo agitação constante. Formou-se o precipitado de hidróxido de cobre. Em seguida, aqueceu-se a mistura, usando um banho de areia, com agitação constante, até se formar um precipitado preto de hidróxido de cobre. Deixou arrefecer-se o produto até à temperatura ambiente e filtrou-se por gravidade. Lavou-se o erlenmeyer com água destilada, por três vezes, usando 2 mL de água em cada lavagem. Deixou-se o óxido de cobre secar no papel de filtro num excicador sobre sulfato de cálcio anidro. O sólido foi deixado a secar durante uma semana e pesou-se o óxido de cobre até que a variação de massa entre pesagens fosse menor do que 1%.

Neste procedimento utilizou-se um excesso de ácido nítrico, cerca de 87,6% e um excesso de solução aquosa de hidróxido de sódio, cerca de 1776%. O rendimento médio obtido foi de 94% (3 experiências, média 94,3%, desvio padrão $\pm 0,9$).

1ª Parte – Produção do óxido de cobre

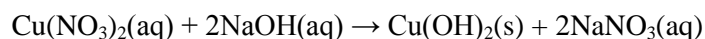
Reação A - Preparação de solução de nitrato de cobre (II)



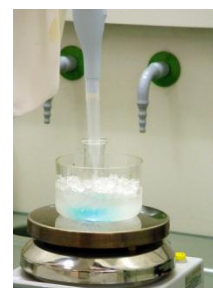
Adicionar HNO_3 (6 mol dm^{-3}) ao Cu e aquecer até à dissolução completa



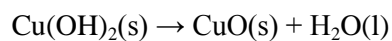
Reação B - Preparação do hidróxido de cobre (II)



À solução anterior, em banho de gelo, adicionar uma solução aquosa de NaOH (6 mol dm^{-3}) até que se forme o precipitado de Cu(OH)



Reação C - Preparação do óxido de cobre (II)



Aquecer a mistura anterior em banho de areia até que se forme o precipitado de CuO



Obtenção do óxido de cobre (II)

Filtrar por gravidade a mistura anterior e recuperar o CuO



Figura 2. Diagrama para a produção do óxido de cobre

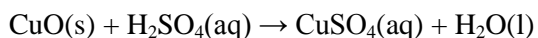
2ª Parte – Recuperação do cobre

Colocou-se num gobelé de 25 mL o óxido de cobre obtido na primeira parte a que se adicionou 6,00 mL (18,00 mmol) de ácido sulfúrico 3 mol dm^{-3} previamente aquecido, com agitação constante, até que todo o sólido se dissolvesse completamente. Em seguida, adicionaram-se 2 mL de água destilada. À solução de sulfato de cobre(II) obtida adicionou-se, na hotte, cerca de 800 mg (12,23 mmol) de zinco em pó até que a cor azul claro da solução desaparecesse e o cobre precipitasse (a adição de zinco efetuou-se com agitação constante da solução). Para verificar se esta reação ocorreu completamente, adicionou-se uma gota de solução a um tubo de ensaio com 1 mL de uma solução concentrada de amoníaco – a ausência de cor azul escura indicava a completude da reação. Para remover o zinco em pó que não tinha reagido, adicionou-se à mistura 5,00 mL (15,00 mmol) de ácido clorídrico 3 mol dm^{-3} , mantendo a agitação constante. Quando a reação terminou, decantou-se e lavou-se o cobre obtido com porções de 2 mL de água destilada, três vezes. O sólido foi deixado a secar no excicador sobre sulfato de cálcio anidro durante uma semana e depois pesou-se o cobre até que a variação de massa entre pesagens fosse menor do que 1%. Foram realizadas três experiências.

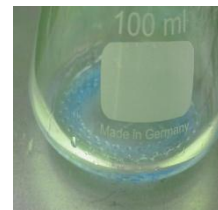
Neste procedimento utilizou-se um excesso de ácido sulfúrico, cerca de 1.090% e um excesso de zinco em pó, cerca de 710%. O rendimento obtido foi 85% (3 experiências, média 84,8%, desvio padrão $\pm 4,5$). O rendimento global do ciclo do cobre foi de 80 % (3 experiências, média 80,0%, desvio padrão $\pm 3,5$).

2ª Parte – Recuperação do cobre

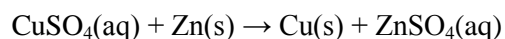
Reação D- Preparação do sulfato de cobre



Aquecer H_2SO_4 (3 mol dm^{-3}) e adicionar ao CuO, agitando sempre até à dissolução completa.



Reação E- Regeneração do cobre metálico

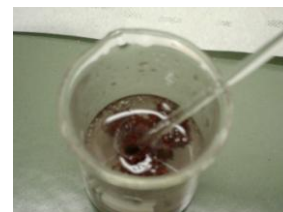


À solução anterior adicionar Zn em pó, forma-se um precipitado de Cu metálico.



Remoção do zinco que não reagiu

Adicionar à mistura anterior uma solução de HCl (3 mol dm^{-3})



Obtenção do cobre

Filtrar por gravidade a mistura anterior e recuperar o Cu e lavar com água destilada.



Figura 3. Diagrama para a recuperação do cobre

Otimização do ciclo do cobre a microescala

Com base no protocolo A, procurou otimizar-se a experiência no sentido de utilizar menores quantidades de reagentes, sem prejuízo do rendimento. Para isso, na primeira parte (produção de óxido de cobre), foi necessário fazer várias experiências para encontrar os mínimos volumes de ácido nítrico e solução aquosa de hidróxido de sódio que fossem suficientes para dissolver todo o cobre e para garantir que se completasse a precipitação do precipitado azul claro de hidróxido de cobre(II), respetivamente. Por outro lado, era necessário garantir que se continuassem a obter valores elevados para o rendimento. Na segunda parte (recuperação do cobre), também foi necessário fazer várias experiências para: por um lado, encontrar as quantidades mínimas de ácido sulfúrico e de zinco para dissolver todo o óxido de cobre e precipitar todo o cobre metálico, respetivamente; e por outro, encontrar o volume mínimo de ácido clorídrico para remover da mistura todo o zinco que ficou por reagir. Mais uma vez, foi necessário garantir que se obtivessem valores elevados de rendimento. Após terem sido obtidas as proporções ótimas, fizeram-se três experiências seguindo o protocolo anterior, mas com as quantidades encontradas para os reagentes (ácido nítrico (6,60 mmol em vez de 12,00 mmol); hidróxido de sódio (6,00 mmol em vez de 60,00 mmol), ácido sulfúrico (15,00 mmol em vez de 18,0 mmol), zinco (6,94 mmol em vez de 12,23 mmol) e ácido clorídrico (13,50 mmol em vez de 15,00 mmol)).

Na produção do óxido de cobre, o excesso de ácido nítrico passou de 87,6% para 0,82% e o excesso de solução aquosa de hidróxido de sódio passou de 1.776% para 83%. O rendimento médio obtido foi de 98% (3 experiências, média 98,3%, desvio padrão $\pm 1,3$). Na recuperação do cobre, o excesso de ácido sulfúrico passou de 1.090% para 845% e o excesso de zinco em pó passou de 710% para 335%. O rendimento obtido foi de 97% (3 experiências, média 97,5%, desvio padrão $\pm 1,3$). O rendimento global do ciclo do cobre foi de 96 % (3 experiências, média 95,8%, desvio padrão $\pm 2,4$).

Ciclo do cobre a macroescala

As experiências a macroescala foram realizadas a uma escala três vezes maior, seguindo o procedimento otimizado para as experiências a microescala, mas aumentando proporcionalmente as quantidades de todos os reagentes. Os rendimentos obtidos foram (3 experiências) $96,9 \pm 1,7$ na produção do óxido de cobre, $97,4 \pm 3,1$ na recuperação do cobre e $94,4 \pm 1,7$ no ciclo do cobre.

Referências

1. DGIDC Web: http://sitio.dgide.min-edu.pt/secundario/paginas/programas_es_f.aspx (Direção Geral de Inovação e Desenvolvimento Curricular, acedido em Junho 2011).
2. Enciclopédia Luso Brasileira de Cultura, Volume 5, Verbo 5ª Edição, 1993
3. Web:<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02900.html>, (acedido em Junho de 2011).
4. Web:<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/cobre.pdf> (acedido em Junho de 2011).
5. Web:http://www.procobre.org/pr/noticias/2009/0209_01.html (acedido em Junho de 2011).
6. Web:http://www.planet-metals.com/copper_recycling/ (acedido em Junho de 2011)
7. Szafran Z., Pike R. M., Foster J. C.; Microscale General Chemistry Laboratory, John Wiley & Sons, Inc; 1993